

# **Металлоорганические соединения непереходных металлов**

# Лекция 2

- **Характерные типы и энергетика связей металл-углерод**
- **Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям**

# Характерные типы связей М–С

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li	Be											B					
Na	Mg											Al	Si	P			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
Fr	Ra	Ac*															
		*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	



- ковалентные многоцентровые СВЯЗИ



- преимущественно ионная СВЯЗЬ



- ковалентные СВЯЗИ  $\sigma$ - и  $\pi$ -ТИПОВ



- ковалентные СВЯЗИ преимущественно  $\sigma$ -типа



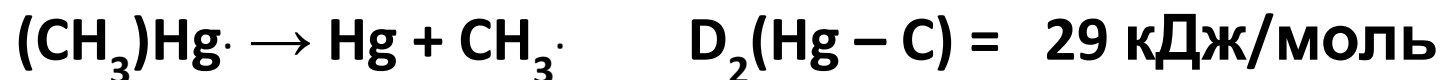
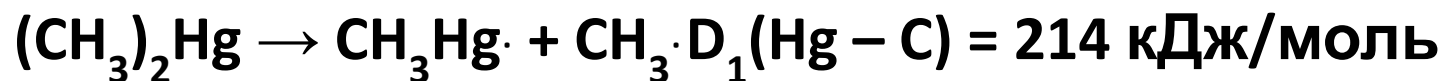
- сильнополярные ковалентные СВЯЗИ  $\sigma$ - и  $\pi$ -ТИПОВ

# Средние энергии связей М–С для (СН<sub>3</sub>)<sub>n</sub>М (кДж/моль)

(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>13</sup> М		(СН <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>14</sup> М		(СН <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>15</sup> М	
<b>В–С</b>	<b>365</b>				
<b>Al–C</b>	<b>274</b>	<b>Si–C</b>	<b>311</b>	<b>P–C</b>	<b>276</b>
<b>Ga–C</b>	<b>247</b>	<b>Ge–C</b>	<b>249</b>	<b>As–C</b>	<b>229</b>
<b>In–C</b>	<b>160</b>	<b>Sn–C</b>	<b>217</b>	<b>Sb–C</b>	<b>214</b>
<b>Tl–C</b>	–	<b>Pb–C</b>	<b>152</b>	<b>Bi–C</b>	<b>141</b>
<b>Для сравнения:</b>		<b>С–Н: 422 кДж/моль</b>		<b>С–С: 358 кДж/моль</b>	
<b>В–О</b>	<b>526</b>	<b>Si–O</b>	<b>452</b>	<b>As–O</b>	<b>301</b>
<b>В–Cl</b>	<b>456</b>	<b>Si–Cl</b>	<b>381</b>	<b>Bi–Cl</b>	<b>274</b>
<b>Al–O</b>	<b>500</b>	<b>Si–F</b>	<b>565</b>		
<b>Al–Cl</b>	<b>420</b>	<b>Sn–Cl</b>	<b>323</b>		

**В–С** - сильная связь, **As–C** – средней силы, **Bi–C** – слабая связь

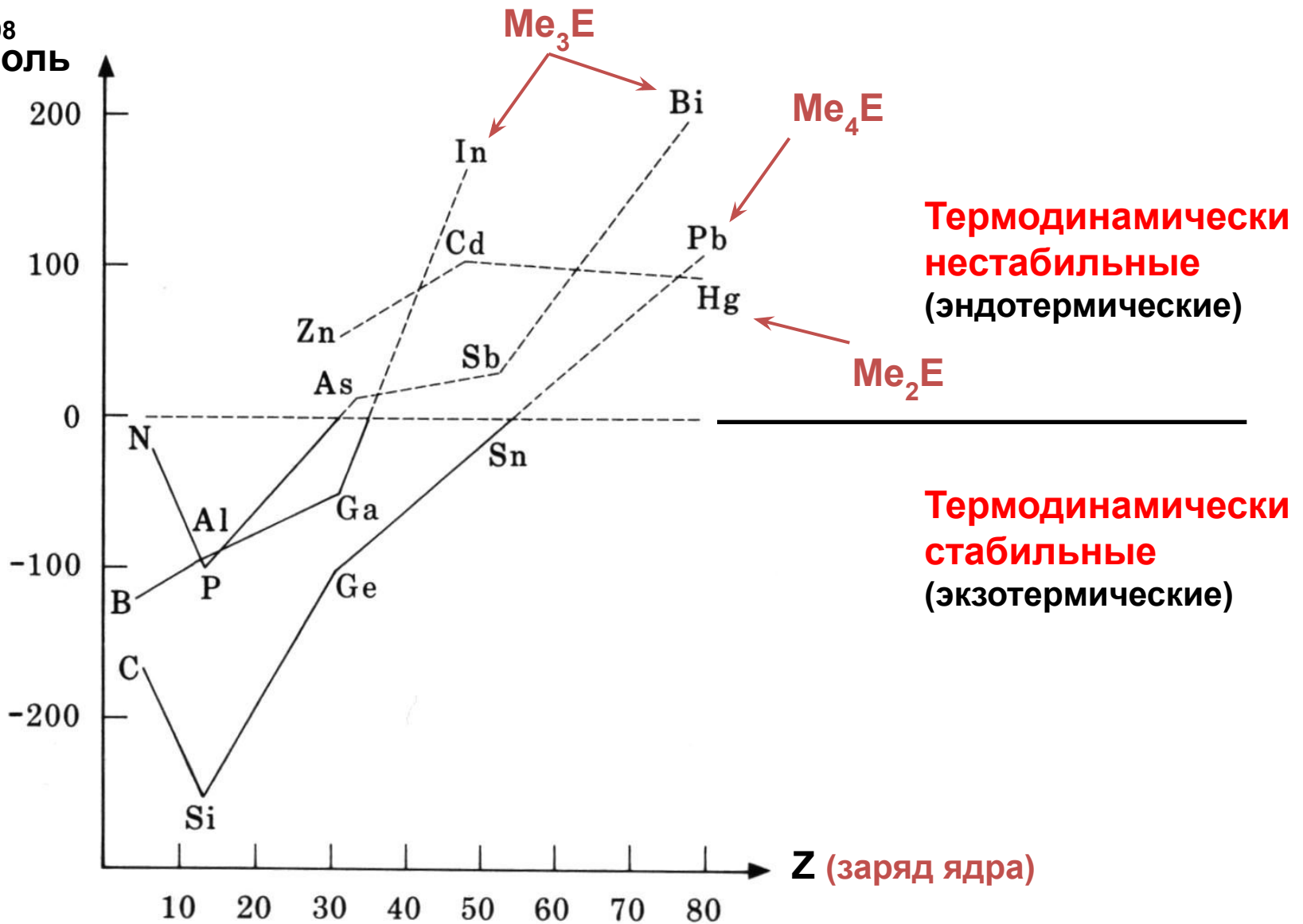
# Условность величины средней энергии связи!!!



**Среднее значение –  $D_{\text{cp}}(\text{Hg} - \text{C}) = 121.5 \text{ кДж/моль!!!}$**

# Энтальпии образования соединений $(\text{CH}_3)_n\text{M}$

$\Delta H_{f,298}^0$   
кДж/моль



**Общая тенденция: вниз по подгруппе устойчивость  $(\text{CH}_3)_n\text{M}$  уменьшается**

## Отношение металлоорганических соединений к воздуху и воде: термодинамическая устойчивость и кинетическая инертность

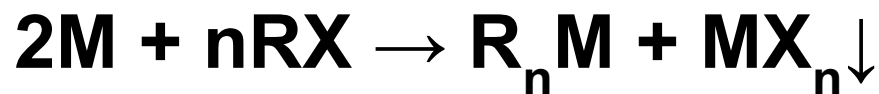
Соединение	Теплота сгорания	Термодинамическая устойчивость	Кинетическая инертность	Устойчивость на воздухе	Устойчивость к гидролизу
$\text{ZnEt}_2$	- 1920	<b>Нестабилен</b>	<b>Лабилен</b>	<b>Пирофорен</b>	<b>Легко гидролизуется</b>
$\text{SnMe}_4$	- 3590	<b>Нестабилен</b>	<b>Инертен</b>	<b>Устойчив</b>	<b>Инертен</b>

**Обзор методов синтеза  
металлоорганических соединений  
(для металлов главных подгрупп)**



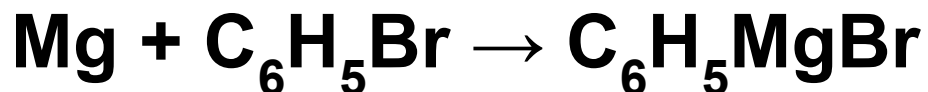
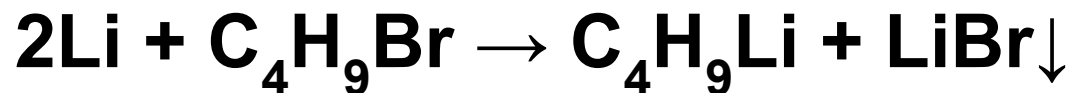
# Окислительное присоединение (подход [1])

Основа подхода – окисление металла  
галогенуглеводородами



# Подход [1], примеры

Метод [1a] - «прямой синтез» - металл + галогенуглеводород



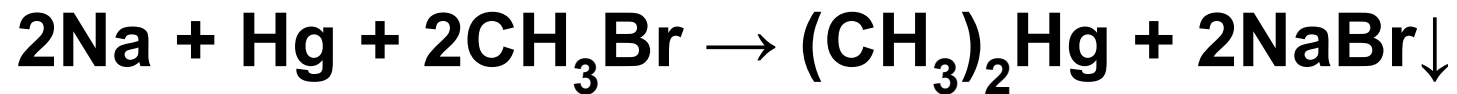
Растворители: простые эфиры, циклические эфиры, алканы

Реакции экзотермичны в случае наиболее электроположительных металлов, образующих ионные и сильные ковалентные связи M–C.

Метод неприемлем в случае металлов, образующих слабые связи M–C (Tl, Pb, Bi, Hg).

# Подход [1], примеры

Метод [16] - «смешаннометаллический» - смесь металла-восстановителя + металл, соединение которого вы хотите получить:



$$\Delta H_{298}^0 = -530 \text{ кДж/моль}$$

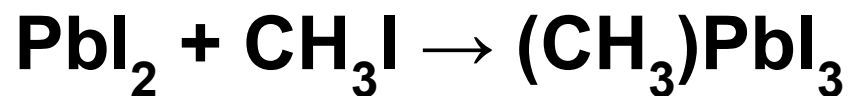
$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{NaBr}) = -361 \text{ кДж/моль}$$

Удобен, если есть возможность использовать сплавы



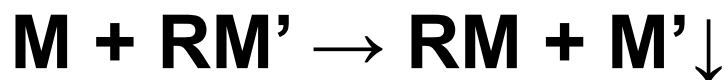
# Подход [1], примеры

Метод [1в] – окисление металлов в промежуточной степени окисления:

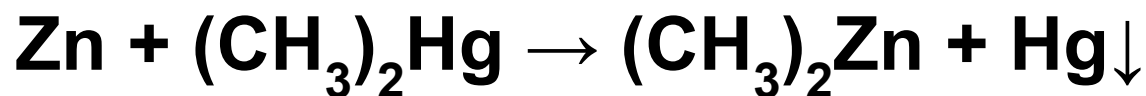


# Трансметаллирование (подход [2])

Основа подхода – восстановление металлоорганического соединения менее электроположительного металла более электроположительным



Пример:

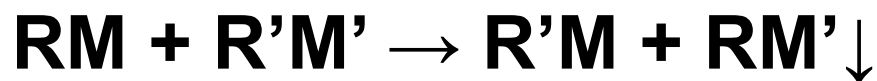


$$\Delta H_{298}^0 = -35 \text{ кДж/моль}$$

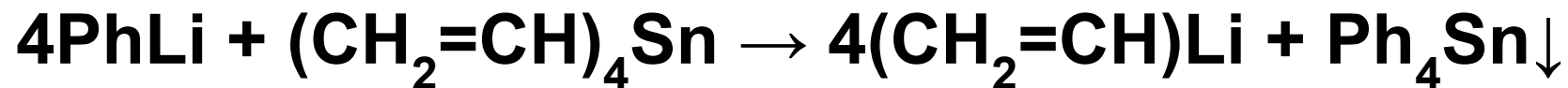
Метод [2] применим для  $^1M$ ;  $^2M$ ;  $^3M$ ;  $^{13}M = Al, Ga$ ;  $^{14}M = Sn, Pb$ ;  $^{15}M = Bi$ ;  $^{16}M = Se, Te$ ;  $^{15}M = Bi$ ;  $^{12}M = Zn, Cd$ .

# Обмен металлов (подход [3])

Основа подхода – вывод одного из продуктов в другую фазу (чаще, в осадок)



Пример:

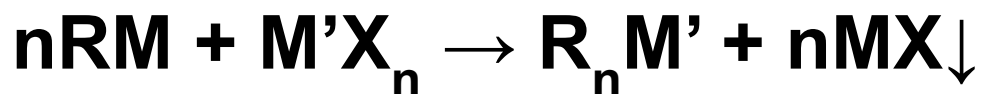


(в не- или малополярных апротонных растворителях)

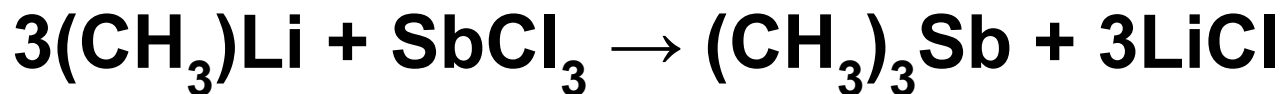
# Метатезис (подход [4])

(нуклеофильное замещение галогена на R<sup>-</sup>)

Движущая сила – образование галогенида электроположительного металла



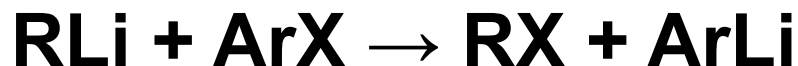
Пример:



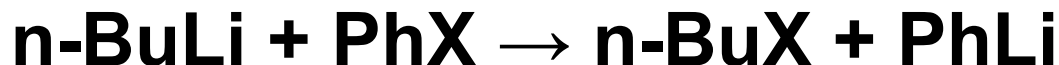
Один из наиболее распространенных подходов!  
Имеется возможность «играть» на нерастворимости галогенида металла.

Есть «подводные камни»: R<sup>-</sup> - сильные восстановители

# Замещение галогена на металл в реакции арилгалогенидов с алкиллитием (подход [5])



Пример:



(X = Br, I очень редко Cl, но не F!)

Реакция замещения галогена на литий очень быстрая, поэтому метод может быть использован для замещенных арилов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{SiCl}_3$ ), поскольку протекает при низкой температуре!

Механизм до конца не ясен. Подозревается, что он радикальный.



# Металлирование С–Н кислот (подход [6])



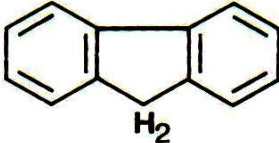
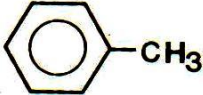
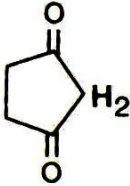
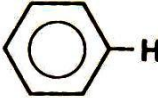

Пример:



Кислотно-основное равновесие. Образуется «соль» более сильной кислоты.

# Металлирование С–Н кислот (подход [6])

**pK<sub>a</sub> органических СН-кислот и некоторых неорганических кислот для сравнения**

Compound	pK <sub>a</sub>	Compound	pK <sub>a</sub>
(CN) <sub>3</sub> C-H	-5		21
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	-2	HC≡C-H	24
(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C-H	0	Ph <sub>3</sub> C-H	30
<b>HClO<sub>3</sub></b>	0		~35
	4.5		~37
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	4.7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> -H	~44
<b>HCN</b>	9.4	(alkanes)	
O <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub>	10		
	15		
<b>H<sub>2</sub>O</b>	15.7		

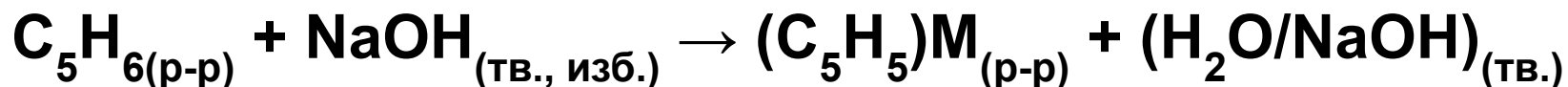
**Экспериментальные значения получены в неводных средах и пересчитаны на водные растворы для корректности сравнения**

# Металлирование C–H кислот (подход [6])

Ацетилены и циклопентадиен являются довольно сильными кислотами. Для них возможно «прямое» металлирование:



Циклопентадиен можно депротонировать твердым MOH (M = Na, K) в ТГФ:



Введение в него алкильных заместителей понижает кислотность.

Для полиметильных и полиарильных замещенных используют NaH, NaNH<sub>2</sub>, RLi.

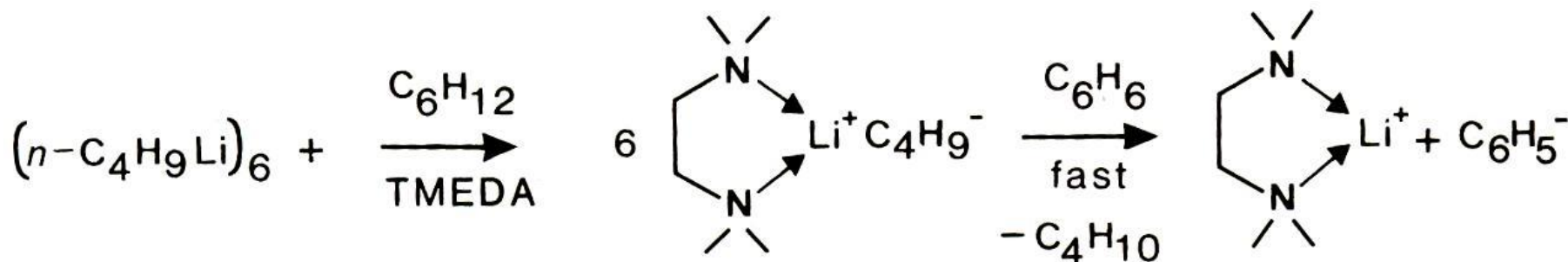
# Металлирование C–H кислот (подход [6])

Возможные проблемы:

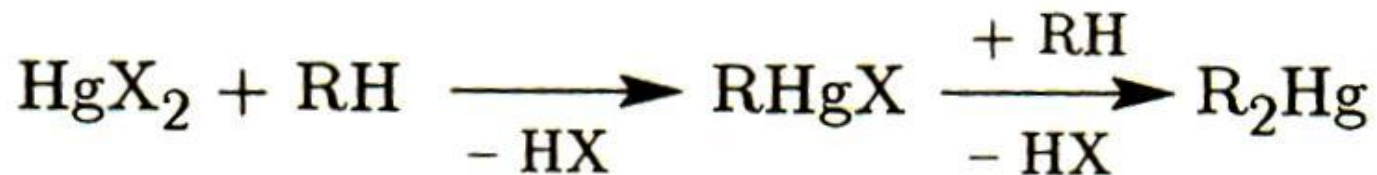
в некоторых случаях депротонирование в органических средах чрезвычайно заторможено!



Реакция выгодна термодинамически, но чрезвычайно медленная. Добавлением TMEDA или *t*-BuO- удастся увеличить скорость до разумной:

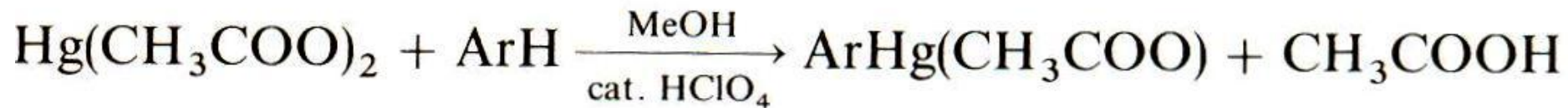


# Меркурирование С–Н кислот (подход [7]) (особый случай металлирования!)



Первая стадия – легко, вторая требует более жестких условий.

Пример:



Реакция протекает в протонных средах, не требует тщательной защиты от воздуха и влаги, а ртуть позже может быть «трансметаллирована»!

# Гидрометаллирование (подход [8])



**Пример:**

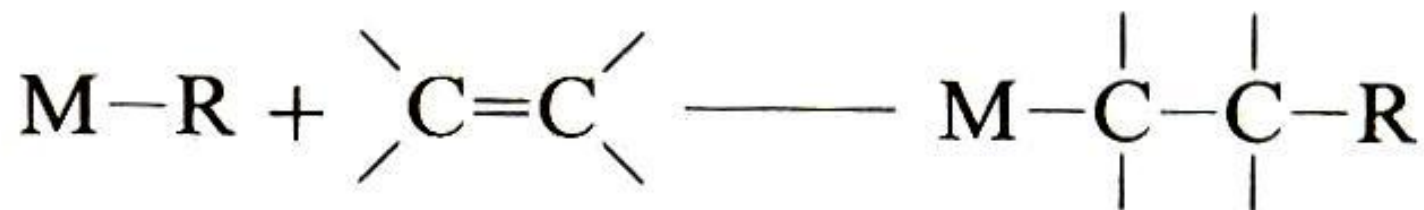


Способность к присоединению увеличивается в ряду:

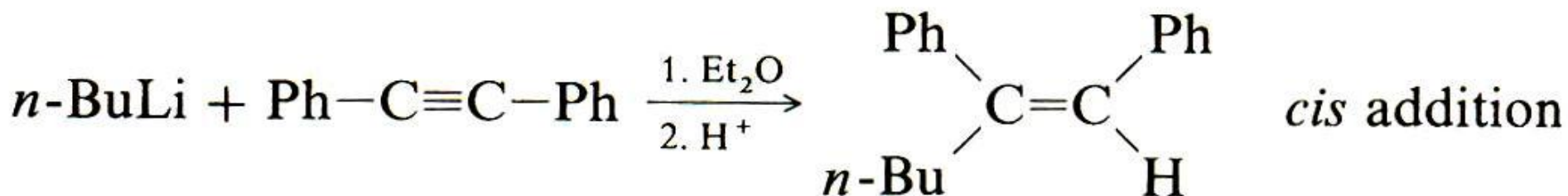


# Карбометаллирование (подход [9])

Аналогично гидрометаллированию, но с присоединением



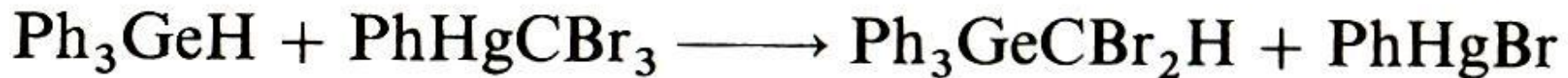
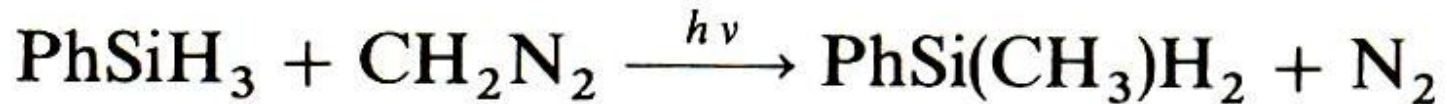
Пример:



Только для щелочных металлов и алюминия!

# Внедрение карбенов (подход [10])

Примеры:



**Обычно карбены внедряются по связи M–H и M–X,  
внедрение по связи M–C не происходит!**



# Декарбоксилирование (подход [11])

Примеры:

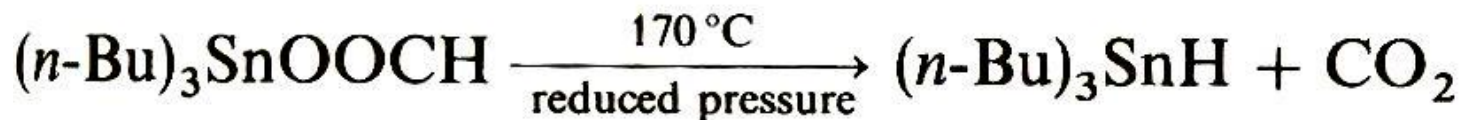


**Важно!!!**

**Радикалы R должны быть сильноакцепторными:**

**$\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ , и т.п.**

**Металлоорганические гидриды могут быть получены разложением соответствующих формиатов:**



# Арилирование через соли диазония (подход [12])

Примеры:



**Применение метода очень ограничены. Особое значение имеет, пожалуй, только для мышьякорганики.**