

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	
H																	He	
Li	Be		- ковалентные многоцентровые СВЯЗИ									B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg		- преимущественно ионная СВЯЗЬ									Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac*																
				- ковалентные СВЯЗИ σ - и π -ТИПОВ														
				- ковалентные СВЯЗИ преимущественно σ -типа														
		*	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		

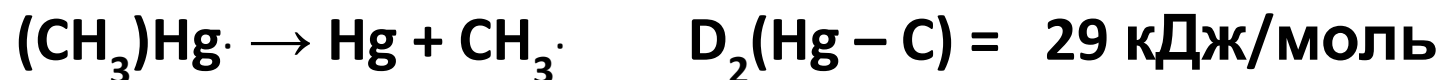
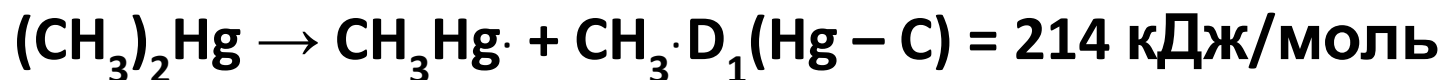
 - сильнополярные ковалентные СВЯЗИ σ - и π -ТИПОВ

Средние энергии связей М–С для (СН₃)_nМ (кДж/моль)

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

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

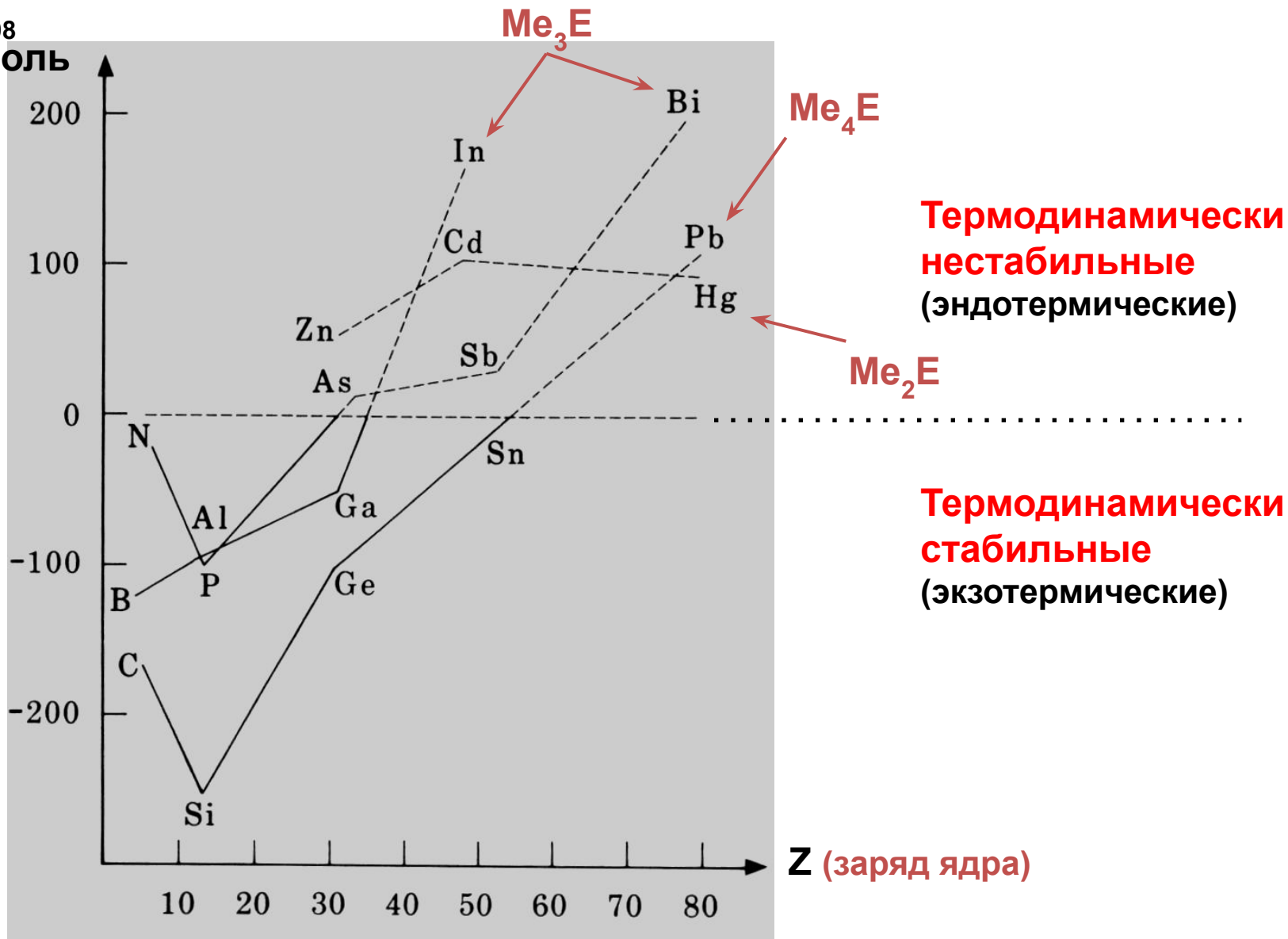
Условность величины средней энергии связи!!!



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

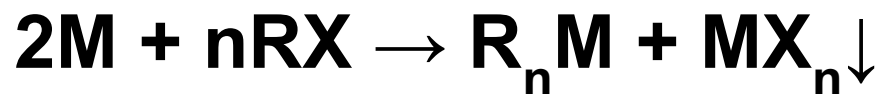
Отношение металлоорганических соединений к воздуху и воде: термодинамическая устойчивость и кинетическая инертность

Соединение	Теплота сгорания	Термодинамическая устойчивость	Кинетическая инертность	Устойчивость на воздухе	Устойчивость к гидролизу
ZnEt_2	- 1920	Нестабилен	Лабилен	Пирофорен	Легко гидролизуется
SnMe_4	- 3590	Нестабилен	Инертен	Устойчив	Инертен

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

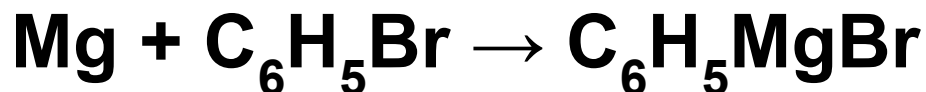
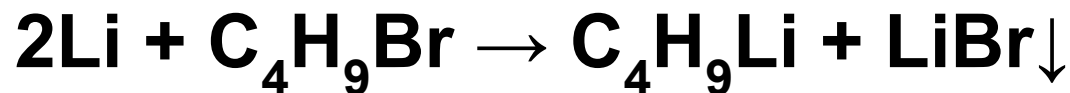
Окислительное присоединение (подход [1])

Основа подхода – окисление металла галогенуглеводородами



Подход [1], примеры

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



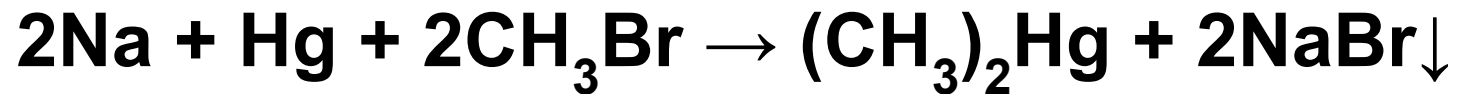
Растворители: простые эфиры, циклические эфиры, алканы

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:



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

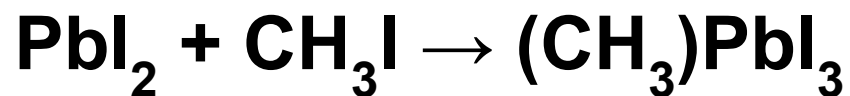
$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{NaBr}) = -361 \text{ кДж/моль}$$

Удобен, если есть возможность использовать сплавы



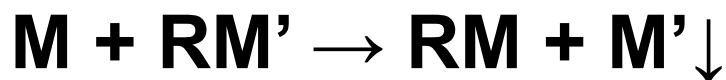
Подход [1], примеры

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

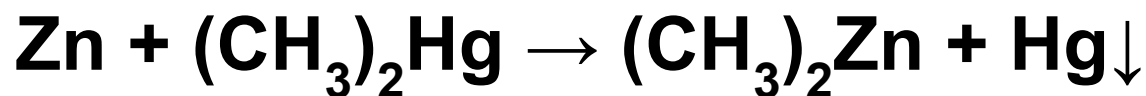


Трансметаллирование (подход [2])

Основа подхода – восстановление металлоорганического соединения менее электроположительного металла более электроположительным



Пример:

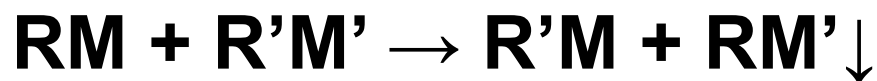


$$\Delta H_{298}^0 = -35 \text{ кДж/моль}$$

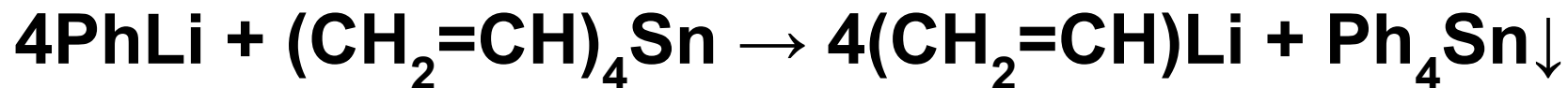
Метод [2] применим для 1M ; 2M ; 3M ; $^{13}M = Al, Ga$; $^{14}M = Sn, Pb$; $^{15}M = Bi$; $^{16}M = Se, Te$; $^{15}M = Bi$; $^{12}M = Zn, Cd$.

Обмен металлов (подход [3])

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



Пример:

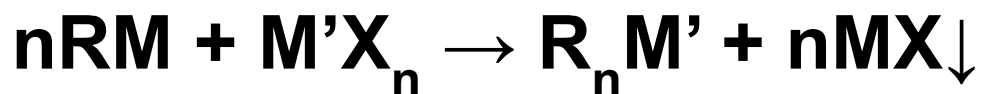


(в не- или малополярных апротонных растворителях)

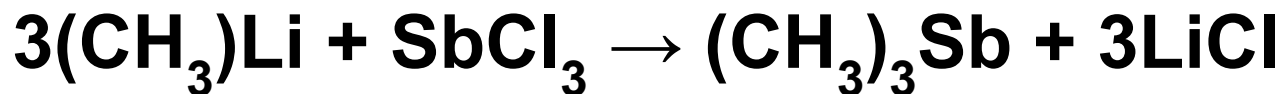
Метатезис (подход [4])

(нуклеофильное замещение галогена на R⁻)

Движущая сила – образование галогенида электроположительного металла



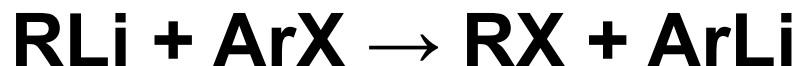
Пример:



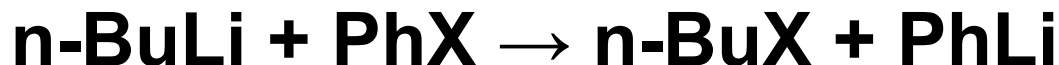
Один из наиболее распространенных подходов!
Имеется возможность «играть» на нерастворимости галогенида металла.

Есть «подводные камни»: R⁻ - 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 (NO_2 , CONR_2 , COOR , SiCl_3), поскольку протекает при низкой температуре!

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

Металлирование С–Н кислот (подход [6])



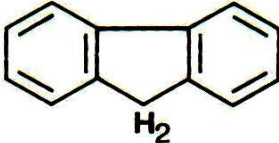
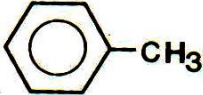
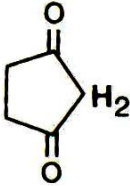
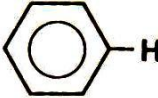

Пример:



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

Металлирование С–Н кислот (подход [6])

рKa органических СН-кислот и некоторых неорганических кислот для сравнения

Compound	pKa	Compound	pKa
(CN) ₃ C-H	-5		21
H₂SO₄	-2	HC≡C-H	24
(NO ₂) ₃ C-H	0	Ph ₃ C-H	30
HClO₃	0		~35
	4.5		~37
CH₃COOH	4.7	C ₃ H ₇ CH ₂ -H	~44
HCN	9.4	(alkanes)	
O ₂ N-CH ₃	10		
	15		
H₂O	15.7		

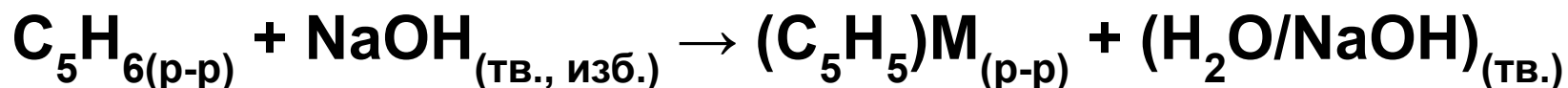
Экспериментальные значения получены в неводных средах и пересчитаны на водные растворы для корректности сравнения

Металлирование C–H кислот (подход [6])

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



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



Введение в него алкильных заместителей понижает кислотность.

Для полиметильных и полиарильных замещенных используют NaH, NaNH₂, RLi.

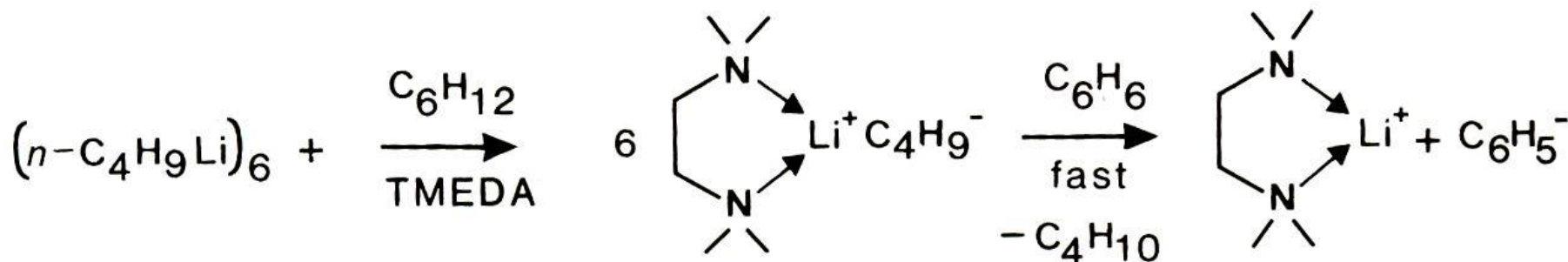
Металлирование C–H кислот (подход [6])

Возможные проблемы:

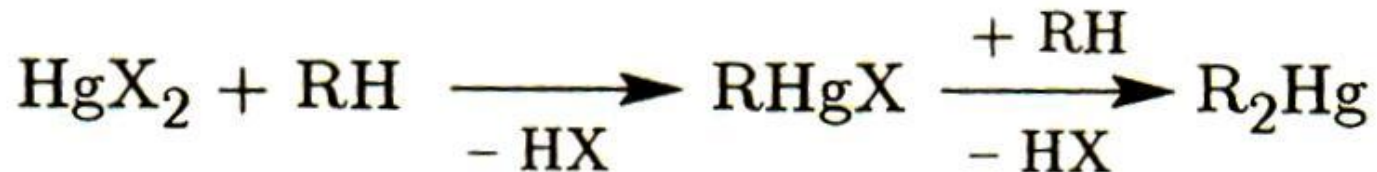
в некоторых случаях депротонирование в органических средах чрезвычайно заторможено!



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

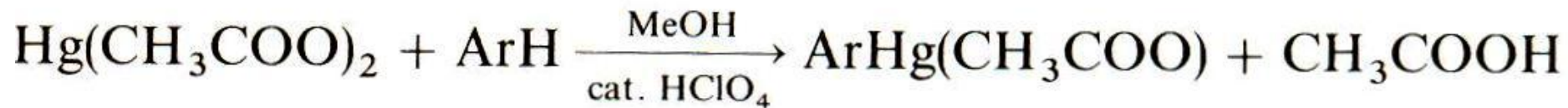


Меркурирование С–Н кислот (подход [7]) (особый случай металлирования!)



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:

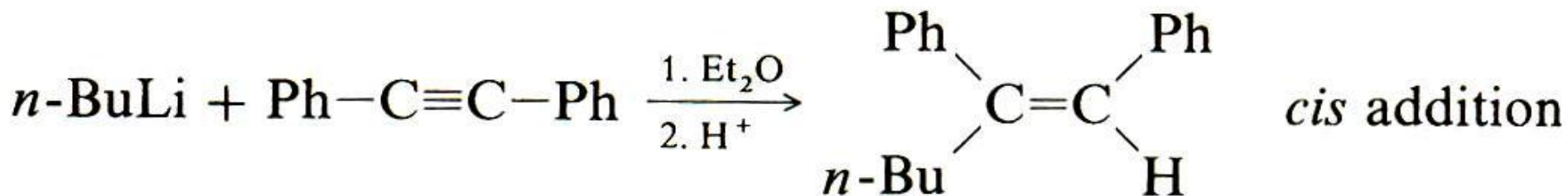


Карбометаллирование (подход [9])

Аналогично гидрометаллированию, но с присоединением



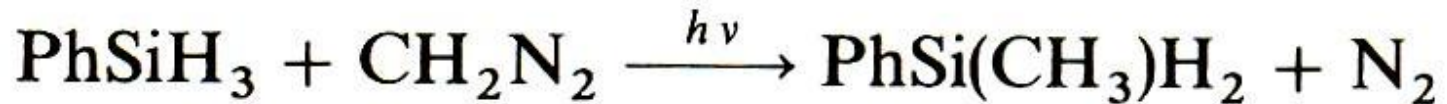
Пример:



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:

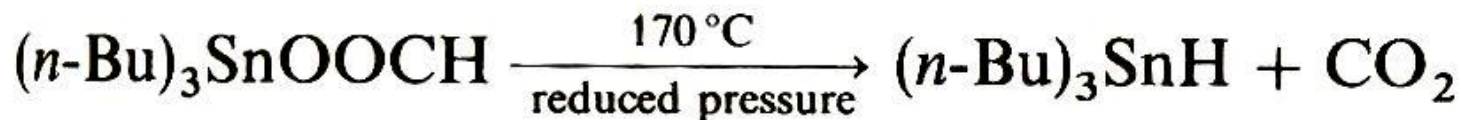


Важно!!!

Радикалы R должны быть сильноакцепторными:

C_6F_5 , CF_3 , 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.