

Теоретические основы органической ХИМИИ

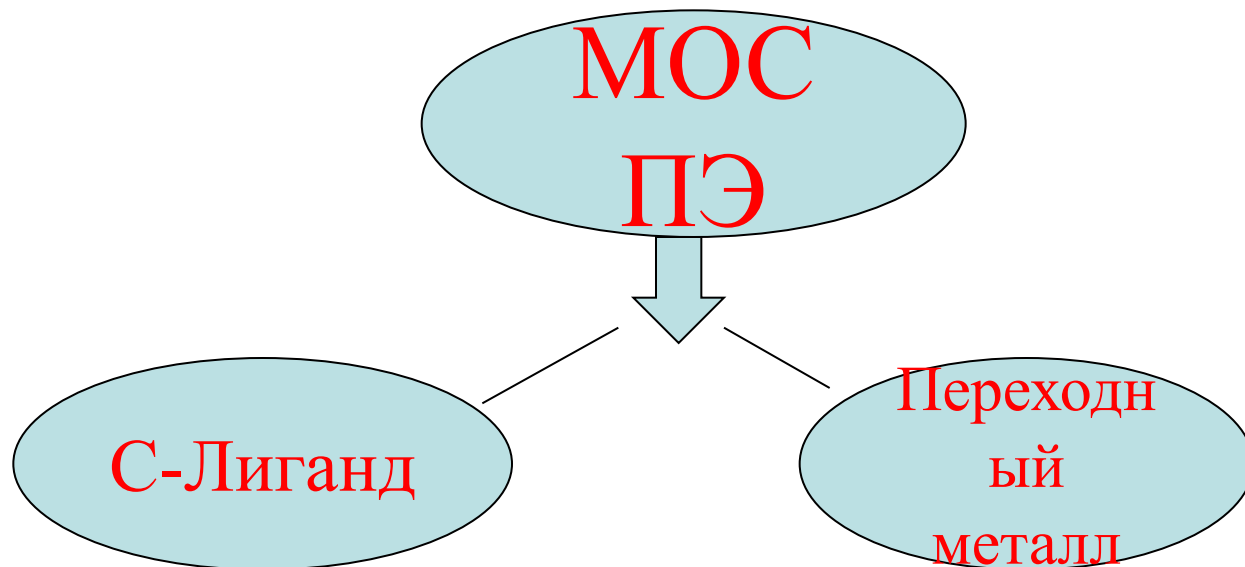
Природа связи в МОС ПЭ

Лекция 16

(электронно-лекционный курс)

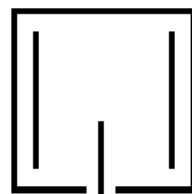
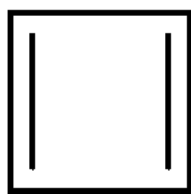
Проф. Бородкин Г.И.

Свойства металлоорганических соединений переходных элементов

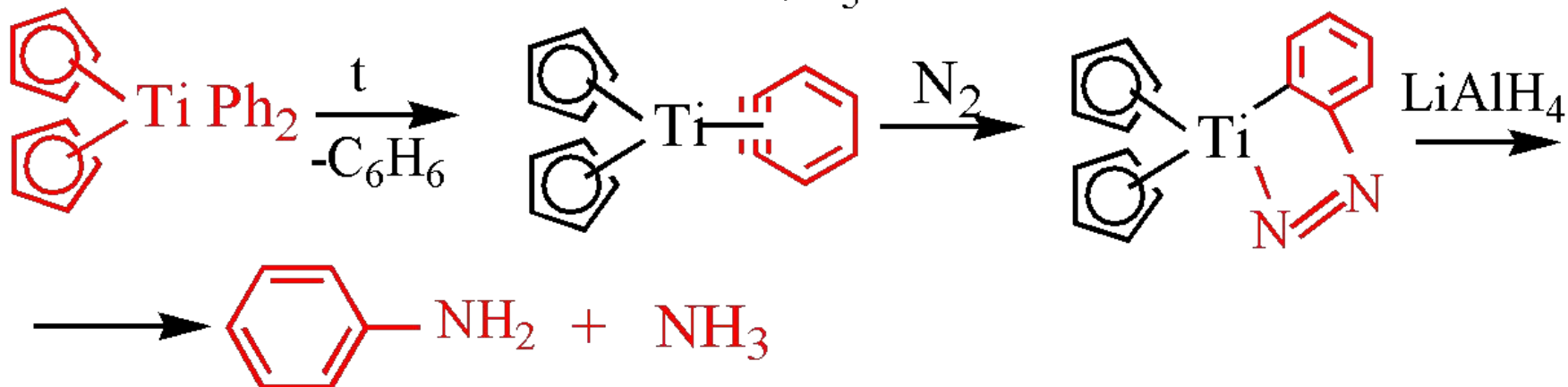
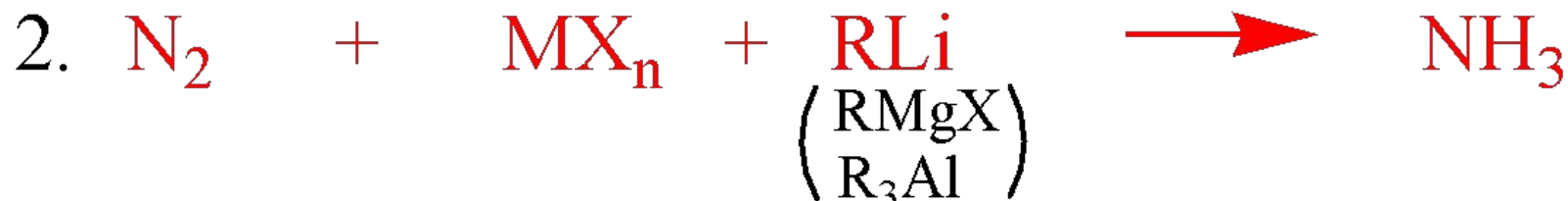


Открытия

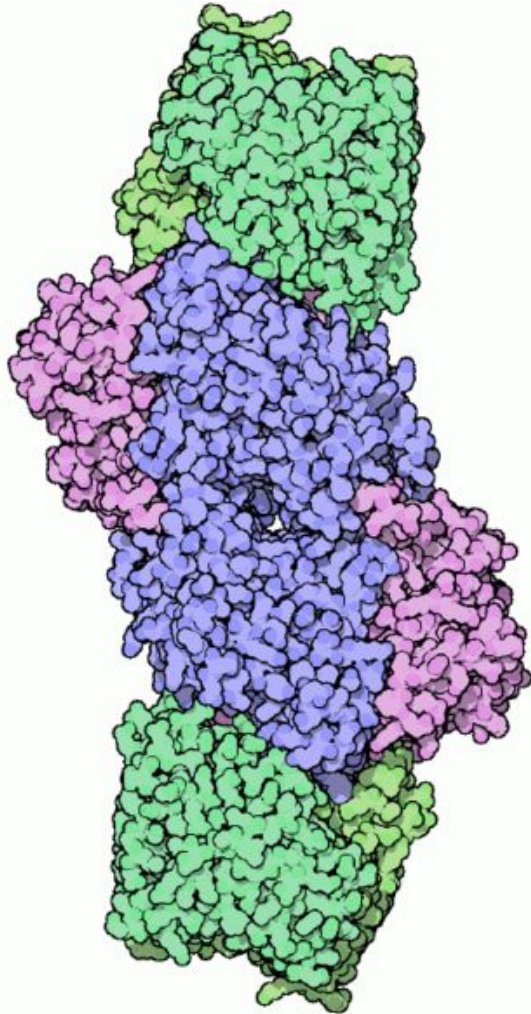
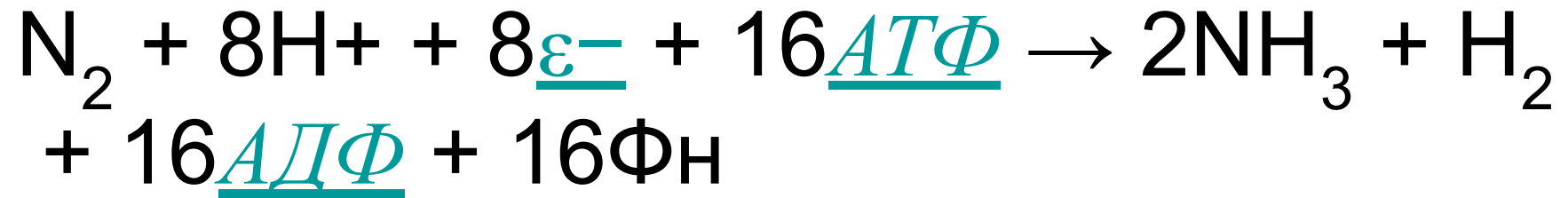
1.



Fe(CO)₃



100 млн. тонн азота, Габер, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2, 900^\circ\text{C}, 150\text{атм}$

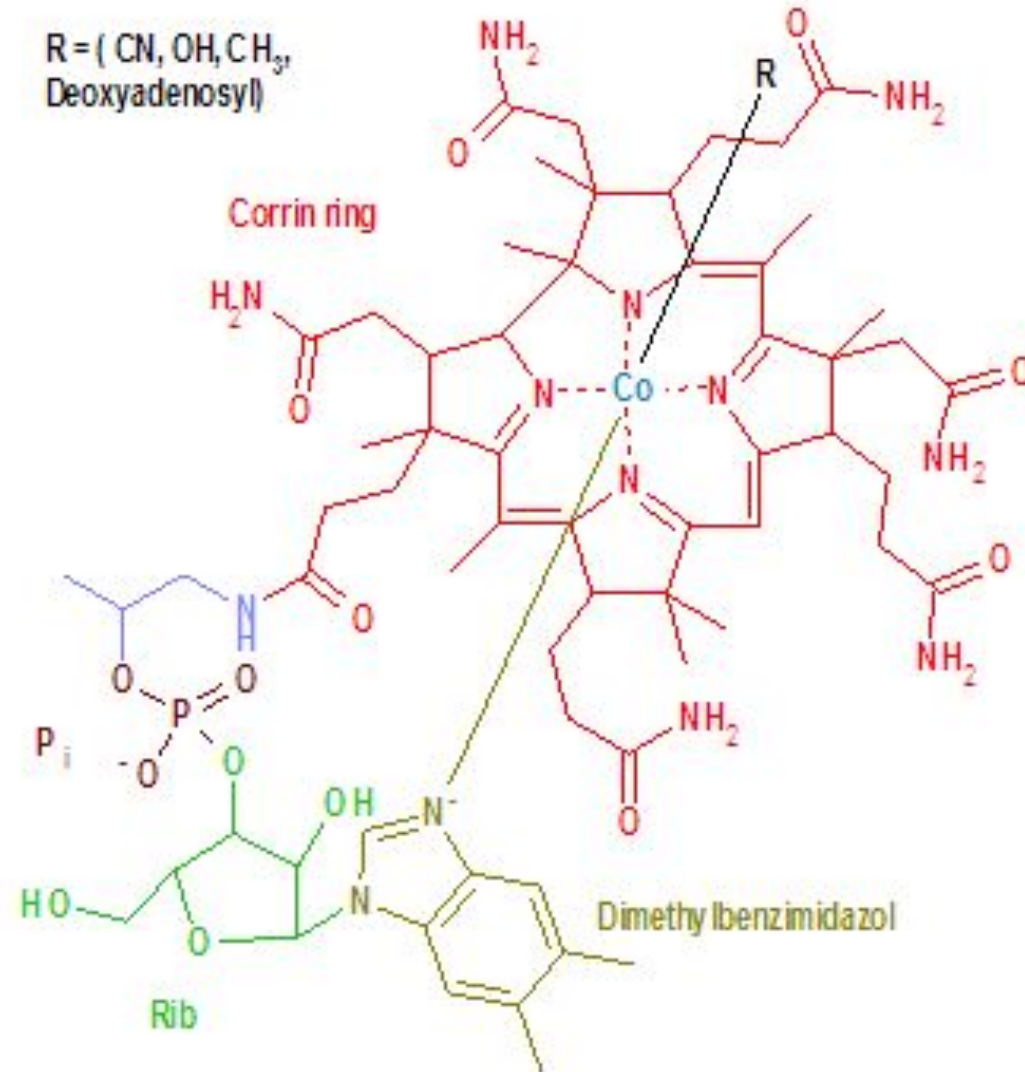


Комплекс состоит из двух ферментов: собственно нитрогеназы (называемой также Мо-Fe-белком или динитрогеназой) и дегидрогеназы (ди)нитрогеназы (Fe-белок).

После разделения они теряют свои каталитические свойства.

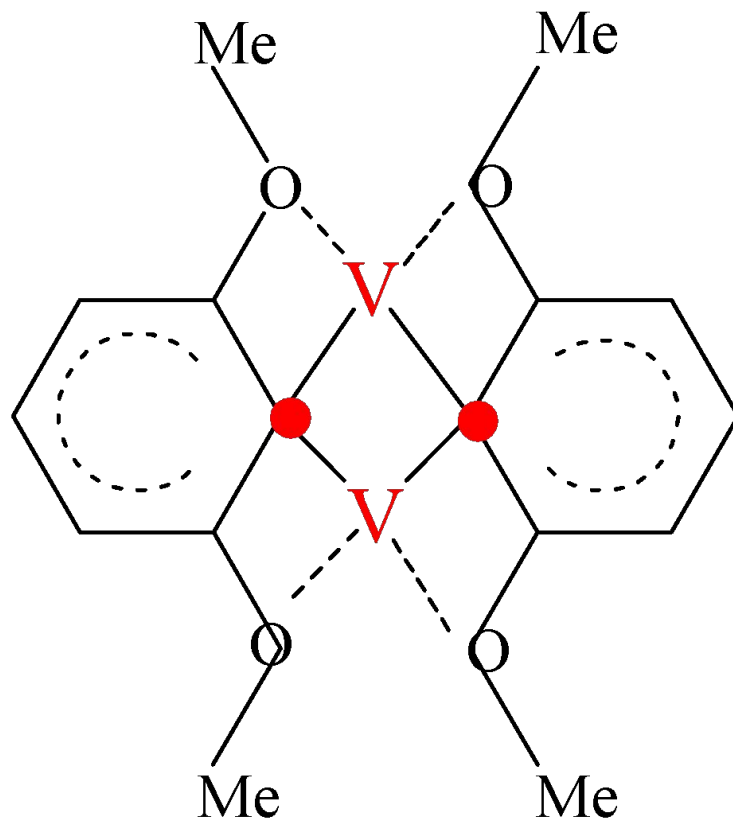
Ферментативной активностью, однако, обладают «гибриды», например, Мо-Fe-белка азотобактера с Fe-белком клубеньковых бактерий.

Витамин В12



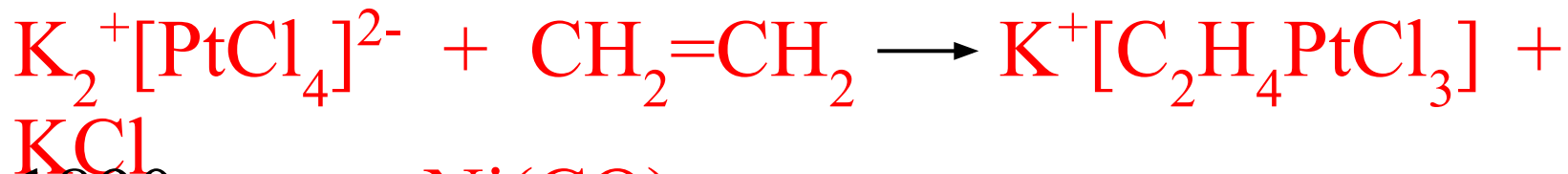
Витамин В12 - единственное из питательных веществ, содержащее микроэлемент кобальт, необходимый для здоровья. Этот витамин участвует в обмене белков.

Планарный 4-х координированный углерод



История

1827 г. датский фармацевт Цейзе



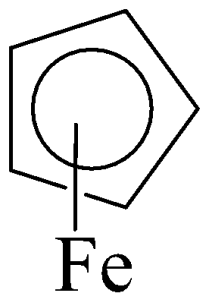
1890 г.



1891 г.

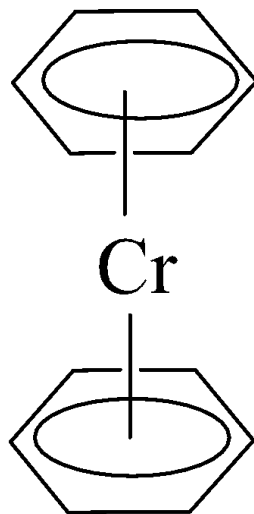


1951 г.



1. Pauson, Kelay
2. Miller et al.
3. Woodward et al.

1955 г.



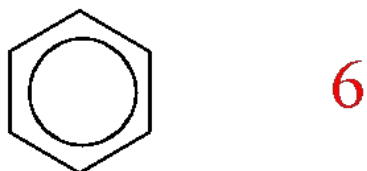
Фишер и др.

Переходные металлы

Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3d^2 4s^2$	4
V	/-/	$3d^3 4s^2$	5
Cr	/-/	$3d^5 4s^1$	6
Mn	/-/	$3d^5 4s^2$	7
Fe	/-/	$3d^6 4s^2$	8
Co	/-/	$3d^7 4s^2$	9
Ni	/-/	$3d^8 4s^2$	10

Правило эффективного атомного номера:
каждый переходный металл принимает столько лигандов, чтобы его внешняя электронная оболочка соответствовала оболочке ближайшего инертного газа.

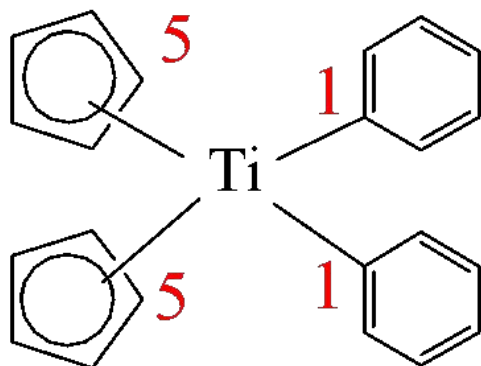
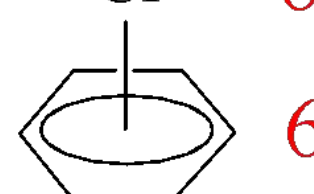
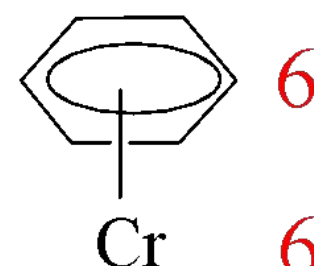
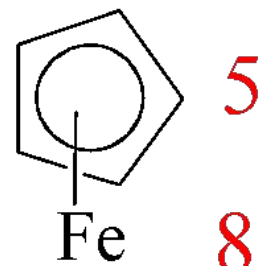




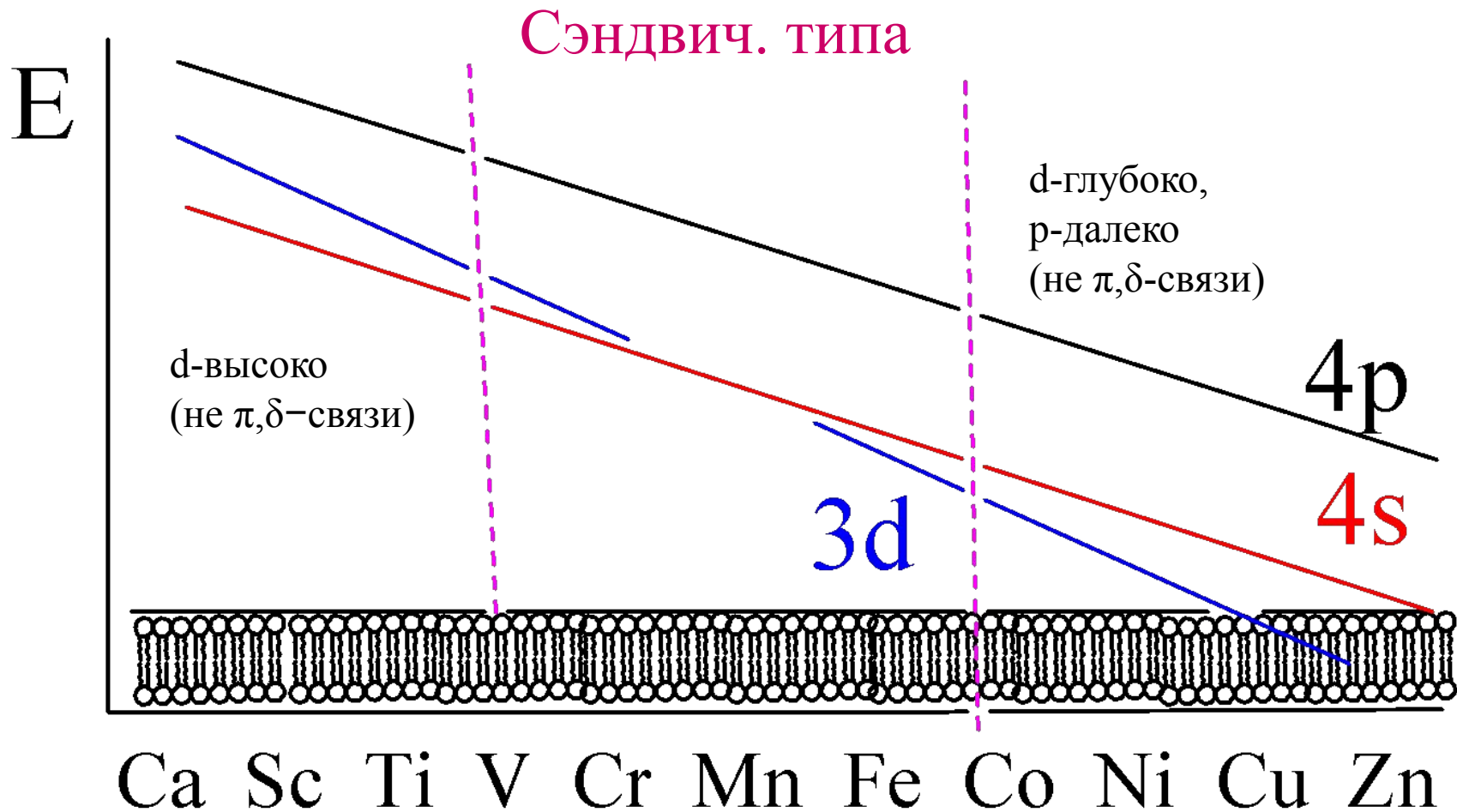
$8 + 5 \times 2 = 18$



$10 + 4 \times 2 = 18$



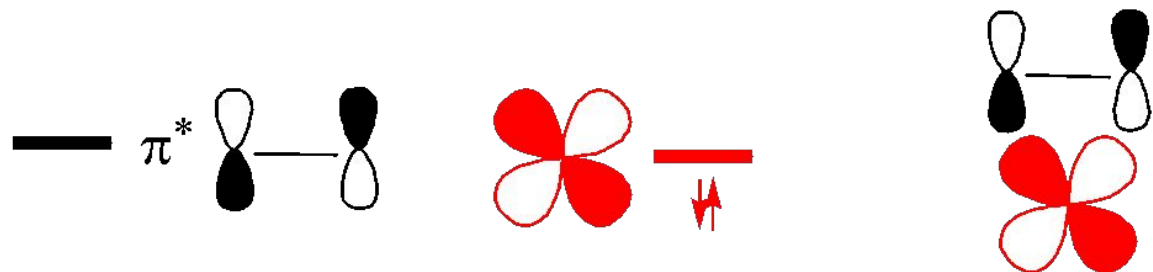
$Ti(4) + 5 \times 2 + 2 = 16$



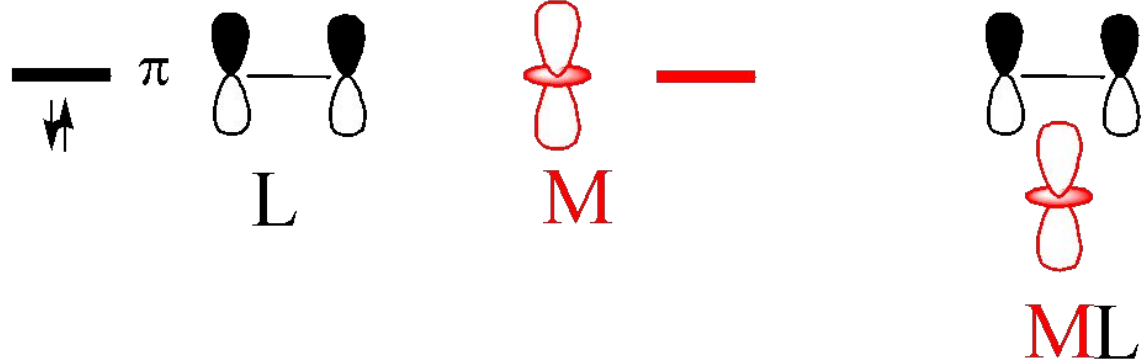
Природа связи в МОС ПЭ

1. Электростатическая теория (взаимодействие ион-ион, ион-диполь М-L)
2. Теория кристаллического поля (М в электростатическом поле L, но L не точечный заряд)
3. Метод МО

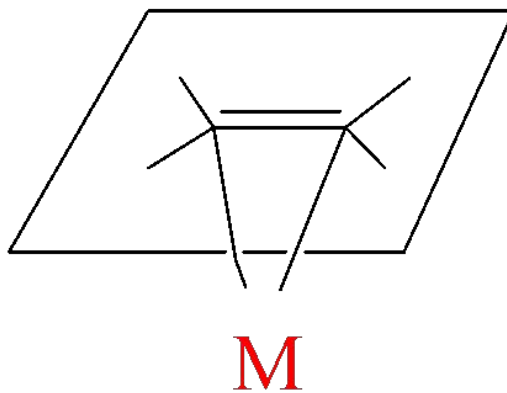
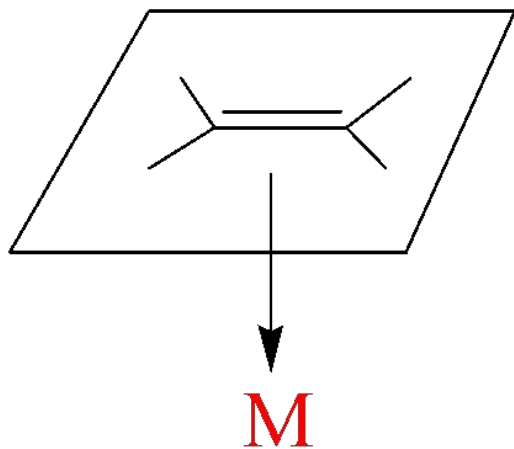
Модель Дьюара, Чатта, Дункинсона



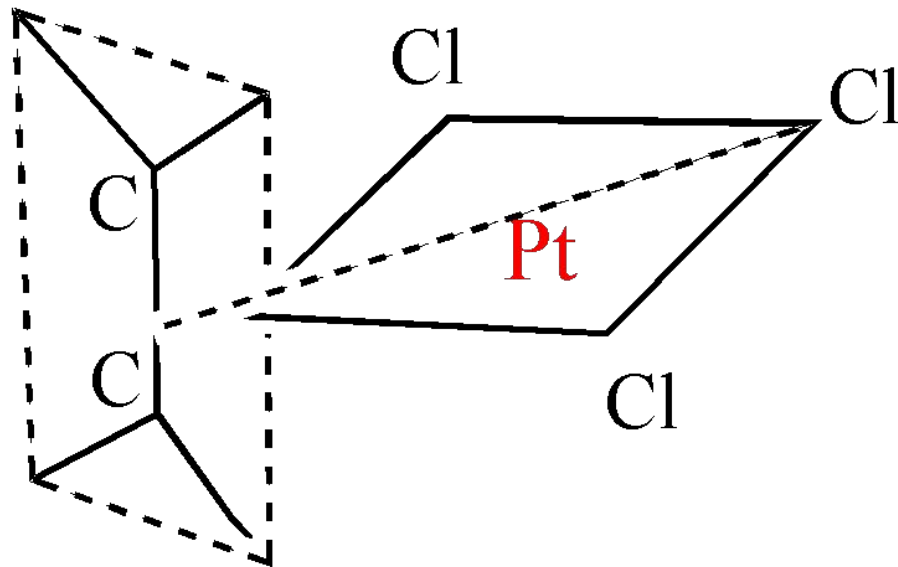
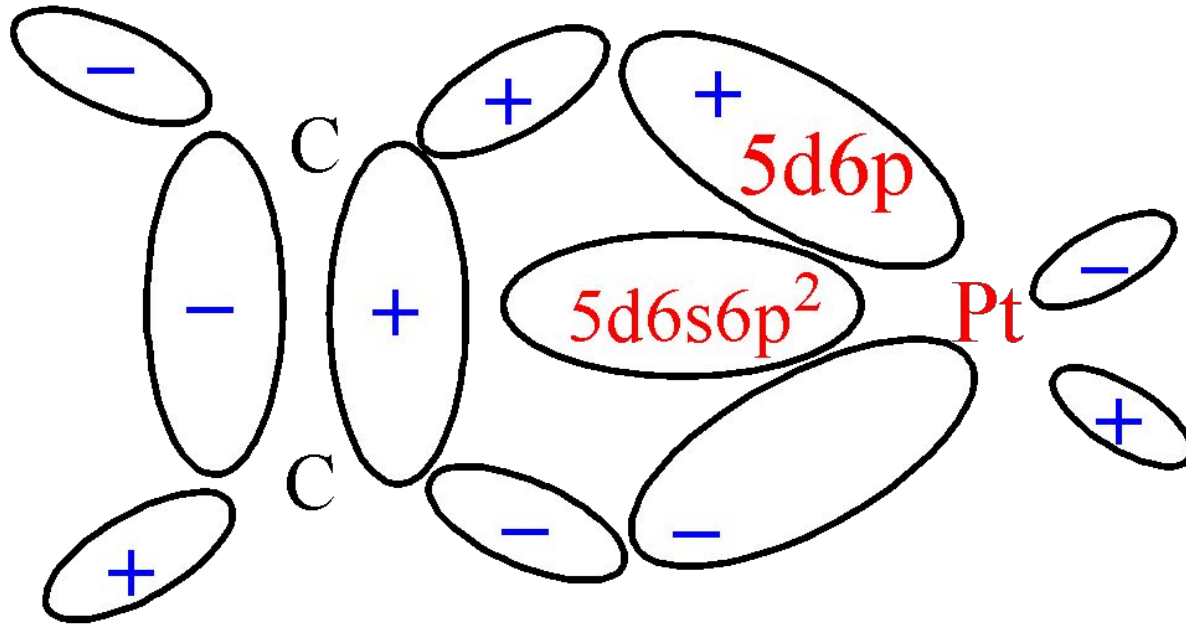
Дативная

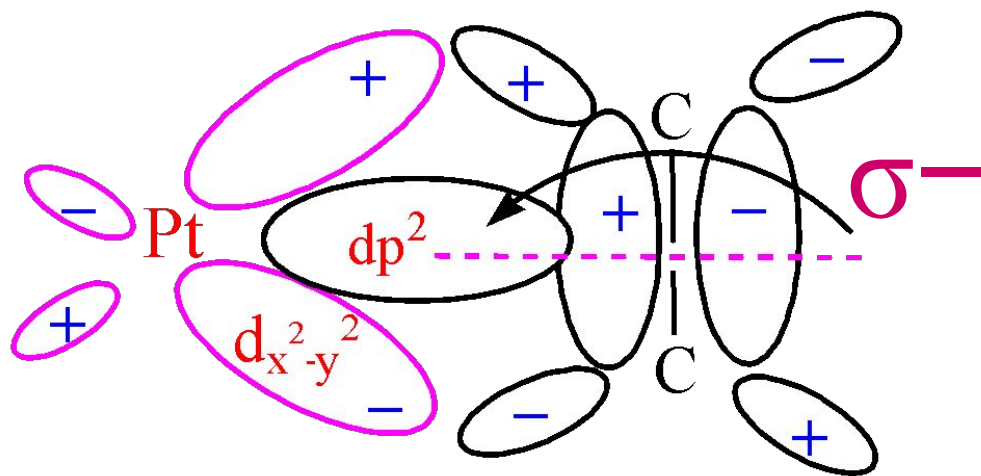


Донорно-акцепторная



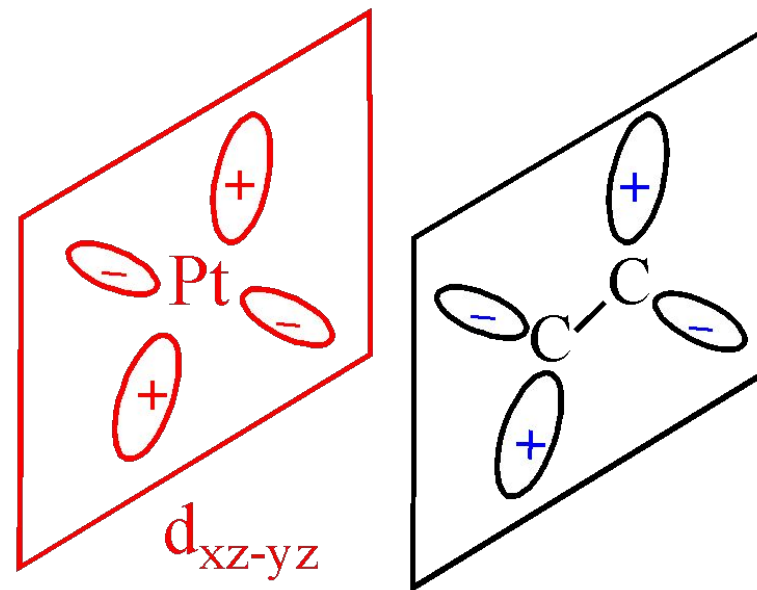
Соль Цейзе





π -СВЯЗЬ

(1 узловaя поверхность)

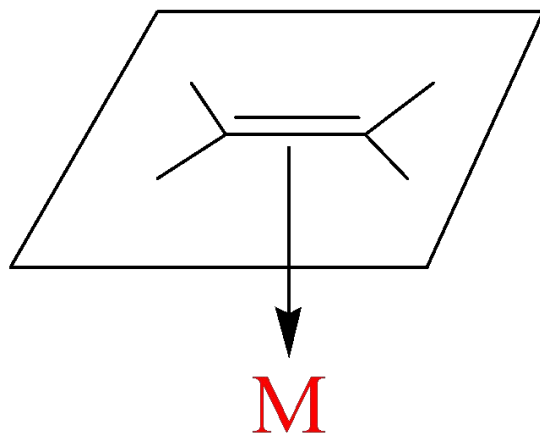


δ -СВЯЗЬ

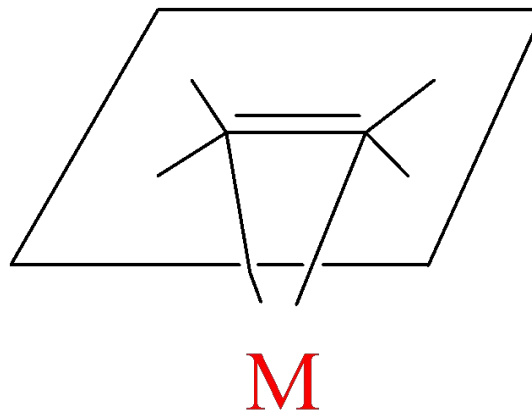
(2 узловые поверхности)

Комплексы олефинов

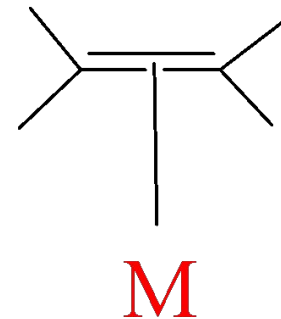
Соль Цейзе 1827 г., бурное развитие с 1950 г.



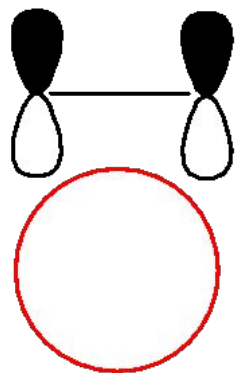
Донорно-
акцепторная
компонента



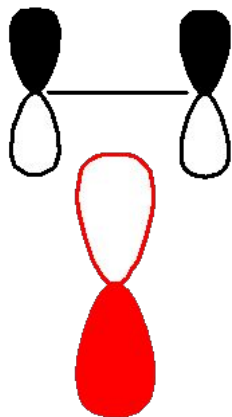
Дативная
компонента



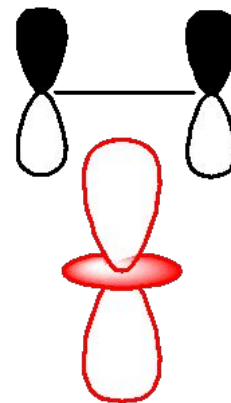
Донорно-акцепторная



4s

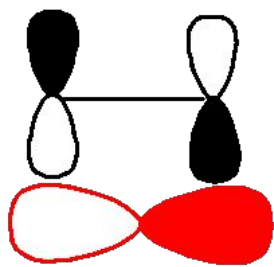


3p_z

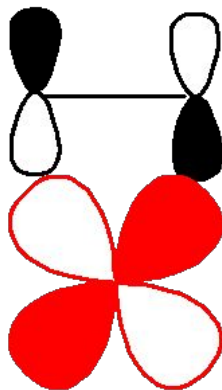


3d_z²

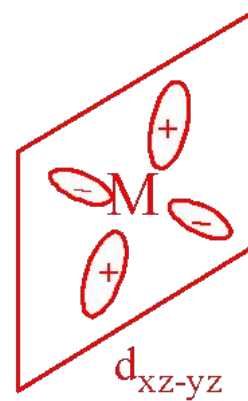
Дативная



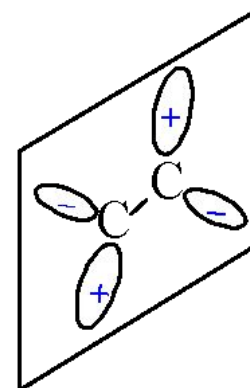
3p_x



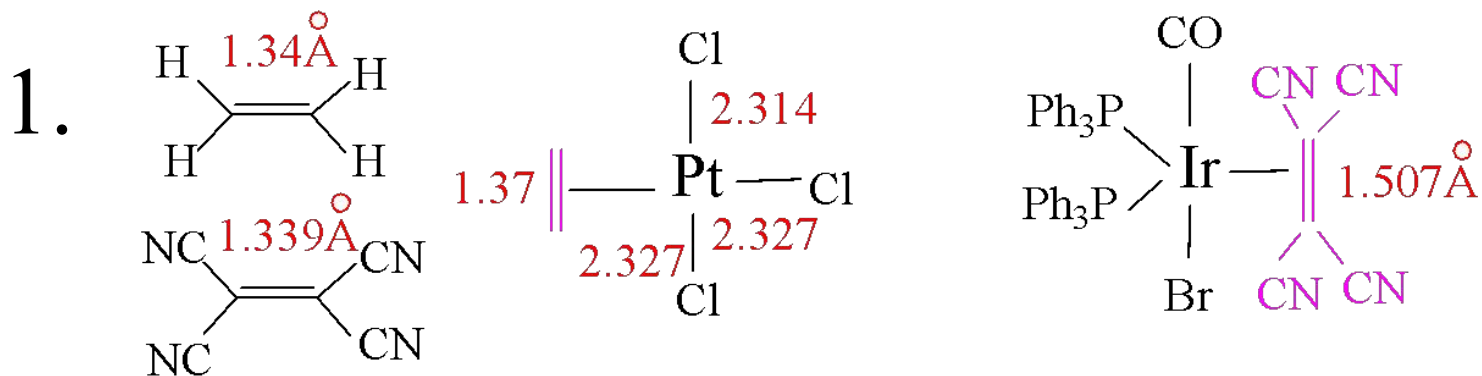
3d_{xz}



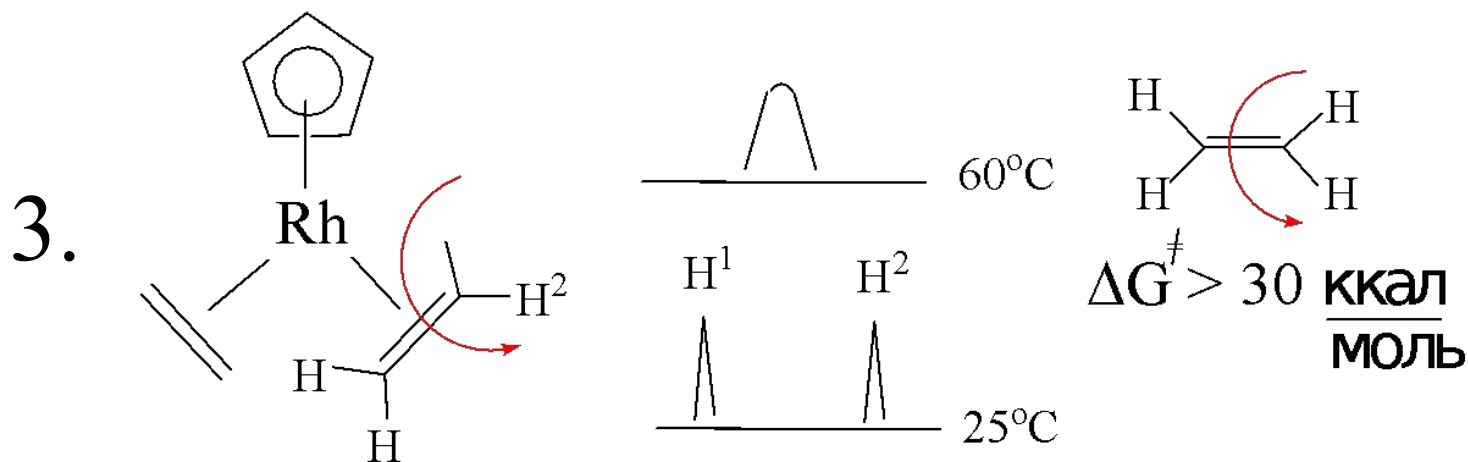
d_{xz-yz}



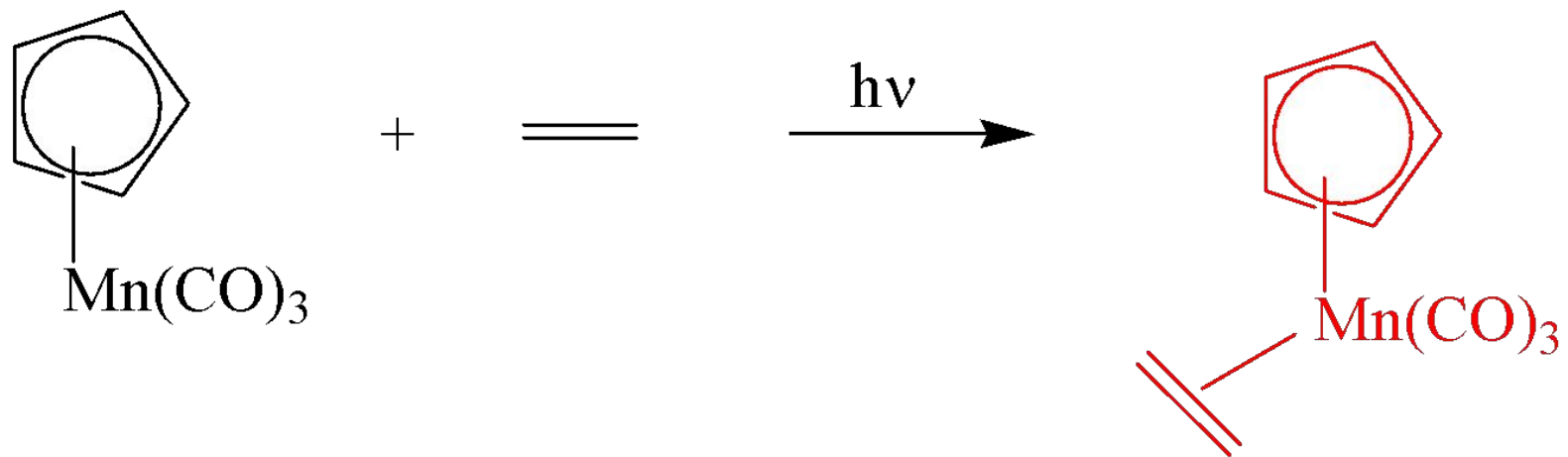
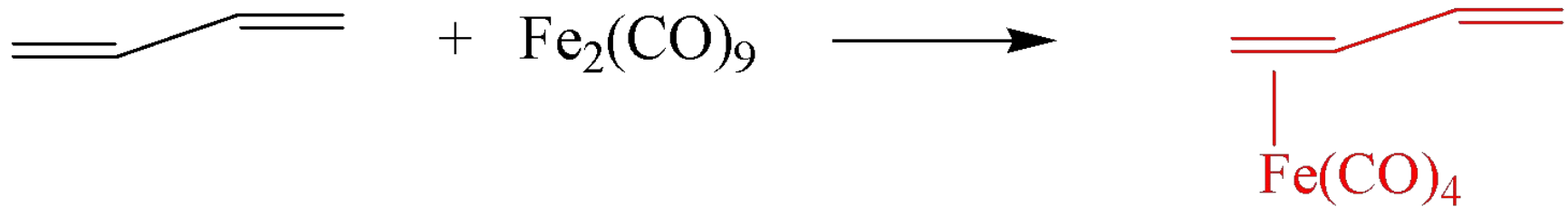
Удлинение связей, ИКС и барьер



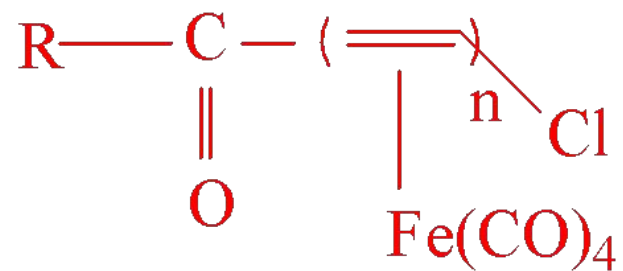
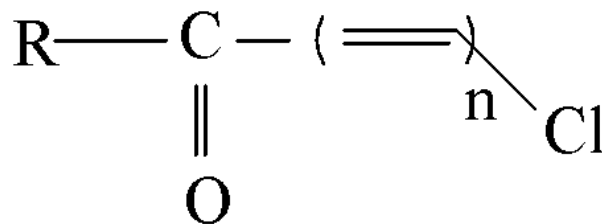
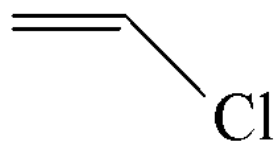
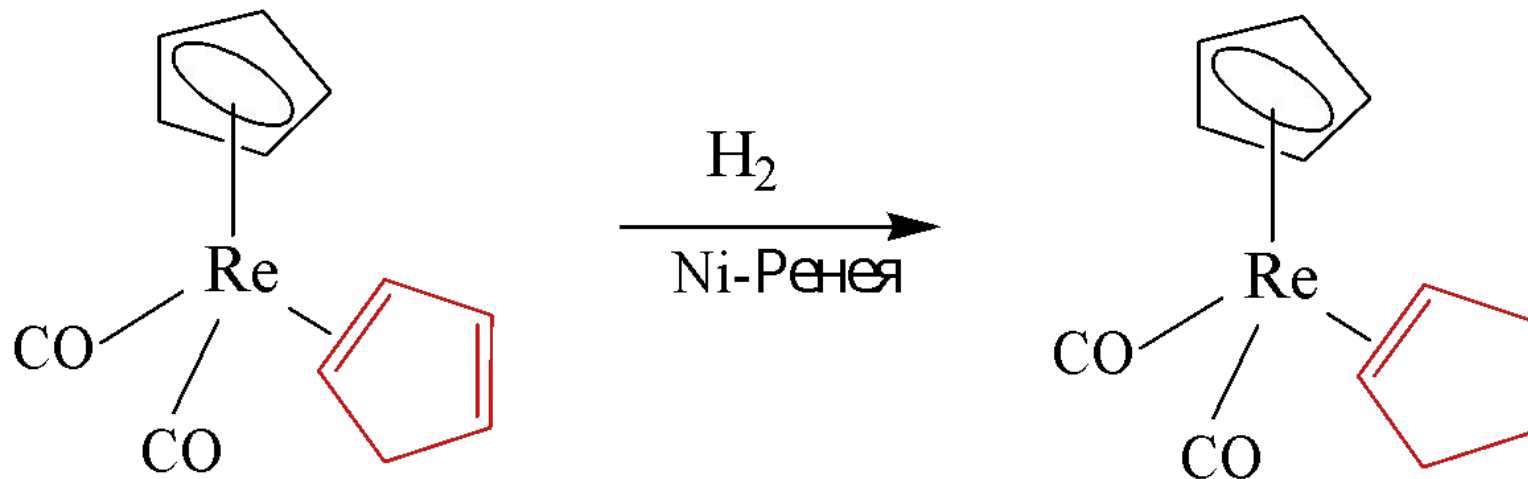
2. ИКС смещение $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$



Методы синтеза



Свойства лиганда

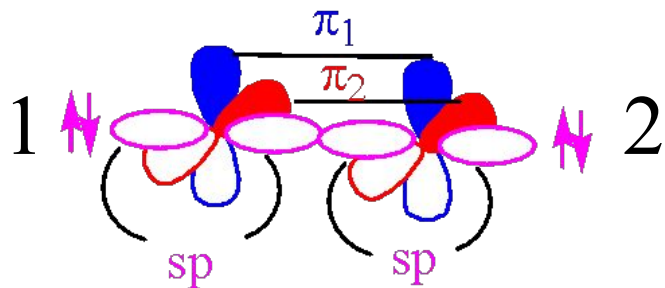


малоподвижен

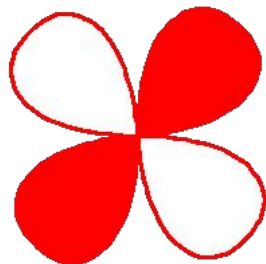
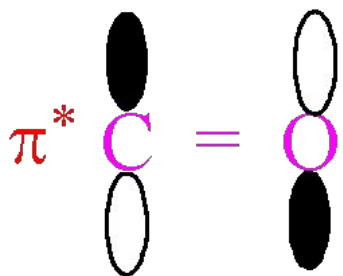
подвижен

малоподвижен

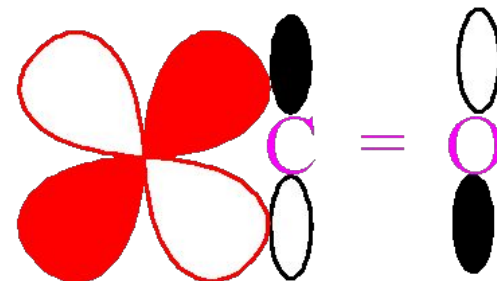
Карбонилы металлов



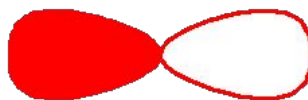
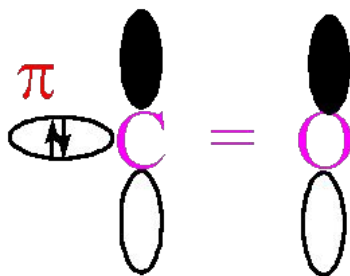
$E_{\text{CB}} = 254$ ккал/моль
ИКС: тройная связь



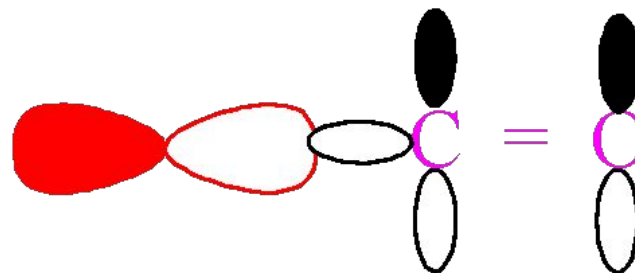
d занят.



дативная

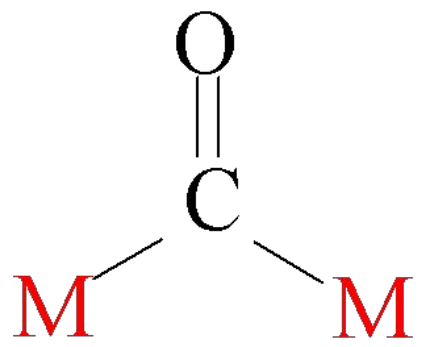
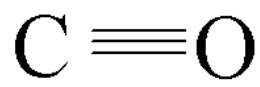
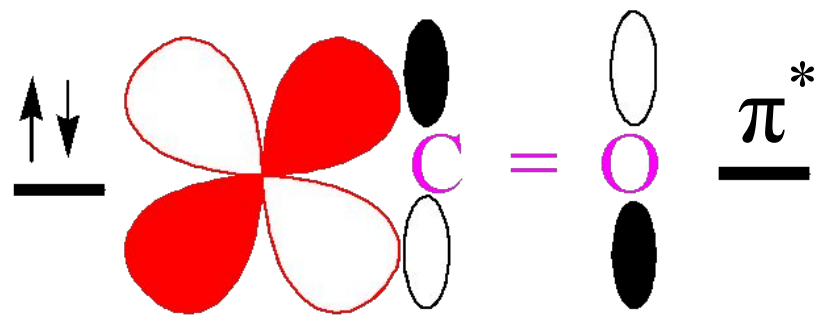
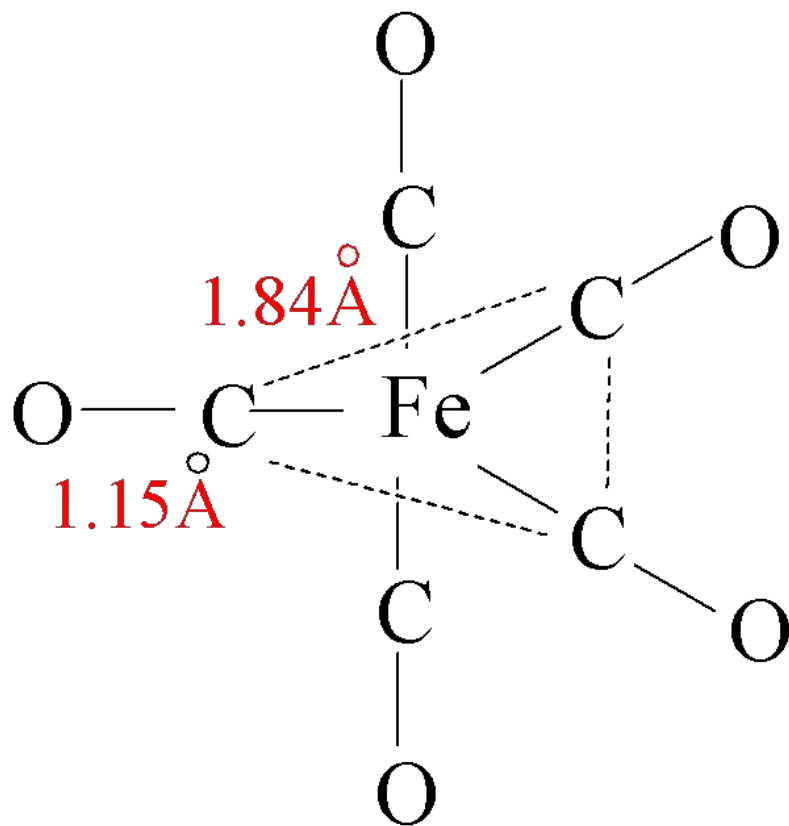


p вакант.



донорно-акцептор.

разрыхление !



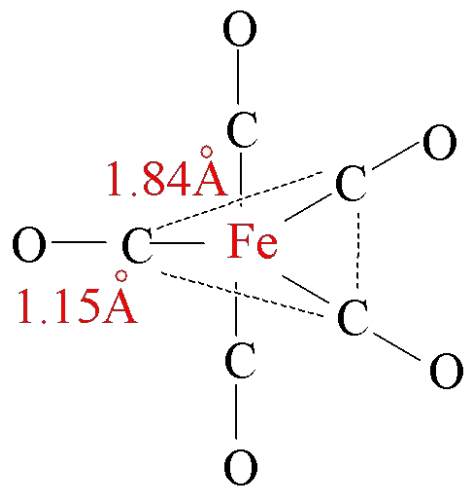
ИКС (cm^{-1}) 2143

2000-2125

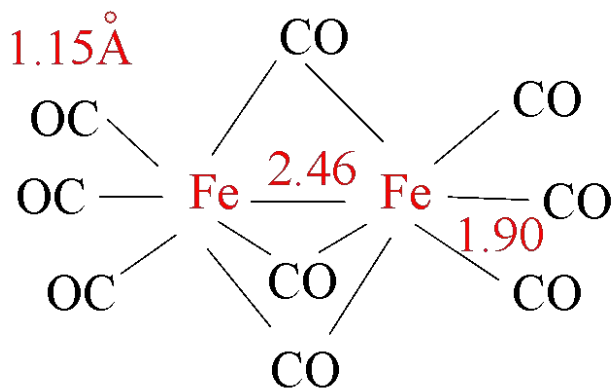
1700-1780

Группа	V	VI	VII	VIII		
Оболочка	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
3d-серия	$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$ $W(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$

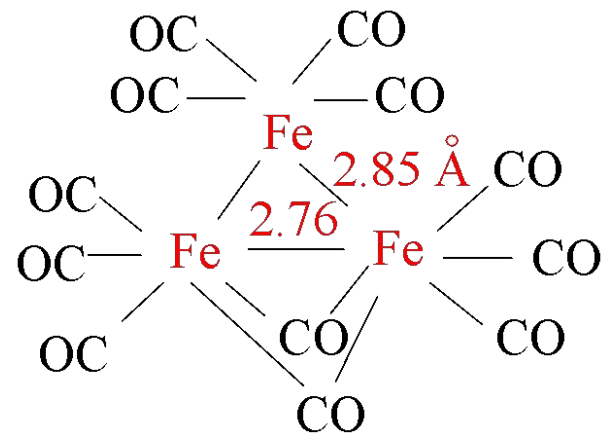
X-ray



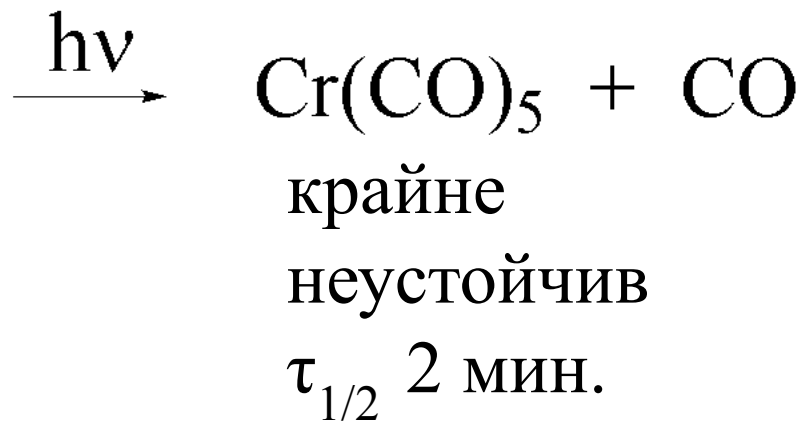
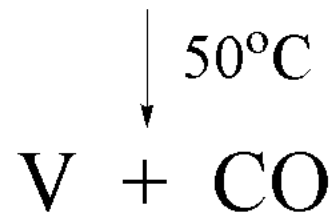
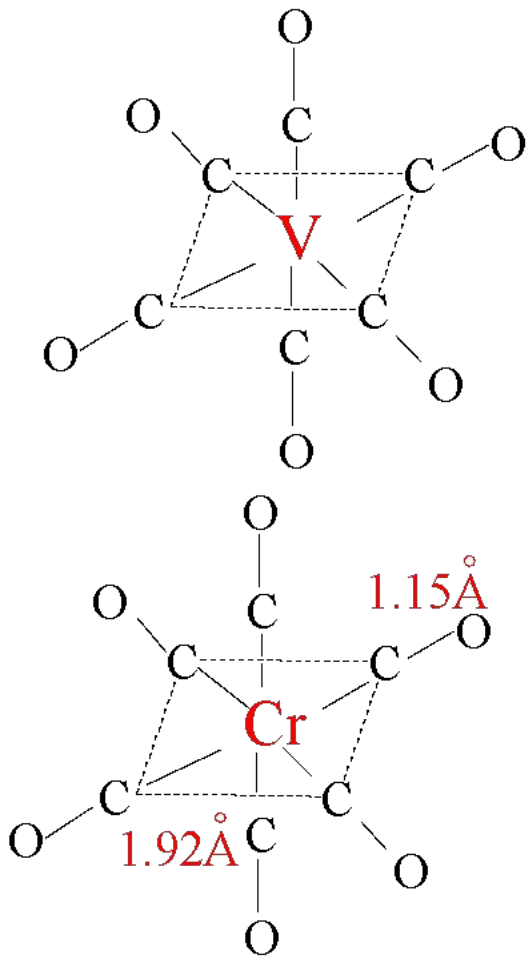
пентакарбонил

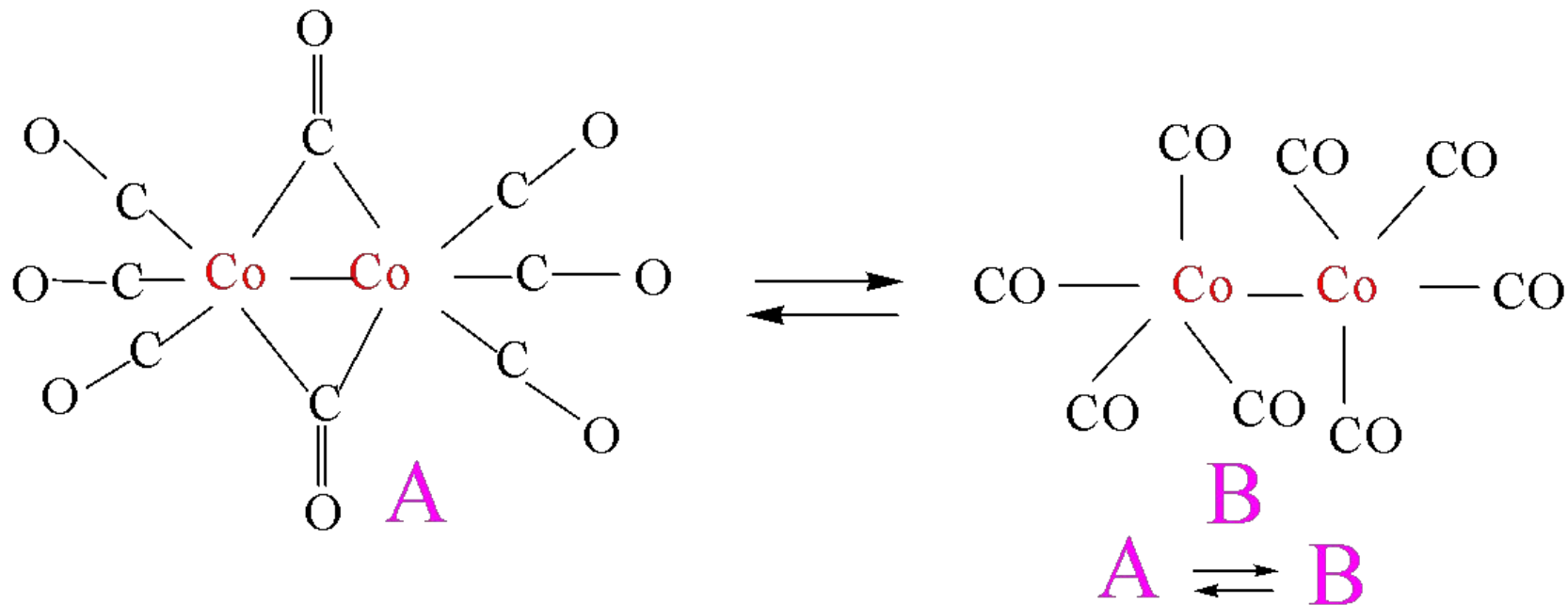


нонакарбонил

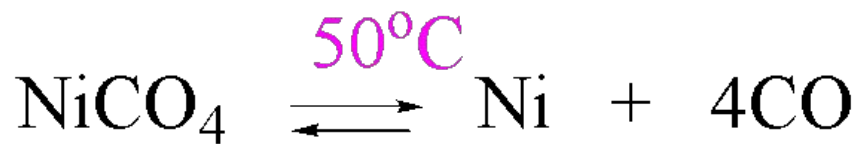
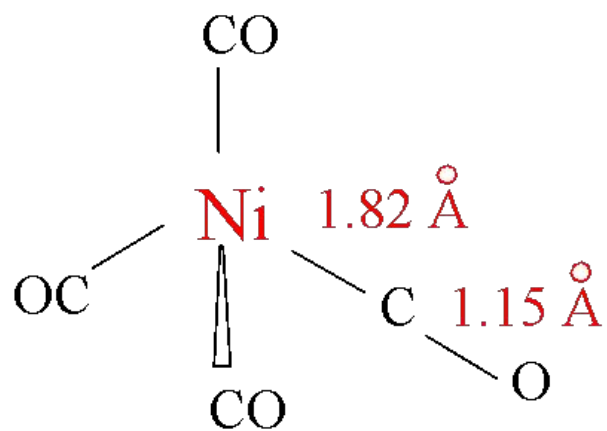


додекакарбонил





25° 45% 55%
 -100° ~100%



$\text{U}(\text{CO})_n \quad n = 6, 5, 3, 1 \text{ до } 30\text{K}$