



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ II

ЛЕМЕНОВСКИЙ
ДМИТРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ОЦИФРОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ ХИМФАКА МГУ
ЖИРКОВУ АНАСТАСИЮ МИХАЙЛОВНУ

Оглавление

Лекция 1. Переходные металлы и теория кристаллического поля	7
Введение. Отличие химии переходных металлов от химии непереходных металлов. .	7
Никзоокисленные состояния.....	9
Лекция 2. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы	16
Обобщение материала прошлой лекции	16
Тетраэдрическое окружение	21
Комплексы двухвалентной меди.	23
Лекция 3. Теория поля лигандов.....	27
Плоско-квадратные комплексы	27
Теория поля лигандов	29
Карбонильные комплексы	35
Природа связи металла с карбонилем	35
Методы работы с автоклавом	38
Лекция 4. Олефиновые комплексы.....	39
История олефиновых комплексов	39
Газогидраты	40
Модель Дьюара-Чатта-Дункинсона	41
Получение олефиновых комплексов	45
β -водородный сдвиг	48
Получение полусэндвичей	50
Нитрозильные комплексы	52
Лекция 5. Сэндвичевые соединения.....	54
История открытия сэндвичевых соединений	54
Классификация сэндвичевых соединений	56
Методы синтеза и длины связей	57
Структурные особенности.....	58
Марганец	59
Электронное строение	60
Химия кобальтоцена	63

Химия никелоцена.....	66
Лекция 6. Химия металлоценов IV-VIII групп.....	68
Повторение материала предыдущей лекции	68
Химия никелоцена (продолжение)	68
Химия ферроцена	69
Химия VII группы. Марганоцен и реницен	76
Химия VI и V группы. Химия ванадоцена	77
Химия тяжелых металлоценов.....	79
IV группа. Химия титаноцена	80
Лекция 7. Гидридные комплексы: химия, строение, свойства	83
Терминальные гидридные соединения	83
Историческая сноска.....	83
Способы координации водорода	84
Методы синтеза гидридных комплексов	85
Первый способ.....	85
Второй способ.....	85
Протонирование	86
Третий и четвертый способ	86
β -водородный сдвиг	87
Свойства гидридных комплексов	88
Кислотность гидридных комплексов	88
Опыты Кубаса.....	89
Рентгеноструктурный анализ.....	89
Природа связи в гидридных комплексах	91
Отображение типа координации водорода в брутто формуле.....	91
Лекция 8. Соединения Mn и Re и их конфигурации.....	92
Марганец	92
Валентное состояние 5.....	92
Валентное состояние 4.....	93
Валентное состояние 3.....	93
Рений	94

Галогениды рения	94
Физические характеристики галогенидов рения.....	94
Добыча рения.....	97
Лекция 9. Соединения Ni и Co и их конфигурации	98
Маленькие переходные металлы Ni, Co, Cu.....	98
Комплексы Ni	98
Фосфиновые комплексы. Телесные углы А. Толмана.....	99
Комплексы Co.....	101
Комплексы Pt.....	102
Гравитационная поправка	103
Лекция 10. Кратная связь Me-Me	106
Получение соединений с кратными связями Me-Me.....	106
Для непереходных металлов	106
Для переходных металлов	106
Примеры соединений с кратной связью	108
Энергия связи металл-Х	109
Примеры шестикратной связи металл-металл	111
Ацетилен	112
Устройство связи в молекуле Mo ₂	113
Устройство связи в молекуле U ₂	114
Лекция 11. Кластерные соединения	115
Кластер	115
Классификация кластеров	115
Методы синтеза	118
Классификация кластеров по форме	120
Октаэдрические closo-кластеры.....	121
Модель сферы (правила Уэйда).....	122
Универсальность правил Уэйда.....	124
Халькогенидные кластеры	124
Связь сера-металл.....	125
Лекция 12. Карбонильные комплексы переходных металлов	126

Реакции с карбонильными комплексами переходных металлов	126
Замещение лигандов в комплексах	126
Ряд реакций с электроном:	130
Реакции получения карбонилат аниона	132
Реакция введения электрофильной группировки	133
Реакция с протоном.....	134
Сравнение с аналогичными реакциями в органической химии	135
Самопроизвольные реакции карбониллов.....	135
ИК частоты некоторых карбонильных комплексов.....	138
Координационная химия карбонильных комплексов.....	139

Лекция 1. Переходные металлы и теория кристаллического поля

Введение. Отличие химии переходных металлов от химии непереходных металлов.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон
Д. И. Менделеева

Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер.

Атомный номер
Символ элемента
Название элемента
Относительная атомная масса (в квадратных скобках приведены массовые числа наиболее долгоживущих изотопов)

1 H водород 1.00794 2 He гелий 4.0026
3 Li литий 6.941 4 Be бериллий 9.0122
11 Na натрий 22.9898 12 Mg магний 24.305
19 K калий 39.0983 20 Ca кальций 40.078
37 Rb рубидий 85.468 38 Sr стронций 87.62
55 Cs цезий 132.905 56 Ba барий 137.327
87 Fr франций [223] 88 Ra радий [226] 89 Ac актиний [227]

13 Al алюминий 26.9815 14 Si кремний 28.086 15 P фосфор 30.9738 16 S сера 32.06 17 Cl хлор 35.452 18 Ar аргон 39.948
31 Ga галлий 69.723 32 Ge германий 72.61 33 As мышьяк 74.922 34 Se селен 78.96 35 Br бром 79.904 36 Kr криптон 83.80
49 In индий 114.82 50 Sn олово 118.71 51 Sb сурьма 121.76 52 Te теллур 127.60 53 I йод 126.904 54 Xe ксенон 131.29
81 Tl таллий 204.383 82 Pb свинец 207.2 83 Bi висмут 208.980 84 Po полоний [209] 85 At астат [210] 86 Rn радон [222]
113 (Uut) 114 (Uuq) 115 (Uup) 116 (Uuh) 117 (Uus) 118 (Uuo)

21 Sc скандий 44.956 22 Ti титан 47.87 23 V ванадий 50.942 24 Cr хром 51.996 25 Mn марганец 54.938 26 Fe железо 55.845 27 Co кобальт 58.933 28 Ni никель 58.693 29 Cu медь 63.546 30 Zn цинк 65.39
40 Zr цирконий 91.224 41 Nb ниобий 92.906 42 Mo молибден 95.94 43 Tc технеций [98] 44 Ru рутений 101.07 45 Rh родий 102.905 46 Pd палладий 106.42 47 Ag серебро 107.868 48 Cd кадмий 112.411
72 Hf гафний 178.49 73 Ta тантал 180.948 74 W вольфрам 183.84 75 Re рений 186.207 76 Os осмий 190.23 77 Ir иридий 192.22 78 Pt платина 195.08 79 Au золото 196.967 80 Hg ртуть 200.59
104 Rf рифмидий [261] 105 Db дубний [262] 106 Sg seaborgium [266] 107 Bh борий [264] 108 Hs хассий [269] 109 Mt мейтнерий [268] 110 (Uun) 111 (Uuu) 112 (Uub) 113 (Uut) 114 (Uuq) 115 (Uup) 116 (Uuh) 117 (Uus) 118 (Uuo)

ЛАНТАНИДЫ
58 Ce церий 140.115 59 Pr празитрий 140.907 60 Nd неодим 144.24 61 Pm прометий 144.913 62 Sm самарий 150.36 63 Eu европий 151.965 64 Gd гадолиний 157.25 65 Tb тербий 158.925 66 Dy диспрозий 162.5 67 Ho гольмий 164.93 68 Er эрбий 167.26 69 Tm титмий 168.934 70 Yb иттербий 173.04 71 Lu лютеций 174.967

АКТИНИДЫ
90 Th торий 232.038 91 Pa протактиний 231.035 92 U уран 238.028 93 Np нептуний 237.048 94 Pu плутоний 244.064 95 Am америций 243.061 96 Cm кюрий 247.07 97 Bk берклий 247.07 98 Cf калифорний 251.079 99 Es эйнштейний 252.083 100 Fm фермий 257.095 101 Md менделеев 258.099 102 No нобелий 259.1 103 Lr лавренций 260.105

1 s-элементы
2 p-элементы
3 d-элементы
4 f-элементы

Рис 1.1 Положение d-металлов (переходных) в периодической системе Д.И. Менделеева

Все переходные металлы являются типичными металлами. Атомы способны легко окисляться и быть в положительном валентном состоянии. Когда описываются свойства тех или иных переходных металлов, говорится, что они высоко электроотрицательные, но это всегда имеется в виду в рамках металлов, в рамках их металлической природы. Эту электроотрицательность нельзя считать равной электроотрицательности, например, галогенов или кислорода.

У переходных металлов заполняются d-электронные оболочки. Тем не менее, могут возникнуть вопросы: есть ли большая совокупность характеристик свойства переходных металлов, отличных от непереходных, совокупность свойств соединений переходных металлов от свойств соединений непереходных металлов? Важно знать ответы на эти вопросы, чтобы понимать, что является объектом исследования.

Термин «комплекс» является доминирующим в случае переходных металлов.

Например:

$\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow (\text{AlCl}_4)^{-1}$ комплекс или комплексный анион, бесцветный, диамагнитно

$\text{CuCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow (\text{CuCl}_4)^{2-}$ также комплекс или комплексный анион, окрашенный, парамагнитно

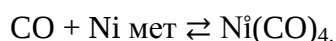
$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow (\text{NH}_4)^+$ в данном случае слово «комплекс» необязательно употреблять

Разница состоит в том, что почти всё, что есть в химии непереходных элементов, бесцветно.

Безводный CuCl_2 одного цвета, а если его растворить в воде, то он уже другого цвета, с добавлением аммиака получается еще один цвет. Параллельно с изменением цвета часто меняется парамагнетизм. Иногда он вообще исчезает, а иногда меняется количественно. Парамагнитных соединений много в соединениях переходных металлов.

Классы соединений это группы, которые объединены на основе схожести свойств и строения.

Карбонильные комплексы – это соединения, где, помимо металла, присутствуют лиганд СО. Получают их разными сходными методами, например, взаимодействием СО с металлическим никелем. В результате этой реакции получается $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Это единственная реакция, которая идет легко, при комнатной температуре и атмосферном давлении СО. Однако, чтобы повысить выход и глубину протекания реакции необходимо создать повышенное давление СО. Комплекс малостабилен, если нагреть, он разлагается.



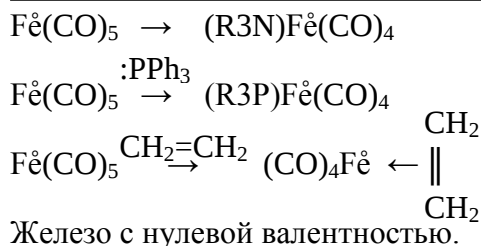
Как описывается валентное состояние в этой реакции?



Металлы в карбонильных комплексах находятся в нуль валентных состояниях.

Сам по себе этот комплекс представляет жидкость желтого цвета, и он связан, хоть и разлагается термически. Его можно перегнать, а это значит, что можно получить высокочистый никель. Это один из двух способов получения высокочистого рафинированного никеля. До трети всего никеля в мире очищается таким методом. Второй метод – это метод электрохимической очистки. Чем плох этот метод? Никель получается в виде тонкого порошка, он ядовит и способен быстро окисляться, крайне горюч, и даже угольный противогаз не помогает от его частиц в воздухе. Поэтому в лабораториях с этим не работают.

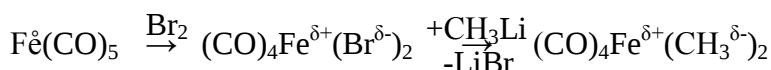
:NR₃



Железо с нулевой валентностью.

Этилен сидит боком, своими Р электронами.

Реакции протекает легко, соединение выделяется и очищается. Если подать очень высокое давление CO, можно вернуться назад.



Металлическое железо легко можно окислить. Например, при добавлении Br₂, если бы не было CO, получилась бы соль железа. Здесь получается тоже соль, но с лигандами. До ионного состояния не доходит. Железо здесь двухвалентное. Далее из него можно получить метилированное соединение, добавляя соль метил лития. Так же можно взять двойное литиевое соединение, полученное из дибромэтана.

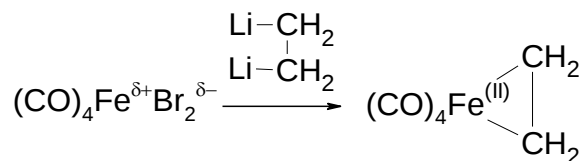


Рис 1.2 Реакция с литиевым соединением

Валентное состояние – условное понятие.

Есть много соединений, где валентное состояние считается нулевым, и есть ряд схем реакций, которые при формальном выстраивании могут привести к разному толкованию фундаментальных понятий, таких как валентное состояние.

Раньше, когда говорили об энергии связей, их относили к ионным взаимодействиям, также к энергии сольватации. В связях типа C-C, Si-Si, Sn-Sn энергии взаимодействий сверху вниз падали, и это закономерно, так как чужие электроны находятся на больших расстояниях и их отрывать легче вместе с уходящей группе. У переходных металлов размеры растут, и энергия сверху вниз тоже растет. Например, лампы накаливания делают из вольфрама, потому что хром испаряется, то есть, рвется связь металл-металл. Сила любой связи для переходных металлов сверху вниз растет.

Никзоокисленные состояния

Степени окисления 2 и 3 очень распространены и существуют почти у всех переходных металлов. Начнем рассматривать с 3-d ряда (начинаются со скандия и титана) и теории

кристаллического поля. Высокоокисленное состояние имеется, например, у перманганата натрия или калия.

Ti^{3+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}
------------------	------------------	------------------

У них есть ядро и электронная оболочка – это предыдущая оболочка инертного газа аргона и есть еще электроны вокруг, они всегда есть у переходных металлов в низкоокисленном состоянии.

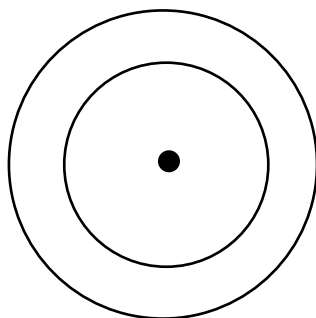


Рис 1.3 Модель строения переходного металла

Теория кристаллического поля рассматривает, что к катиону приближается электроотрицательный атом, например, Cl^- , F^- и т.д. Он будет садиться на металл с избыточной электронной плотностью. Можно предположить, что взаимодействие будет почти ионным. Если оно не совсем ионное, то можно внести поправку на ковалентность. Отличается от ионных взаимодействий с непереходными металлами тем, что у них отсутствует внешний электронный слой, то есть, анион подойдет, и будет модель жёстких сфер. В случае с переходными металлами ситуация отличается. Они доходят до оболочки инертного газа, а электронная плотность выдавливается. Происходит поляризация. За счёт поляризации анионы подойдут ближе, и будет выигрыш в энергии.

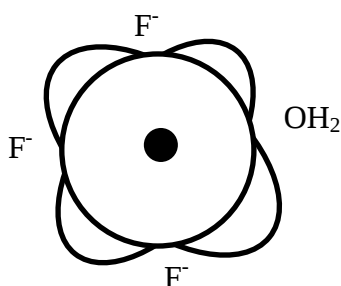


Рис 1.4 Влияние электроотрицательного атома

Теория кристаллического поля говорит о том, что металл рассматривается как нарисовано выше, а лиганд рассматривается как отрицательно заряженный, точечный и бесструктурный. Это базис теории кристаллического поля.

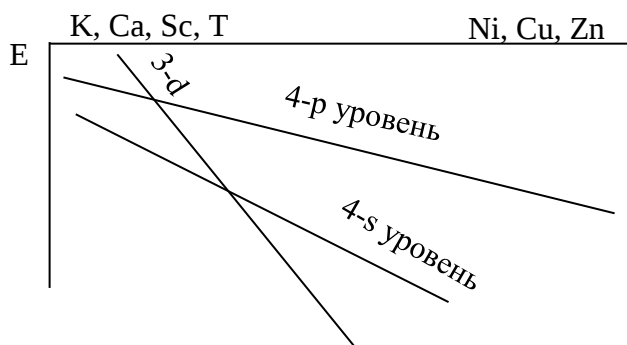
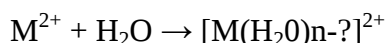


Рис 1.5 Кристаллическое поле

У калия и кальция заполняется s, а не 3d уровень, потому что он лежит выше. У всех этих металлов (например, в степени окисления 2^+ , 3^+), те электроны, которые остаются, они все будут d. На s уровне и на p уровне пусто. Там нет материального носителя. Соединение, где связь близка к ионной и степень окисления невелика, где электроны поляризуются и смещаются в силу поляризации – это всегда соединения d металлов. Все поляризованные электроны, которые надо учитывать в структуре металла, это только d электроны.

Как будет меняться энергия сольватации таких ионов?



Как должно меняться n, и как должна меняться энергия взаимодействия?

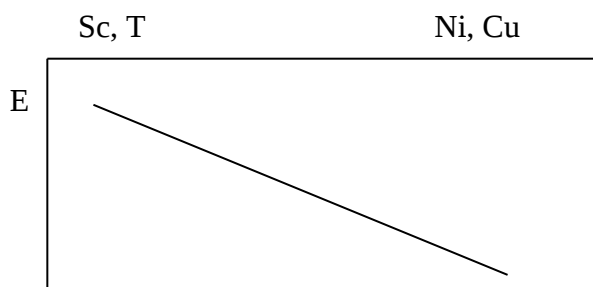


Рис 1.6 Энергия взаимодействия в кристаллическом поле

Размеры самого иона уменьшаются слева направо, потому что растет заряд ядра. Энергия сольватации должна расти, но для всех этих соединений можно закристаллизовать комплексы, где молекул воды будет шесть.

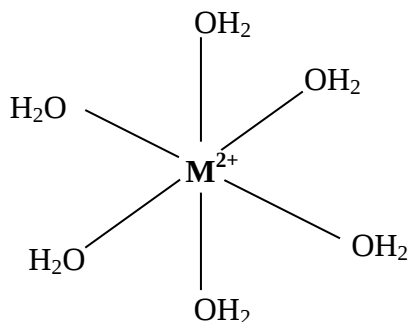
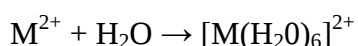


Рис 1.7 Комплексы с шестью молекулами воды

Возможно образование четкого октаэдрического поля.



Отсюда и происходит термин «кристаллическое поле».

У кальция, марганца, меди и цинка энергия сольватации попадает на прямую, а у всех остальных элементов эта энергия больше.

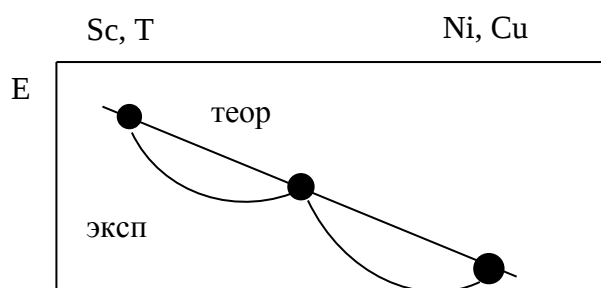


Рис 1.8 Теоретические и экспериментальные показатели энергии

В простейших соединениях есть некая энергетическая зависимость, которая выглядит двугорбой. Если посчитать энергию по кулоновскому закону, используя радиусы ионов, то получится некая теоретическая зависимость и некий дополнительный выигрыш у некоторых ионов. Этот выигрыш далее в теории кристаллического поля называется *энергией стабилизации ионов* в кристаллическом поле. Он разный для разных ионов.

Если вокруг металла четыре лиганда, кристаллические поля могут быть в форме квадрата или тетраэдра. Если шесть, то кристаллическое поле октаэдрическое, такие соединения больше всего распространены.

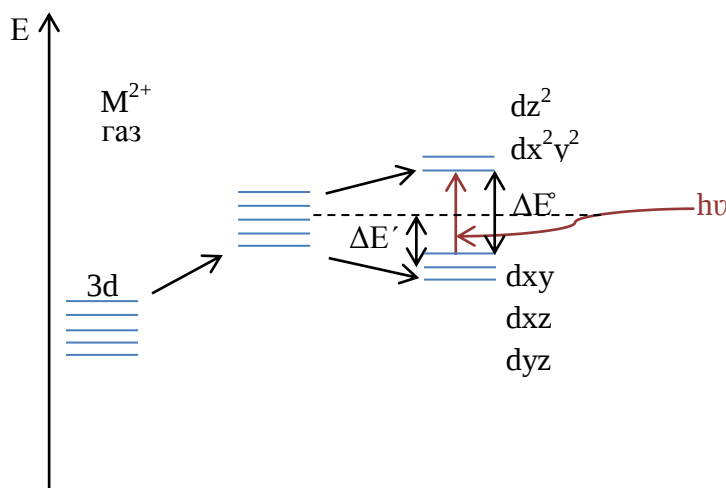


Рис 1.9 Ионное взаимодействие с лигандом

По вертикальной оси отложена энергия, и есть 5 электронов с одинаковой энергией. S и P уровни пустые, поэтому мы их не изображаем. Это ионное взаимодействие с лигандом. Когда приблизятся лиганды, электроны двинутся вверх.

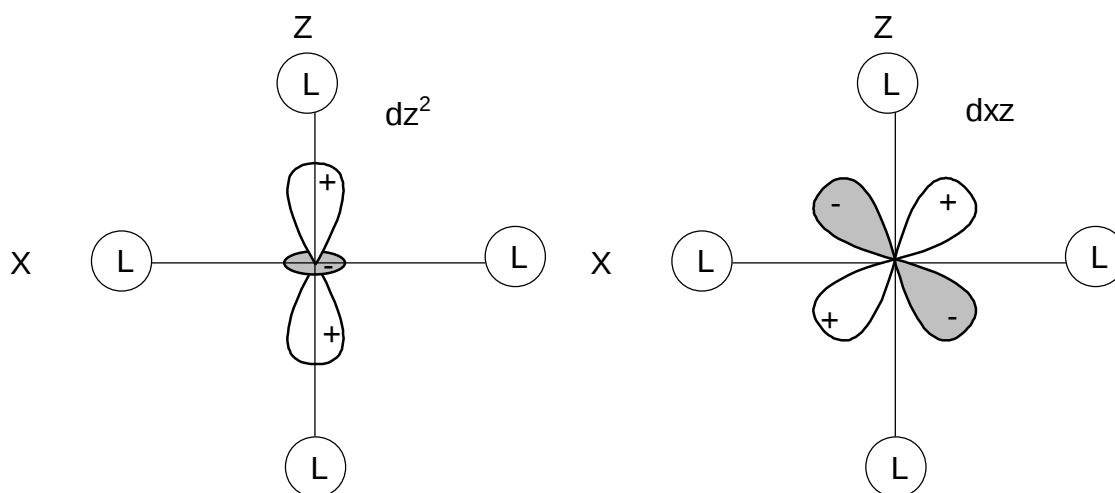


Рис 1.10 Действие кристаллического поля

Происходит расщепление d орбитали на две группы: три орбитали уходят вниз, а две – вверх. Центр тяжести остается на месте. Вниз уходят dxy, dxz, dyz, те, которые между лигандами. Вверх уходят dz², dx²-y². Если электронов не много, они все должны оказаться внизу.

M^{2+} в октаэдрическом поле. Изначально был свободный ион, а затем вокруг появились лиганды, орбитали стали неодинаковыми, поле стабилизировано, и получается выигрыш в энергии. Также протекает дополнительная стабилизация октаэдрическим

кристаллическим полем. Она и вызывает двугорбые зависимости. Если всё заполнится, будет десять d электронов, это уже не будет переходным металлом.

ΔE° – общее расщепление. Связано с тем, насколько сильно лиганды поляризуют. Некоторые лиганды расщепляют слабее, некоторые – сильнее. Это было осознано в первой половине прошлого века, когда появился спектрохимический ряд лигандов, где они располагаются по тому, насколько сильно они расщепляют электронные уровни. Дельта E – есть функция лиганда.

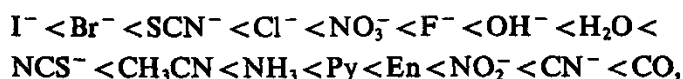


Рис 1.11 Пример стереохимического ряда

У красной и желтой кровяной соли заряды разные, а октаэдрическое поле одинаковое. Каждый следующий лиганд в ряду расщепляет сильнее предыдущего. Когда создавалась теория кристаллического поля, все заканчивалось CN^- , но сейчас дальше идет карбонил, и он по силе такой же, как цианид-лиганд. Разделяют на две группы: *слабого поля* и *сильного поля*. Граница зависит от металла. Но ползающая граница лежит между водой и аммиаком.

В разных учебниках ΔE нулевое обозначается по-разному, во-первых, можно написать ΔE октаэдрическое, во-вторых, $10 Dq$, и так далее.

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Титан находится в четвертой группе, если он заряжен 3^+ , то у него 1d электрон. Он стабилизирован, в нем есть расщепление. Он окрашен. Электронный спектр поглощения (ультрафиолетовые спектры) распространены при исследованиях органических соединений. ϵ – это величина поглощения.

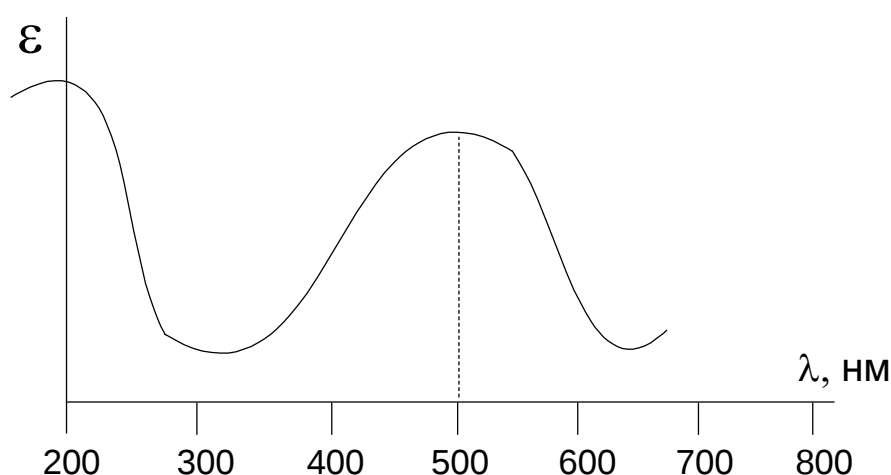


Рис 1.12 Электронный спектр поглощения

Часто длины волн записываются в нанометрах. Спектрометры чаще всего регистрируют от 200 до 800 нанометров. В большую сторону регистрировать можно, но с большим трудом. В меньшую сторону не регистрируют. Человеческий глаз видит от 400 до 700.

Если поменять воду на аммиак, например, квант потребует другой и полоса передвинется.

В нарисованном спектре заложена умышленная ошибка, которая будет исправлена далее.

Лекция 2. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы

Обобщение материала прошлой лекции

После изучения темы «Теория кристаллического поля» целиком она трансформируется в «Теорию поля лигандов», разберём отличия.

В октаэдрическом поле в рамках кристаллического поля работают только d орбитали валентного слоя. Определенные координационные числа часто повторяются, число 6 является самым распространённым и чаще всего соответствует октаэдру.

Был создан стереохимический ряд лигандов, в котором каждый следующий лиганд вызывает октаэдрическое расщепление сильнее, чем предыдущий, энергетический выигрыш становится все больше и больше. Один лиганд способен замещать другой в определенной последовательности. В конце стоит цианидный лиганд, цианидные комплексы – одни из самых прочных. В зависимости от лигандов комплекс имеет разные цвета. Лиганды делятся на две группы – сильного поля, которые расщепляют сильно, и лиганды слабого поля, которые расщепляют слабо.

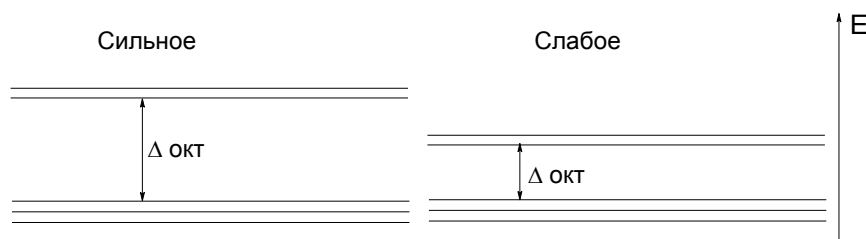


Рис 2.1 Примеры сильного и слабого расщепления

Обычно у металлов низкая степень окисления, например, скандий 2^+ , титан 3^+ , у того и другого будет по одному d электрону.

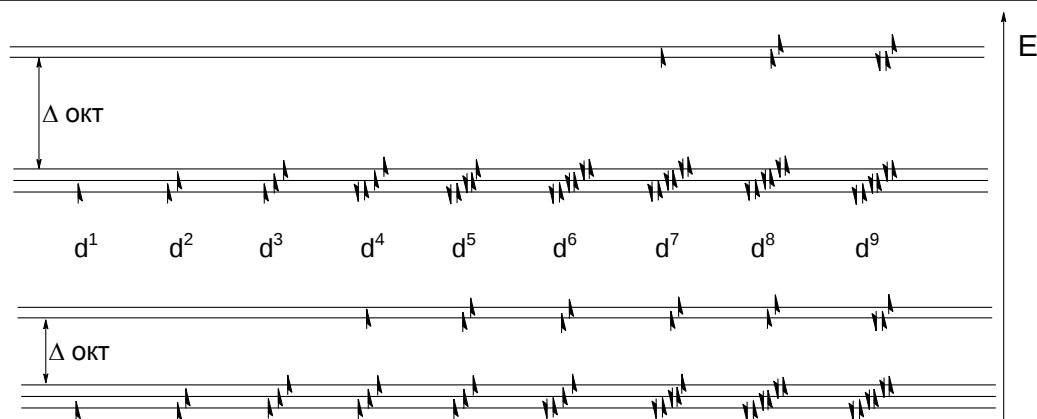


Рис 2.2 Схема расположения электронов d^1 - d^9

Если есть всего один d электрон, он должен оказаться на нижней орбитали вне зависимости от типа расщепления, так как это самое выгодное расположение по энергии. Ситуация с d^2 и d^3 аналогична. У d^4 будут различия. Степень окисления остаётся маленькой, но при движении слева направо по ряду переходных металлов электронов становится больше. Возникает вопрос, куда посадить четвёртый электрон. Если слабое расщепление, он оказывается на верхней орбитали, а если сильное – рядом с предыдущим электроном на нижней орбитали.

d^1 - d^3 – парамагнитные соединения с неспаренными электронами, а в случае d^4 есть два варианта: для слабого расщепления разница в энергии невелика, и электроны остаются неспаренными. Для сильного расщепления разница в энергии уровней больше чем энергии спаривания, поэтому получаем выигрыш в энергии, когда электрон опускается вниз. Спаривание электронов – это всегда проигрыш в энергии. Связь образуется за счет того, что электроны делокализируются в поле другого атома, а электроны другого атома – в поле этого, а спарятся они или нет, зависит от того, как сложится орбитальная картинка. Если есть лиганд слабого поля для d^4 , то у него будет 4 неспаренных электрона. Затем начинаем менять лиганды, раздвигаем уровни, и далее у последующих лигандов будут комплексы с двумя неспаренными электронами. Изменение лиганда ведет к изменению парамагнетизма. Комплексы со слабым расщеплением называются *высокоспиновыми*, а со слабым – *низкоспиновыми*. Это зависит от того, какой лиганд стереохимического ряда оказался у этого металла.

Далее рассмотрим d^5 . Это, например, марганец 2^+ или железо 3^+ .

Либо пять неспаренных электронов, либо один. Это принципиальная разница.

Для d^6 получается либо четыре неспаренных электрона, либо диамагнитный комплекс. Это тоже принципиальным образом зависит от лиганда. Для d^8 что в сильном, что в слабом поле количество неспаренных электронов будет одинаковым. Для d^9 ситуация такая же.

Таким образом, в начале и в конце, когда очень мало или очень много d электронов, ситуации совпадают по числу спаренных и неспаренных электронов, а в центре ситуации для высокоспиновых и низкоспиновых комплексов принципиально разные. При замещении лиганда изменяется не только число неспаренных электронов, но еще и цвет.

Какой вклад вносит дополнительная стабилизация за счёт расщепления? Когда электроны попадают вниз, мы получаем дополнительную стабилизацию. В определенный момент она начинает уменьшаться за счёт преодоления энергии спаривания. Есть конкретные цифры, полученные при исследовании комплексов. Сложно говорить о точности энергий, потому что иногда получается интегральная общая величина. В основном комплексы держатся ионным взаимодействием, но мы это не учитываем.

Допустим, имеется атом водорода, и нужно получить гидрид ион. Он диамагнитен. Нужно спарить два электрона. Предположим, есть атом йода, делаем йодид ион. Он также диамагнитен. Легче спарить электроны йода, потому что намного проще загнать два электрона на большую орбиталь. Энергия спаривания электронов в кДж/моль. Зависит от комплекса и от того, на каком расстоянии находятся уровни.

Cr^{2+} – 244 кДж/моль в аквакомплексах.

Mn^{2+} – 285 кДж/моль

Mn^{3+} – 301 кДж/моль (энергия спаривания больше, потому что он меньше по размеру)

Fe^{2+} – 229 кДж/моль

Fe^{3+} – 357 кДж/моль

Co^{2+} – 250 кДж/моль

Co^{3+} – 282 кДж/моль

Это значимые величины.

Энергия стабилизация в аквакомплексах в кДж/моль

Ti^{3+} – 97

V^{2+} – 168

V^{3+} – 174

Cr^{2+} – 100

$$\text{Cr}^{3+} - 250$$

$$\text{Mn}^{2+} - 0 \text{ (Высокоспиновый комплекс)}$$

$$\text{Mn}^{3+} - 150$$

Вода для марганца является лигандом слабого поля. Померив эту величину, можно сразу классифицировать комплекс.

$$\text{Fe}^{2+} - 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Fe}^{3+} - 47 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Co}^{2+} - 71 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Co}^{3+} - 188 \text{ кДж/моль}$$

Это также значимые величины.

Все вышесказанное относится к 3d ряду. У 4d и 5d рядов размеры больше, орбитали тоже, а лиганды одинаковы. Всё что мы делаем, происходит на уровне очень слабого воздействия, поэтому лигандов не так много. Расщепление становится больше на уровнях d4 и d5, так как расщепление происходит за счет поляризации, и чем больше по объему электронное облако, тем проще поляризовать. Когда спускаемся вниз по группе переходных металлов, расщепление становится сильнее под теми же лигандами. Больше будет низкоспиновых соединений. Высокоспиновых комплексов может не быть совсем. При оценке окраски комплексов стоит отметить, что для низкоспиновых соединений квант света должен быть больше из-за большого расщепления. Спектр поглощения сдвигается в коротковолновую область (больших квантов). Самый ближний – ультрафиолетовый, поэтому подавляющее большинство комплексов 4 и 5d рядов должны быть бесцветными. Нужно представлять, что дополнительная энергия – энергия стабилизации – вносит в общие комплексы около 10% (не более 15).

Таблица 2.1 Полуколичественное сравнение величины расщепления для металлов 3d-5d

	3d	4d	5d
$\Delta_{\text{окт}}$	x	$(x + \sim 48\% x) = A$	$A + \text{примерно } 30\% A$

Если что-либо насыпать в пробирку и сильно охладить, то половина из того, что может оказаться внутри, будет менять цвет. Причин может быть несколько.

Рассмотрим пример образования соли железа.

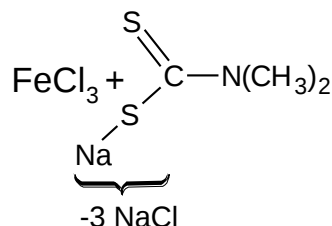


Рис 2.3 Образование соли железа

На железо садится одна сера, а вторая сера хелатна и может образовывать донорно-акцепторную связь. Образуется соединение, изображенное на рисунке 2.3.

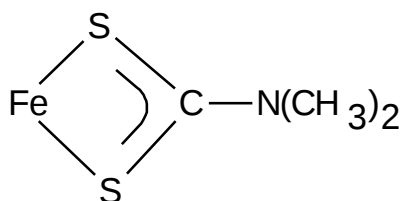


Рис 2.4 Образование соли железа

В результате у железа занимают два координационных места. Около железа образуется октаэдрический комплекс с тремя лигандами. Он легко растворим, электронейтрален. Этот комплекс очень сильно меняет цвет.

$T \rightarrow 0 \text{ K}$, $S = 1/2$, то есть один неспаренный электрон

$T \sim 350 \text{ K}$, $S = 5/2$, то есть соединение переводится из высокоспинового в низкоспиновое состояние.

В любой молекулы атомы колеблются. Совершенство кристаллической решетки температурно зависимо. Есть соединение ферроцен, с которым проводили исследование при разных температурах, и есть, по крайней мере, девять разных вариантов по мере понижения температуры.

Fe-S расстояние при $T \rightarrow 0$ – 2,3 Å, а для T около 350 – 2,4 Å. Во втором случае получается что лиганд находится чуть дальше. Когда он ближе, он сильнее поляризует. В зависимости от температуры мы можем влиять на цвет и парамагнетизм.

Тетраэдрическое окружение

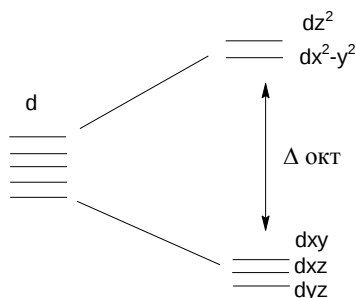


Рис 2.5 Расщепление с Δ окт.

Расщепление несимметрично, центр тяжести остается на том же месте. В данном случае Δ октаэдрическая.

Если Δ тетраэдрическая при тех же самых лигандах (так как других нет), расщепление совсем иное.

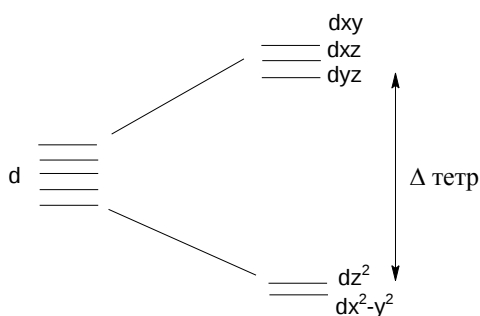


Рис 2.6 Расщепление с Δ тетр.

Δ тетраэдрическая составляет приблизительно 0,5 Δ окт.

Отсюда следует, что они должны быть высокоспиновыми, т.к. расщепление мало, спариваться электронам не нужно.

Возвращаемся к октаэдрическому расщеплению.

Необходимо упомянуть теорему Яна Тейлера, сформулированную в 1937-м году. Формулировок очень много, поскольку они сформулированы разными специалистами для разных областей исследования. Тейлер из Венгрии эмигрировал в Германию, затем в США, и работал до смерти в Калифорнийском университете. Умер в 2003 году в возрасте 95-ти лет. Это значимая фигура в атомной физике для США.

Теорема: вырожденное электронное состояние нелинейной молекулы не может быть устойчивым. Такая молекула геометрически искажается, понижает симметрию, вследствие этого снимается электронное вырождение.

Это самая подходящая формулировка для химии. Октаэдрические комплексы не линейные, так что можно применять эту теорему.

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Для этого комплекса такое электронное состояние:

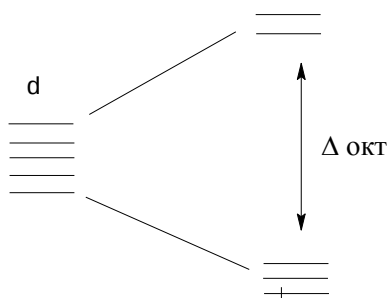


Рис 2.7 Электронное состояние комплекса с титаном

Оно вырожденное – имеется неопределенность, где этому электрону быть.

Что происходит с ионом, если выполнить структурное исследование.

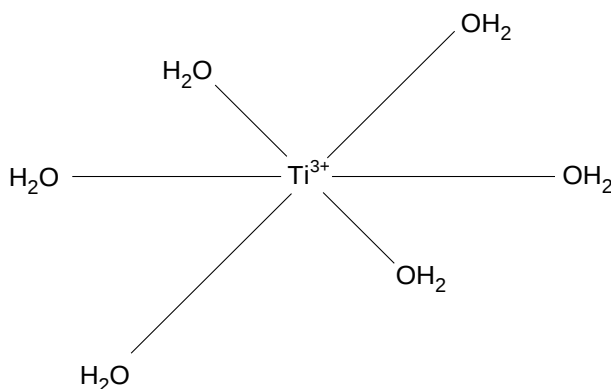


Рис 2.8 Структурное исследование комплекса титана

Выясняется, что четыре молекулы воды находятся далеко, а две другие близко. Это октаэдр, но искажённый.

Две из орбиталей становятся заметно менее выгодными. Три нижние орбитали расщепляются на две сверху и одну снизу соответственно. Если смотреть по оси Z, то две верхние это d_{xz} и d_{yz} , а нижняя – d_{xy} .

Две верхние орбитали также расщепляются: на dz^2 и dx^2-y^2 . Электрон будет находиться здесь, и вырождения нет. Поскольку будет выигрыш в энергии, это оправдывает искажение октаэдра.

Возвращаемся к спектру поглощения аквакомплекса титана, нарисованного ранее с ошибкой. Теперь рисуем его правильно:

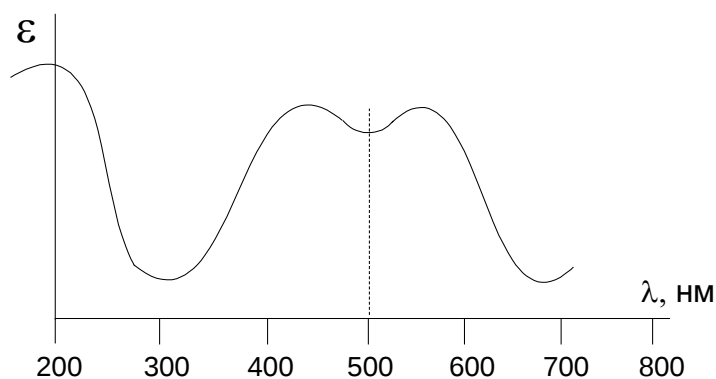
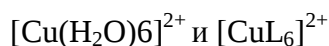


Рис 2.9 Электронный спектр поглощения комплекса титана

Пример: на солнце происходит ядерная реакция, немолекулярный водород превращается в гелий. Это известно из спектра солнца. Там происходят некие квантовые переходы. Лиганды всегда находятся в колебательном движении, это значит они стали лигандами более сильного уровня, квант меняется. Наличие «холмов» в спектрах объясняется тем, что молекула не является абсолютно жёсткой и присутствует колебательное движение.

Переходим к плоско-квадратным комплексам.

Комплексы двухвалентной меди.



В этих комплексах электронная конфигурация должна оказаться такой:

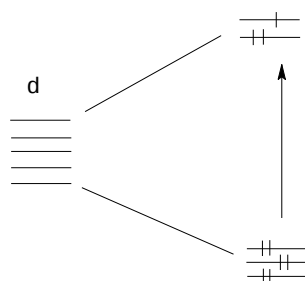


Рис 2.10 Электронная конфигурация комплекса меди

Это состояние d 9, оно тоже вырожденное. Происходящее здесь искажение оказывается обратным тому, что происходило с титаном. Два лиганда в октаэдрическом окружении меди отходят от меди, четыре оказываются ближе. Это называется *плоско-квадратное искажение*.

В этом случае искажения противоположны: внизу оказываются орбитали dxz, dxу, а над ними отдельно dxу, а верхние орбитали расходятся на dz² и dx²-y². Таким образом снимается вырождение. Это легко наблюдается при рентгеноструктурном исследовании.

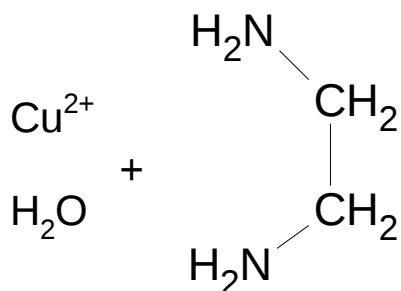


Рис 2.11 Комплексы, характерные для меди

Получается

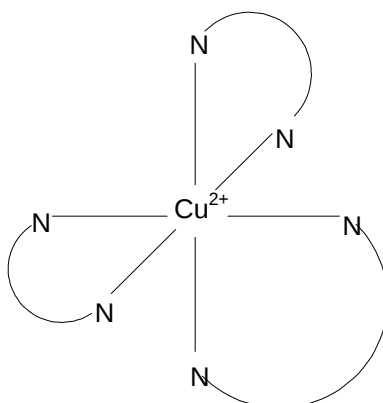


Рис 2.12 Геометрическое строение комплекса с медью

Можно взять другой лиганд, например, пиридин или пиридон.

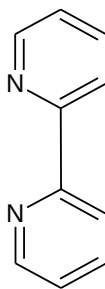


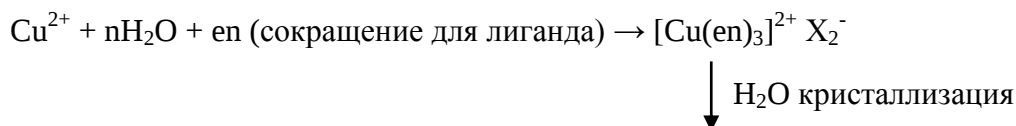
Рис 2.13 Пиридон

У каждого пиридина есть пара электронов, которые могут садиться. Длины связи другие, жёсткость другая. При проведении рентгеноструктурных исследований сталкиваются с двумя ситуациями в зависимости от упаковки в решетки. Часто получается, что два противоположных атома находятся на значительно больших расстояниях. Колебания атомов вдоль осей оказываются большими.

Любое рентгеноструктурное исследование меряет положение атома не по ядру, а по внутренним электронам.

Если добавить в водный раствор много этилендиамина, а потом закристаллизовали, то есть, $\text{Cu}^{2+} + n\text{H}_2\text{O} + \text{en}$ (сокращение для лиганда) $\rightarrow [\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+} \text{X}_2^-$

Можно реально провести эксперимент: закристаллизовать соль, затем взять закристаллизованную соль, выделить в чистом виде и перекристаллизовать.



Геометрически построено таким образом: $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

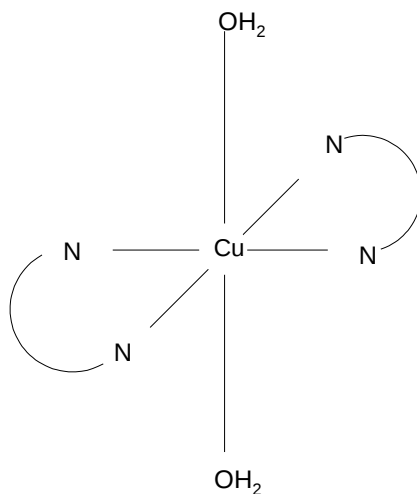


Рис 2.14 Геометрическое строение соли $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$

Расстояния до воды больше, чем расстояния до атомов азота. $d_{Cu-O} > d_{Cu-N}$

Лекция 3. Теория поля лигандов

Плоско-квадратные комплексы

Продолжаем рассматривать элементы теории кристаллического поля

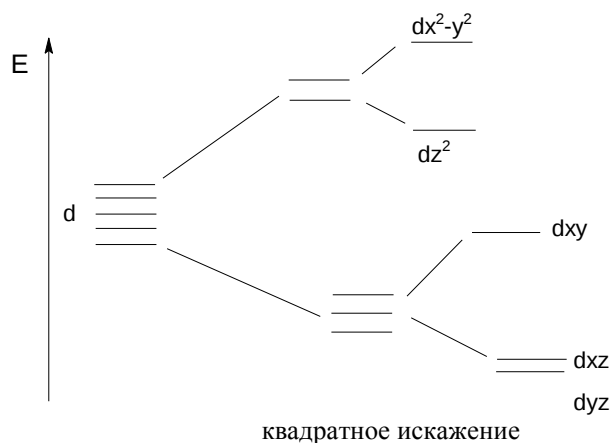


Рис 3.1 Схема орбиталей квадратного искажения

Такое искажение происходит потому, что в октаэдрическом комплексе два лиганда, которые расположены вдоль оси Z, отодвигаются дальше.

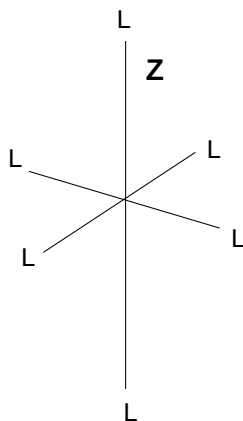


Рис 3.2 Модель искаженного октаэдрического комплекса.

При переходе от плоско-квадратного искажения к квадратному комплексу, дальние лиганды полностью исчезают. В теории кристаллического поля d электроны вытесняются лигандами туда, где лигандов нет. Нет лигандов вдоль оси Z. От квадратного искажения переходим к квадратному комплексу:

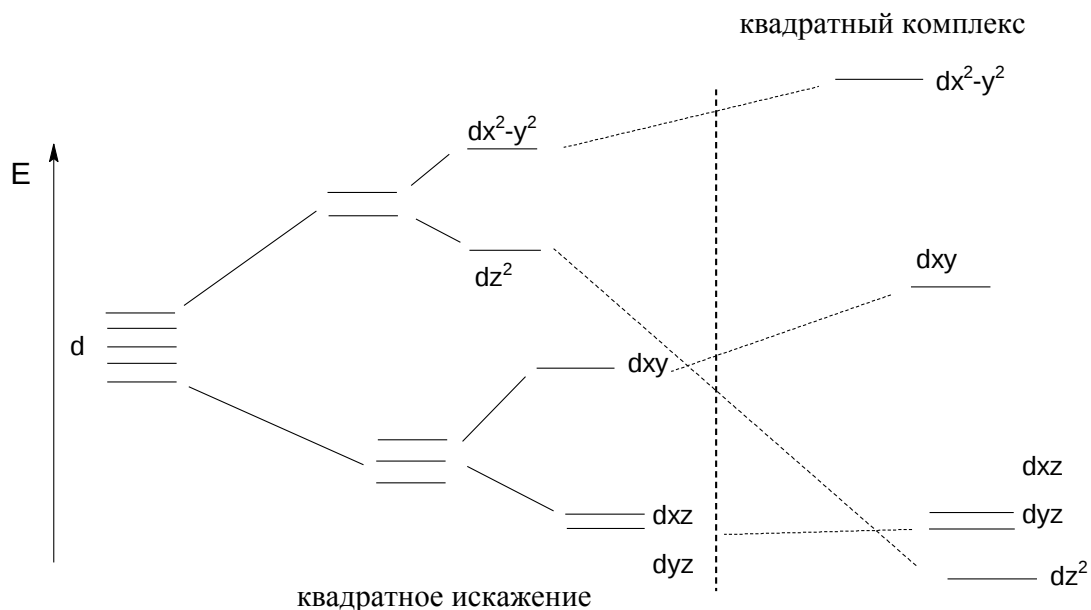


Рис 3.3 Переход от квадратного искажения к квадратному комплексу

Очевидно, что одна из орбиталей поднимается всё выше и выше. Она становится все менее выгодна для заполнения электронами. Поэтому мы можем думать, что в целом ряде комплексов плоско-квадратных эта орбиталь окажется пустой. В таком случае не сможет полностью заполниться d оболочка, и только четыре орбитали будут заполнены, и, соответственно, конфигурация в рамках теории кристаллического поля должна оказаться d^8 , а не d^{10} .

Существует некое понятие, не слишком часто употребляющееся в химии, но, тем не менее, оно должно быть упомянуто: *уровень Ферми*. Это понятие вводилось для твёрдого тела, для бесконечных решёток, поэтому оно практически не встречается в учебниках. Это некий уровень энергии, до которого молекулярная система способна удерживать электроны. Если применить представление об уровне Ферми к нашей системе, то он пройдет под самой высокой орбиталью.

Комплексы, попадающие под это определение:



У них не заполнена d оболочка.





Это самые распространённые квадратные комплексы.

Теория поля лигандов

Теория поля лигандов является производной от теории кристаллического поля. Начнем с октаэдрических комплексов переходных металлов, так как их больше всего.

Основные отличия теории кристаллического поля от теории поля лигандов:

1. Лиганд перестает рассматриваться бесструктурным, становится структурирован со своими электронами. Ранее электроны лиганда не рассматривались, только заряд.
2. Раз он структурирован, значит нужно смотреть, как атомные орбитали металла перекрываются с орбиталями лиганда. Если они перекрываются удачно, то электроны взаимно делокализуются, а это ведет к образованию энергетически выгодного состояния, то есть, к связыванию.

Метод молекулярных орбиталей и теория поля лигандов – это одно и то же. Название «метод молекулярных орбиталей» родился из органической химии, а те, кто развивал теорию кристаллического поля с учетом перекрывания, назвали это «теорией поля лигандов».

Мы должны ввести в рассмотрение орбитали s и p. Входя в комплекс, энергии орбиталей должны повышаться.

У орбиталей возникают разные обозначения. В данном случае правильнее всего употреблять следующие обозначения с учётом симметрии орбиталей:

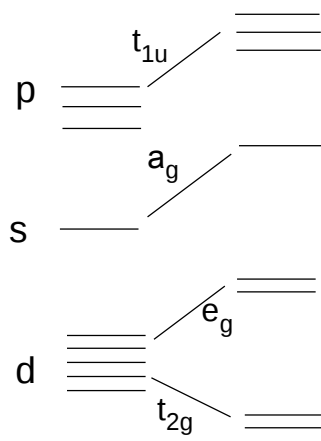


Рис 3.4 Обозначения орбиталей

t – обозначает тройное вырождение, e – двойное вырождение, a – однократное. g и u – симметричные и асимметричные соответственно.

Мы подготовили металл для октаэдрического комплекса, об этом говорит d расщепление. Лигандов не так много, энергетические уровни находятся на своих местах. Если мы движемся по периоду слева направо, то количество электронов растет, а уровни ползут вниз. Меняются энергетические щели. От 3d к 4d – происходит опускание вниз и заполнение электронами. У лиганда могут быть разные орбитали, но мы можем выбрать лиганды с орбиталью, направленной к металлу. Это может быть водород (одна орбиталь, направленная к металлу в любом случае), CH_3 (орбиталь связывается с металлом), PH_3 (ситуация сложнее). Много металлов связывается с водородом. Простые лиганды можно обозначить как L с орбиталью:



Рис 3.5 Обозначение простого лиганда

Количество электронов пока не имеет значения. Нужно понимать, какие орбитали и с чем могут хорошо перекрываться. Все шесть орбиталей, направленные к металлу, могут перекрыться с s орбиталью. Получится многоцентровое перекрывание. Будет одна сильно связывающая орбиталь и какое-то количество разрыхляющих:

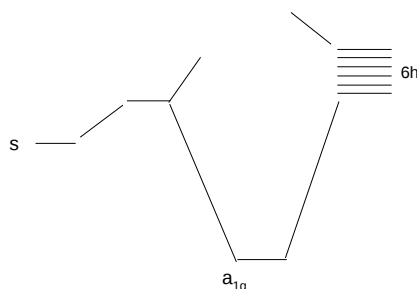


Рис 3.6 Связывающая орбиталь

Получили связывающую орбиталь, так низко, что на ней окажутся электроны. Хорошие перекрывания будут у P_x , P_y , P_z . Получится блок из трех орбиталей:

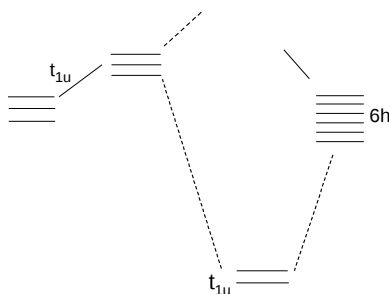


Рис 3.7 Блок из трех орбиталей

С орбиталями лигандов перекрывание будет, но не очень эффективное. Значит, можно считать, чтобы орбитали вошли в комплекс, не меняя энергии. Их лопасти лежат между лигандами. Остаются dx^2-dy^2 и dz^2 орбитали. Они направлены к лигандам, значит, они дадут и связывающие и разрыхляющие.

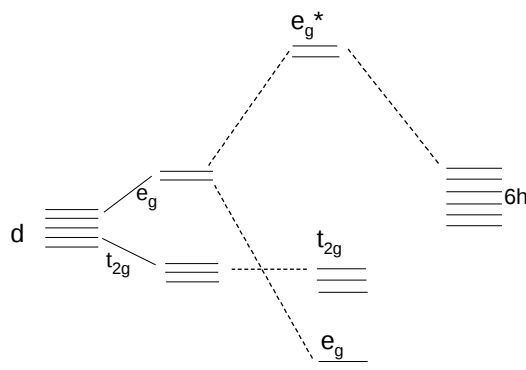


Рис 3.8 Результат делокализации

Щель стала больше в результате делокализации электронов. Перекрывание орбиталей относится к ковалентным комплексам. В этом случае комплексы должны быть низкоспиновые. Поглощение сдвигается в сторону ультрафиолета. Окраска комплексов сдвигается в сторону бесцветных. Можно мысленно провести границу по s – над будет пусто, а снизу будет заполнено электронами. Если будут лишние электроны, они уйдут наверх. 9 орбиталей – это 18 электронов. Это *правило 18-ти электронов*. Если комплексы ковалентны, перекрывания хорошие, то, скорее всего, будет выполняться это правило.

Можно усложнить лиганды. Самый простой способ заключается в том, чтобы взять вместо H, CH_3 , NH_3 , например, атом фтора.

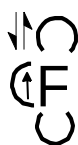


Рис 3.9 Атом фтора

Может перекрываться боком с каким-нибудь металлом. Например,

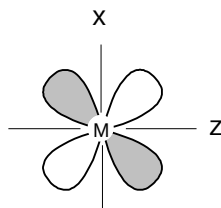


Рис 3.10 Орбиталь dxz

В случае с фтором лиганд становится сложнее, так как нужно учитывать не один лиганд. Данное взаимодействие в случае с p орбиталью даёт меньший интеграл перекрывания, но его тоже надо учитывать.

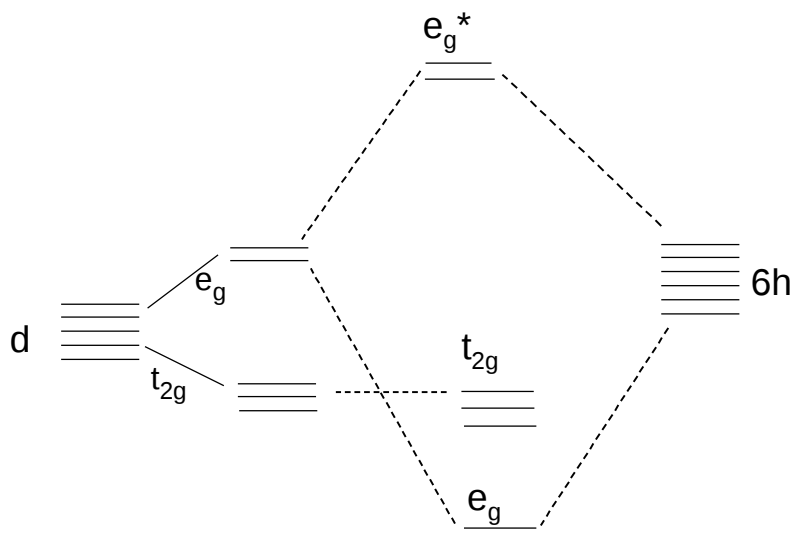


Рис 3.11 Расщепление молекулярных орбиталей лигандом

Мы сблизили пары электронов, они отталкиваются, и их энергия повышается. Переход от CH_3 , от аммиака, от водорода к фтору должен привести к тому, что орбитали поднимутся.

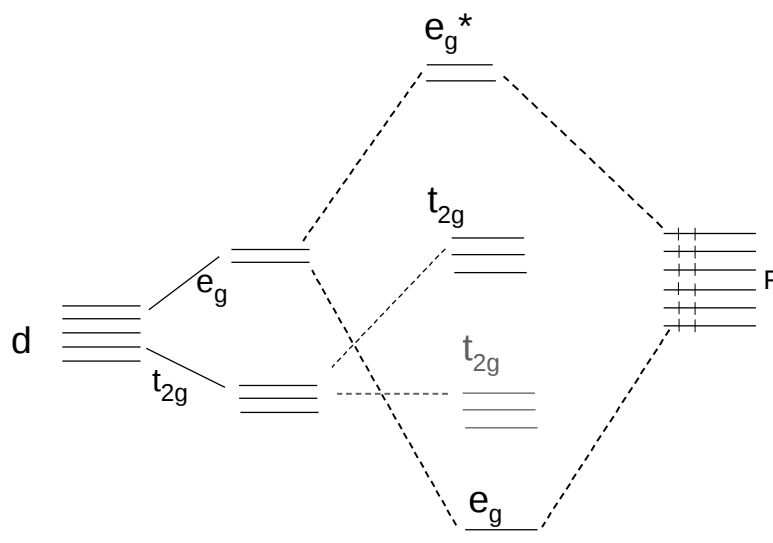


Рис 3.12 Расщепление молекулярных орбиталей фтором

Энергетическая щель уменьшится, значит, будет заметна разница в ультрафиолетовых спектрах.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ относится к вышеописанному типу комплексов, у него электронная конфигурация была $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$. Получается 18 электронов. Комплекс диамагнитный. Поскольку, в отличие от аммиака, фтор заряжен, получается $[\text{CoF}_6]^{3-}$ с конфигурацией $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^4 e_g^{*2}$. Перешли от низкоспинового к высокоспиновому комплексу. Электроны, перешедшие вверх, совершили переход благодаря энергии спаривания.

Простые лиганды называются σ -донорные. Более сложные лиганды называются π -донорные: они σ -донорные также, но они хотят образовать π связь, однако, у них уже достаточно электронов, следовательно, они могут отдавать электроны только по π -типу. Также существуют еще π -акцепторные лиганды – карбены. Самый простой карбен – CH_2 . Формула карбенов – CX_2 , где X – это галогены или фенилы или CH_3 -группы и т.п.

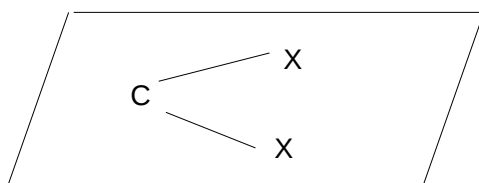


Рис 3.13 Формула карбенов

Почти все карбены находятся в синглетном валентном состоянии

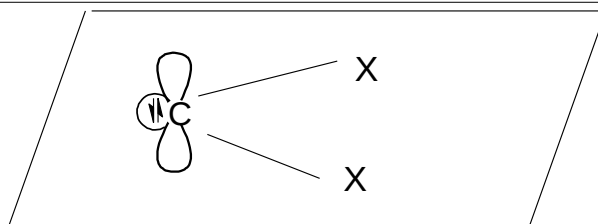


Рис 3.14 Валентное состояние карбенов

Данный карбен представляет собой смесь двух изомеров с разными расстояниями СН.

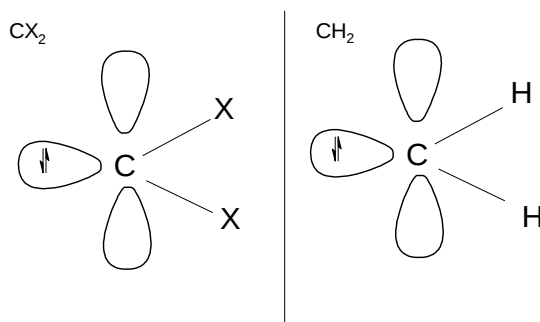


Рис 3.15 Строение карбена из двух изомеров

Если вместо углерода будет кремний, олово и т.д., они все будут в синглетном состоянии. Этот лиганд отличается от фторида тем, что здесь орбиталь пустая, она не может быть донором и будет называться π -акцептором. Пустые орбитали всегда оказываются выше. У этой системы есть ещё шесть орбиталей, это р-вакантные орбитали.

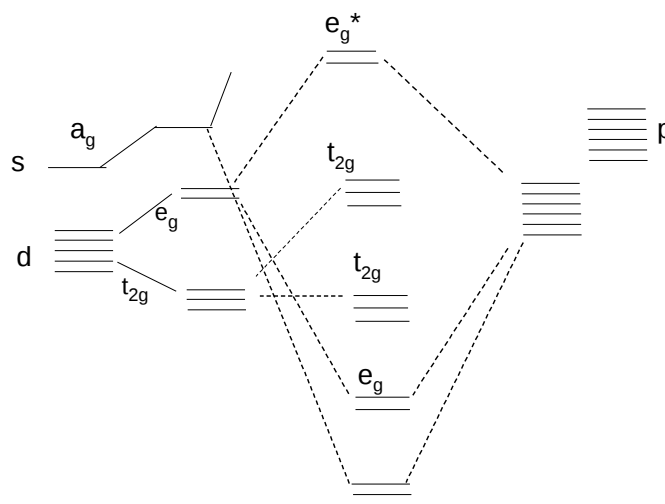


Рис 3.16 Система с р орбиталями

У металла лучше всего взаимодействие будет с d-орбиталью, в отличие от фтора, это взаимодействие будет с выигрышем в энергии:

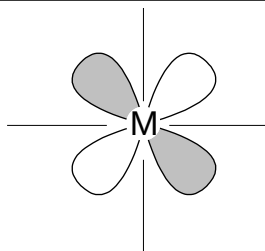


Рис 3.17 d орбиталь

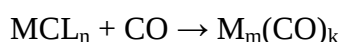
В отличие от предыдущего случая, d орбитали опустятся ниже за счёт взаимодействия с р-вакантными орбиталями. С π-акцепторными лигандами должна увеличиться энергетическая щель и повыситься стабильность комплексов.

Кроме вышеперечисленных семейств лигандов больше нет.

Карбонильные комплексы

Мы изучили метод с $\text{Ni} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$

Здесь требуется давление CO. Ни одна другая карбонильная реакция не идет так просто. Обычно используют мелкодисперсные металлы. Исходят из MCl_n . Можно использовать нитраты – MNO_3 , можно использовать ацетилацетонаты, однако, галогениды – одни из самых доступных.



Необходимо давление, поэтому работают с автоклавом. Разница с первым уравнением в валентном состоянии металла. Нам нужна нулевая валентность, а здесь иное.

Используют восстановитель, который может быть разным: H_2 , Zn, Al, NaH, LiAlH_4 , R_3SnH , RMgX и другие. Для каждого металла подбираются свои условия. Не все карбонилы моноядерные. Получаемые молекулы могут содержать не один металл, а несколько.

Природа связи металла с карбонилем

CO, как лиганд, имеет интересные орбитали. π-орбитали те же самые, что были у карбена.

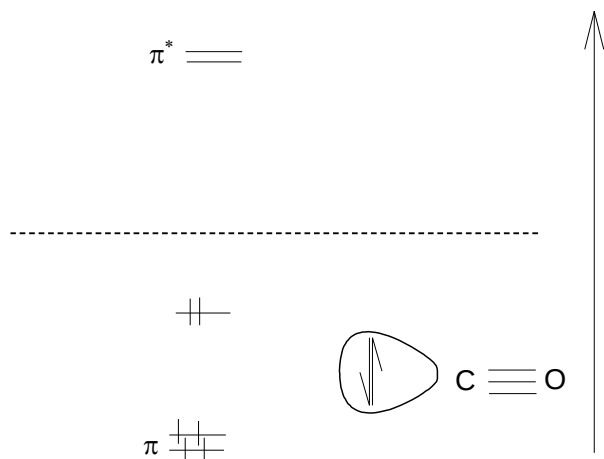


Рис 3.18 Орбитали CO

Каждый карбонильный лиганд связывается с металлом одной π -разрыхляющей орбитали, которая выглядит следующим образом:

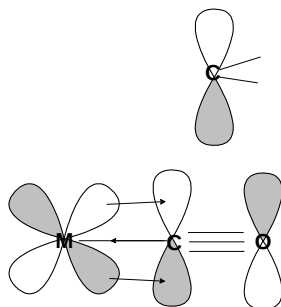


Рис 3.19 π -разрыхляющая орбиталь

Карбен и карбонильный лиганд воспроизводят друг друга. За счёт π -разрыхляющей орбитали забирает часть электронной плотности металла и образует π -связь. Она имеет название. К металлу называется донорно-акцепторное взаимодействие, а от орбитали металла к орбитали углерода – дативная связь

Наличие дативного взаимодействия ведет к тому, что электроны металла делокализуются на лиганд и часть электронной плотности металла переносится на разрыхляющую орбиталь CO. CO лиганд в молекуле должен удлиниться. Частота колебания также должна измениться. Если донировать часть электронной плотности на орбиталь, CO удлинится, частота колебания становится меньше. Это должно быть видно в рентгеноструктурном исследовании.

Таблица 3.1 Карбонильные комплексы первого переходного ряда металлов

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	$\text{V}(\text{CO})_6$ 17e чёрный	$\text{Cr}(\text{CO})_6$ бесцветный 18e	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ бесцветный	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ слабо- жёл. 18e	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ бесцветный	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ слабо- жёл. 18e

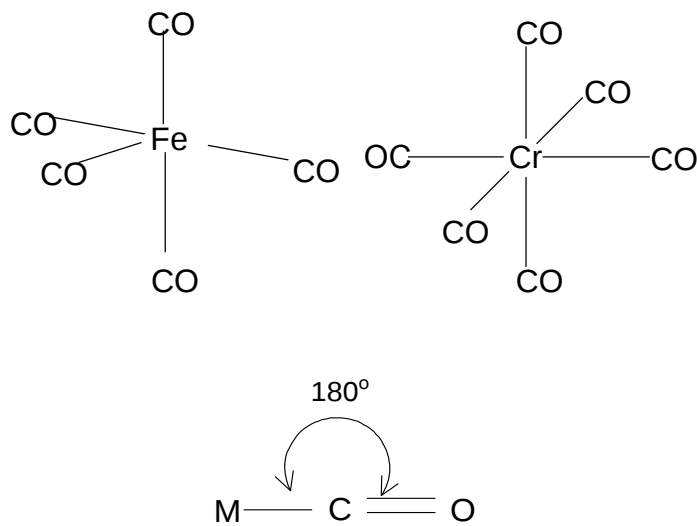


Рис 3.20 Структура карбонильных комплексов железа и хрома.

Угол между связями M-C и C-O.

Это не одинарная связь, так как есть еще π -взаимодействие.

Был метан, добавили электронов, перешли к аммиаку, пара электронов занимала свое место в пространстве, а в данном случае пара электронов не занимает это место в пространстве. Существует правило, что свободная электронная пара в комплексах непеременных металлов не занимает своё место. Все электронные пары затянуты в π -взаимодействия с лигандом. Комплексы-исключения встречаются редко.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ – восемнадцатиелектронный тетраэдр.

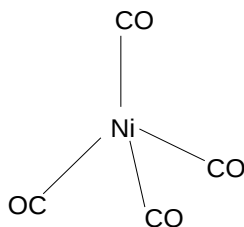


Рис 3.21 Структура карбонильного комплекса никеля

$Mn_2(CO)_{10}$ – пример не мономерного карбонила.

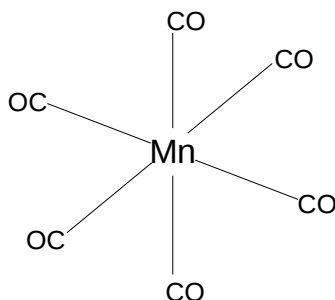


Рис 3.22 Структура карбонильного комплекса марганца

Здесь еще есть связь металл-металл (X-X). Она значительно слабее, чем связь металла с карбонилем. Они иногда называются псевдо-галогенами.

Для $Co_2(CO)_8$ получается так:

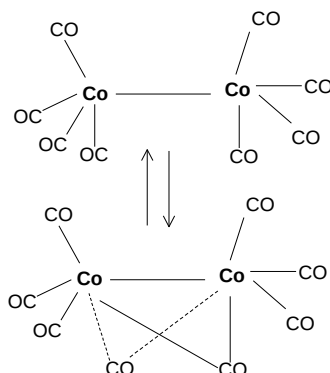


Рис 3.23 Два структурных изомера данного соединения

Вторая структура называется структурой типа «бабочка».

Методы работы с автоклавом

Автоклавы бывают большого размера. Автоклав обычно ставится в большом помещении, а все управление находится в соседней комнате. В случае взрыва избыточное давление в автоклаве сбросится самостоятельно, а стандартный способ выпустить из помещения состоит в следующем: за окном на больших штырях ставится металлический щит; вылетающее от взрыва окно (т. н. вышибные окна) разбивается о щит.

Так же строятся заводы, производящие взрывчатку.

Лекция 4. Олефиновые комплексы

История олефиновых комплексов

Первый олефиновый комплекс появился в 1830-м году и это открытие относится к соединениям, которые называются солями Цейзе. Цейзе провел следующую реакцию:



На самом деле, Цейзе получил два вещества, и название «соль Цейза» относится к ним обоим. При отсутствии инфракрасной спектроскопии, хорошего элементного анализа, без ЯМР спектроскопии, он понял, что конечное соединение не имеет отношения к исходным реагентам, там присутствует органика, но никакого этилового спирта внутри соединения нет. Подвергался серьёзной критике со стороны химического сообщества того времени, однако, оказался прав.

На самом деле, соединений оказалось два: первое с добавлением KCl и по существу оказалось следующим:

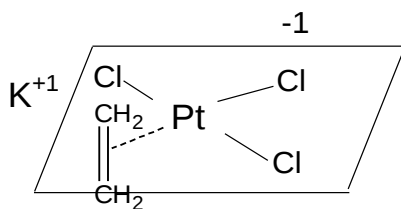


Рис 4.1 Первый плоско-квадратный комплекс

Этот монозарядный анион содержит 16 электронов и представляет собой классический плоско-квадратный комплекс. Оба расстояния углерод-платина одинаковые, но, тем не менее, считается, что этилен занимает одно координационное место, а не два. Такая точка зрения превалирует относительно всех олефиновых комплексов.

Другое соединение отвечало этому результату $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_2$, но было димером – $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_2)_2$. Оно имеет следующее строение:

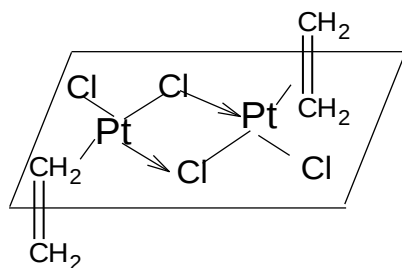


Рис 4.2 Второй плоско-квадратный комплекс

Из второго соединения просто перейти в первое: если добавить KCl, разрываются донорно-акцепторные связи. Понятие «соль Цейзе» в основном относится к первому соединению, но иногда и второе называют так же.

В металлоорганической химии большое место занимают реактивы Гриньяра. Это некая магистраль, которую использует синтетическая органическая химия. Они появились в 1900 году. А соль Цейзе – это первая синтезированное металлоорганическое соединение.

Серьёзное развитие это направление получило в 1930-м году, когда было обнаружено, что есть множество солей, среди них много плохо растворимых в воде. Этан, метан, бензин, этилен и т.д. тоже либо нерастворимы, либо плохо растворимы. Но если в пробирку добавить этилен, то всё переходит в раствор. Комплекс, образующийся между двумя нерастворимыми веществами, растворим в воде. Эти исследования были сделаны в 1930-м году.

Например,

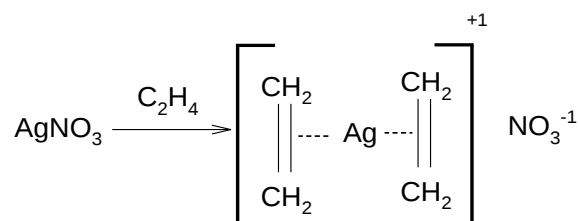


Рис 4.3 Комплекс с серебром

Серебро с двух сторон окружено этиленами, и такую соль можно закристаллизовать. Не только с этиленом, с любым высшим олефином комплексы. Почти любые рентгеноструктурные исследования появились только после войны.

Газогидраты

При пониженных температурах образуются газогидраты – это кристаллическое вещество, включающее в себя воду и метан. Между молекулами воды возникают полярные водородными связями, а метан взаимодействует неполярно, встраиваясь между структурированной водой, образуют некий устойчивый конгломерат. Они опасны для климата Земли, особенно, если будет происходить постепенный подъем океанской воды. В этом случае, если температура воды выше температуры окружающего воздуха, газогидраты начнут активно разлагаться. Климат крайне чувствителен к подъему океанской воды, так как возможно огромное выделение метана, а как парниковый газ он намного хуже, чем CO₂.

Настоящий прорыв случился после второй мировой войны, когда начались исследования по превращениям карбонильных соединений.

Например,

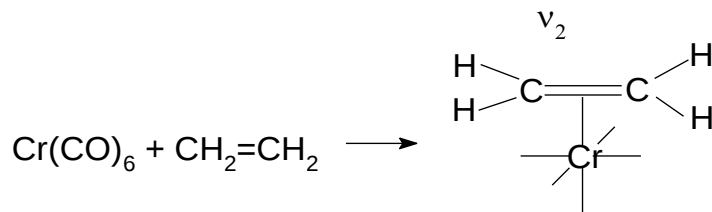


Рис 4.4 Пример превращения карбонильного соединения

Здесь на первой стадии получается октаэдрический комплекс, где плоский этилен занимает одно координационное место, и в это время в массовое использование вошел метод рентгеноструктурного анализа, и появилась возможность посмотреть структуры этих соединений. Углерод из тригонально-планарного (sp^2 гибридного) становится тетраэдрическим (sp^3 гибридным).

Ординарная связь, например в этане – $1,54\text{\AA}$, в этилене – $1,3\text{\AA}$. (ν_1)

Могут быть разные металлы и у металлов могут быть разные лиганды, не обязательно CO, поэтому одной цифры быть не может. Разброс большой, но во многих комплексах расстояния $1,45\text{--}1,48\text{\AA}$. Связь C-C ослабевает и попадает между алканами и алкенами. Остается двойной, но становится слабее.

Метод инфракрасной спектроскопии, который измеряет частоты колебания между атомами, чувствительный и простой. Если проведем вышенаписанную реакцию, должны исчезнуть частоты CO исходного соединения и появиться другие частоты. Они окажутся не такими как в гексакарбонил хрома.

Если из первой частоты колебания вычесть вторую, то получится примерно 150 см^{-1} .

$\nu_1 - \nu_2 \approx 150\text{ см}^{-1}$. Это очень большой сдвиг.

Модель Дьюара-Чатта-Дункинсона

Далее рассмотрим валентное взаимодействие между металлом и олефином. Рассмотрение ведется в рамках модели Дьюара-Чатта-Дункинсона. Она распространяется на колоссальное количество соединений, где нет углерода.

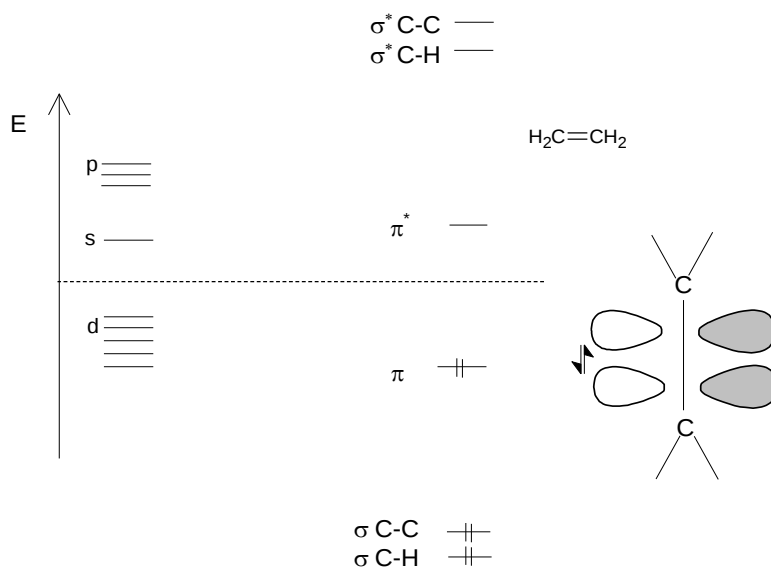


Рис 4.5 Модель Дьюара-Чатта-Дункинсона

σ -связи находятся ниже по энергии, всё заполнено электронами, они неудобны для взаимодействия. π – орбиталь этилена. Также существуют разрыхляющие σ -связи – они пустые и лежат слишком высоко для взаимодействия. Поскольку речь идёт о переходном металле, какое-то количество электронов у него всегда есть. d не пишется расщепленными, так как неизвестно, о каком комплексе речь (тетраэдр, октаэдр и т.д.).

Можно подобрать металл, который будет хорошо перекрываться. Можно взять некий гибрид p , s и d орбиталей, и из совокупности с π орбиталью получится связывающая орбиталь. Она получится ниже по энергии, чем орбитали металлов и связывающая орбиталь этилена, и на ней точно будут электроны, она будет выигрышной по энергии.

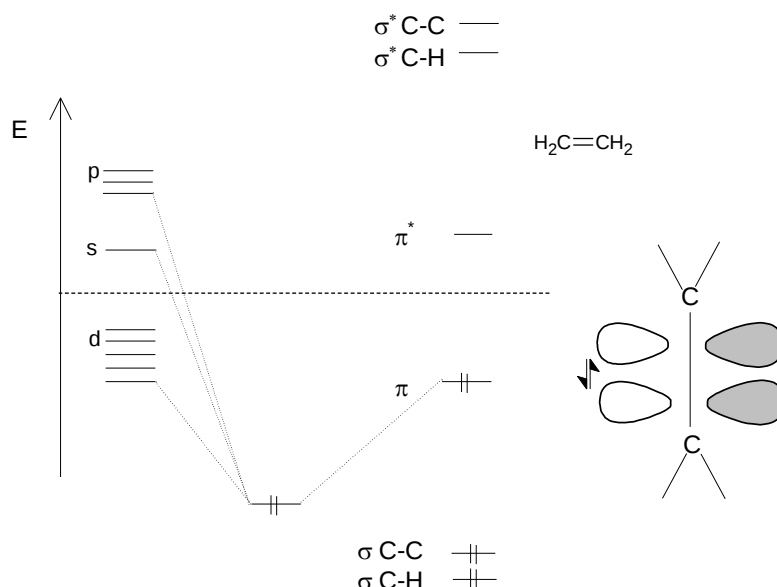


Рис 4.6 Первая связывающая орбиталь

Поскольку электроны этилена уже были, то возникший гибрид окажется вакантным. Такое взаимодействие – перекачка электронной плотности с олефина на орбитали металла. Такая связь называется донорно-акцепторной. Перекрытие идет по оси, соединяющей лиганд и металл. Это перекрытие классифицируется как σ -перекрытие, но за счёт π -электронов.

Связь C-C у олефина ослабнет, потому что часть электронной плотности, которая связывала два атома и теперь связывает три атома, мы делокализовали в область металла.

π^* -орбиталь разрыхляющая, но так как на ней ничего нет, она ничего не разрыхляет.

Однако можно взять p или d орбиталь, но s-орбиталь не подходит. Тогда получится ещё одна связывающая орбиталь. Поскольку она получится с выигрышем в энергии даже по отношению к металлу, значит, электроны с металла окажутся на ней.

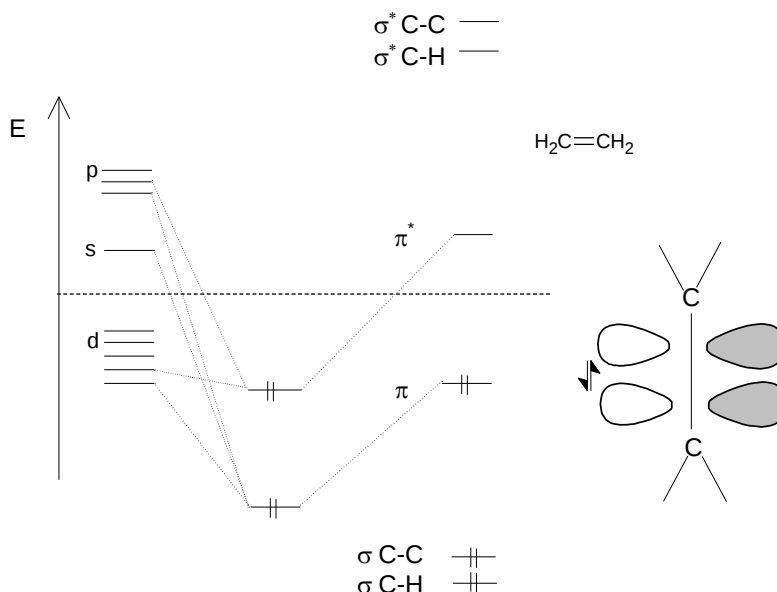


Рис 4.7 Вторая связывающая орбиталь

В данном случае перекрывание между металлом и лигандом π -типа. Это перекачка электронов с металла на разрыхляющую орбиталь лиганда. Оба эти взаимодействия ведут к тому, что лиганд разрыхляется, а связь ослабляется.

Наличие у π и π^* всего двух орбиталей и их комбинация с разными атомными орбиталями металла и представляют собой модель Дьюара-Чатта-Дункинсона.

Наблюдается два выигрыша в энергии. Прочность каждой связи разная, и она зависит от глубины и количества выигранной энергии.

Лиганд в данном случае один, а металл может быть любой. Если взять другой металл, например, более электроположительный, он будет худшим акцептором, и орбитали могут оказаться слишком высоко по энергии, перекрывания с π -связывающей орбиталью будут слабыми. Однако он может легче отдать электроны на π^* несвязывающую орбиталь. Если взять более электроотрицательный металл, он может быть лучшим акцептором, но он не отдаст электроны. В полной мере модель работает середине переходных рядов.

Рассмотрим комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}^0$, это легкодоступный коммерческий препарат, долгоживущий.

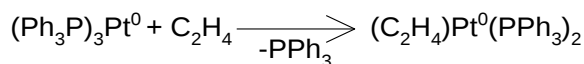


Рис 4.8 Комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}^0$

Мы не знаем, как расположены лиганды в этом комплексе, но исходя из знаний о переходных металлах, можем предположить, что они расположены плоским треугольником.

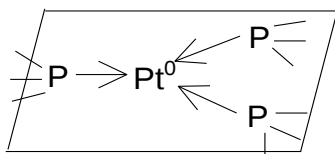


Рис 4.9 Лиганды в $(Ph_3P)_3Pt^0$ комплексе

В получаемом комплексе этилен лежит в плоскости:

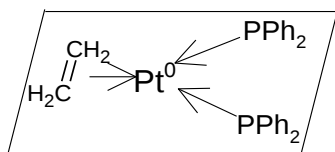


Рис 4.10 Этилен в $(Ph_3P)_3Pt^0$ комплексе

Во всех этих комплексах есть барьер вращения, он составляет приблизительно 6 ккал/моль.

Получение олефиновых комплексов

Одна из самых фундаментальных реакций, которыми получают олефиновые комплексы – это реакция замещения.

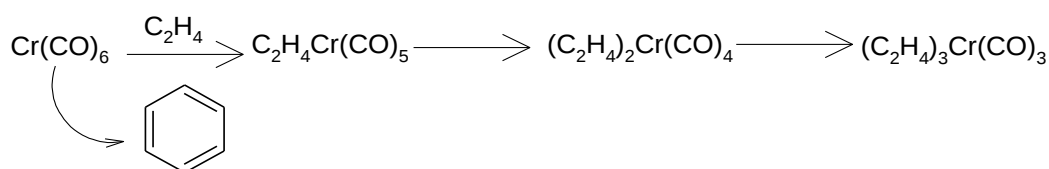


Рис 4.11 Пример реакции замещения

На этом реакция останавливается. Все олефиновые комплексы оказываются по одну сторону, все карбонильные – по другую. Термодинамически такой изомер стабильней всех остальных. Это ведёт к тому, что можно проводить некие реакции с сопряженными олефинами. К примеру, рассмотрим бензол. В нем формально три олефина.

Бензол – это некий среднекипящий растворитель.

$Cr(CO)_6$ – бесцветное кристаллическое вещество.

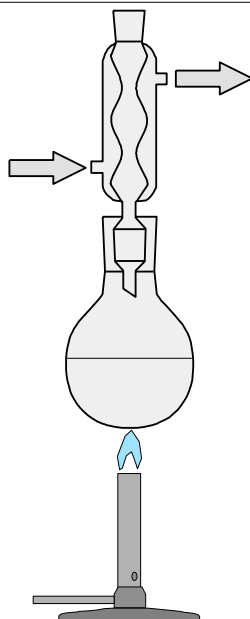


Рис 4.12 Схема установки для проведения синтеза

При реакции замещения на всех стадиях уходит CO. Реакцию можно проводить следующим образом: в колбу насыпается кристаллическое вещество, наливается бензол, ставится обратный холодильник (например, шариковый) и при кипячении бензол испаряется, но снова конденсируется, CO не конденсируется и улетает. Затем всё остужается. Весь CO улетает, из раствора кристаллизуется комплекс, а плоский бензол лежит на хrome. Напротив каждого олефина находится CO. В данном случае бензол вращается свободно.

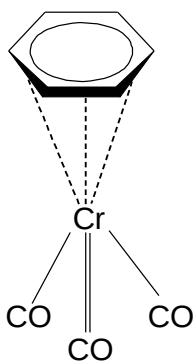


Рис 4.13 Пример соединения «полусэндвич»

Такие соединения называются «полусэндвичи» или тип «рояльная табуретка».

Рассмотрим далее:

Бутодиен – углеводород, в котором все длины связей не выровнены, молекула плоская, есть небольшой барьер. Реакция протекает очень легко.

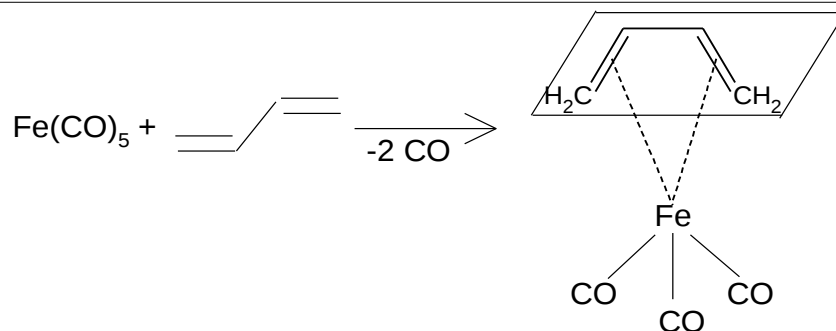


Рис 4.14 Реакция с бутодиеном

Получившийся комплекс с цис-бутодиеном, а не транс-, как и подавляющее число комплексов с бутодиеном.

Орбиталям металла нужно перекрываться с орбиталями олефинами, и если используется транс-бутодиен, то орбитали металла дотягиваются хуже и связи получаются слабее.

Во многих реакциях получаются смеси продуктов.

Существует углеводород циклооктатетраен:

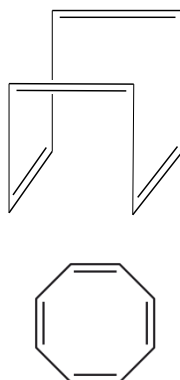


Рис 4.15 Циклооктатетраен в двух видах

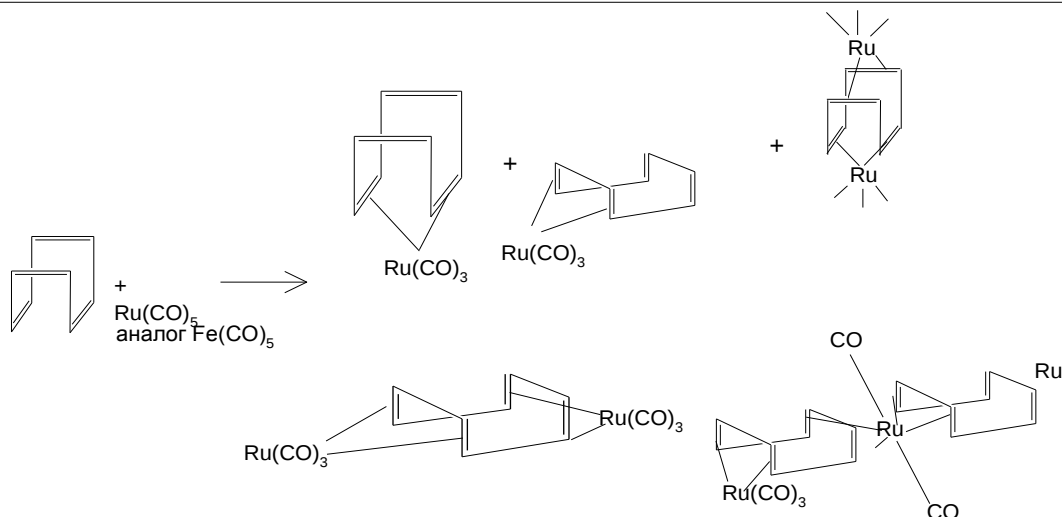


Рис 4.16 Возможные комплексы с рутением

Возможны и другие комплексы.

Для выделения и разделения используют хроматографическую колонку, так как у каждого своя растворимость, для разделения вещества должны быть стабильны. В данном случае все соединения стабильны. Все эти соединения не нужны, как правило. Если нужно только одно, тогда следует подбирать правильный метод синтеза. Данная реакция очень показательна, так как с одной стороны получается много разных соединений, а с другой – постоянно меняются конформации.

В учебниках часто можно встретить рисунки с металлом, подобные этому:

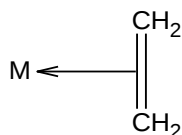


Рис 4.17 Пример рисунка из учебника

σ -связь во взаимодействии не участвует. Данный пример не является абсолютно точным.

β -водородный сдвиг

Это совершенно иной тип превращения, в котором регулярно возникают олефиновые комплексы.

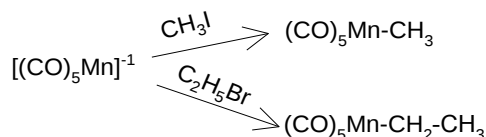


Рис 4.18 Марганцевый комплекс

В первом случае исходный марганцевый комплекс – тригональная бипирамида, 18-ти электронный, конечный комплекс – октаэдрический.

Во втором случае реакция протекает так же, получается аналогичный комплекс, также октаэдрический. В отличие от первого обладает ограниченной термической стабильностью. Здесь способны проходить две реакции, одинаковые по сути, но проводящие к разным продуктам.

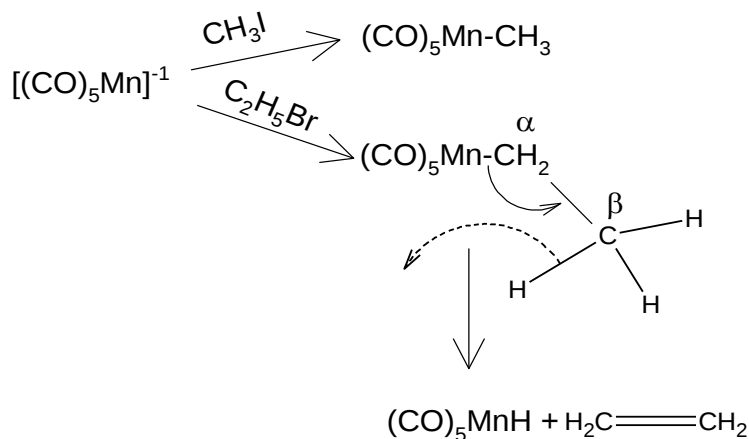


Рис 4.19 Пример β-водородного сдвига с марганцем

Это β-водородный сдвиг или β-гидридный сдвиг. Здесь не образуется олефиновый комплекс. Эту реакцию можно повернуть назад. На стадии $(\text{CO})_6\text{Mn}-\text{CH}_2$ реакция может пойти иначе:

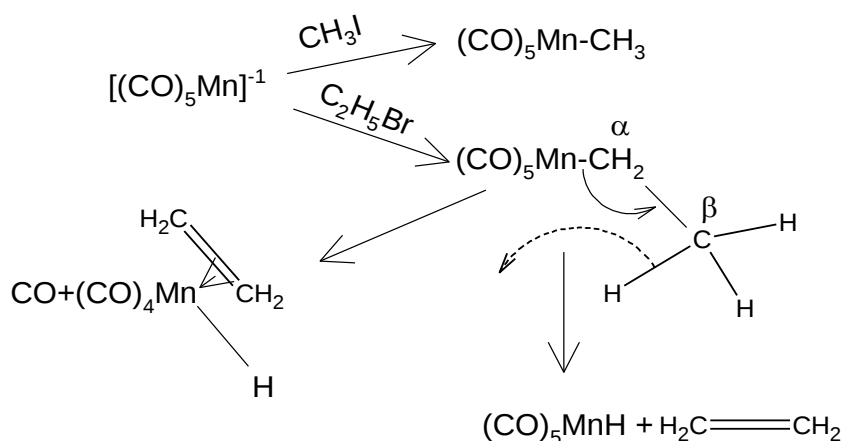


Рис 4.20 Другой вариант протекания реакции

При этом варианте уходит CO .

Получается, что эти три присутствующих соединения придут к равновесию между собой, если заизолировать смесь. Важно то, что олефиновые комплексы могут получаться из соединений β -водородного сдвига. Так можно получить много комплексов.

Если в $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{CH}_3$ внедрится ещё один олефин, то может начаться полимеризация. Если правильно подобрать лиганды и металлы, то будет протекать полимеризация этилена.

Получение полусэндвичей

Ранее мы уже получили одно сэндвичевое соединение – бензол(трикарбонил)хрома. В нем получают разные лиганды в транс-позиции к друг другу. Эти комплексы являются энергетическими ямами потому, что в транс-позициях по отношению друг к другу они упрочняют связи лигандов.

К примеру, рассмотрим следующую реакцию:

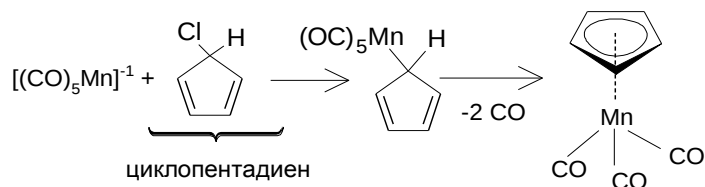


Рис 4.21 Первая реакция с циклопентадиеном

Получившееся соединение термически нестабильно. Если его нагреть, то улетает два CO из-за олефина внутри. В цикле, который сел на металл, все связи выравниваются, получается симметричный циклопентадиенил, который сидит на марганце, и 3 CO .

Когда 2 CO ушло, а олефин пришел, число электронов не изменилось. Получилось очень стабильное соединение трикарбонил(циклопентадиенил)марганец. Когда его впервые синтезировали, его предлагали использовать вместо тетраэтилсвинца как добавку в бензины.

Могут происходить любые искажения углов. Все связи делокализованы. Происходит образование полусэндвичевой молекулы.

Рассмотрим следующее соединение:

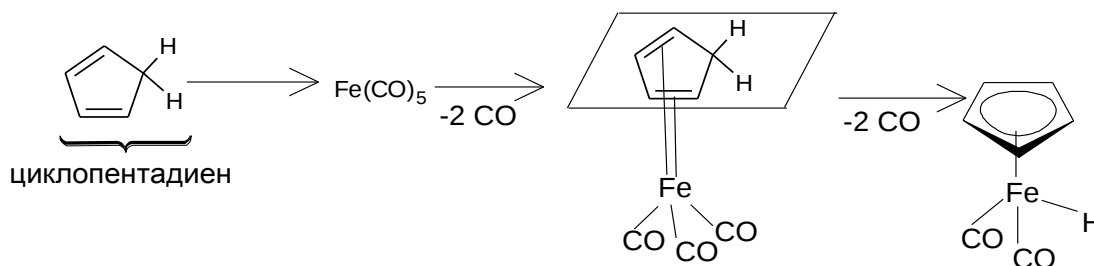


Рис 4.22 Вторая реакция с циклопентадиеном

Этот комплекс также малостабилен термически. Если его нагреть, то улетает CO, и получается циклопентадиенил на железе.

Мы знаем, что связь C-H одна из самых прочных, как и Me-CO. Число электронов снова 18. Может порваться связь C-H, лишь бы получилось хорошее полусэндвичевое соединение.

Ещё одна реакция:

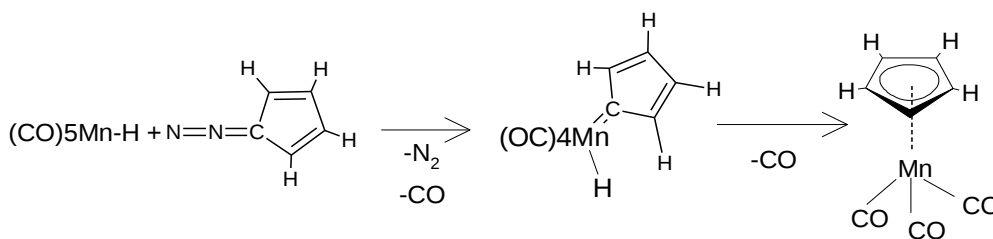


Рис 4.23 Пример карбенового комплекса

Это тоже диазоалкан, только более сложный. Это карбеновый комплекс. Здесь не хватает водорода, на данном этапе улетает еще CO, и снова получается предыдущее соединение.

Эти примеры иллюстрируют то, что существует некий класс соединений, представляющих собой энергетическую яму.

Нитрозильные комплексы

Рассмотрим нитрозильные комплексы, так как зачастую они рассматриваются в учебниках наряду с карбонильными.

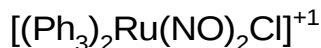


Рис. 4.24 Пример нитрозильного комплекса

Нужно иметь представление о связях внутри этого комплекса. Если взять для рассмотрения NO^+ и написать систему молекулярных орбиталей, то получится то же, что и у CO . У NO^+ и CO система молекулярных орбиталей близка к N_2 , только у N_2 она симметричная.

Таким образом, NO нейтральная отличается тем, что на какой-то высоко лежащей орбитали находится лишний электрон. NO катионная может сесть на металл так же как CO , значит можно предположить, что если в вышеописанном комплексе NO нейтральная, то нужно найти место в системе и посадить этот электрон.

Нитрозильные комплексы – это почти карбонильные комплексы. Если NO сидит как карбонил, то угол должен быть 180° . Однако существуют и другие производные. Например, NOCl – это уголковая молекула:

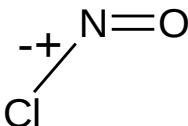


Рис 4.25 Молекула NOCl

Если NO будет находиться на металле как CO , то связь будет кратная.

Нарисуем формулу вышеупомянутого нитрозильного комплекса:

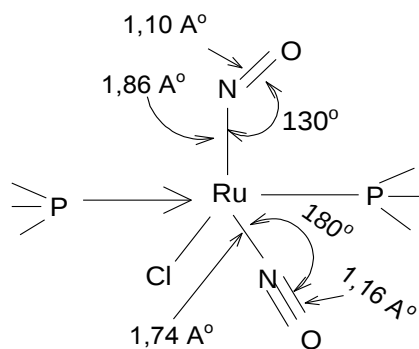


Рис 4.26 Формула нитрозильного комплекса

Этот пример показывает, что нитрозильных комплексов может быть много, NO может быть связан по-разному, чтобы добиться 18-ти электронов.

Лекция 5. Сэндвичевые соединения

Это соединения будут рассматриваться по двум причинам:

1. Это соединения, которые в настоящее время распространены и находят серьезное применение.
2. Эти соединения отличает их геометрия. Она определяет набор свойств. Он принципиально отличается от того, что было рассмотрено ранее. Для них не выполняется правило 18-ти электронов.

Родственных соединений в природе не было обнаружено.

История открытия сэндвичевых соединений

Первым соединением был ферроцен: Cp_2Fe . Он был синтезирован впервые в 1951 году. Его открытие связано с Т. Кили и П. Посоном, которые синтезировали совершенно новый класс соединений, не являясь при этом металлоорганическими химиками. Они занимались органической химией и хотели синтезировать органический углеводород:

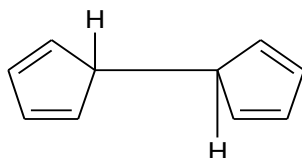


Рис 5.1 Углеводород с кратными связями

Они предложили и реализовали схему синтеза, исходя из циклопентадиена. Известно, что этот углеводород очень кислый, он реагирует с многими основаниями.

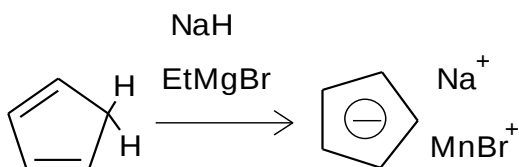


Рис 5.2 Ионное соединение в абсолютном растворителе

В абсолютном растворителе получается ионное соединение. А далее они добавляли FeCl_2 и предполагали, что реакция пойдет следующая:

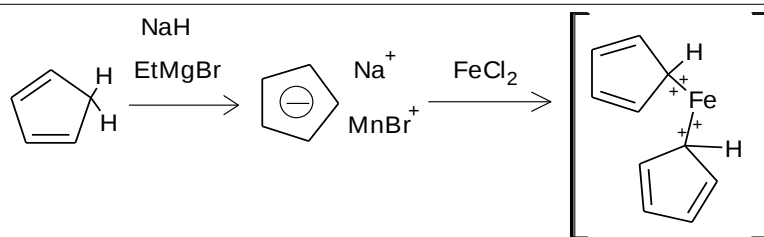


Рис 5.3 Железная производная

До этого времени существовало убеждение, что σ -металлорганические соединения переходных металлов не устойчивые. Они предполагали, что далее вылетит железо и получится искомое соединение. Если бы такая реакция осуществилась, она бы называлась кросс-сочетанием. Однако соединение оказалось стабильным, реакция остановилась, и они смогли выделить вещество.

Ферроцен оказался соединением, у которого стабильность на воздухе доходит до 450° . Он растворяется в алканах, бензолах, устойчиво в воде, перегоняется с паром и т.д. Так как он оказался слишком стабильным, эта работа была повторена в большом количестве лабораторий мира в течение полугода после открытия.

Химик Уилкинсон после сообщил, что это сэндвичевое соединение с выровненными кольцами, лежащими друг над другом: Он сделал этот вывод после проведения первой реакции – ацилирования. Он использовал уксусный ангидрид в кислой среде и получил следующее:

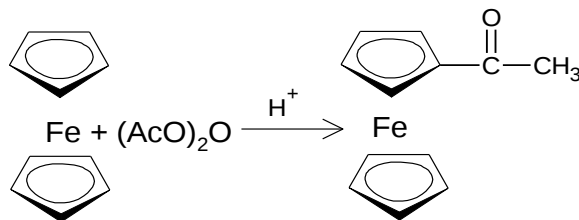


Рис 5.4 Структура ферроцена

Эта реакция напоминала некоторые реакции бензола. Эти реакции называются реакциями электрофильного замещения. Тогда Уилкинсон назвал получившееся соединение «небензоидная ароматическая система».

Существует обзорная книга – справочник Бильштейна, которая начала издаваться в Германии и сначала на немецком языке, затем на английском языке. На сегодняшний день существует более ста томов. Как только появился ферроцен, появилась и информация о нем в данном справочнике. На данный момент есть около шести томов по ферроцену. В этом справочнике указано, что, по-видимому, до Кили и Посона человечество сталкивалось с ферроценом два раза: в предвоенные годы, когда немцы проводили много работ по созданию синтетического топлива для двигателей

внутреннего сгорания. На немецких заводах было много аварий, когда стальные трубопроводы рассыпались в оранжевую ржавчину, которая, скорее всего, являлась ферроценом. Так же сталкивались с ферроценом в послевоенное время, когда начался массовый синтез аммиака.

Классификация сэндвичевых соединений

Самый многочисленный класс сэндвичевых соединений – металлоцены.

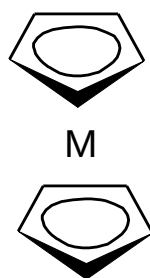


Рис 5.5 Металлоцен

Также есть сэндвичевые соединения с бензольными кольцами:

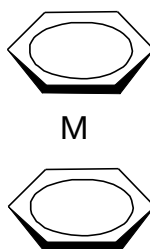


Рис 5.6 Сэндвичевое соединение с бензольными кольцами

Или соединение с правильным расположением колец, но разного размера лигандами:

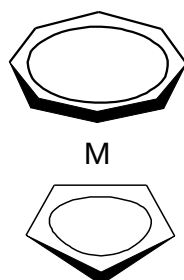


Рис 5.7 Соединение с циклооктатетраеном

Существуют металлоцены с одной разомкнутой связью, например:

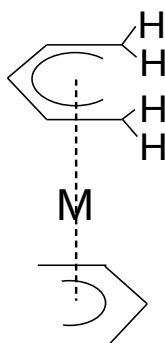


Рис 5.8 Открытый сэндвич

Существуют сэндвичи, где кольца наклонены и есть еще дополнительно какие-то лиганды:

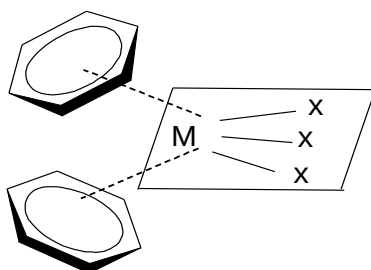
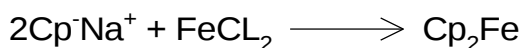


Рис 5.9 Клиновидный сэндвич

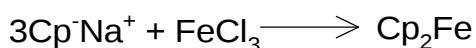
Методы синтеза и длины связей

Вышенаписанный метод синтеза для ферроцена оказался пригодным для практически всех переходных металлов, то есть, оказалось возможным получить металлоцены для многих металлов.

Например,



Однако, FeCl_2 – не самая доступная соль железа. Его цена намного выше, чем цена FeCl_3 . Поэтому проще проводить реакцию именно с FeCl_3 .

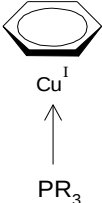


Получается абсолютно такой же результат с очень высоким выходом. Это самый доступ способ получения ферроцена. Один из реагентов восстанавливает железо до двухвалентного.

Если это некое общее правило, то если будем брать соли первого переходного ряда, то будут получаться такие же соединения, только с М. Это показывает, что сэндвичевая структура выгодна.

Cr_2M – общая формула.

Таблица 5.1 Расстояние металл-углерод для некоторых металлоценов

	Ti	V	Cr	Mn		Fe	Co	Ni	Cu
$d_{\text{M-C}}$ Å		2,28	2,16	2,48 Высокоспин.	2,14 Низкоспин.	2,06	2,10	2,19	2,25
									

Для титана и меди получить сэндвичи общей формулы не удаётся. Для меди самым устойчивым оказался полусэндвич с одновалентной медью. Поскольку для всех остальных получаются нейтральные соединения, то это значит, что правило 18-ти электронов не выполняется, так как у каждого металла состав электронов отличается, а состав одинаковый.

Структурные особенности

Все эти сэндвичи характеризуются неким расстоянием $d_{\text{M-C}}$. Есть плоский цикл, который лежит на металле. Размер цикла везде одинаковый (с малыми отклонениями).

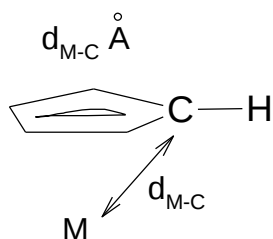


Рис 5.10 Расстояние от металла до кольца

Размеры атомов металла слева направо уменьшаются, валентность одинаковая. Однако есть некая электронная закономерность, которая появляется после Cr, сэндвичи становятся меньше, а d становится больше.

Если есть нечетное число электронов, значит, есть и парамагнетизм. Парамагнетизм может быть большим и может быть маленьким.

Марганец

Когда было синтезировано марганцевое соединение, были выделены кристаллы двух типов – розовые и голубые. Потом их разобрали на две части и перекристаллизовали, и опять получили смеси. Это четко показывает, что одно вещество превращается в другое. Таким образом, Cr_2Mn существует в двух видах. У одного расстояние оказалось $2,15 \text{ \AA}$, а у другого – $2,48$. Оба оказались парамагнитными.

$d_{\text{M-C}}$ A – расстояние от металла до кольца:

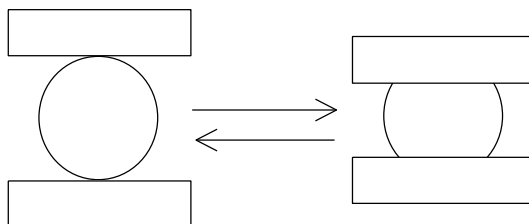


Рис 5.11 Марганоцен в двух формах

Здесь проходит изомерия, когда один изомер намного длиннее другого изомера.

Другим примером может являться CH_2 , что существует в синглетном и триплетном состоянии, у них разный угол и разное расстояние C-H.

Если подействовать на нейтральный ферроцен окислителем, например, азотной кислотой, то нитроферроцен не получится.

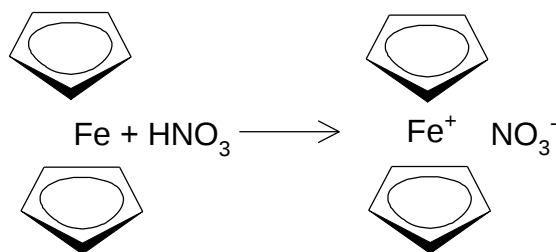


Рис 5.12 Реакция окисления железа в ферроцене

Оказалось, что железо можно окислить. В таблице 5.1 приведены данные рентгеноструктурного исследования, они показали, что в конечном результате кольца такие же параллельные, как и в исходном. У Fe^+ другое число электронов и расстояние – $2,07 \text{ \AA}$. Далее выяснилось, что то же самое можно проделать с соединением кобальта:

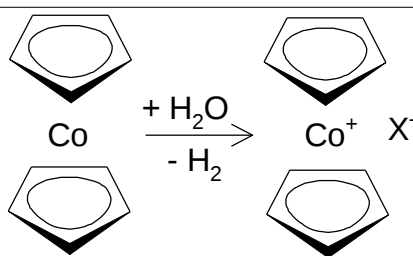


Рис 5.13 Реакция окисления кобальта в кобальтоцене

У Co^+ расстояние 2,03 Å. В одном случае расстояние увеличилось, а в другом уменьшилось.

Электронное строение

Всё, что сказано про электронное строение бензола, относится и к цикlopentadiенильному кольцу в равной степени. Цикlopentadiенильный анион имеет p орбиталей меньше, связывающих π орбиталей столько же, как и в бензоле, число электронов так же совпадает.

В бензоле есть σ -связи C-C и σ -связи C-H, они очень прочные. Они находятся очень низко, и они не представляют интереса. Есть σ -разрыхляющие, и они тоже вне поля интереса, так как на них нет электронов. У бензола остаются только 3 π разрыхляющие орбитали и 3 π связывающие.

Бензол – плоская молекула, и самая низкая по энергии орбиталь построена из «восьмерок», у которых все орбитали в одной фазе:

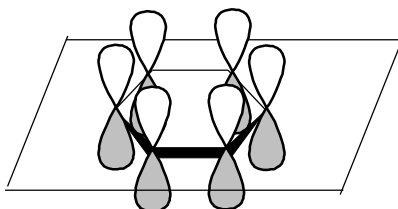


Рис 5.14 Шестицентровая орбиталь бензола

Две верхних π орбитали отличаются тем, что у них появляются узлы, то есть при движении вдоль молекулы молекулярная орбиталь меняет знак:

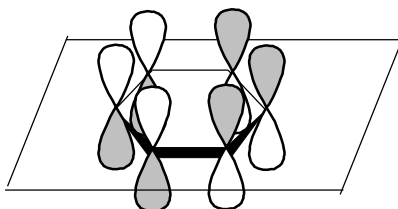


Рис 5.15 Высокая по энергии орбиталь бензола

У разрыхляющих орбиталей больше узлов. Самая верхняя орбиталь – это орбиталь, у которой «восьмёрки» постоянно меняют знаки с минуса на плюс. Чем больше узлов, тем выше орбиталь. Связь числа узлов с энергией – некая фундаментальная закономерность.

У переходного металла есть p , s и d орбитали.

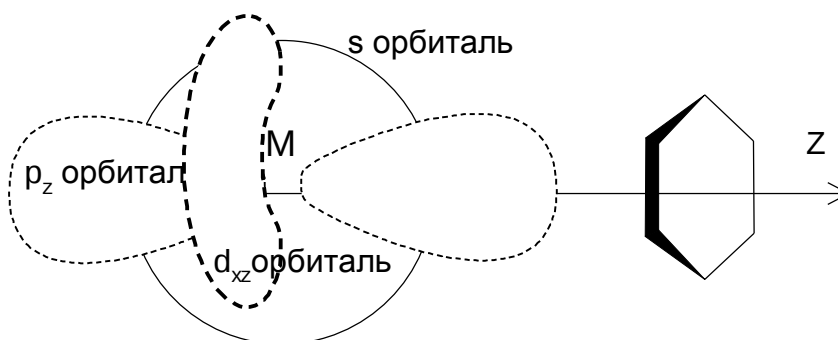


Рис 5.16 Перекрывание с π -орбиталью бензола

Они с некими дробными коэффициентами перекрываются и дают связывающую орбиталь.

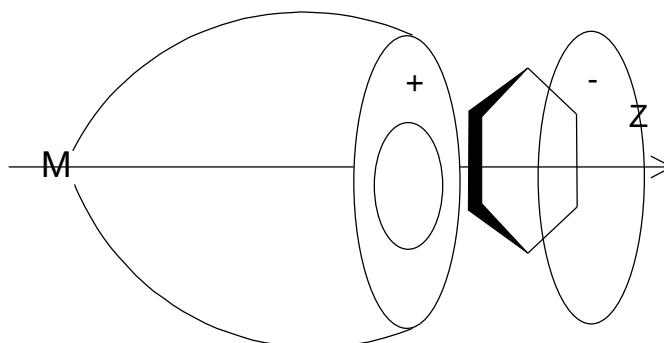


Рис 5.17 Фароподобная семицентрированная орбиталь

Если бы рассматривали не бензольное кольцо, а цикlopентадиенил анион, то картина была бы схожей за вычетом одной разрыхляющей орбитали. Если вместо бензола будет сэндвич, то получится фароподобная шестицентрированная орбиталь.

Для верхних π орбиталей ситуация следующая:

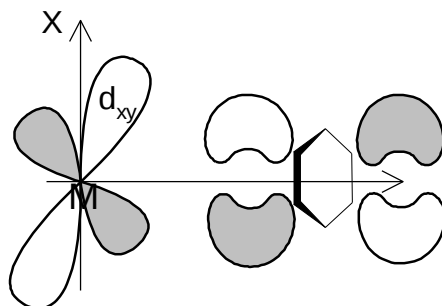


Рис 5.18 Перекрывания верхних π орбиталей

Происходит делокализация, и все протекает с выигрышем в энергии. Орбитали удваиваются, из-за структуры сэндвича, однако, есть еще орбитали, лежащие вдоль плоскости xy , у них перекрывание будет слабое в силу их расположения. Поэтому три орбитали войдут в сэндвич, почти не изменив своей энергии. Для полной сэндвичевой системы мы получим такую картину:

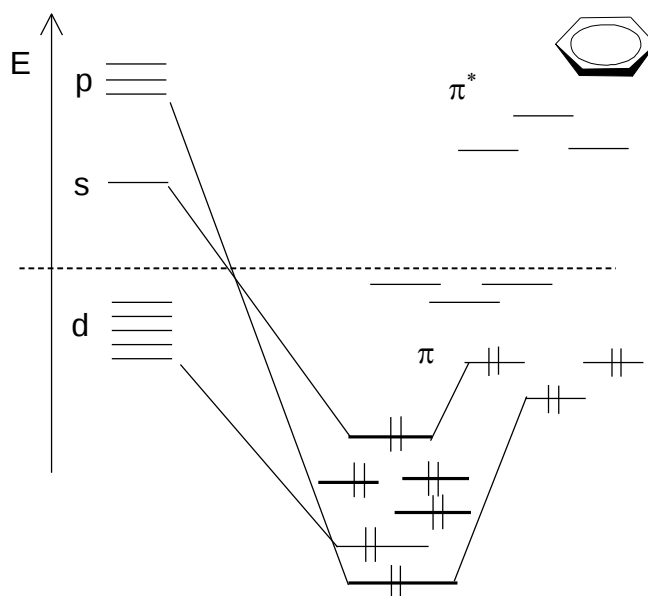


Рис 5.19 Система перекрываний в сэндвиче

Если заполнить все орбитали электронами, то получится 18 электронов. Далее – разрыхляющие орбитали.

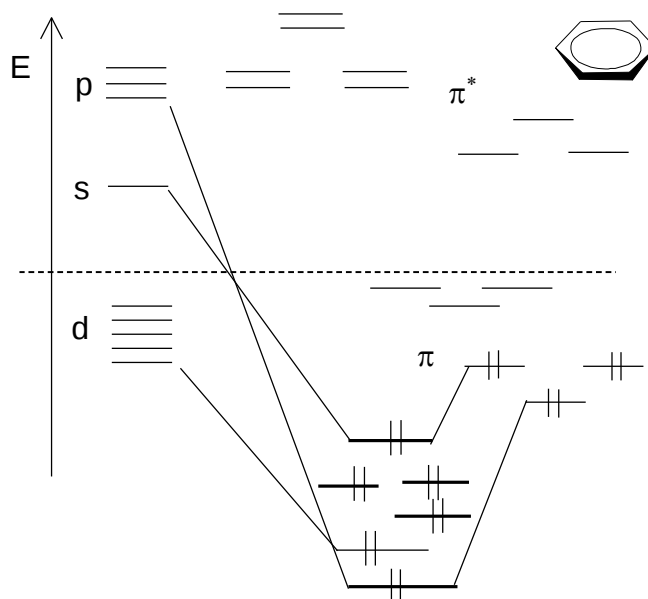


Рис 5.20 Система с разрыхляющими орбиталями

У ферrocена получается 18 электронов, если кольца циклопентадиенильные. Если же кольца бензольные, то 18 электронов будет у дибензолхрома.

Если лиганды раздвинуть, то перекрытия будут слабее, ямы будут меньше, диапазоны между энергиями будут также меньше.

Химия кобальтоцена

У ферrocена, как стало известно, получается 18 электронов, у кобальтоцена – 19, а геометрия такая же. Девятнадцатый электрон находится на разрыхляющей орбитали. Он мог бы изменить геометрию, но это привело бы к сильным проигрышам энергии внизу системы. Кобальтоцен высокосимметричен.

Реагирует с водой с выделением водорода, при этом получается катион. Кобальтоцен имеет черный или темно-фиолетовый цвет. Если его окислить, становится лимонно-жёлтого цвета.

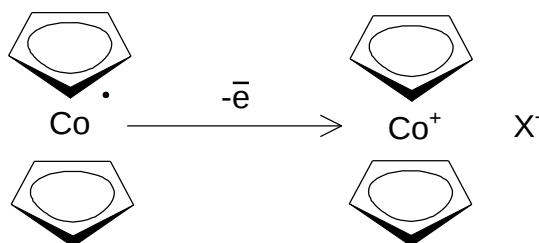


Рис 5.21 Ионная соль кобальтоцена

Любой металлоцен по отношению к растворителю не растворяется в воде как углеводород. Однако ионная соль растворяется в воде, но не растворяется в алканах. По свойствам это напоминает атом щелочного металла.

Кобальтоцен – лучший одноэлектронный восстановитель на сегодняшний день.

Рассмотрим некоторые реакции кобальтоцена.

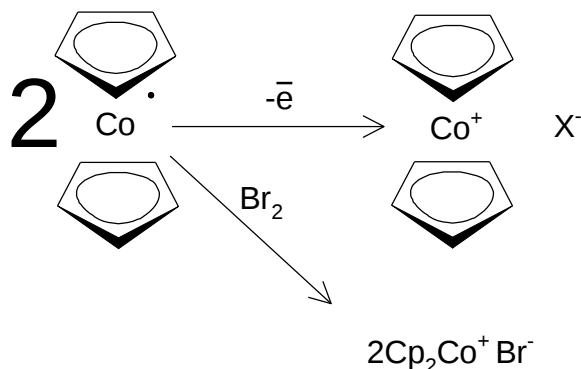


Рис 5.22 Реакция с бромом

Реакции могут быть более сложные, нежели с бромом. Например:

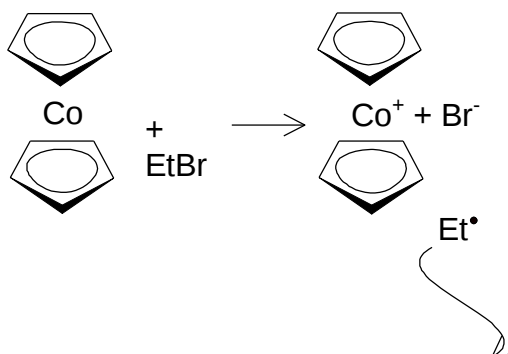


Рис 5.23 Реакция с этилбромидом

Получается смесь трёх соединений. Выход первого вещества примерно 30%. Далее образуются ещё два вещества. Начинает меняться геометрия молекулы, и один из атомов углерода выключается из взаимодействия с металлом.

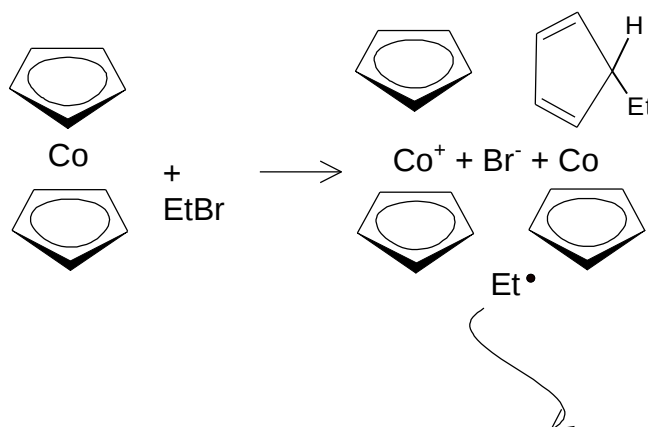


Рис 5.24 Реакция с этилбромидом, получение второго вещества

Цикл перестал быть плоским. Этого вещества также приблизительно 30%. Далее получаем третий продукт, которого также приблизительно 30%:

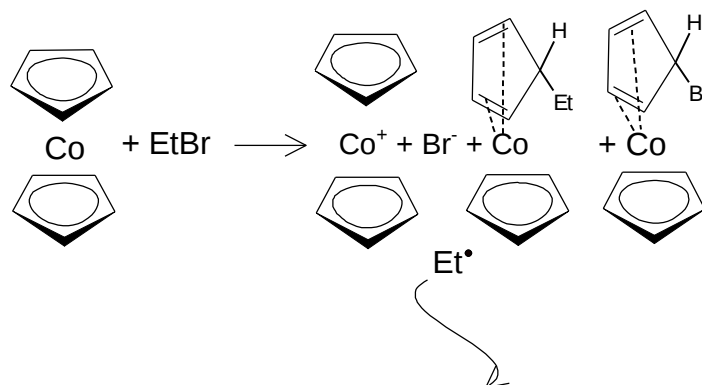


Рис 5.25 Реакция с этилбромидом, получение третьего вещества

Когда появляется реагент, соединение либо избавляется от электрона, либо изменяет геометрию, чтобы электрон не сидел на разрыхляющей орбитали.

Если кобальтоцен окисляется быстро, то он превращается в смолу, а если окисление идет медленно, можно получить новое вещество.

Реакция с кислородом привела к соединению следующего строения:

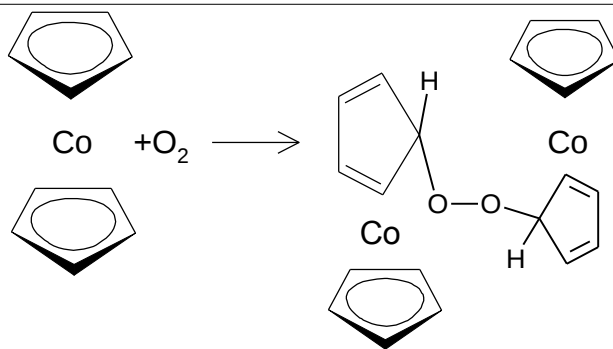


Рис 5.26 Реакция с кислородом

Следующая реакция относится к Cp_2Rh и Cp_2Ir . Они построены так же. У родоцена (Cp_2Rh) существует две формы – мономерная и димерная, в кристалле присутствует димерная форма, а в растворе обе формы.

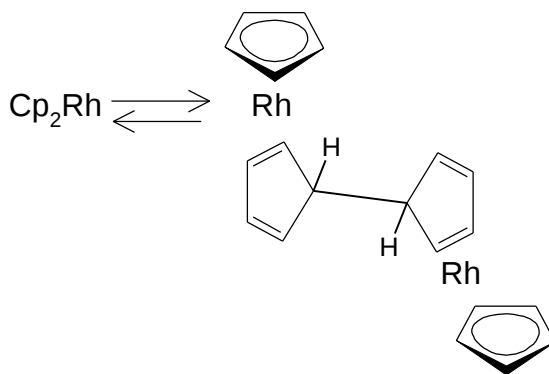


Рис 5.27 Равновесие родоцена в растворе

Химия никелоцена

У никелоцена химия значительно богаче. Cp_2Ni – двадцатизлектронный бирадикал.

Его можно дважды окислить или восстановить:

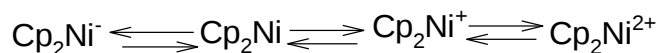


Рис 5.28 Окисление и восстановление никелоцена

Эти соли нестабильны.

Рассмотрим некоторые реакции с никелоценом:

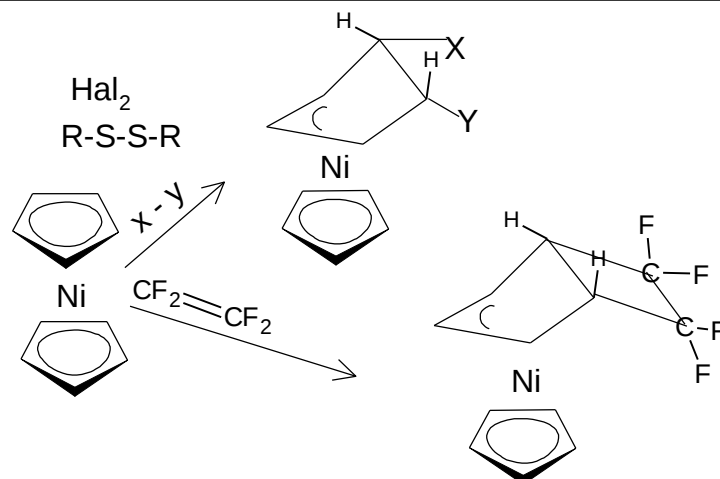


Рис 5.29 Реакции с никелоценом

Меняется геометрия практически как у кобальтоцена. Снова получается 18-ти электронный продукт. Во втором случае рвётся одна связь.

Рассмотрим ещё одну реакцию.

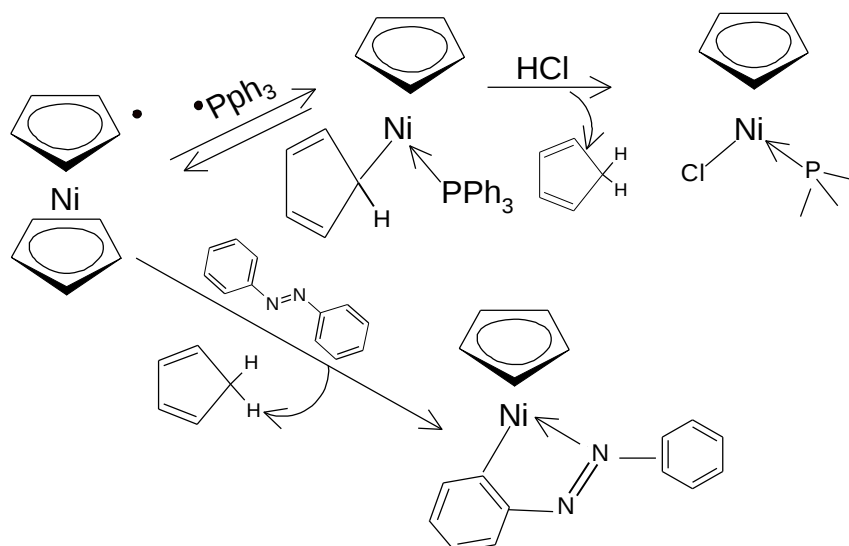


Рис 5.30 Реакция замещения лиганда

Фосфин может только отдать электроны. Реакция с PPh_3 обратима. Первая реакция – это реакция замещения лиганда. После добавления HCl получится циклопентадиен, а в кислой среде диены полимеризуются, превращаются в смолу. Далее необратимо образуется полусэндвич. Протекает процесс под названием орто-металлирование, так же процесс C-H активации.

Если взять соединение азобензол, синтез протекает легко (с самыми разными заместителями). Если смешать и погреть, то уходит циклопентадиен.

Лекция 6. Химия металлоценов IV-VIII групп

Повторение материала предыдущей лекции

Для никелоцена рассмотрели два типа превращений, первый – меняется циклопентадиенильное кольцо, а лиганд остается у металла. Превращение лигандов в координационной сфере металла – в целом большая и важная тема. С этим связано одно важное направление – катализ переходными металлами, потому что при катализе происходит смена лигандов, активация, превращение и уход. Было выяснено, что никелоцен не подходит для катализа. Второй тип реакции – когда идёт замена одного циклопентадиенильного кольца.

Химия никелоцена (продолжение)

В рассмотренных ранее реакциях с отрыванием циклопентадиенильного кольца обычно присутствовала кислая среда, так как получается диен, который в кислой среде малоустойчив и пытается поляризоваться, но превращается в смолу.

В 1972 году в немецком химическом журнале была опубликована статья, в которой была описана реакция:

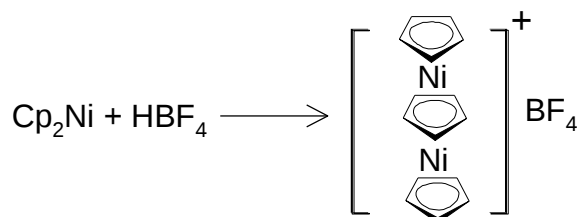


Рис 6.1 Получение трёхпалубного сэндвича

Кислая среда должна была поспособствовать отрыванию цикла пентадиенильного кольца, но в предыдущих реакциях с фосфином и азобензолом добавлялся другой объемный лиганд. А в вышенаписанной реакции такой лиганд отсутствует, и получается сэндвичевая структура. Это была первая необычная реакция, которая подтолкнула ученых к созданию и изучению металлоценов.

С того времени было получено много многопалубных сэндвичей (четырёх, пяти, шести, семи) и получены полимеры примерно такого же строения. На данный момент полученные полимеры не нужны. Первые жидкие кристаллы были получены в 1896-м году и были не нужны на протяжении восьмидесяти лет, пока не нашли свое применение в технике.

Сейчас получены, например, такие многопалубные сэндвичи:

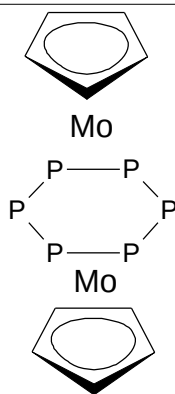


Рис 6.2 Пример многопалубного сэндвича с молибденом

На фосфорах нет водородов, аналогичные соединения есть с мышьяком и прочее.

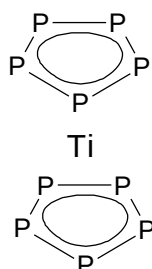


Рис 6.3 Пример многопалубного сэндвича с титаном

В данном комплексе вообще нет углерода, но соединение остается сэндвичевым. Такие соединения создаются, и их становится всё больше.

Химия ферроцена

Ферроцен, рутеноцен и осмоцен – самые устойчивые металлоцены из всех существующих соединений.

Ферроцен выдерживает стабильно на воздухе до 450°, выше – начинается обугливание и разрушение. Первая реакция, осуществленная для ферроцена, ацилирование:

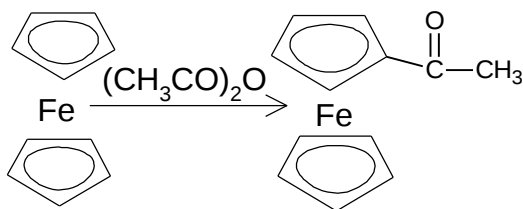


Рис 6.4 Получение ацетилферроцена

Когда была осуществлена реакция, появилось название «небензоидная ароматическая система», появились представления, что реакция электрофильна как синтез замещённых бензолов. Выяснилось, что по сравнению с бензолом все реакции

протекают легче. Химия ферроцена начала бурно развиваться. Химия бензола начала развиваться с нитрования, она дала красители и огромный круг реагентов. Однако с ферроценом нитрование в кольцо не проходит ни при каких условиях:

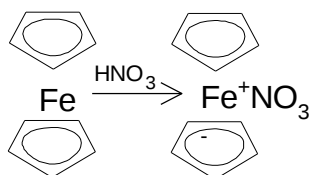


Рис 6.5 Нитрование ферроцена

Железо окисляется в любом случае. Нитроферроцен можно получить, но обходным путём, значит, реакция нитрования не имеет смысла. Точно так же не проходит галогенирование ферроцена. Br_2 и другие галогены в разных средах и условиях ведут к тому, что идёт окисление.

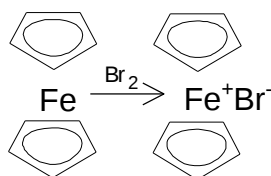


Рис 6.6 Галогенирование ферроцена

Однако с большинством других реагентов у ферроцена идут реакции замещения.

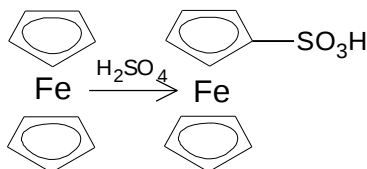


Рис 6.7 Реакция с серной кислотой

В данном случае на место одной группы OH встает заместитель.

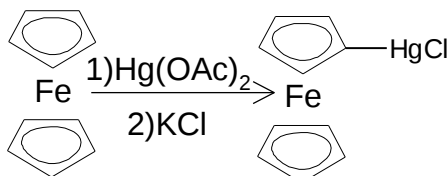


Рис 6.8 Реакция с ацетатом ртути

В данном случае на второй стадии добавляют KCl .

Также рассмотрим алкилирование:

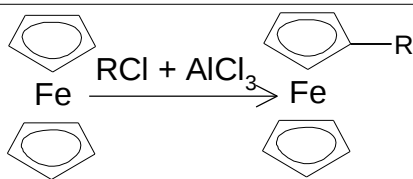


Рис 6.9 Реакция алкилирования ферроцена

Подобных реакций можно написать еще очень много. Если в бензол внедрили некий заместитель, но хочется получить структуру сложнее, и добавляем второй или третий заместитель, тогда возникает вопрос: как расставить эти заместители. Возникает стратегия для того, чтобы синтез дал правильное соединение.

Рассмотрим варианты с добавлением второго заместителя:

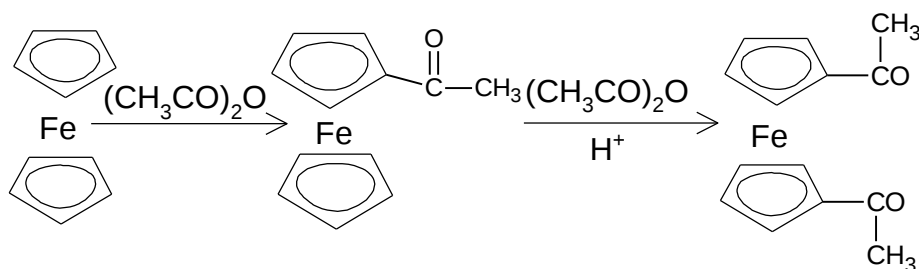


Рис 6.10 Ацилирование со вторым заместителем

Катализ идёт в противоположное кольцо, потому что акцепторный заместитель дезактивирует кольцо, и второй заместитель идёт в противоположное кольцо.

При получении ферроценила при добавлении второго заместителя реакция идёт в нижнее кольцо.

В случае с ртутью реакция более сложная, но аналогична вышенаписанной.

В случае с алкилированием при внедрении второго заместителя ситуация становится неуправляемой, потому что алкильные заместители активируют кольцо, поэтому в результате получается большая смесь соединений.

Все, что сказано о смесях, относится и к органической химии бензола.

Например, из пропилена и бензола в кислой среде получается изопропил бензол. Есть очень масштабное производство. Изопропил бензол потом окисляют и делают ацетон и фенол. Изопропил бензол получают таким образом:

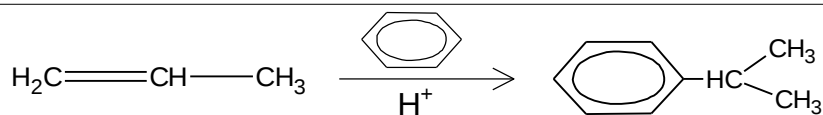


Рис 6.11 Изопропил бензола

В данном случае идёт полиалкилирование. В данном случае это проблема решается легко: в условиях, в которых идет эта реакция, она обратима. Есть возможность загнать побочный продукт в исходное соединение, снижая побочное действие таким образом.

В вышеприведенных реакциях сэндвичевая структура почти не изменилась – в лучшем случае оторвался электрон.

Раз реакции протекают легко, можно провести с ацетилферроценом три интересные реакции:

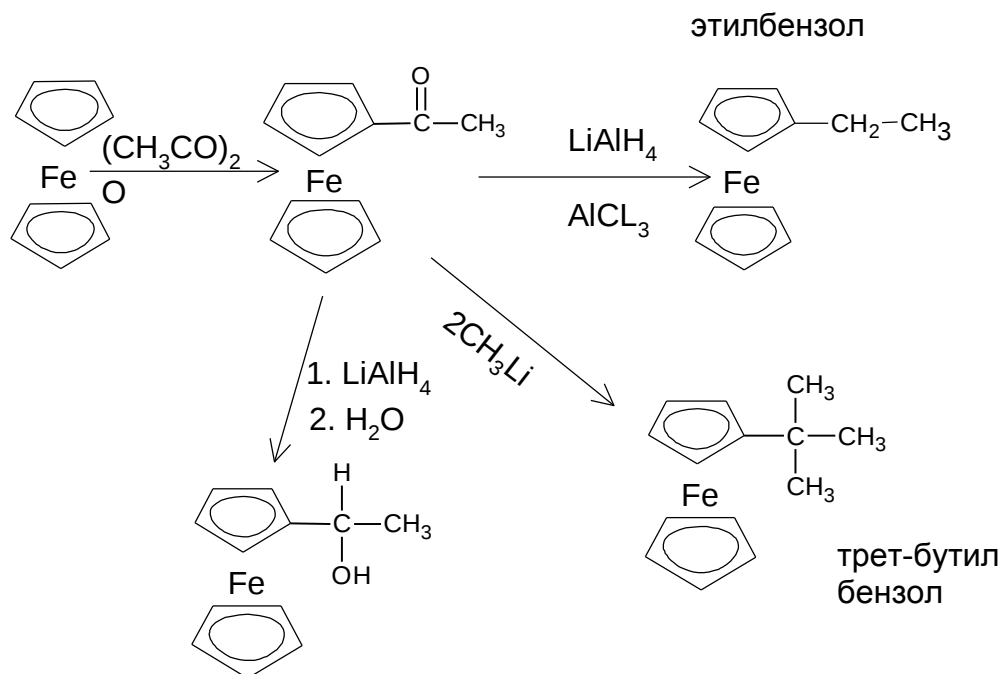


Рис 6.12 Реакции с ацетилферроценом

Этилбензол в массовом количестве выпускается в России, а трет-бутил бензол – в США при том, что у них одинаковый молекулярный вес.

Можно проводить восстановление не до конца, например, если провести реакцию с литием в две стадии, добавив на второй стадии H_2O . Получатся спирты, что весьма интересно.

Рассмотрим бензольное производное, которое называется бензиловым спиртом:

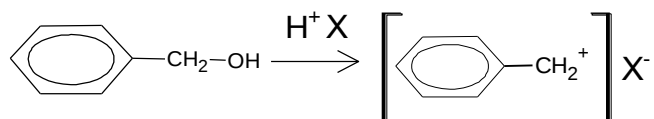


Рис 6.13 Бензиловый спирт

Бензильный катион – это очень реакционно-способное соединение, есть много объяснений, почему он высокостабилен, например, одна из причин – активное участие π -электронов. Происходит следующая стабилизация:

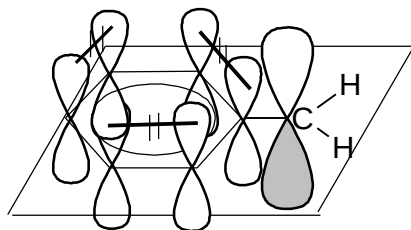


Рис 6.14 π -стабилизация

Бензиловый спирт – важное соединение для органической химии, но можно получить более устойчивое:

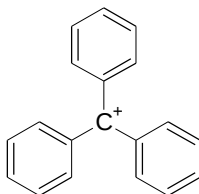


Рис 6.15 Трифенилметильный катион

Эти три кольца будут стабилизировать катион. Это один из самых стабильных катионов. Его стабилизируют ещё с помощью заместителей.

Вернёмся к ферроцену:

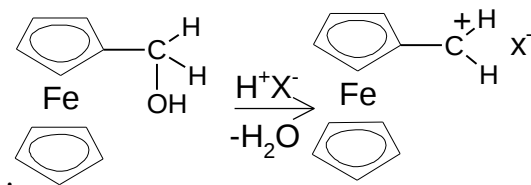


Рис 6.16 Подкисление первичного спирта

Как мы видим, если подкислить, то получается на несколько порядков более стабильный катион, чем с тремя фенильными кольцами.

В реакциях электрофильного замещения возникает положительно заряженная частица, которая атакует, уходит водород и садится заместитель. С ферроценом можно поступить таким образом: поместить его в очень кислую среду, например:

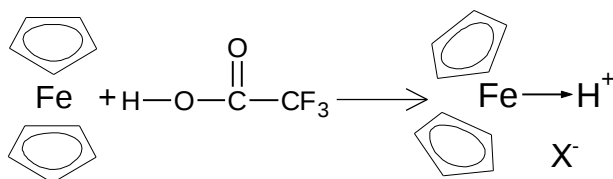


Рис 6.17 Реакция ферроцена с трифторуксусной кислотой

Трифторуксусная кислота более сильная, чем уксусная кислота, и она может быть абсолютно безводной. Положительно заряженная частица подвинула лиганды, вытянула на себя пару электронов, и эта частица села. Если взять дейтерированную кислоту, то на следующем этапе видно, что дейтерий встраивается в кольцо:

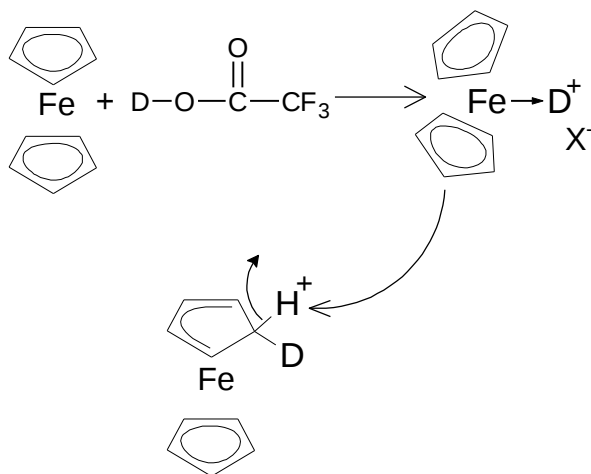


Рис 6.18 Реакция с дейтерированной кислотой

Так идут все реакции замещения, нарисованные выше. Если разбавить водой, то она заберет протон с железа, и всё вернётся назад.

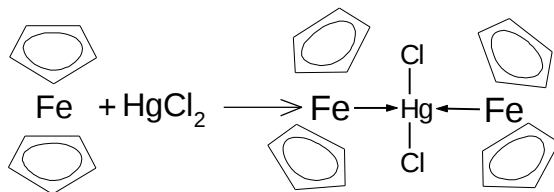


Рис 6.19 Взаимодействие ферроцена с HgCl_2

В отличие от ацетата ртути, HgCl_2 менее реакционно-способное соединение. Ферроцен оранжевый, а HgCl_2 – бесцветное, если начать в ступке перетирать их, то получится

ярко-красный порошок. Оказывается, что кислота Льюиса способна исказить ферроцен. Аналогичные ситуации для Cr_2Ru и Cr_2Os . Электронно-дефицитное соединение участвует в донорно-акцепторном взаимодействии с железом.

Когда ученые стали выяснять, в чем причина экстремальной стабильности вышеупомянутых соединений, оказалось, что структура соединения, приведённого на рисунке 6.13, не такая, как было написано нами:

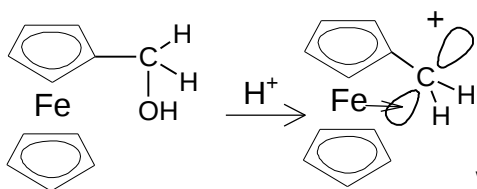


Рис 6.20 Стабилизация железом орбитали

То есть катион перестает быть плоским, группировка нагибается к металлу и прямым способом начинает стабилизировать это вакантное место. Далее напишем некоторые соединения с $\text{Cr}(\text{CO})_6$:

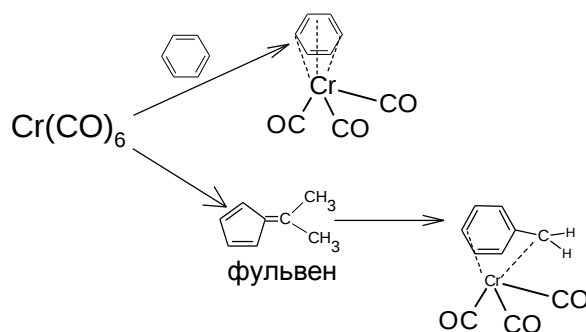


Рис 6.20 Соединения с $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Можно предположить, что три CO уйдут, фульвен ляжет на хром. Так и происходит. Выясняется, что к аналогичным структурам можно прийти совершенно другим путём. Лиганд не обязательно должен оставаться плоским, если нужно хорошо стабилизировать металлический центр.

Конформация ферроцена

Кольца у ферроцена вращаются практически без всяких барьеров. Это важная характеристика ферроцена. Есть ферроцен, рутеноцен и осмоцен. В каждом следующем наклон всё больше и больше.

Химия VII группы. Марганоцен и рениецен

Cr_2Mn

Cr_2Re

Марганоцена существует два – короткий низкоспиновый и длинный высокоспиновый. Они быстро превращаются друг в друга, но высокоспиновый – практически ионный (2CrMn^{2+}), он реагирует как цикlopentadiенил магний, он может только переносить кольца. Для него нет никаких других реакций. Реакции с низкоспиновым тоже невозможно. Химия марганоцена оказалась примитивна – он переносит кольца в органические и в металлорганические соединения.

Рениецен существует только низкоспиновым, он 17-ти электронный, радикал со всего одним неспаренным электроном, ковалентный, полярный. В растворе существует в двух вариантах – мономер и димер. В кристалле – только димер. Напишем для него структуры:

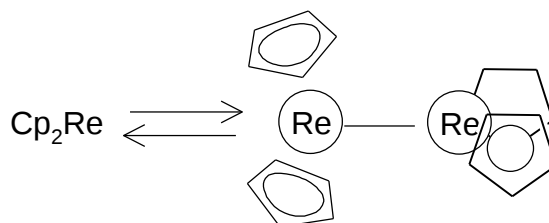


Рис 6.21 Получения димера рения

Обе катушки стали клиновидными и соединились между собой, то есть один электрон от одного рения, второй – от другого. Получился димер.

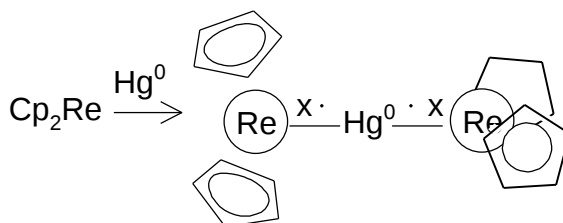


Рис 6.22 Реакция рениецена с ртутью

Эту реакцию легко проводить: взять раствор исходного соединения, налить металлическую ртуть в пробирку, сильно встряхнуть, избыток ртути осаждается, и в растворе уже происходит замещение. Далее декантировать раствор и выделить продукт. Интересно, что это клиновидный сэндвич, расширяется координационная сфера металла.

Химия для рения развивалась очень слабо.

Рассмотрим реакцию с окислением кислорода:

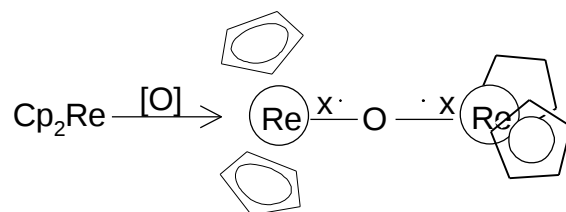


Рис 6.23 Реакция с окислением кислорода

Иногда случайно протекающие реакции с кислородом приводят к интересным открытиям. В данном случае попадание кислорода привело к аналогичному результату как в реакции с ртутью, только на место ртути встал кислород. Однако двухвалентный кислород обычно уголкового, а здесь угол с кислородом – 180° . Такой кислород называется оксанным кислородом. У него есть пара электронов на р орбитали. Они затягиваются во взаимодействие с молекулярными орбиталями металла. Кислород в такой позиции оказывается кратно связанным и налево и направо многократно. Есть много кристаллических оксидов переходных металлов, для некоторых оксидов есть разные кристаллические модификации. Есть взять из каталога структуру этих оксидов, то в колоссальном количестве в одной структуре будут и оксанные кислорода в том числе.

Химия VI и V группы. Химия ванадоцена

В шестой группе нас интересуют Cr, Mo и W, а в пятой – V, Nb, Ta.

Начнем с пятой группы, потому что сэндвичевые соединения пятой группы исследованы намного сильнее. В пятой группе находятся элементы с пятнадцатью электронами, а в шестой – с шестнадцатью. Стабильность ванадоцена намного выше. Реакционная способность металлоценов пятой группы намного выше реакционной способности металлоценов шестой группы. В первую очередь учёные занимались химией ванадоцена:

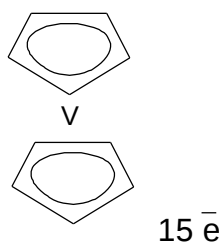


Рис 6.24 Ванадоцен

Огромный вклад в исследование ванадоцена внесли исследователи из СССР, в первую очередь, академик Разуваев. Стал крупным ученым до войны, во время войны занимался синтезом и исследованием летучих соединений в рамках программы разработки атомной бомбы. Защищал кандидатскую диссертацию, будучи заключенным. Создал институт в Нижнем Новгороде, который работает и по сей день.

Рассмотрим некоторые реакции с ванадоценом:

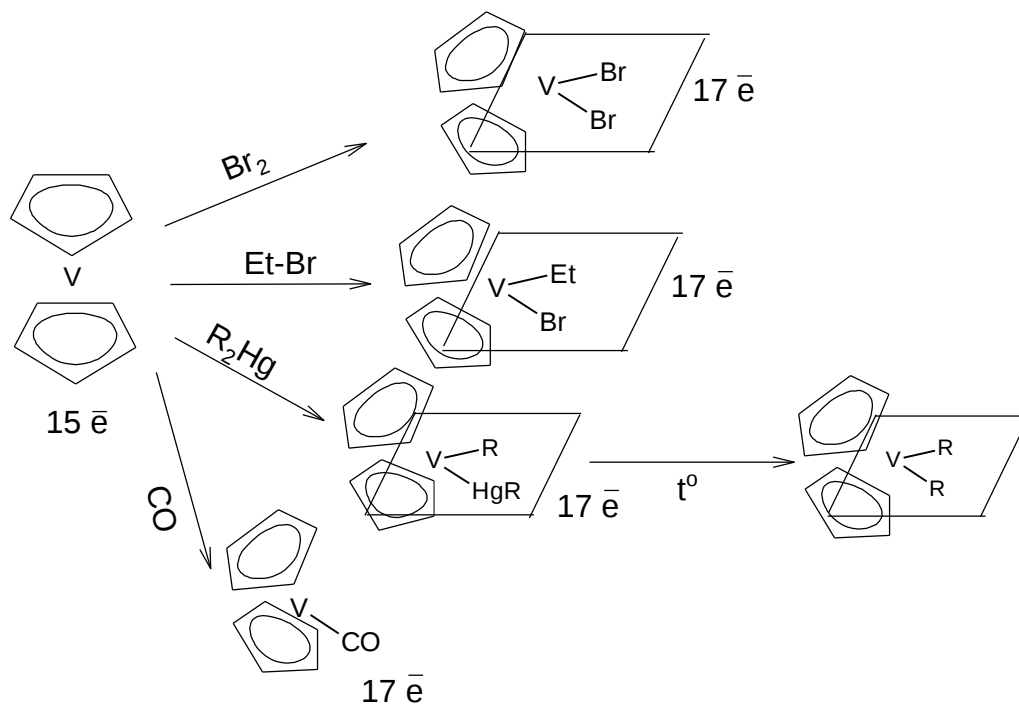


Рис 6.25 Реакции с ванадоценом

Восемнадцатая электронная конфигурация не получается ни в одном из выше рассмотренных случаев по стерическим причинам.

Если взять танталоцен и ввести в реакцию с Br_2 , то ситуация будет похожая, но другая:

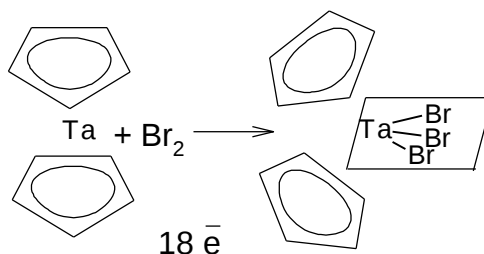


Рис 6.26 Реакция танталоцена с Br_2

Все три брома лежат в плоскости, и, наконец, получается 18 электронов. Если решаем проблему стерическую, то реакция способна доходить до конца до 18-ти электронных комплексов. Реакций по кольцам нет.

Если вместо ванадия взять хром, то всё окажется восемнадцатилетним. С хромом никто не добивался хороших методик, и принципиально новых знаний они не получили.

Химия тяжелых металлоценов

С молибденом и вольфрамом получаются практически одинаковые результаты. С вольфрамом и молибденом можно работать только при температуре минус 70°.

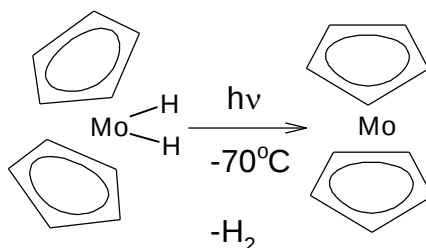


Рис 6.27 Получение молибденоцена

Если рассматривать взаимодействие с Br₂, NaI и так далее, результаты будут аналогичны результатам вышеописанных соединений. Рассмотрим другие реакции. Например, при растворении в бензоле и нагревании до комнатной температуры получится клиновидный сэндвич, то есть проходит C-H активация:

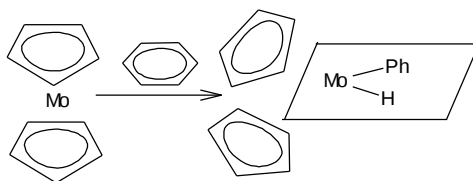


Рис 6.28 Взаимодействие молибденоцена с бензолом

Если в этой реакционной смеси создать давление водорода, то произойдет возврат к исходному продукту.

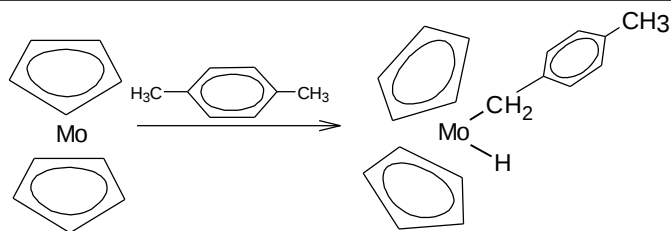


Рис 6.29 Реакция молибденоцена с ксилолом

Малхолм Грин – английский исследователь, почти всю жизнь проработал в Оксфорде деканом факультета неорганической химии. Внёс огромный вклад в развитие химии тяжелых металлоценов и C-H активации. Это были очень важные работы. Если бы можно было активировать метан, было бы интересно, но задача все еще не решена.

Что получится при нагревании молибденоцена? Учитывая, что он неустойчив, получится следующее:

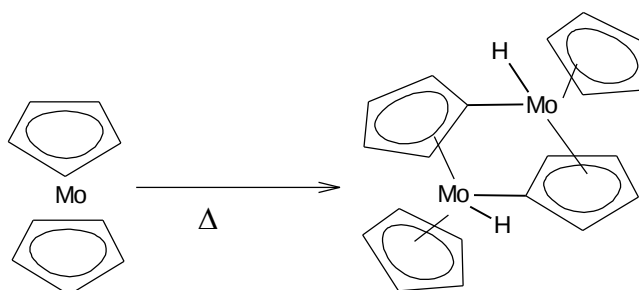


Рис 6.30 Нагревание молибденоцена

Молибден прореагировал сам с собой. Каждая половинка получается 18-ти электронной по металлу. Присутствуют два изомера – цис и транс.

С вольфрамоценом получается всё абсолютно так же, но немного иначе по скоростям.

Если взять необий или тантал, каждая «половинка» будет 17-ти электронной, и они искажат все углы и появится связь металл-металл.

IV группа. Химия титаноцена

Ti, Zr, Hf. Больше всего работали с титаноценом. Обычно использовали титаноцен дихлорид, потому что его очень легко получить, и он является коммерческим препаратом.

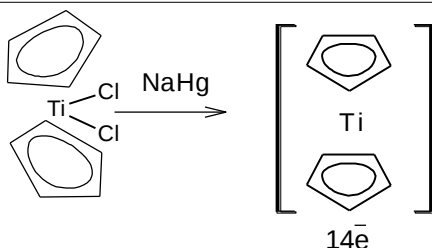


Рис 6.31 Получение титаноцена

Соединение написано в квадратных скобках, потому что в отличие от всех предыдущих металлоценов, нет никаких спектральных доказательств и характеристик для этого соединения на сегодняшний день. Если в эту реакционную смесь сразу добавить CO, то выделяется 16-ти электронный продукт:

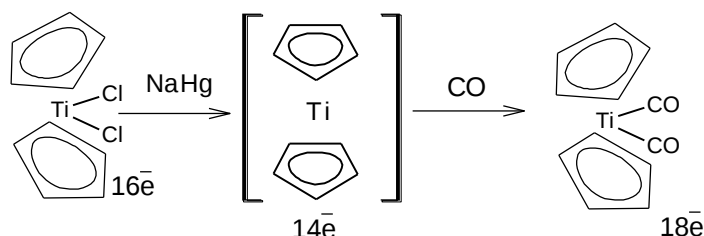


Рис 6.32 Реакция с добавлением CO

Это второй коммерческий препарат, который легко купить.

Если ни с чем не проводить реакцию, то получаются практически такие же соединения, какие получались ранее, но с другим конечным соединением:

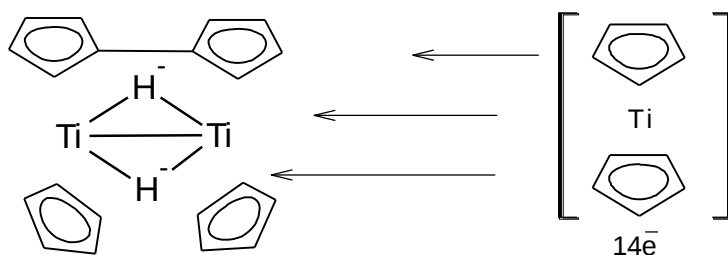


Рис 6.33 Реакция титаноцена

Если прокрутить так, чтобы цикlopентадиенильные кольца встретились, то получится примерно такое же соединение. Здесь происходит еще один оборот и образуется еще одна связь C-C.

Рассмотрим реакцию с Cr^{*}Na.

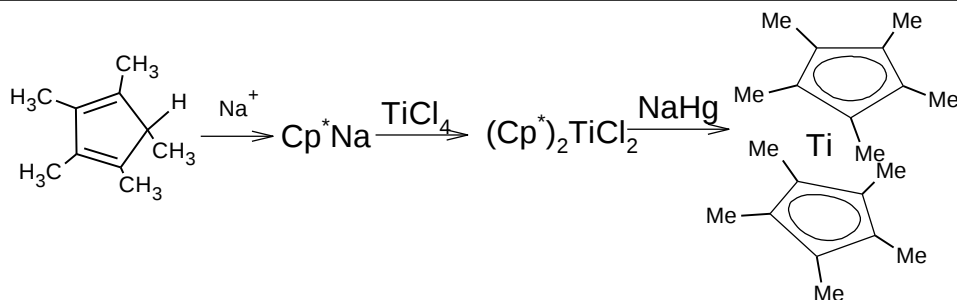


Рис 6.34 Получение титаноцена в растворе

Он находится в равновесии. Если не навесить метильные группы, он сам себя не проактивирует. Так же рассуждали исследователи.

Титаноцену не удастся сложиться в димер, но возникает другое соединение:

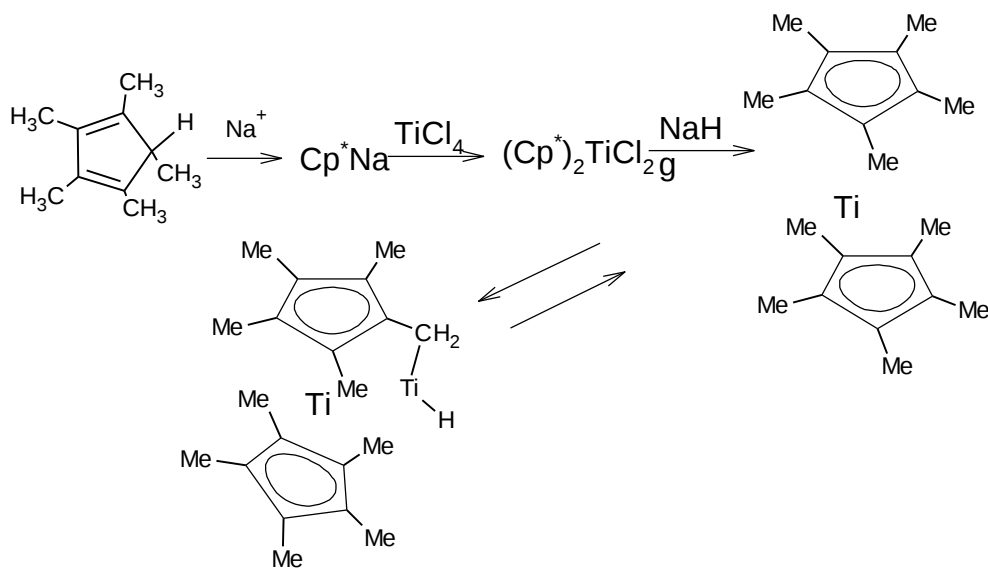


Рис 6.35 Внутримолекулярная активация

Лекция 7. Гидридные комплексы: химия, строение, свойства

Терминальные гидридные соединения

Строение гидридных соединений переходных металлов представлено на рисунке 1.

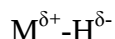


Рис 7.1 Строение модели гидридных соединений переходных металлов

Связь водород металл одновалентная ковалентная полярная.

В полярных растворителях гидридные соединения поляризованы: металл несет на себе заряд дельта плюс, а водород дельта минус. Как сильно бы не были поляризованы соединения, водород не выступает в ионной форме.

Историческая сноска

Одно из первых гидридных соединений, которое было получено в 1930 году Вальтором Гимером, $(CO)_4FeH_2$ вначале было описано структурой 7.2

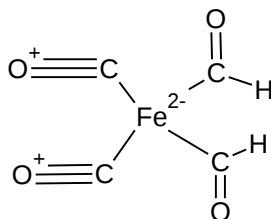


Рис 7.2 Первая предложенная структура гидридного комплекса $(CO)_4FeH_2$

В 1960-1965 годы были открыты соединения Cr_2Re-H и комплекс платины 7.3, который синтезировал Чат, также параллельно появлялись соединения строения $[ReH_9]^{2-}$.

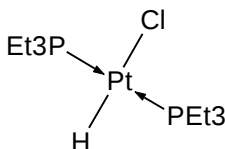


Рис 7.3 Гидридное соединение платины

Газообразный водород растворяется во многих металлах, лучше всего он растворяется в палладии. При атмосферном давлении в 1 объеме палладия растворяется 850 объемов водорода. Однако это единичный случай; магний, медь, сталь растворяют водород в

соотношении примерно объем на объем. Это имеет особое значение на предприятиях, где работают в атмосфере водорода, так как он начинает просачиваться через стенки, и создается пожароопасная ситуация.

Способы координации водорода

1. терминальный

Пример на рисунке 7.1 Связь простая, образована парой электронов

2. мостиковый

Пример на рисунке 7.4. Связь трехцентровая двухэлектронная. Описание этой связи смотри в лекциях «Теоретическая неорганическая химия. Часть 1».

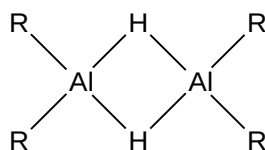


Рис 7.4 строение соединения R_2AlH

Получаются такие гидридные соединения (рис 7.5) при обработке хлоридного комплекса гидридом натрия или боргидридом натрия. При этом место алюминия может занимать любой переходный металл. В результате реакции переходного металла с боргидридом натрия может образовываться как терминальный гидрид, так и димер, гомо или гетерометаллический (гетероэлементный). Гетероэлементная связь представляет собой мостиковое соединение металл-водород-бор, где число мостиковых гидридов варьируется от одного до трех.

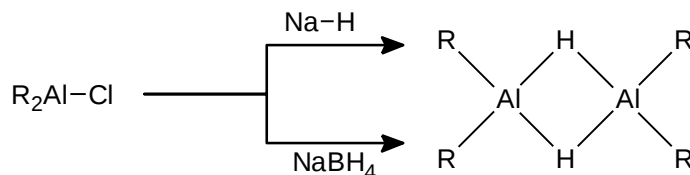


Рис 7.5 Схема синтез соединения R_2AlH

Количество мостиковых гидридов в соединениях типа металл-водород-металл варьируется от одного до четырех. Угол в соединениях с одним мостиком составляет 160-170 градусов, в соединениях с четырьмя мостиками угол 80-85 градусов. Рассмотрим пример мостикового соединения $(CrReH)_4$, он представляет из себя куб с торчащими циклопентадиенильными фрагментами (рис 7.6).

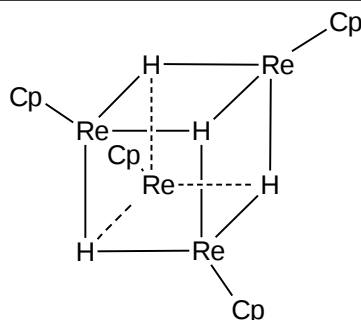


Рис 7.6 Строение $(\text{CpReH})_4$

Связь в этом соединении двухэлектронная четырехцентровая.

Есть соединения, в которых вокруг атома водорода 6 атомов металла. О них будет сказано позже.

Методы синтеза гидридных комплексов

Первый способ

Первый способ получения гидридных комплексов заключается в подкислении анионных комплексов. Водород не может взаимодействовать ионно, поэтому встраивается в координационную сферу. Приведем пример с комплексом $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-1}$ и $\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (рис 7.7)

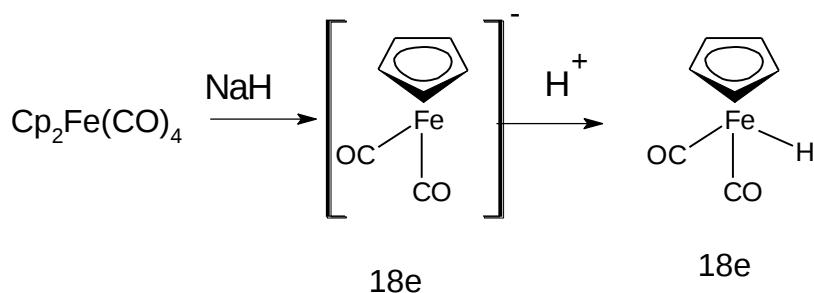
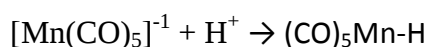


Рис 7.7 Примеры получения гидридных комплексов под действием H^+

Второй способ

Второй способ – взаимодействие с боргидридом натрия. Происходит замена галогена на водород.



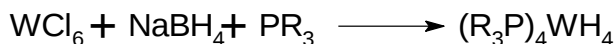


Рис 7.8 Примеры получения гидридных комплексов под действием NaBH_4

Протонирование

Рассмотрим схему 7.9. В 8 группе 18 электронный ферроцен Cr_2Fe в среде безводной трехфторуксусной кислоты (сильно кислая среда) полностью протонируется и перестает быть правильным сэндвичем, он вытягивается, образуя катион. При добавлении воды равновесие будет обращено. В 7 группе Cr_2ReH , он представляет собой клиновидный сэндвич и построен как катион ферроцена. При его протонировании в биссекторной плоскости лежит 2 водорода, вся структура положительно заряжена. В 6 группе – Cr_2WH_2 . Клиновидный сэндвич при обработке кислой средой присоединяет еще один водород. Все водороды находятся в биссекторной плоскости. В 5 группе CrTaH_3 . Так как все три несвязывающие орбитали заняты, то запротонировать это соединение очень сложно, в условиях сильной кислоты оно может разрушиться.

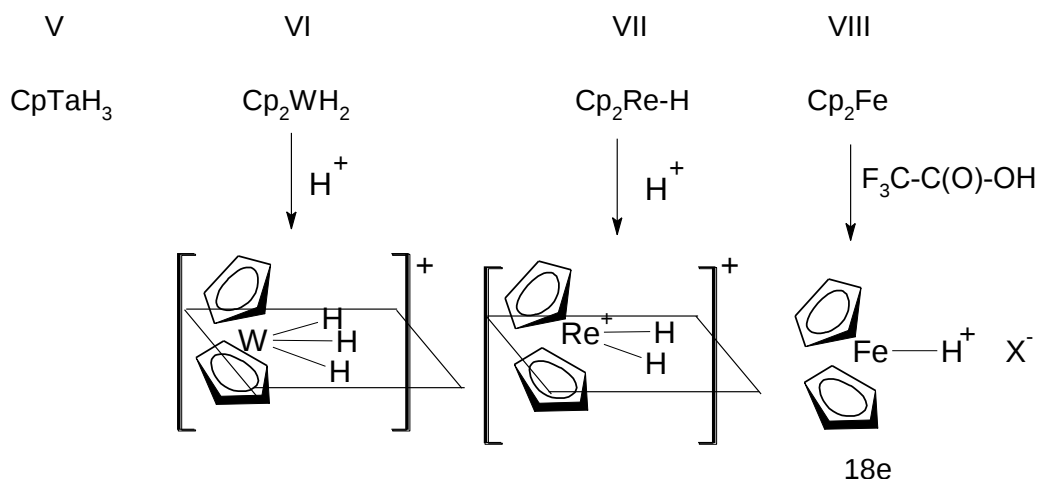


Рис 7.9 Протонирование циклопентадиенильных комплексов переходных металлов 5-8 групп

Третий и четвертый способ

Третий способ – это взаимодействие с водородом, ярким примером является вольфрамоцен, который в реакции с водородом дает Cr_2WH_2 , который разлагается под действием света. Также синтез возможен при взаимодействии с органическими соединениями – четвертый способ (рис 7.10).

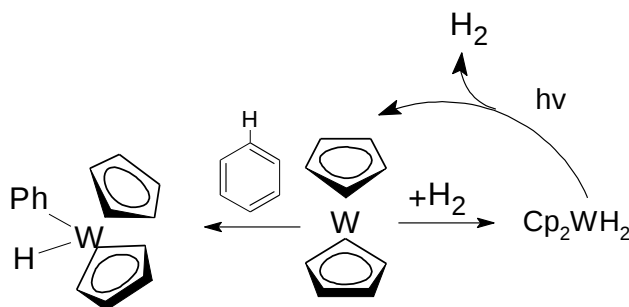


Рис 7.10 Альтернативные пути синтеза гидридных комплексов

β -водородный сдвиг может приводить к появлению гидридных комплексов.

β -водородный сдвиг

Рассмотрим пример реакции β -водородного сдвига на примере ниобиевого комплекса (Рис 7.12). Cr_2NbCl_2 представляет собой 17-ти электронный комплекс, 1 неспаренный электрон позволяет нам использовать метод ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) для его изучения. Неспаренный электрон дает сигнал тонкой структуры, который несет большую информацию о соединении.

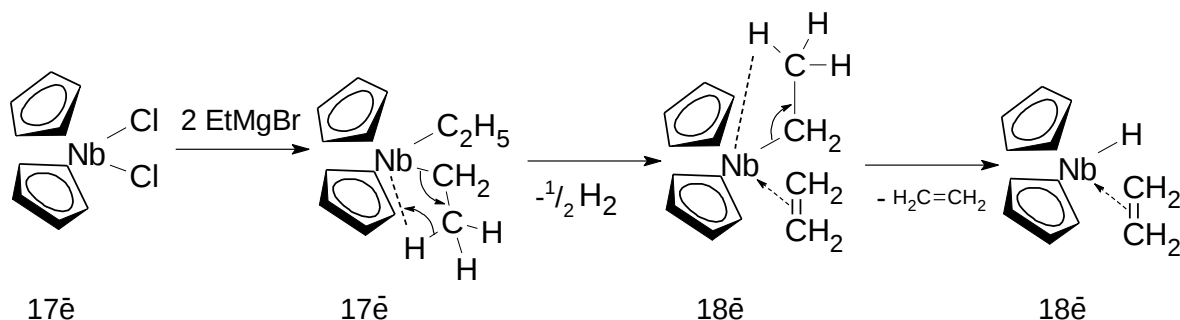


Рис 7.11 Метод синтеза гидридных комплексов при протекании β -водородного сдвига

При взаимодействии с этилмагнийбромидом образуется диэтиловая производная этого комплекса, этильные заместители встают на место хлоров. Полученный комплекс также дает сигнал, но отличный от сигнала первого комплекса, что позволяет следить за протеканием реакции и степенью превращения. Так же может произойти β -водородный сдвиг – отщепление половины молекулы водорода – и остается олефин, который координируется по ниобию. Получается 18-ти электронный и диамагнитный комплекс. Со временем сигнал в ЭПР исчезает. Для детектирования диамагнитных соединений используют метод ЯМР (ядерного магнитного резонанса). Далее происходит второй β -водородный сдвиг, отщепляется этилен и образуется гидридный комплекс, который имеет свой сигнал в спектрах ЯМР.

β -водородный сдвиг в химии переходных и непереходных металлов играет очень большую роль, в частности, в синтезе гидридных комплексов.

Свойства гидридных комплексов

Как уже было сказано, гидридные соединения поляризованы. Выступают как восстановители органических соединений, вне зависимости от координационной сферы.

Кислотность гидридных комплексов

Шкала кислотности в сравнении с кислотами (рКа). рКа – логарифмическая шкала.

Таблица 7.1 Шкала кислотности некоторых соединений

H_2CO_3	10
Уксусная кислота	~5
H-Mn(CO)_5	7,1
$\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$	4,0
H-Co(CO)_4	1,0

Шкала кислотности зависит от среды, в которой проходит сравнение. Например, если взять метанол как растворитель, то будет другая шкала. В метаноле HCl , HNO_3 и H-Co(CO)_4 диссоциируют нацело. В таком случае нельзя различить силу этих кислот – нивелирующий эффект среды.

Рассматривая реакцию β -водородного сдвига, надо заметить, что при нагнетании давления и увеличении концентрации этилена можно сдвинуть равновесия в сторону изначального комплекса.

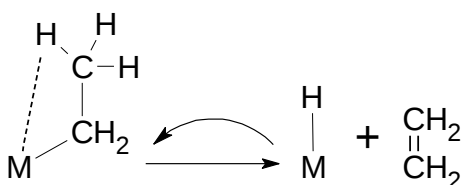


Рис 7.12 Реакция β -водородного сдвига в общем виде

Возникает вопрос о том, какая связь выгоднее М-С или М-Н? Чтобы ответить на него, необходимо сравнить энергию этих связей. Для М-С она лежит в пределах 150-180 кДж/моль, для М-Н – 190-250 кДж/моль, то есть связь металла с водородом прочнее, чем с углеродом.

Опыты Кубаса

В 1984 год химик Кубас проводил опыты с вольфрамовым комплексом $(\text{CO})_4\text{W}(\text{PCy}_3)_2$. Это октаэдрический 18 электронный комплекс, Cy – сокращение от циклогексила (C_6H_{11}), который находится при нормальных условиях в конформации кресла.

То есть это весьма объемный заместитель, который используется для стабилизации. Фосфины находятся в транспозиции друг к другу. Геометрия представлена на рисунке 7. 14. Проводим реакцию с водородом. Он заместил молекулу CO, но остался молекулой. Для доказательства этого пользовались методами ЯМР и РСА (рентгеноструктурный анализ).

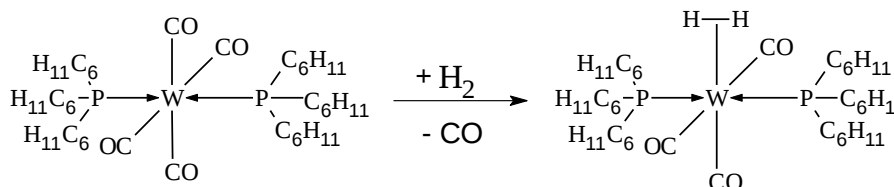


Рис 7.13 Реакция Кубаса

Рентгеноструктурный анализ

Длина связи в молекуле водорода составляет $0,74 \text{ \AA}$, Однако, она не равна двум ковалентным радиусам водорода из таблицы. Табличный радиус взят из углеводородов и является более универсальным. В комплексе $(\text{CO})_3(\text{H}_2)\text{W}(\text{PCy}_3)_2$ расстояние Н-Н было определено в $0,75 \text{ \AA}$ с точностью $\pm 0,08$, что является достаточно большой ошибкой.

Метод РСА заключается в том, что имеется маленький кусочек идеального кристалла образца, на который действуют радиоактивным излучением, которое отражается от кристаллической решётки. Излучение зависит от типа упаковки и межатомных расстояний, образуются пятна отражения, которые различаются расположением и интенсивностью. При этом образец поворачивается с постоянной скоростью. Из данных о расположении этих пятен надо решить обратную задачу и определить, где находятся атомы.

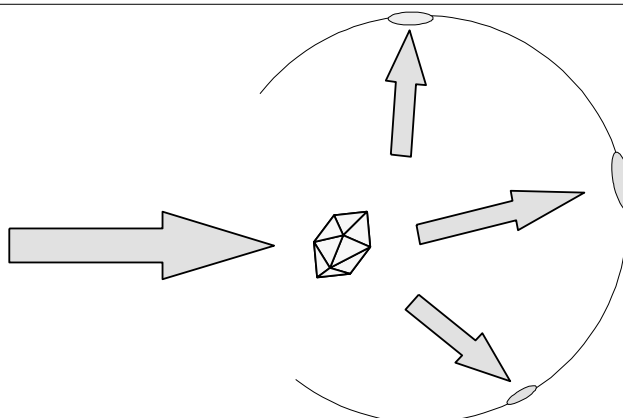


Рис 7.14 Упрощённая модель дифрактометра

Рентгеновский луч отражается на электронных облаках, и, чем плотнее облако, тем с более острым углом он отражается. При более рыхлом облаке электронов излучение проходит насквозь, отклоняясь на незначительный угол, из этого и из интенсивности можно сделать вывод о валентных электронах и электронном строении. Однако нельзя точно сказать о положении ядра. Поэтому сложнее всего определить расположение водородов как самых легких атомов. Поэтому в статьях пишут, что положение всех атомов определены с определенной точностью, а положения водородов рассчитаны. Для определения положения ядер можно пользоваться методом нейтронной дифракции (ND), так как нейтроны отражаются от ядер. С помощью ND было определено расстояние между водородами в комплексе $(\text{CO})_3(\text{H}_2)\text{W}(\text{PCy}_3)_2$ более точно – $0,82 \text{ \AA}$, то есть молекула явно удлинена. Так же было определено, что в растворе существуют две равновесные формы, расстояние между водородами во второй форме больше и составляет $1,6 \text{ \AA}$

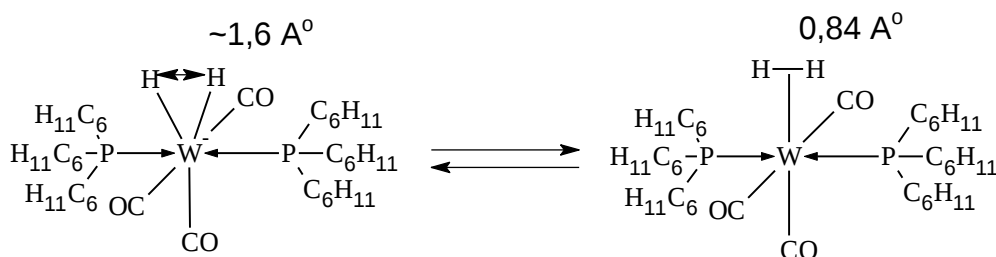


Рис 7.15 Равновесные формы $(\text{CO})_3(\text{H}_2)\text{W}(\text{PCy}_3)_2$

Следовательно, в соединениях с большим количеством водородов, например $[\text{ReH}_9]^{2-}$, присутствуют не только терминальные водороды, но и координация по связи H-H как третий способ координации водорода в комплексах.

Природа связи в гидридных комплексах

Рассмотрим модель связи молекулы водорода с переходным металлом. Как видно, водород подходит боком, нижняя орбиталь связывающая, верхняя разрыхляющая. Связывающая орбиталь перекрывается с p , s , d орбиталью металла. А разрыхляющая перекрывается с d орбиталью, электроны приходят с металла на разрыхляющую орбиталь водорода, что ослабляет связь $H-H$. Это применяется также для силанов, которые координируются металлом по связи $Si-H$, а не по Si .

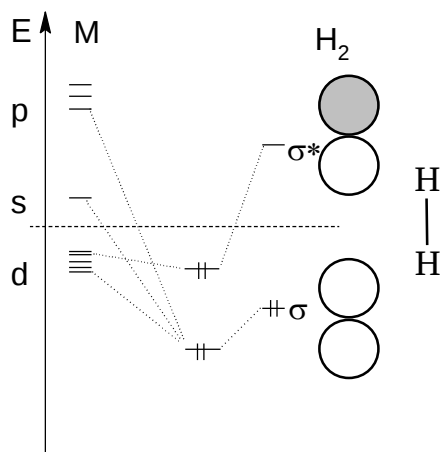


Рис7.16 Модель связи молекулы водорода с переходным металлом

Отображение типа координации водорода в брутто формуле.

В брутто формуле для отображении терминальных водородов используют простую запись $H_2Fe(CO)_4$, чтобы подчеркнуть, что молекула координирована по связи $H-H$, используют запись $(H_2)M$.

Лекция 8. Соединения Mn и Re и их конфигурации

Марганец и рений находятся в одной группе, но из-за стерического эффекта свойства различаются.

Таблица 8.1 Сравнение температур плавления и температур кипения

свойства	Mn	Re
$T_{\text{плав}}, \text{K}$	1250	2150
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	3470	5870

Увеличение температур при переходе от марганца к рению свидетельствует о том, что сверху вниз в группах переходных металлов энергия связи растет.

Марганец

Рассмотрим разнообразие соединений марганца.

Таблица 8.2 Разнообразие соединений марганца

-1	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\text{Na}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-1}$	$\text{Mn}^0(\text{CO})_{10}$	$(\text{CO})_5\text{Mn-Br}$	MnCl_2 MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnF_5	MnO_3	Mn_2O_7

Марганец в степени окисления три встречается достаточно редко, так как он часто переходит в марганец два, что не слишком востребовано в изучении.

Среди оксидов есть много нестехиометрических оксидов, с нецелочисленными коэффициентами. В курсе они не рассматриваются, однако, это весьма распространенное явление.

Валентное состояние 5

MnF_5 – молекула, которая существует в газовой фазе. Степень окисления достаточно высокая, поэтому можно сказать, что марганец окисляет фторид ион до фтора, а сам восстанавливается до марганца (III).



$[\text{MnO}_4]^{3-}$ достаточно устойчив в сильнощелочной среде, в водной среде. Если подкислить, идет диспропорционирование.



Также существует соединение MnOCl_3 .

Валентное состояние 4

Для фторида марганца существуют такая же реакция, как и для фторида марганца 5.



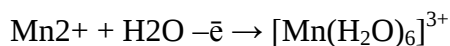
Также существуют такие комплексы как $\text{K}_2[\text{MnF}_6]^{2-}$ и $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$, они аналогичны ферроцианидам (красной и жёлтой кровавой соли), которые хорошо известны.

Валентное состояние 3

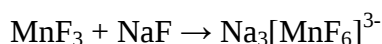
Получается марганец в степени окисления $+3$ при разложении оксида марганца (IV) при температуре около тысячи градусов.



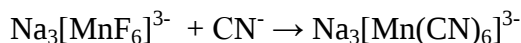
Также можно получить марганец $+3$, растворив соль двухвалентного марганца в воде и провести электрохимическое окисление в соответствии с уравнением реакции.



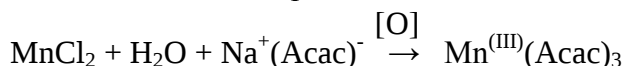
Так же можно взять твердый фторид марганца (III) и фторид натрия и перетереть в безводной среде, получится комплекс трёхвалентного марганца с натрием.



Если подействовать на комплексы марганца (III) цианидом, то лиганды заменятся на цианид ион.



Если взять водный раствор хлорида марганца в присутствии слабых окислителей и ацетилацетоната натрия:



Бывают и более сложные анионные комплексы с такими лигандами, как PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, так как такие анионы могут являться как хелатными, так и не хелатными. Заряды так же могут быть разными. Далее можно посчитать число электронов для марганца (III) – это 5d электронов либо 5, либо 1 для высокоспинового состояния и низкоспинового состояния, но если вместо 5 электронов будет 4, то проблема все равно останется. Для $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]^{3-}$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – это высокоспиновое состояние, а для $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ – это низкоспиновое состояние.

Рений

Рений больше по размеру, чем марганец, и все стерические эффекты у него не проявляются. Валентные состояния похожи на состояния марганца и почти все реакции, характерные для марганца, можно воспроизвести для рения.

Галогениды рения

Исторически получено много галогенидов для рения для разной степени окисления, как показано в таблице 8.1.

Таблица 8.3 Известные галогениды рения

II	III	IV	V	VI	VII
-	-	F	F	F	F
-	Cl	Cl	Cl	Cl	-
-	Br	Br	Br	-	-
I	I	I	-	-	-

Есть попытка получить галогенид в другой степени окисления, например, ReF_2 , то произойдет диспропорционирование на рений(0) и на галогенид с более высокой степенью окисления. Если попробовать получить галогениды более высокой степени окисления, металл в такой степени окисления становится сильным окислителем, и он окисляет галогенид до простой молекулы, а сам переходит в более низкую степень окисления.

Физические характеристики галогенидов рения

Рассмотрим физические характеристики фторида рения(VI) и фторида рения(V). Температура плавления у рения(VI) как тяжелого металла с большим количеством заместителей составляет $18,6^\circ\text{C}$, что говорит о том, что это молекулярное соединение. Внутримолекулярные связи сильные межмолекулярные слабые. Для рения (V) температура плавления больше (48°C), но всё же близко. Хлорид рения(III) устойчив

при температуре до 700 °С, не плавится, а возгоняется при 350 °С. Хлорид рения (IV) тоже возгоняется при температуре 300 °С и стабилен до температуры 600-700 °С.

Получить хлорид рения(III) и хлорид рения (IV) можно, получив в чистом виде хлорид рения (V) и пограв. Он распадется на ReCl_4 и хлор, а далее ReCl_4 можно нагреть и получить ReCl_3 . Высокая температура возгонки и плавления обусловлена тем, что эти хлориды не являются молекулами, а существуют такие тримерные молекулы $(\text{ReCl}_3)_3$ и $(\text{ReCl}_4)_3$. Молекулярная масса получается больше и определяет физические характеристики.

Далее рассмотрим строение этих молекул. Три рения лежат в одной плоскости, связи кратные, на каждом рении есть по 2 атома хлора и три мостиковых хлора лежат в плоскости атомов металла. Структура представлена на рис 8.1

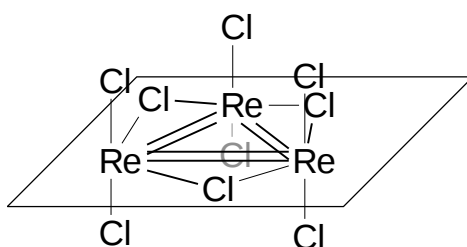


Рис 8.1 Структура молекулы $(\text{ReCl}_3)_3$

Именно такая молекула конденсируется и кристаллизуется. О решетке будет сказано позже. Молекула стабильна, пока много галогенов и металл закрыт, когда хлоров становится мало и электронов начинает не хватать, координационная сфера пустеет, эти молекулы слипаются в более прочные ассоциаты. Это путь, который ведет к кластерам и далее к наночастицам.

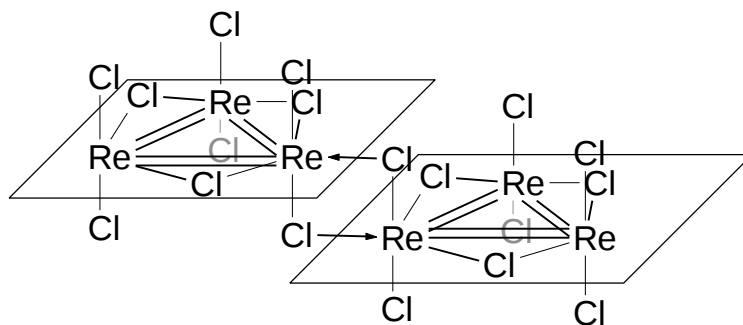


Рис 8.2 Пример кристаллической решетки для $(\text{ReCl}_3)_3$

В результате получается весьма прочная полимерная решетка, где для каждого атома металла есть взаимодействие с хлором соседней молекулы.

Молекула $(\text{ReCl}_4)_3$ строится так же, как и молекула $(\text{ReCl}_3)_3$, только добавляется по одному хлору в плоскость атомов металла, поэтому температура возгонки и разрушения решетки меньше чем у $(\text{ReCl}_3)_3$.

Дополнительные хлоры закрывают координационное место рения, и связи в кристаллической решетке ослабевают.

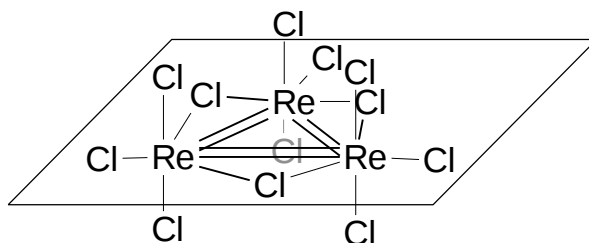


Рис 8.3 Структура молекулы $(\text{ReCl}_4)_3$

Для молекулы $(\text{ReCl}_3)_3$ характерны реакции, когда на вакантное координационное место рения садится не хлор другой молекулы и не атом хлора, а ион хлора.

Образуются комплексы следующего типа: $\text{Na}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ или $\text{Na}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{Br}_3]^{3-}$, если был выбран бромид натрия.

Среди неорганических соединений большую часть занимают ионные соединения в кристаллической фазе и в растворе. Реакции соединений с ионными связями безбарьерные, если энергетический барьер присутствует, значит, есть элемент ковалентности, то есть перед нами обособленные молекулы.

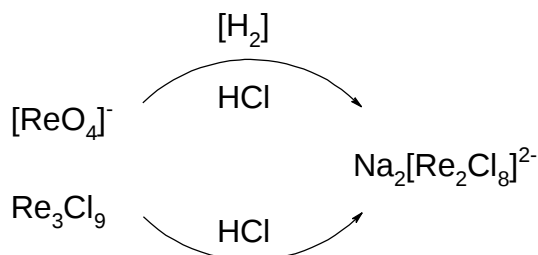


Рис 8.4 Схема синтеза соли с рением в степени окисления +3.

Для многих ковалентных соединений характерна изомеризация. ReO_4^{-1} – перренат анион – или Re_3Cl_9 можно обработать водородом при большой температуре и соляной кислоте. Они дают соль $\text{Na}^{+2}[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ – ионное соединение, но внутри находится молекулярный ион Re_2Cl_8 , где связи хоть и полярные, но ковалентные. Это соединение было получено и описано в литературе до второй мировой войны. После второй мировой войны синтез был воспроизведен, и было доказано, что образуется димер. Это

первое соединение, для которого Коттен сказал, что в нем присутствует четвертная связь Re-Re. Структура аниона представлена на рис 8.5.

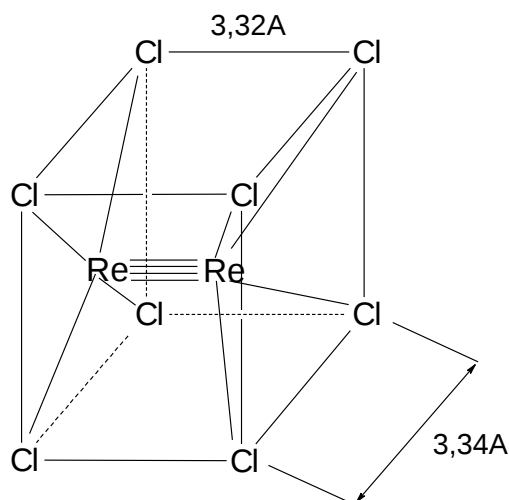


Рис 8.5 Структура аниона Re_2Cl_8^- с четвертной связью Re-Re

Как можно заметить, структура аниона представляет собой почти правильный куб, хлоры не связаны между собой, на рисунке эти линии обозначают форму аниона. Также стоит обратить внимание на длину связи металл-металл: для металлического рения она составляет 2,78 Å, а расстояние между атомами при четвертичной связи равно 2,24 Å, что принципиально короче. Если посмотреть на молекулу вдоль связи Re-Re и то можно представить, что молекула может поворачиваться по связи Re-Re и иметь разные конформации (заслоненная или заторможенная). Заслоненная конформация – когда хлор заслоняет хлор, заторможенная, если повернуть на 45°. Данный анион существует в заслоненной конформации, которая выше по энергии, но не выгодная. Исходя из этого, был сделан вывод, что связь четвертная, крепкая. В этом соединении присутствует динамический процесс, поворот связи металл-металл вокруг своей оси.

Добыча рения

Рений не самый дорогой металл, он достаточно обильно рассеян по земной коре, но нет крупных месторождений, поэтому его добывают из газов исходящий от вулканов. Самый производительный вулкан по рению называется «кудрявый», находится на острове Итуруп. Также на этом острове находится единственное месторождение этого металла.

Лекция 9. Соединения Ni и Co и их конфигурации

Маленькие переходные металлы Ni, Co, Cu

Самые маленькие переходные металлы это кобальт, никель и медь, они же самые высокоэлектроотрицательные. Лиганды во всей координационной химии одни и те же, одни и те же элементы, либо олефины разного размера (циклобензол, циклопентадиенил). С разными лигандами вклад в молекулярные орбитали получается количественно разный. Вспомним график:

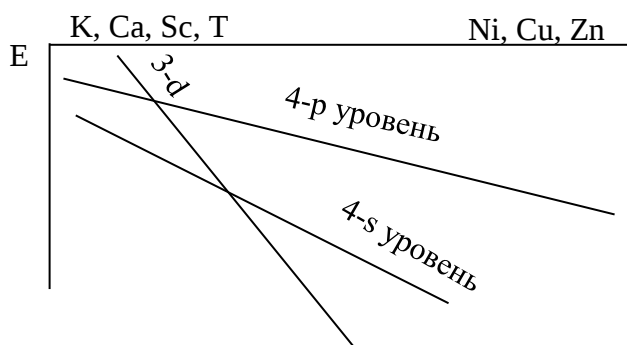


Рис 9.1 Кристаллическое поле

Поэтому на d орбитали почти всегда есть электроны, а на p орбитали почти нет.

По мере продвижения на право роль s орбитали усиливается, поэтому у металлов постпереходных рядов (медь, золото) лиганды связываются только с орбиталями. Однако если есть только s орбиталь, то как металл может координировать много лигандов? Ранее нами были рассмотрены примеры SiF_6^{2-} , PCl_5 , у нас была одна связывающая орбиталь и блок не связывающих. Поэтому на s орбиталь можно посадить много лигандов, пусть и одной парой. Это электронный аспект. Стерический аспект состоит в том, что s орбиталь круглая, и лигандам все равно, где находиться, поэтому для таких комплексов начинают реализовываться самые разные полиэдры.

Комплексы Ni

Рассмотрим несколько комплексов никеля:

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$; $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ тетраэдр

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ плоско-квадратные

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ тригональная би-пирамида или квадратная пирамида

$[\text{NiF}_6]^{4-}$ октаэдрический

Во всех этих соединениях никель двухвалентный.

Рассмотрим реакцию бромида никеля с фосфином (PR^3 в общем виде). С фосфинами получаются хорошие стабильные комплексы, поэтому их получено достаточно много. Для примера возьмём несимметричный фосфин PEtPh_2 , у которого в начале образуется нейтральный комплекс $[\text{Br}_2\text{Ni}(\text{PEtPh}_2)_2]$ зеленого цвета, тетраэдрический и парамагнитный (3,18). Его можно закристаллизовать, и его структура известна, однако, в растворе парамагнетизм падает, так как устанавливается равновесие с другим комплексом такого же состава.

Второй комплекс является плоско-квадратным, имеет коричневый цвет и диамагнитный. Также можно выделить из раствора с помощью кристаллизации. Если существуют равновесия при одинаковом составе, значит, их энергия почти совпадает.



Фосфиновые комплексы. Телесные углы А. Толмана

Фосфиновые комплексы очень интересны, так как можно по-разному модифицировать заместители у фосфора, делать очень объемные заместители или менее объёмные. Это существенно меняет углы при фосфоре, делая сам лиганд более компактным или наоборот разлапистым (рис 9.2).



Рис 9.2 Фосфин с разными заместителями

Возник интерес, есть ли зависимость количества лигандов от объема. Например, если взять очень тоненький фосфин (рис 9.3), поместится ли в координационную сферу металла четыре таких лиганда?

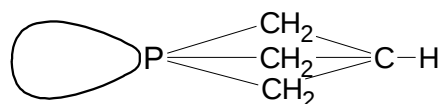


Рис 9.3 Фосфин маленького объема

В связи с этим интересом появилась концепция телесных углов Толмана.

Толман – учёный, который первый начал изучать стерическую проблему комплексов на примере фосфинов, изменяя его объем. Концепция теории телесных углов Толмана заключается в том, что при посадке фосфина на определенное расстояние на сферический ион металла он, в силу своего объема, вырезает какой-то телесный угол (рис 9.4):

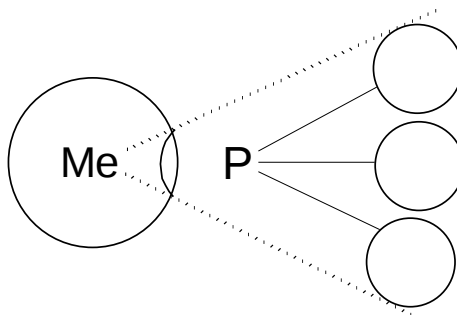


Рис 9.4 Изображение телесного угла Толмана

Если фосфин менее объемный, то телесный угол, который он занимает на поверхности металла, становится меньше, если более раскидистый – то он занимает больше. Например, $\text{Ni}^0(\text{PR}_3)_4$, $\text{Pt}^0(\text{PR}_3)_4$. Для них было доказано, что можно подобрать такой размер фосфина, что 4 лиганда не поместятся в координационной сфере.

Рассмотрим случай, когда к комплексу подходит еще один лиганд, уже включенные в комплекс лиганды могут отойти на небольшое расстояние, и тогда угол немного уменьшится (рис 9.5). Мы значительно проигрываем в энергии при удлинении связи, но новый лиганд выигрывает при связывании. Остается выяснить, что более выгодно по энергии. Ситуация аналогична той, которую мы рассматривали при сольватации катионов, когда количество молекул воды и расстояние до металла различалось для атомов разного размера. Где-то было больше молекул воды, но расстояние было больше, где-то было меньше молекул, но и расстояние было меньше. Закономерно лучше проиграть в количестве, но выиграть в расстоянии. Это правило работает почти для всех элементов, кроме маленьких ионов.

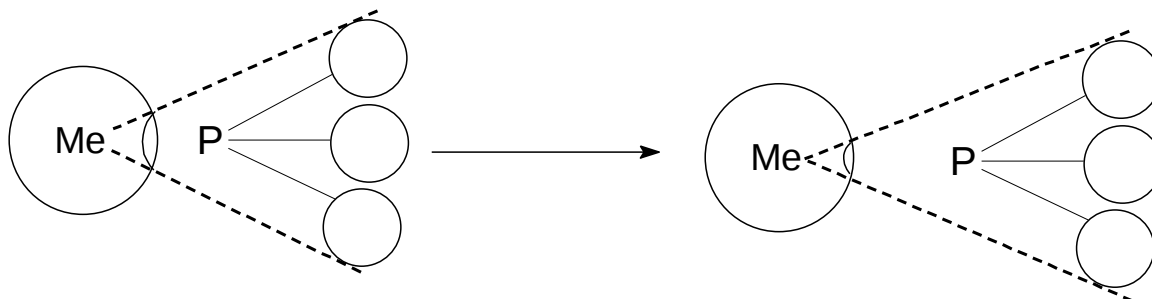


Рис 9.5 Изменения телесного угла при отдалении лиганда от атома металла

Комплексы Co

У кобальта самое распространённое координационное число 4. Для Co^{2+} характерны следующие реакции:

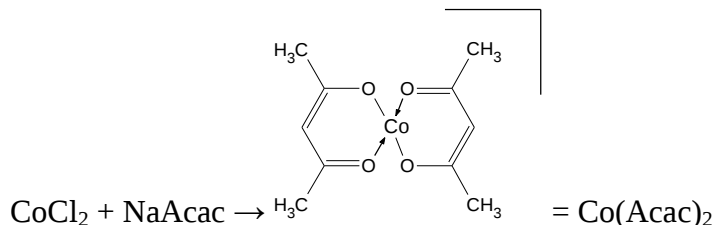
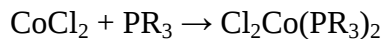


Рис 9.6 Реакция комплексов, характерные для Co^{2+}

При реакции с ацетилацетонатом натрия образуется хелатный плоско-квадратный комплекс. Достаточно выигрышный, стабильный комплекс. Кислороды маленькие. За счет хелатирования выигрываем 10-15 кДж/моль.

На первый взгляд все правильно, однако, $\text{Co}(\text{Acac})_2$ не образуется, а образуется тетрамер $[\text{Co}(\text{Acac})_2]_4$. Так получается, из-за того, что на кислородах есть еще одна пара электронов, которая может участвовать в донорно-акцепторной связи.

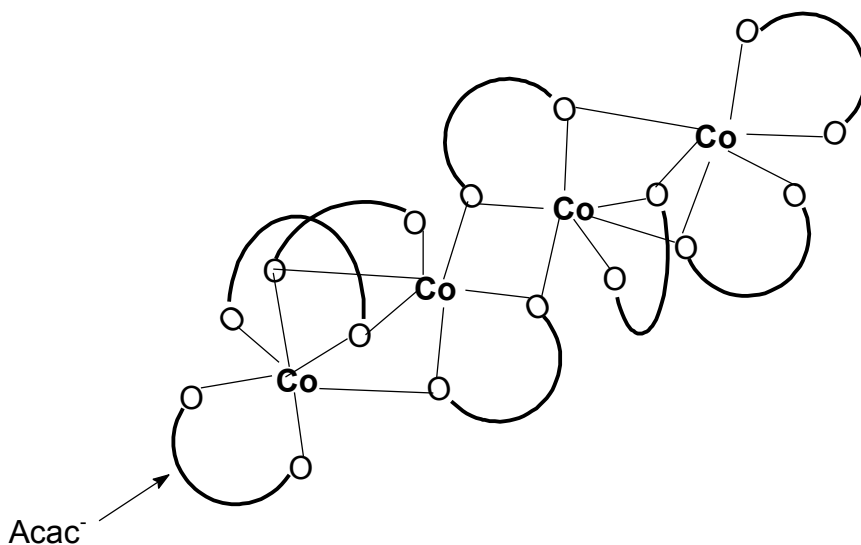


Рис 9.7 Структурная формула $[\text{Co}(\text{Acac})_2]_4$

Мостиковые расстояния Co-O в Co-O-Co длиннее, чем терминальное расстояние Co-O. Следовательно, мостиковые лиганды отходят на большее расстояние, чем терминальное, а выигрыш в энергии происходит за счет того, что кислород участвует в

двух взаимодействиях. Такая ситуация реализуется на маленьких центрах (атомах). Рассматривая этот пример, можно вспомнить про карбонильные комплексы кобальта, которые существуют в двух изомерных формах.

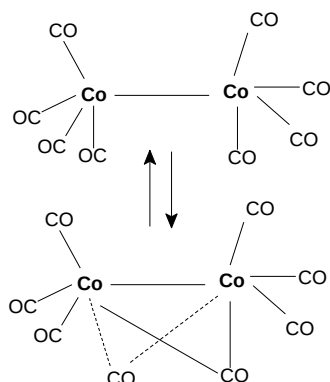


Рис 9.8 Два структурных изомера соединения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

При переходе к более тяжелым металлам в комплексах будут отсутствовать мостиковые связи.

Рассмотрим еще одну характерную для кобальта реакцию, при взаимодействии водного раствора аммиачного комплекса кобальта со щелочью образуется смешанный комплекс, который после превращается в биядерный комплекс

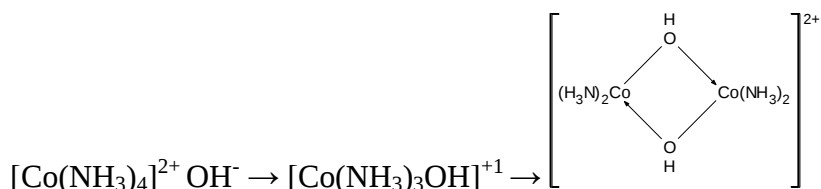


Рис 9.9 Биядерный комплекс кобальта

Опять образование мостиковой структуры оказывается более выгодным из-за размера иона и участия d орбиталей.

Комплексы Pt

Для Pt^0 существуют фосфиновые комплексы состава $\text{Pt}^0(\text{PR}_3)_4$, где R = Et, Ph и т.д.

Все они стабильные, хранятся в кристаллическом виде и коммерчески доступные, так как платина часто используется в степени окисления 0 как катализатор во многих органических реакциях. В растворе устанавливается следующее равновесие. Если постараться, можно закристаллизовать комплекс $\text{Pt}^0(\text{PR}_3)_3$. Такое равновесие делает платину открытой для катализа. Есть еще одно равновесие, однако $\text{Pt}^0(\text{PR}_3)_2$ закристаллизовать не удастся. Существование этого комплекса было доказано

спектральными методами. Именно последний комплекс участвует как катализатор в реакциях.



Все приведенные комплексы диамагнитны. Если оставить концентрированный раствор с таким равновесием кристаллизоваться, будет идти необратимый процесс и получится следующий комплекс:

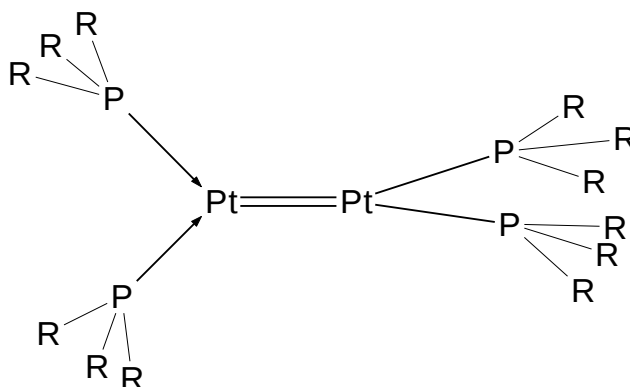


рис 9.10 Димер фосфинового комплекса платины $\text{Pt}^0(\text{PR}_3)_2$

Если проводить кристаллизацию в атмосфере CO, то получается тримерный комплекс с брутто-формулой $[\text{COPt}^0\text{PR}_3]_3$ (рис 9.9)

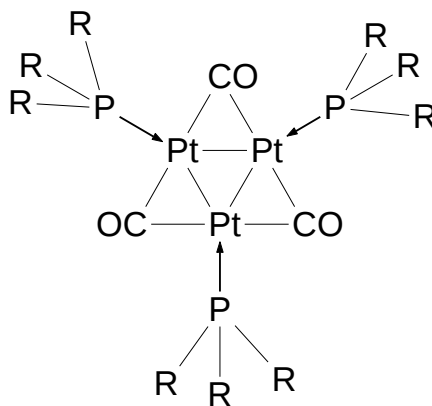


Рис 9.11 Тример смешанного платинового комплекса $[\text{COPt}^0\text{PR}_3]_3$

Такой комплекс плоский, лежит в плоскости рисунка. Треугольные структуры и димерные структуры с двойной связью становятся характерны для переходных металлов конца переходного ряда.

Гравитационная поправка

Если отложить по оси абсцисс все элементы, начиная от водорода и заканчивая ураном, а по оси ординат отложить их радиус без учета степеней окисления и лигандного окружения и принять их за верные, то в процентах для каждого элемента радиус будет 100%.

Если принять во внимание квантово-механические расчеты, то получится теоретическая модель. Однако экспериментальный график будет систематически отклоняться от рассчитанных из кулоновской модели. Так же на экспериментальном графике возникают флуктуации.

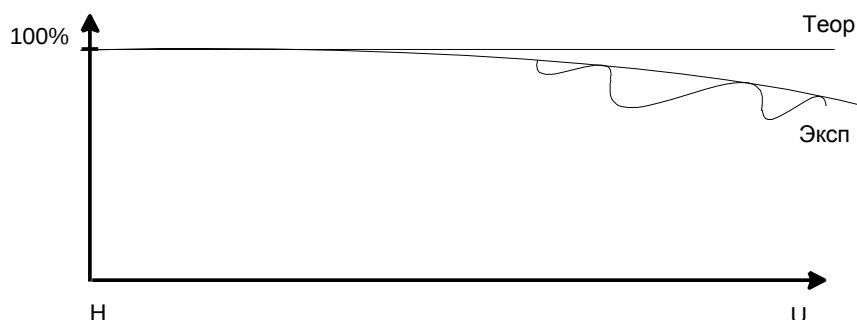
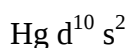
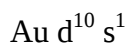


Рис 9.12 График зависимости радиус от элемента

До 53 элемента, йода, можно не учитывать отклонение и пользоваться расчётными значениями. Далее надо вносить гравитационную поправку (релятивистскую). Скорость движения электрона в атоме меньше чем скорость света, а масса ядра растёт, это приводит к возникновению сильного притяжения электронов к ядру. Чтобы им оставаться независимыми, их скорость должна увеличиваться. Масса электрона с увеличением скорости растёт, следовательно, возникает гравитационный фактор для притяжения (кроме кулоновского). При расчетах радиуса элементов после йода мы должны вносить гравитационную поправку.

Симметрия и электронная плотность электронных облаков s, p, d и f разная: так как s и p электроны ближе к ядру, они существенно сильнее испытывают эффект гравитационного сжатия. Также следует вспомнить что именно d и p орбитали определяют размер атома по отношению к другим атомам, определяют экранирование. Разное заполнение электронных подуровней приводит к появлению отклонения от кривой. Этот эффект объясняет цвет золота и жидкое состояние ртути.



У ртути сжатая оболочка, маленький радиус, и этим она напоминает инертный газ, поэтому ей не нужны никакие лишние взаимодействия. А у золота из-за сжатия энергетические щели очень узкие, и мы видим желтый цвет.

Потенциалы ионизации должны падать, приведем конкретные цифры.

$I_1 \text{ Cu } 7,72 \text{ eV}$

$I_1 \text{ Ag } 7,57 \text{ eV}$

$I_1 \text{ Au } 9,22 \text{ eV}$, а без релятивистской поправки – $6,98 \text{ eV}$

Как видно, вместо закономерного спада присутствует отклонение. Это еще раз доказывает важность гравитационной поправки.

Лекция 10. Кратная связь Me-Me

Получение соединений с кратными связями Me-Me

Для непреходных металлов

В прошлом курсе было рассмотрено получение соединений со связями Si-Si, Sn-Sn. Пользуясь теми приемами можно получать поли соединения, циклические и не циклические, например, поликремневые соединения (рис 10.1) формально напоминают органические цепи, но связь кремний –кремний слабее чем C-C, следовательно реакции сильно различаются с характерными для органических веществ. Циклические соединения кремния, так же отличаются. Они не плоские, углы тетраэдрические порядка 109° , а спектральное проявление, как у ароматических соединений, хотя они являются насыщенными. Это связано с тем, что связывающие и разрыхляющие орбитали лежать рядом.

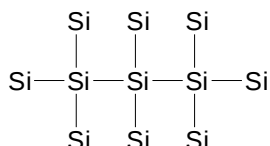


Рис 10.1 Пример поликремневой решетки

Для переходных металлов

Для переходных металлов можно провести реакцию с хлоридом ртути и получить, например октаэдрический комплекс состава $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{HgCl})_2$, который будет содержать связь металл-ртуть.

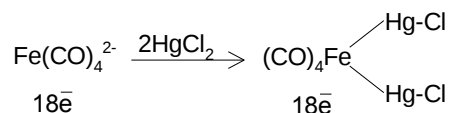


Рис 10.2 Реакция получения октаэдрического комплекса железа

Если менять соотношение $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ и HgCl_2 , то можно получать поликомплексы, как представлено на рисунке 10.2

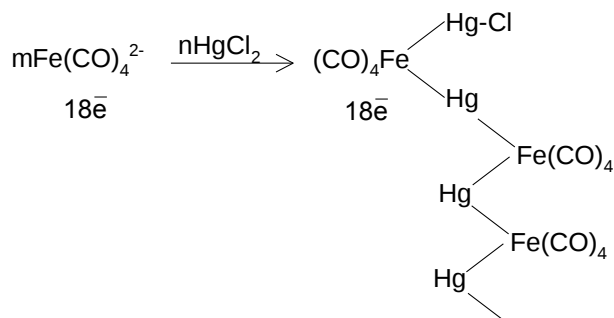


Рис 10.3 Реакция получения полимерного комплекса

Также можно получать полимерные комплексы следующего состава:

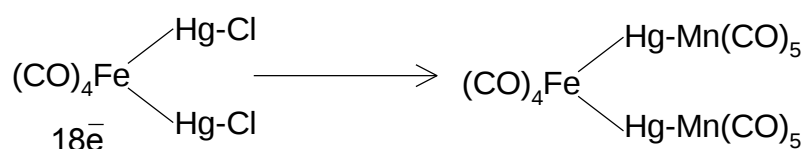


Рис 10.4 Примеры полимерного комплекса

Производить такие соединения достаточно просто, однако их сложно выделять из смесей. В этом подходе связь металл-металл одинарная.

В другом подходе используют окислительные процессы или процессы внедрения.

Например, в реакции фосфина платины с комплексом никеля для платины это реакция окисления, а для никеля – реакция внедрения:

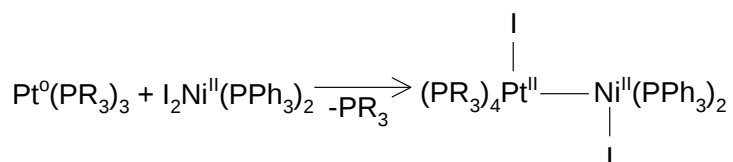


Рис 10.5 Реакция фосфина платины с комплексом никеля

Если подействовать на платиновое соединение комплексом содержащим германий и ртуть то можно получить связь платина-германий, платина-ртуть, ртуть-германий.

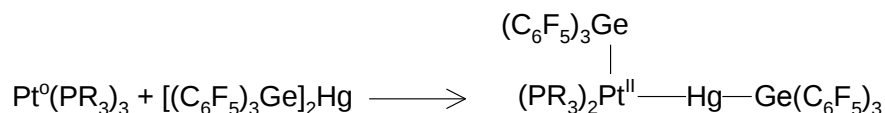


Рис 10.6 Реакция платинового соединения с комплексом ртути

Одно время подобные соединения (включающие в себя различные связи металл-металл) были весьма популярны, Синтезировали много таких соединений, среди них были и такие, в которых присутствовало 12 разных металлов, соединенных друг с другом. Однако интерес вскоре спал, такие соединения пока не нашли свое применение.

Примеры соединений с кратной связью

В лекции номер 8 была рассмотрена кратная связь рений-рений в комплексе $[\text{Re}_2\text{Cl}_2]^{2-}$. Связь является четверной. Также как примеры можно рассмотреть полусэндвичевый комплекс хрома с бензолом (18 $\bar{e}$). Если заменить бензол на пентадиенильный лиганд, то будет не хватать одного электрона, следовательно, комплекс димеризуется.

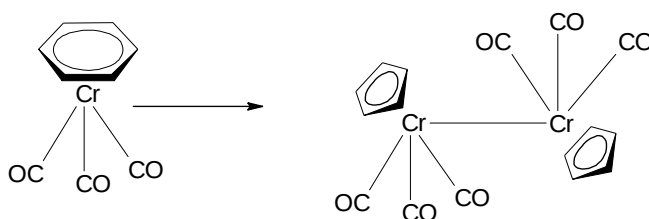


Рис 10.4 Димеризация комплекса хрома при замене лиганда

Это соединение было выделено и охарактеризовано. Если этот комплекс погреть, то улетает две молекулы CO и образуется следующий комплекс. Связь Cr-Cr в таком комплексе тройная, чтобы компенсировать отсутствующие лиганды. Она короче, чем в исходном соединении из-за сопряжения.

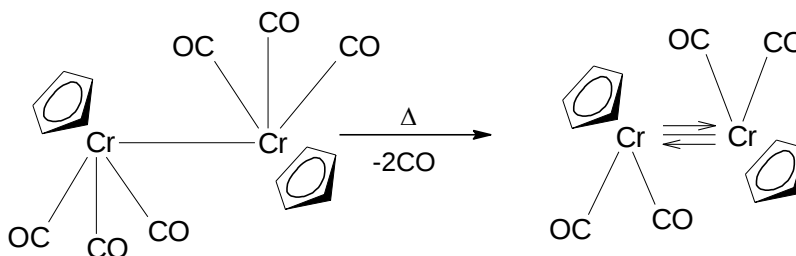


Рис 10.5 Пример получения соединения с кратной связью металл-металл

Рассмотрим трикарбонил-железо-пентадиен (18 $\bar{e}$ комплекс) и трикарбонил-железо-циклобутадиен. В органической химии циклобутадиена не существует, так как он антиароматический, но на металле его получить можно. Образуется также 18 электронный стабильный комплекс. (рис 10.5)

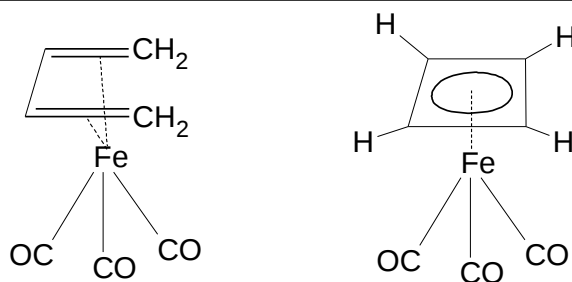


Рис 10.6 Структура трикарбонил-железо-пентадиена и трикарбонил-железо-циклобутадиена

С трикарбонил-железо-циклобутадиеном можно проводить разные реакции, например нуклеофильное замещение водорода в кольце аналогично бензолу. Однако соединение термически малоустойчиво, если его погреть, отрывается 3 молекулы CO, и образуется комплекс с мостиковыми CO, который еще называют «китайский фонарик». Он высокосимметричный и имеет тройную связь Fe-Fe.

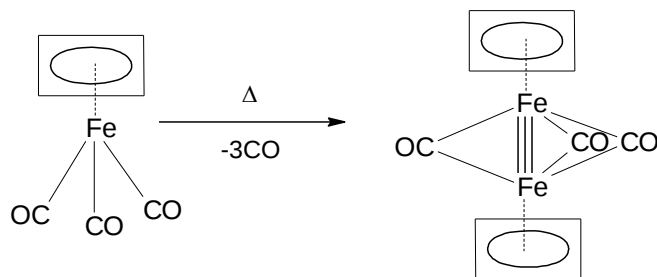


Рис10.7 Синтеза комплекса «китайский фонарик»

Из приведенных примеров можно сделать вывод, что кратная связь металл-металл вполне обычное явление, и такие комплексы достаточно просто получают.

Энергия связи металл-Х

Рассмотрим энергии связей для нескольких типов соединений. Все энергии приведены в ккал/моль.

Таблица 10.1 Энергии связей металл-Х в некоторых типах соединений.

M(CO) ₆		M ₂ (CO) ₁₀		Cp ₂ M-(CH ₃) ₂		(CO) ₅ M-CH ₃		Cp ₂ M-H ₂	
Cr	25,6	Mn	23,6	Ti-CH ₃	60,0	Mn-CH ₃	26,7	Cr-H	-
Mo	36,2	Tc	-	Zr-CH ₃	66,0	Tc-CH ₃	-	Mo-H	62,0
W	42,9	Re	43,5	Hf-CH ₃	-	Re-CH ₃	53,1	W-H	69,0

Cp ₂ M-Cl ₂		M(OEt) ₄		M(CH ₃) ₂		M-OM	
Ti-Cl	64,3	Ti-O	106,0	Zn-CH ₃	43,1	Si-OSi	116,0
Zr-Cl	85,7	Zr-O	126,0	Cd-CH ₃	35,0	Ge-OGе	90,0
Hf-Cl	86,0	Hf-O	130,0	Hg-CH ₃	30,0	Sn-OSn	79,0
Непереходные металлы							

Падение величины энергии ковалентной связи у непереходных металлов объясняется тем, что энергии ионизации падают сверху вниз. Энергия ионизации это отрыв валентного электрона, чем он дальше, тем проще его оторвать, а значит энергия ниже.

Рассмотрим следующую зависимость энергии связи от окружения металла (рис 10.8). По вертикали отложена энергия в ккал/моль. За ноль принят атом металла M^0 . Энергия связи $M-M$ больше, она идет вниз, но она самая слабая. Связь $M-L$, где L может быть фосфин, аммиак или CO (любой нейтрально заряженный лиганд) уже прочнее.

Далее $M-C$, $M-H$, и самая сильная связь $M-X$, где X - полярный заместитель, такой как галоген и т.д.

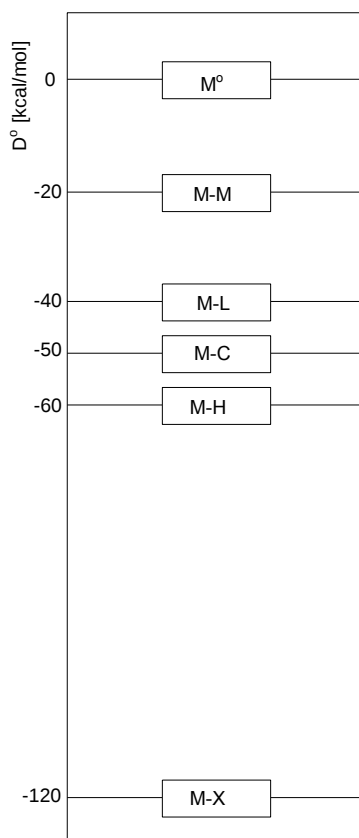


Рис 10.8 Зависимость энергии связи от окружения металла

Для переходных металлов увеличение энергии ковалентной связи можно объяснить, рассмотрев перекрывание d электронной оболочки с лигандом. Подходящий лиганд не может подойти ближе, чем оболочка инертного газа, и энергия связи будет определяться тем, насколько d орбитали предыдущего периода (для 4 периода $3d$ орбиталь) выступают за пределы оболочки инертного газа. Когда мы переходим к $4d$ ряду, радиус растет, но и d орбиталь выступает больше и интегралы перекрывания получаются больше, энергия растет. При переходе к $5d$ ряду инертная оболочка почти

не увеличивается из-за лантанидного сжатия (пунктиром отмечен ковалентный радиус 4d ряда). Из-за лантанидного сжатия длины связей металл-лиганд будут незначительно увеличены по сравнению с 4d рядом. d электроны будут выдаваться еще больше чем в 4d ряду, что приведёт к увеличению энергии связи.

С этим явлением связана разница в зависимости энергии связи в группе по мере увеличения порядкового номера для переходных и не переходных металлов.

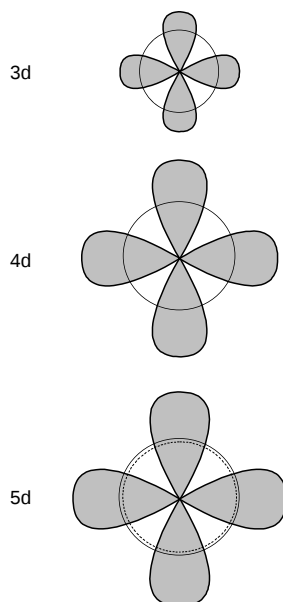
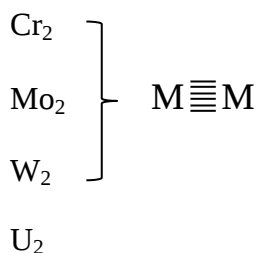


Рис 10.9 Изменение размера d орбитали в сравнении с ковалентным радиусом у переходных металлов

Примеры шестикратной связи металл-металл

Рассмотрим простые примеры связи Me-Me, самые простые молекулы двухатомные. Такие соединения были получены путем испарения металла. Ниже приведены металлы для которых были получены такие соединения.



Первые три непереходные и не будут рассмотрены, Для хрома, молибдена и вольфрама установили, что связь является шестикратной. Расстояние в молекуле Cr_2 1,68Å в металле $\text{Cr} \dots \text{Cr}$ 2,58Å. Энергия связи в молекуле Cr_2 равна 40 ккал/моль, несмотря на кратность, достаточно низкая в ряду Cr-Mo-W прочность будет увеличиваться.

Ацетилен

На рисунке 10.10 представлено строение ацетилена, над и под плоскость находится электронное облако π связи, водороды не участвуют в образование этой связи

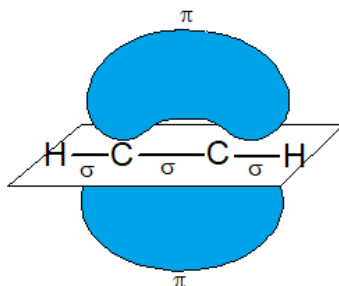


Рис 10.10 Строение π связей ацетилена

Таблица 10.2 Энергии в атомных единицах

МО 1	-11,0037
МО 2	-10,9999
МО 3	-0,9670
МО 4	-0,7041
МО 5	-0,6118
МО 6	-0,3628
МО 7	-0,3628 “НОМО”

Энергии отрицательные, следовательно, все орбитали связывающие.

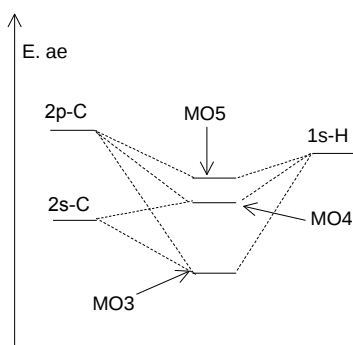


Рис 10.11 Молекулярные орбитали ацетилена

На рисунке 10.11 представлены σ -связи в ацетилене, нижняя связь C-C, и две верхние C-H.

В таблице 10.2 MO5-MO7 π -связи (самые слабые), MO3 и MO4 σ -связи (сильнее), а MO1 и MO2 – это 1s электроны углерода. Они неэквивалентны из-за того, что они взаимодействуют и образуют связывающую и разрыхляющую орбитали.

$$1 \text{ a.e} = 27 \text{ eV}$$

Устройство связи в молекуле Mo₂

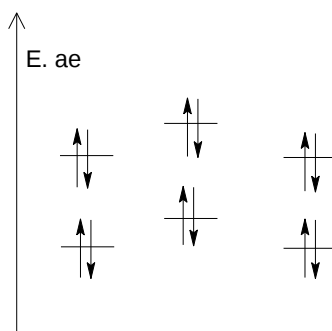


Рис10.12 Молекулярные орбитали Mo₂

Как видно на рисунке 10.12, самая верхняя орбиталь имеет самую высокую энергию, это связь перекрывания σ -перекрывание s орбиталей. Основной вклад вносят π и δ перекрывания d орбиталей. p-орбитали не вносят вклад в образование связи в молекуле Mo₂.

Устройство связи в молекуле U_2

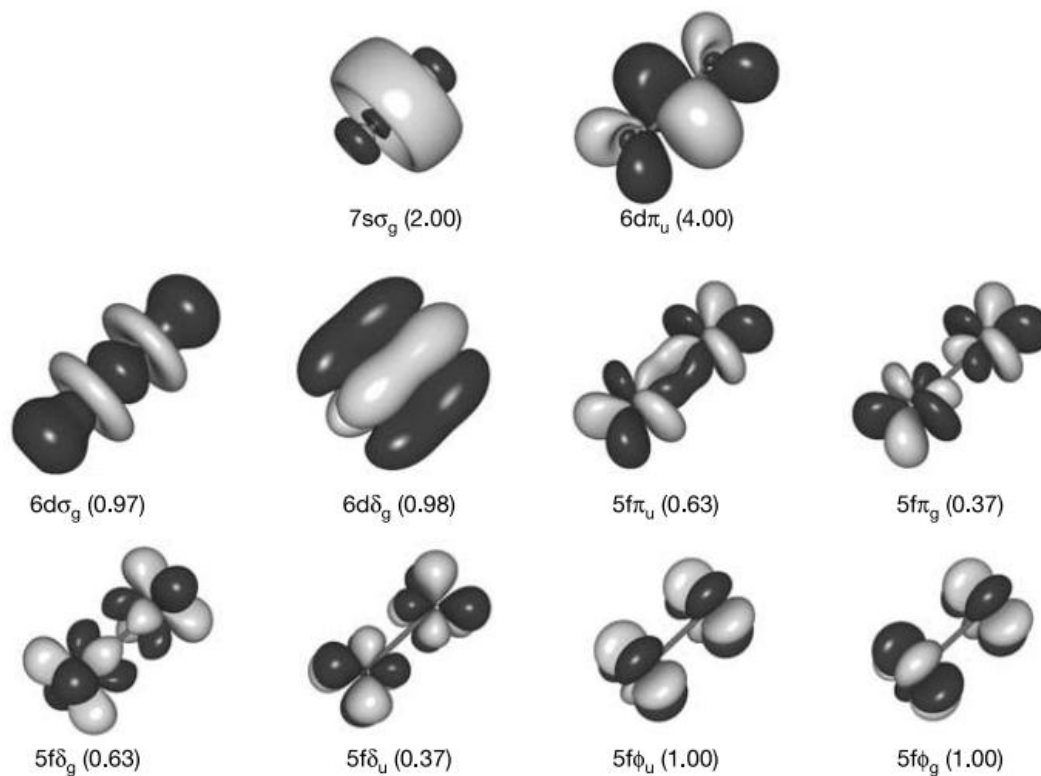


Рис 10.13 Электронное перекрывание в молекуле U_2

Присутствуют разные типы перекрывания, однако отсутствуют взаимодействие р-орбиталей. В скобках приведено количество электронов участвующих в образовании связи. Если число электронов меньше 2, это значит, что электроны не находятся там все время, но их нахождение там вероятностное событие.

Лекция 11. Кластерные соединения

Кластер

Термин «кластер» появился в 70 годах 20 века, его применил Коттон, который очень много сделал для фундаментальной металлорганической химии. Коттон в первую очередь применил его для кластеров переходных металлов. Он приложил его к соединениям, которые были устойчивы. Сейчас термин используется намного шире. Атомных соединений много. Термин был рожден для соединений молекулярного типа и соединений каркасного строения. В органической химии есть циклогексан, он неплоский и не относится к кластерам, а относится к объемным структурам. Четкой границы между кластером и не кластером нет. Каркасных соединений появилось достаточно много, разные семейства, исследователи работали в разных областях и исследовательские группы не пересекались. Существует хаотическая классификация, которую не превращают в более стройную. Есть пять основных типов кластеров.

Классификация кластеров

Таблица 11.1 Классификация кластеров

Бораны Карбораны	Карбонильные кластеры переходных металлов	Халькогенидные кластеры переходных металлов	Кластеры поздних переходных металлов	Кластеры непереходных металлов.
---------------------	--	--	---	---------------------------------------

Классификация проходит по атомам, которые составляют кластер. Также классификация по лигандам. Все, что происходит из карбонильных кластеров, где часть лигандов замещена, тоже попадает в группу карбонильных кластеров.

Халькоген – это, в первую очередь, сера и селен.

Рассмотрим в первую очередь бораны и карбонильные кластеры переходных металлов. Как оказывается, есть много общего между этими двумя группами.

Бораны и карбораны уже имели известные структуры на момент появления термина «кластер», к ним автоматически начал применяться термин «кластер», хотя до этого они так не назывались, а назывались каркасными соединениями. Фуллерен тоже достаточно каркасное соединение, связей много.

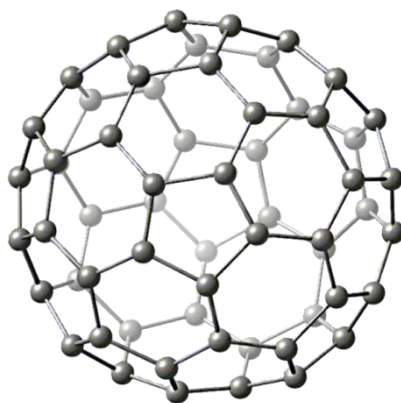


Рис 11.1 Фуллерен

В наше время его не относят к кластерам. В отличие от кластеров он пустой, и хотя туда можно загнать часть атомов, он предпочитает быть пустым. Большинство кластеров по мере нарастания становятся наполненными металлами.

Если говорить о металлических кластерах, то они начинаются с достаточно маленьких величин – M_3 , то есть, всего три атома, а дальше растет число. По мере роста росли и размеры, кластеры увеличились до 200 атомов. Однако частицы в 200 атомов металла сейчас рассматриваются через призму изучения наночастиц, но некоторое время назад такие вещи относили к кластерам.

Липскомб и его сотрудники занимались исследованием каркасной структуры бора:

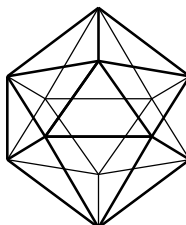
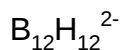
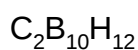


Рис 11.2 Каркасная структура бора

Все грани здесь треугольные, все контакты короткие с точки зрения ковалентных радиусов атомов. Если на каждую грань посадить пару электронов как на связь, то электронов не хватит. Это важная отличительная черта кластеров. Связи многоцентровые. Единственный большой кластер, в котором на количество черточек хватает электронов, это тетраэдр.

Если 2 атома бора заменить на углерод, то возникает изомерия, такие карбораны называются орто-мета-пара-карборан.

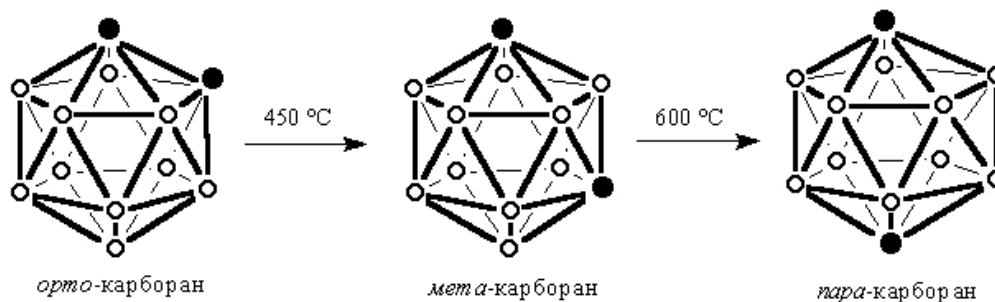


Рис 11.3 Семейство карборанов

Черные атомы – это углероды, а белые – боры. Выясняется, что можно сделать структуры, включающие и бром, и углерод, и атомы металла.

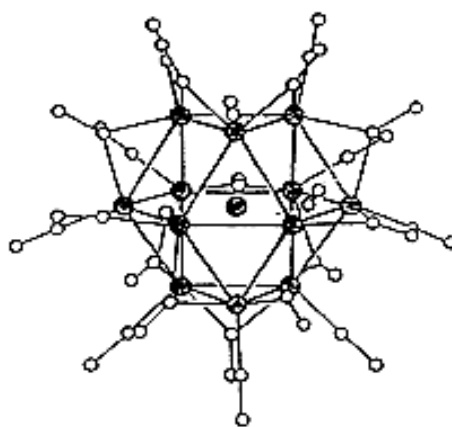


Рис 11.4 $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$

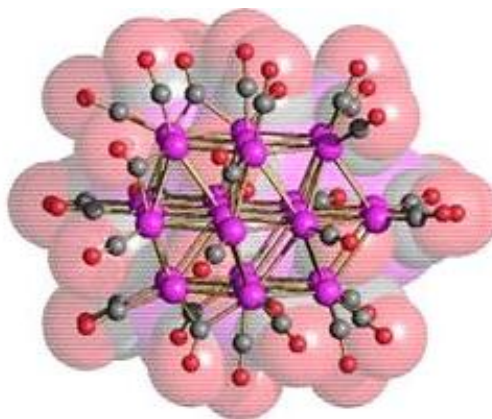


Рис 11.5 $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{-}$

В 80-х годах проводились рентгеноструктурные исследования. Число исследованных кластеров быстро нарастало.

Методы синтеза

Напишем несколько уравнений. В качестве исходного соединения рассмотрим $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$. Исходят из $\text{Os}(\text{CO})_5$, это аналог $\text{Fe}(\text{CO})_5$, но с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ удобно работать, он вполне устойчив, а осмий сам превращается в $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$, что уже является неким кластером. Это коммерческий продукт, твердое кристаллическое вещество. Запаивают в ампулу и нагревают. Там выделяется некоторое количество CO, далее охлаждают, вскрывают ампулу, лишний CO уходит, а затем разделяют смесь либо методом кристаллизации, либо методом хроматографии, и выясняется, что многие кластеры устойчивы на воздухе.

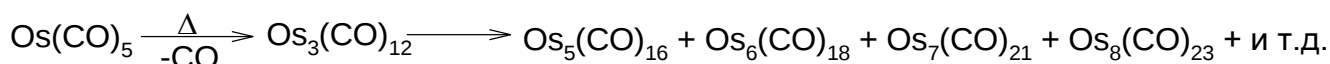


Рис 11.6 Первый метод синтеза кластеров осмия

Соотношение жестко задано, но пока неизвестно, чем оно определяется. Методов синтеза много, однако, мы рассматриваем два.

Второй метод схож с тем, что изучали для карбонильных комплексов или карбонилат анионов.

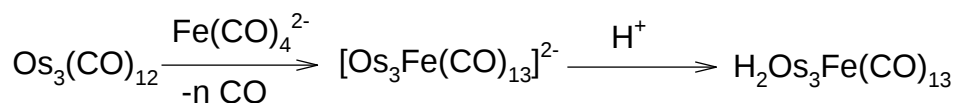


Рис 11.7 Второй метод синтеза

Можно далее действовать каким-нибудь карбонилат анионом.

Можно, исходя из $\text{Ru}(\text{CO})_5$ и $\text{Os}(\text{CO})_5$, получить другое:

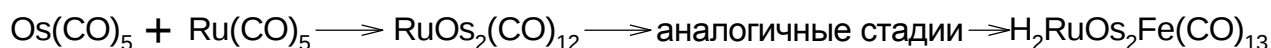


Рис 11.8 Третий метод синтеза

Можно продолжить и написать много аналогичных реакций. Очевидно, что кластеры можно получать самыми разными способами.

Рассмотрим еще один доступный кластер $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$.

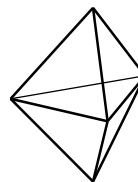
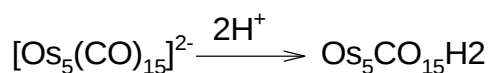
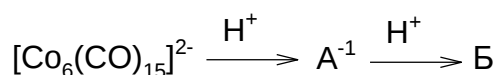


Рис 11.9 $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$

Этот кластер имеет тригонально-бипирамидальную форму.

Далее рассмотрим кластер $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$:



Поскольку атомов кобальта шесть, можно сразу подозревать, что этот кластер октаэдрический из атомов кобальта.

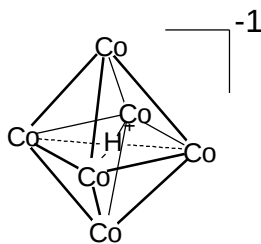


Рис 11.10 Кластер соединения A^{-1} без лигандов

Второй протон садится на одну из граней, а первый протон садится в середину.

У кластеров обнаруживаются необычные превращения.

Рассмотрим кластеры железа. Они образуются из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ по следующей реакции:

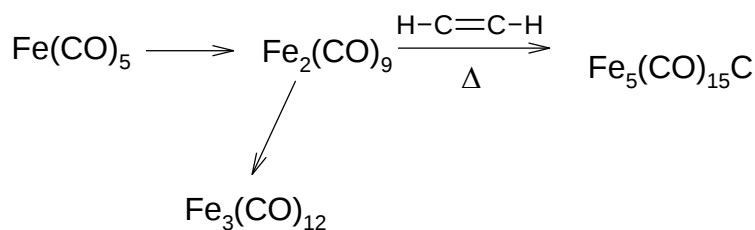


Рис 11.11 Образование кластеров железа

Если на это соединение подействовать ацетиленом, то образуется $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ – это тетрагональная пирамида с углеродом в основании и железом в вершинах.

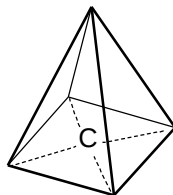


Рис 11.12 Тетрагональная пирамида с C в основании и Fe в вершинах

Рассмотрим образование еще одного кластера следующей реакцией:



Данный кластер имеет следующую геометрию:

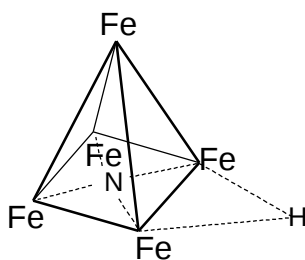


Рис 11.13 Строение кластера $\text{HFe}_5(\text{CO})_{14}\text{N}$ без карбониллов

Комплекс весьма устойчивый. Общее число электронов одинаково.

Классификация кластеров по форме

Пока речь идет о карборанах и карбонильных кластерах, однако, уже на ранних этапах возникло подозрение, что и те и другие строятся по одним и тем же структурным законам.

Есть кластеры, у которых все грани треугольники. Такие стали называть *closo*-кластеры. Есть кластеры, которые не имеют одной вершины, они получили название *nido*-кластеры, нидо переводится как гнездо. Можно взять октаэдр, убрать у октаэдра две вершины, получится контракция без двух вершин. Такие называются *arachno*-кластеры. Арахно переводится как сеть, паутина.

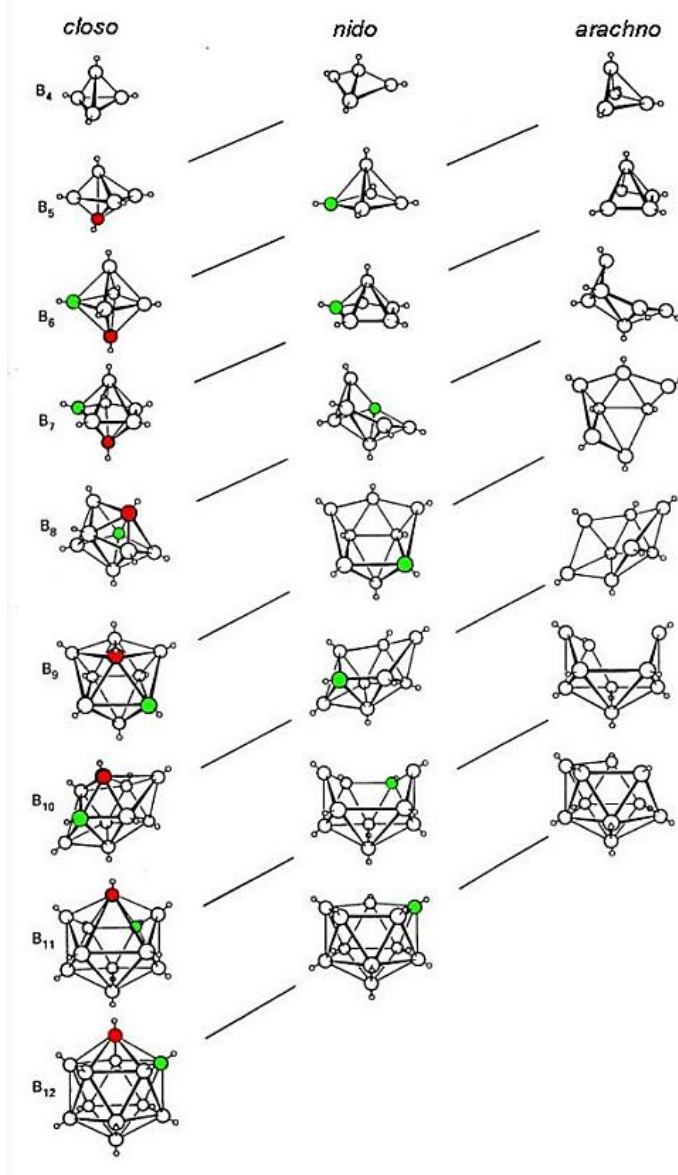


Рис 11.14 Классификация кластеров по форме

Октаэдрические *closo*-кластеры

Самым многочисленным классом являются октаэдрические кластеры.

Например, существует кластер $\text{Co}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$, есть сам кластер и внешние лиганды. В сумме получается 54 d электрона и 30 CO электронов. Всего получается 86 электронов.

$\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ 54 d, 32 от CO = 86 электронов

$\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$ 48 d, 34 от CO = 86 электронов.

$\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$ 48 d, 36 от CO и 2 от H = 86 электронов

$\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}$ 54 d 32 от CO = 86 электронов

$\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C}^{2-}$ 48 d, 32 от CO и 4 от C = 86 электронов

Этот ряд можно увеличивать до бесконечности, будет получаться 86 электронов. 86 электронов – это 43 молекулярных орбитали.

Приходим к выводу, что все октаэдрические кластеры металлы содержат 43 молекулярные связывающие орбитали. Дальше электронная дыра и дальше где-то разрыхляющие орбитали. Это наблюдение делается эмпирически. Занимаясь закономерностями в химии, можно пользоваться статистическими данными.

Модель сферы (правила Уэйда)

Между карборанами и кластерами переходных металлов есть много общего.

Английский исследователь Уэйд сформулировал правило сферы. Его легко понять, если представить себе сферический кластер. Борный атом – sp в гибридном состоянии. Один sp гибридный орбиталь направлен в центр, а другой – торчит наружу. На тот, который торчит, сядет потом внешний лиганд, и на связывающей орбитали появятся два электрона. То, что идет внутрь, будет удерживать каркас вместе. Орбиталей идущих внутрь будет n, так как внешняя сфера кластеров состоит из n атомов. Они дадут 1 связывающую и n-1 разрыхляющую. У каждого атома остается по 2 p орбитали, они пересекаются одна с другой по поверхности, их 2n, они дадут n связывающих и n разрыхляющих. Это будет удерживать каркас для карборана n+1 орбиталь. В октаэдре 12 коротких контактов будут удерживаться 7-ю электронными парами. Это скелетные орбитали кластера. Если 8 атомов, то будет на одну орбиталь больше. Внешние орбитали появятся с внешним лигандом.

Мы знаем, что d орбитали самые низкие по энергии в соединениях переходных металлов. Можно предположить, что у каждого переходного металла все d орбитали будут заполнены. Это работает независимо от того, в какой группе находится металл. Например, $6 \times 5 = 30$ орбиталей, которые должны быть заполнены. Отсюда родилось правило для карборанов, боранов и карбонильных кластеров переходных металлов:

$$\begin{array}{ccccc} (n+1) & + & n & + & 5n = 6n + (N+1) \\ \text{Скелетные} & & \text{внешние} & & \text{d-орбита} \\ \text{МО} & & \text{sp-гибри} & & \text{ли} \\ \text{кластера} & & \text{дные} & & \end{array}$$

Рис 11.15 Правило заполнения электронами уровней в комплексах переходных металлов

Если не будет одной вершины, сократится количество атомов в кластере на единицу, соответственно, число орбиталей изменится. Возникнет еще одна орбиталь, которая

образуется не от пересечения внутри, а от пересечения орбиталей снаружи, получается $n+2$. И орбиталей, требующихся, чтобы удерживать кластер вместе, потребуется больше.

Это все подтверждается экспериментом. Если кластер более открытый, то электронов требуется больше. Единственный кластер, где хватает электронов на каждую связь, это тетраэдрический кластер.

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ имеет тетраэдрическое строение и 60 электронов, а $\text{Re}_4(\text{CO})_{16}^{2-}$ имеет 62 электрона и угловое строение. (рис 11.16)

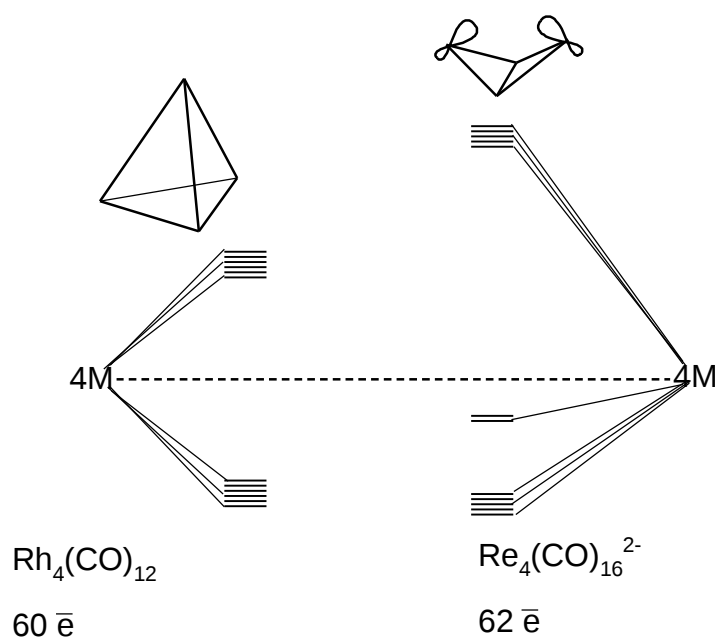


Рис 11.16 Расщепление и строение комплексов $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Re}_4(\text{CO})_{16}^{2-}$

Происходит следующее: если добавили электроны, может оторваться лиганд. Есть три пути: добавили электроны, ушло CO; добавили электроны, оторвалась вершина; добавили электроны – кластер раскрылся. Из тетраэда получилась структура бабочки (би-цикл), если в цикл добавить два электрона – будет линейка, если добавить еще электроны, она разорвется. Отнимая электроны, мы делаем многоцентровую орбиталь, и получается объемная структура, которая закрывается лигандами. По этому закону и живут кластеры. Есть жесткая закономерность между числом валентных электронов и строением кластера. Это сопоставимо с правилами ароматичности в органической химии.

Универсальность правил Уэйда

Карборановый кластер, который рассматривали на первой стадии, доступный и дешевый орто-карборан. При присоединении электронов отрывается одна из вершин, получается 2-. Отрыв вершины это тоже раскрытие кластера. Из *closo* переход в *pedo*. Появляется путь, по которому можно синтезировать необычные соединения. На карборане можно сделать структуру сэндвича.

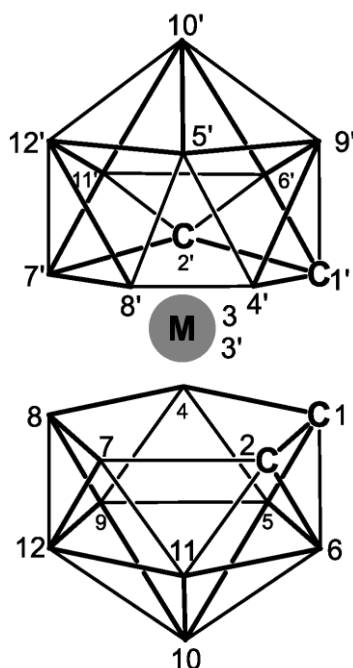


Рис 11.17 Структура сэндвича с карбораном

Правила Уэйна – подход с другой стороны к многоцентровым соединениям. Любая каркасная структура будет отвечать правилам Уэйда.

Смысл правил Уэйда состоит в том, что есть сильно связывающие и сильно разрыхляющие орбитали и энергетическая щель, одни орбитали пустые, другие полностью заполненные, поэтому любая попытка нарушить правило заполнения приводит к изменениям. Что-то должно оторваться, а что-то открыться, закрыться и прочее.

Халькогенидные кластеры

У халькогенидного кластера вместо СО находятся серы. Так же это может быть молибден, железо, кобальт. Они находятся в разных группах, значит в этом кластере разное число электронов.

Он не подчиняется правилам Уэйда. Халькогенидные кластеры не подчиняются. Можно отнять и добавить электроны. По правилу Уэйда кластеры должны ломаться, но халькогенидные кластеры не ломаются. Это возможно только в одном случае: там есть несвязывающие электроны в районе нуля в энергетической щели. Это р электроны серы, селена и теллура. Меняются длины связей. Становится больше электронов, связи становятся длиннее. Родственно ведет себя гемоглобин как переносчик электронов.

Связь сера-металл

Сера входит во многие металлсодержащие соединения. Сера бывает с одинарной связью, с двойной; бывает мостиковая, угловая; линейная, линейная короткая, между тремя, четырьмя атомами металла (по тетраэдру, пирамид и квадрату). Бывает с шестью атомами металла.

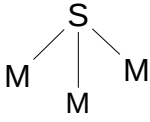
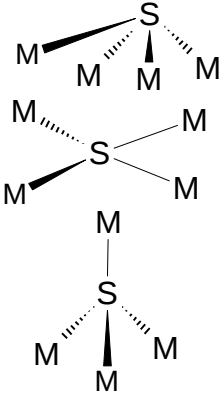
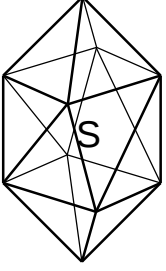
Терминальный	Мостиковый 2 атома	Мостиковый 3 атома	Мостиковый 4 атома	Мостиковый 10 атомов
$M-S$ $M=S$	$M-S-M$ $M=S=M$ $M\equiv S\equiv M$			

Рис 11.18 Связь сера-металл

Лекция 12. Карбонильные комплексы переходных металлов

Реакции с карбонильными комплексами переходных металлов

В этом курсе мы узнали, откуда берутся комплексы, как они построены геометрически, при этом увидели особенности их строения, также мы узнали, как устроена связь металла с карбонилем. Эта связь объясняет геометрию комплексов.

Один из ключевых моментов заключается в том, что связь металла с карбонильной группой является многоэлектронной. Свободных электронных пар у переходных металлов нет, а все электронные пары, которые могли бы занимать место в координационной сфере металла, они так или иначе затянуты во взаимодействия с лигандом.

Раз применяем слово «комплекс», сразу возникает предположение, какие реакции будут главными или самыми массовыми – реакции замещения лигандов.

Замещение лигандов в комплексах

Посмотрим на написанные ранее реакции систематично, например, вспомним реакцию с $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



Рис 12.1 Реакция замещения лигандов с карбонильных на фосфиновые

Реакция обратима, ее трудно проводить до конца, она идет с неким замедлением. Рассмотрим превращения на других металлах, например, на комплексе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($18\bar{e}$), легко реагирующем с диолефинами:

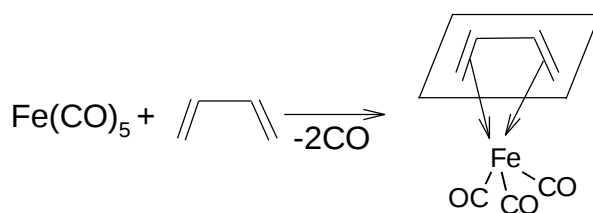


Рис 12.2 Реакция $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с бутадиеном

Поскольку исходный комплекс является восемнадцатиелектронным, то и конечный тоже будет иметь столько электронов, так как каждый олефин донирует железу одну электронную пару. Лиганд находится в плоскости, то есть, представляет собой

планарную крышку на металле. Такие соединения близки к полусэндвичевым соединениям.

Очень много реакций было проведено на карбониле хрома. Он имеет октаэдрическое окружение.

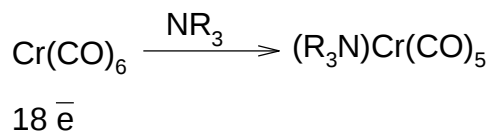


Рис 12.3 Реакция карбонила хрома с амином

В данном случае, очевидно, что конечное соединение имеет восемнадцать электронов и октаэдрическое строение.

Родственниками аминов являются фосфины, и они образуют более крепкие комплексы с переходными металлами, чем аминные лиганды. Это связано с интегралами перекрывания орбиталей и с прочностью связей. Это особенно важно, когда металл находится в низко валентном состоянии. В карбонильных комплексах мы считаем металл нуль валентным.

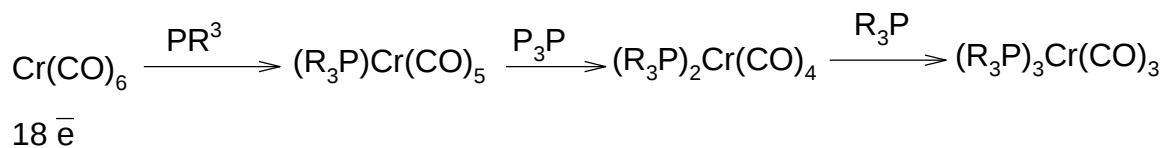


Рис 12.4 Реакция карбонила хрома с фосфином

До последней стадии здесь замещать лиганды достаточно легко, хотя каждая стадия и идет с замедлением, дальше – можно, но сложно. Возникает вопрос, что тормозит реакцию. Выясняется, что и кинетически и термодинамически выгоднее образование цисоидного, а не трансоидного комплекса, соответственно, все располагаются по одну сторону:

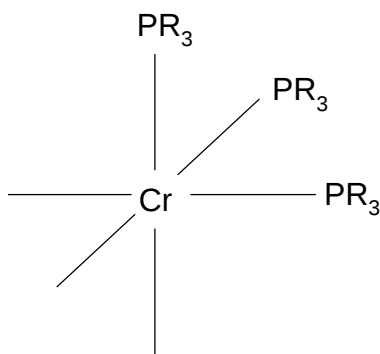


Рис 12.5 Структура цис-октаэдрического комплекса с хромом

Если мерять энергии связей, то ситуация, когда разные лиганды находятся в транс-положении по отношению друг к другу, термодинамически выгоднее, чем ситуация, когда одинаковые лиганды находятся в транс-позиции по отношению друг к другу. Чем больше групп заместителей, тем сложнее замещать дальше.

Это проявляется и на других лигандах. Например, рассмотрим олефиновый лиганд – этилен:

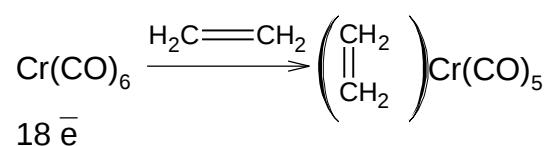


Рис 12.6 Реакция замещения с этиленом

Олефин будет сидеть на металле боком. Можно ввести второй и третий олефин, они все окажутся по одну сторону от металла.

Далее рассмотрим реакцию с бензолом:

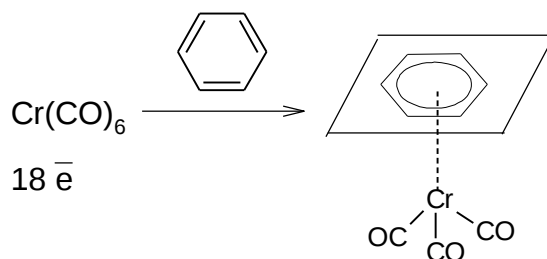


Рис 12.7 Реакция замещения с бензолом

Эта реакция вполне аналогична случаю с этиленом. Получается триен – полусэндвич. Плоская крышка на металле вращается достаточно свободно, барьера практически нет.

Это называется структурным типом «рояльная табуретка». В металлоорганической химии много названий такого рода.

Методически проводить эту реакцию очень просто: берут колбу, ставят на нее холодильник, вносят бензол, засыпают гексакарбонил хрома и кипятят. Пары бензола возвращаются назад, а отщепившееся СО вылетает. После реакции продукт охлаждают, и если объём растворителя правильно подобран, продукт кристаллизуется. Получается аналитически чистый продукт с высоким выходом.

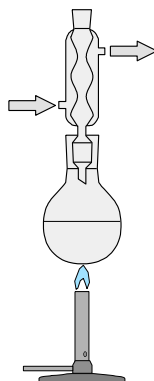


Рис 12.8 Схема установки для проведения синтеза

Очень популярным лигандом является ацетонитрил:

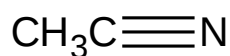


Рис 12.9 Формула ацетонитрила

Он не всегда рассматривается как хороший лиганд. Он слабее, чем фосфины, и в этом его ценность, но реакцию можно проводить так же, как с бензолом, тогда продуктом реакции является:

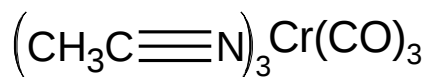


Рис 12.10 Выделяемый продукт

Так же, как и амины, сидит он слабо, но вещество выделяется в твердом кристаллическом состоянии, а далее можно добавить к нему какое-либо еще соединение, например, какое-то ароматическое производное. Тогда со сто процентным выходом ароматическое соединение сядет на хром в мягких условиях при комнатной температуре. Методически возникает много возможностей.

Итак, первая и самая главная реакция – замещение лигандов. Примеров и публикаций очень много. Иногда считается, что гидрид ион – самый простой лиганд, однако, есть лиганд еще проще. Это электрон.

Ряд реакций с электроном:

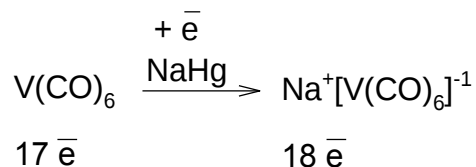


Рис 12.11 Реакция с амальгамой натрия

Чтобы проводить реакцию с амальгамой натрия, нужно иметь инертный растворитель. Электрон переносится, и образуется соль. Соль может быть выделена в кристаллическом состоянии. Цвет меняется от черного до бесцветного. Данная соль и Cr(CO)_6 абсолютно изоэлектронны и изоструктурны.

Рассмотрим еще несколько реакций с амальгамой натрия:

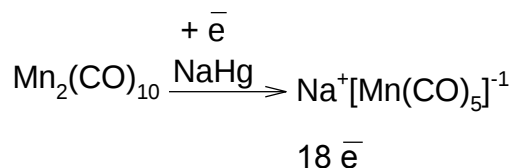


Рис 12.12 Реакция $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с амальгамой натрия

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ представляет собой димер $(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{Mn}(\text{CO})_5$. Связь марганец-марганец самая слабая. Она будет рваться легче всего, половина оказывается 17-ти электронной. Такие соединения можно назвать «псевдогалогенами» и обозначать как $\text{X} - \text{X}$.

Mn(CO)_5 имеет следующее строение:

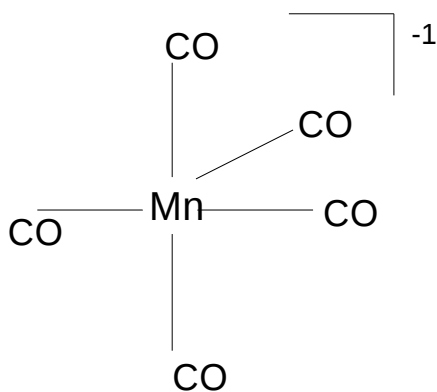


Рис 12.13 Геометрия $Mn(CO)_5$

Это тригональная бипирамида с марганцем, только заряженная, в отличие $Fe(CO)_5$.
Изоэлектронна и изоструктурна с нейтральным железным комплексом.

Эти соли выдерживают воздух и влагу, существуют при нормальных условиях. Это так называемые карбонилат анионы. Они строятся по тому же принципу, что и нейтральные карбонилы.

Рассмотрим карбонил, которому хватает электронов и у которого отсутствует слабая связь, например, $Fe(CO)_5$:

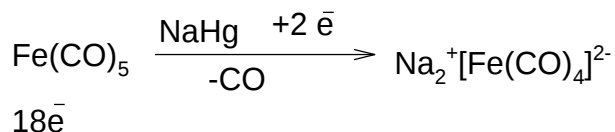


Рис 12.14 Реакция $Fe(CO)_5$ с амальгамой натрия

Здесь $Fe(CO)_5$ ведет себя как Na_2SO_4 .

Рассмотрим аналог $Mn_2(CO)_{10}$ – $Re_2(CO)_{10}$, они практически аналогичны, но реакция была сделана только для рения:

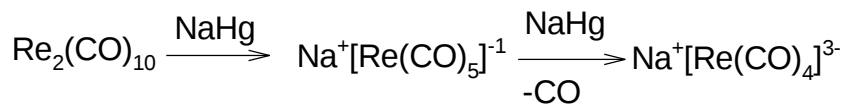


Рис 12.15 Реакция $Re_2(CO)_{10}$

Результат реакции напоминает аналогичную с $Na^+_3PO_4^{3-}$. Это подтверждает тот факт, что можно увидеть сходство у совершенно далеких классов соединений.

Реакции получения карбонилат аниона

Рассмотрим еще реакции, приводящие к карбонилат анионам, но не требующие такого сильного восстановителя:

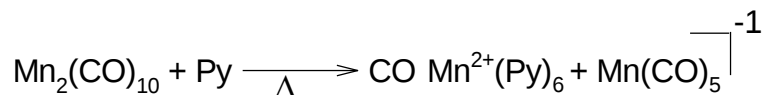


Рис 12.16 Реакция с пиридином

Снова получаем карбонилат анион. Пиридин не обязательно должен быть абсолютным. Разумеется, теряется большое количество CO. Вывод: сильнейший восстановитель не всегда необходим.

Карбонилат анион из карбонила железа был впервые получен в 1930-м году по совершенно другой реакции, то есть:



Рис 12.17 Реакция карбонилат аниона из карбонила железа

Возникали различные промежуточные стадии, записывали их интересным способом. Изначально есть небольшое разделение зарядов, а в NaOH присутствует нуклеофил.

Промежуточные соединения записываются следующим образом:

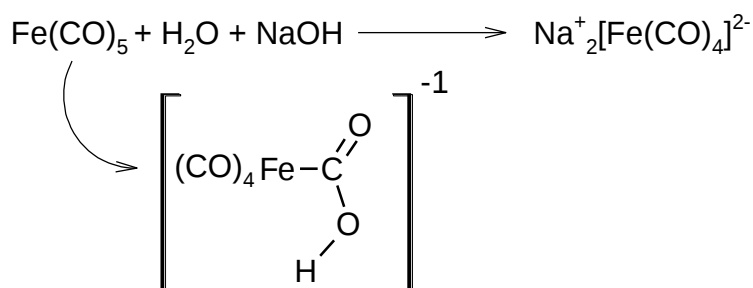


Рис 12.18 Промежуточные соединения; активация карбонила протоном

Отрицательно заряженный OH анион атаковал соединение, и это похоже на то, что мы рисуем в реакциях органических соединений.

Далее происходит следующее – в результате перехода электронов связь Fe – C исчезает и получается следующее:

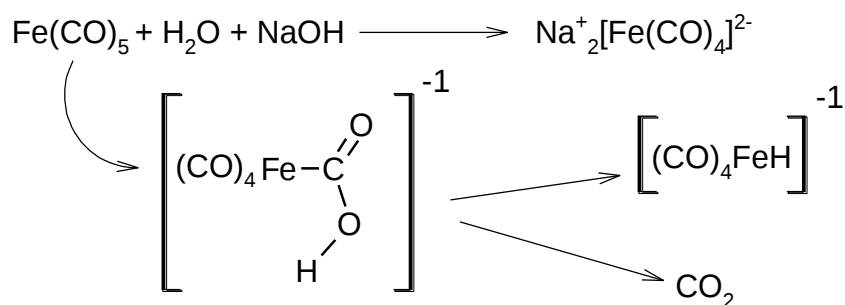


Рис 12.19 Получение смешанного карбонилат аниона Fe

Это снова карбонилат анион, но смешанный. Поскольку среда щелочная, то он реагирует с OH^- , при этом отщепляется водород, получается вода и анион. Таким образом, в воде в присутствии OH^- впервые было получен этот карбонилат анион.

Можно ли катионы натрия заменить на водороды и получить $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$? Можно, водород сидит на металле, и это соединение – кислота, также может образовать дианион, ступенчато отщипывая два протона.

Рассмотрим еще один смешанный карбонилат анион. Вернемся к карбонилу марганца и напомним следующую реакцию:

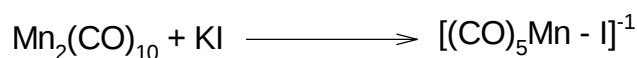


Рис 12.20 Получение смешанного карбонилат аниона Mn

Иодид ион – хороший лиганд. Результат не парамагнитный. Это тоже смешанный карбонилат анион.

Рассмотрим $[\text{Mn(CO)}_5]^{-1}$. Он изоструктурен Fe(CO)_5 . Подразумевается, что у карбонилат анионов есть какой-нибудь катион щелочного металла, например, K^+ или Na^+ , все такие соединения ионные.

Реакция введения электрофильной группировки

Введем электрофильные группировки, например, рассмотрим реакцию с CH_3I :

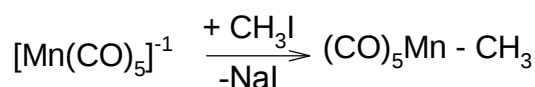


Рис 12.21 Введение электрофильной группировки CH_3I

В данном случае получаем строение октаэдра. Вместо катиона натрия пришел катион CH_3^+ , но он не может быть катионом, но бóльший электрофил, и ему нужна пара электронов. Он двигает все лиганды, вытягивает на себя электронную пару металла и садится на нее, образуя ковалентную связь. Количество электронов не меняется, они просто перераспределяются. Ниже приведены примеры реакций

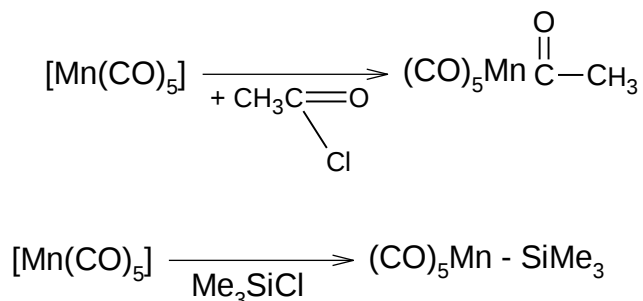


Рис 12.22 Реакции, характерные для карбонила марганца

Также можно взять соединение с оловом. Эти реакции аналогичны. Рассмотрим реакцию с HgCl_2 :

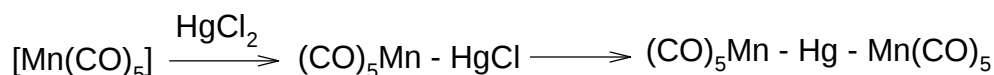


Рис 12.23 Реакция с HgCl_2

Данное соединение ценно связью металл-металл. Получается цепочка из трех атомов металла.

Реакция с протоном

В случае с протоном ситуация следующая:

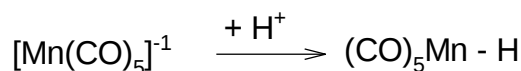


Рис 12.24 Реакция карбонилат аниона марганца с протоном

У $\text{Mn}(\text{CO})_5$ геометрическое строение – тригональная бипирамида, а у всех конечных соединений – октаэдр. Связи из ионных превращаются в ковалентные.

В реакциях с CH_3I и последующей получились соединения с двумя разными органическими группировками. С ними далее была проведена очень интересная реакция:

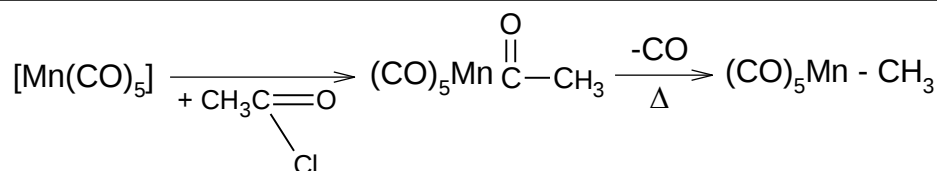


Рис 12.25 Реакция с уксусным ангидридом

А если ввести в конечный продукт данной реакции высокое давление CO, то может произойти перегруппировка. Это интересное превращение лиганда в координационной схеме металла. Когда отщепляется или приходит CO, можно понять, откуда оно берётся, если пометить C в составе кетогруппы и рассмотреть превращение:

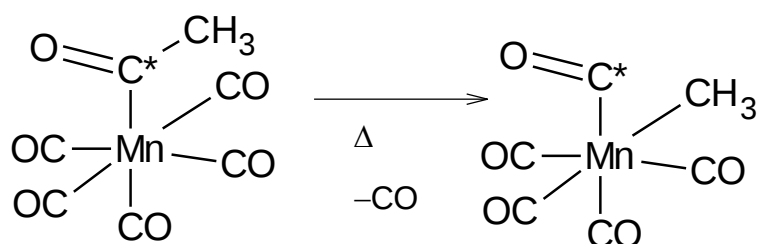


Рис 12.26 Реакция перегруппировки с меченым углеродом

Получив новое соединение, мы убеждаемся, что не всегда все очевидно, и возникают вопросы, требующие пояснения.

Сравнение с аналогичными реакциями в органической химии

Если проводить аналогии с органическими соединениями, то вопрос такой: есть реакции SN1, а есть реакции SN2, реакции SN2 идут с расширением координационной сферы, а потом она сужается до стандартной, а SN1 протекают с обеднением координационной сферы. Такие механизмы в координационной химии называются *ассоциативными* и *диссоциативными*.

Практически все комплексы, рассмотренные нами, получаются легко и с хорошими выходами, практически все устойчивы на воздухе. Электроны могут рассматриваться как лиганды, а превращение под действие доноров электронов как обмен лигандов.

Самопроизвольные реакции карбонилов

При долгом хранении карбонила железа или никеля они стареют, с ними происходят интересные реакции.

Большинство простых карбонилов – твердые кристаллические вещества, но вышеупомянутые $(\text{Fe}(\text{CO})_5)$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – жидкости, достаточно легкие, не очень устойчивые термически.

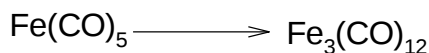


Рис 12.27 Тримеризация при старении $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Если оставить $\text{Fe}(\text{CO})_5$ без какого-либо растворителя это соединение на какое-то время, например, двое суток, на солнце (стекло не полностью сдерживают лучи), то в колбе на стенках вырастут кристаллы при том, что жидкость останется. Получится новое соединение. Какое-то количество CO улетает, поэтому этот эксперимент не безопасен. Каждая молекула железа теряет, по крайней мере, одну молекулу CO. Получившееся соединение относится к классу кластеров.

В процессе протекания реакции возникает еще одно соединение:

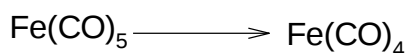


Рис 12.28 Побочный продукт реакции

Реакция происходит на свету, и под действием света получается $\text{Fe}(\text{CO})_4$, но нейтральный. То есть шестнадцатиелектронное соединение. Это электрофил.

Дальше происходит следующее:

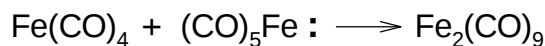


Рис 12.29 Возникновение побочного продукта реакции

Движущей силой является то, что возник электрофильный центр и то, что есть возможность отдать электронную пару. Продукт имеет брутто-формулу состава $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Далее можно предположить, какую геометрию он может иметь:

Лиганды располагаются самым свободным и самым симметричным способом вокруг металла. Таким способом в данном случае будет являться:

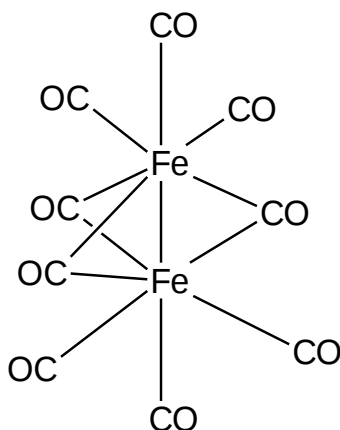


Рис 12.30 Геометрическое строение $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Такие соединения называются «китайскими фонариками».

Даже без специально введенного лиганда, регулярно возникает ситуация, когда соединение реагирует само с собой. Одна половина является акцептором, а вторая донором, то есть одна центр, а другая лиганд. Классифицировать, что именно центр, а что именно лиганд невозможно.

Рассмотрим ещё три реакции:

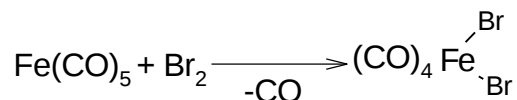


Рис 12.31 Получение карбонилат галогенида

Получается карбонил галогенид. 18-ти электронный смешанный комплекс. Связи ковалентные полярные. Бромовы оказываются в цис- позиции по отношению друг к другу. Два электрона уходят и два же приходят. Заместителей у железа стало больше, координационное число изменилось, и получился октаэдр.

При реакции комплекса марганца с иодом:

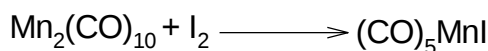


Рис 12.32 Реакции комплекса марганца с иодом

Получается гетерогалогенный комплекс с семнадцатью электронами. Имеет октаэдрическое строение. Интересно то, что при 120°C он теряет CO:

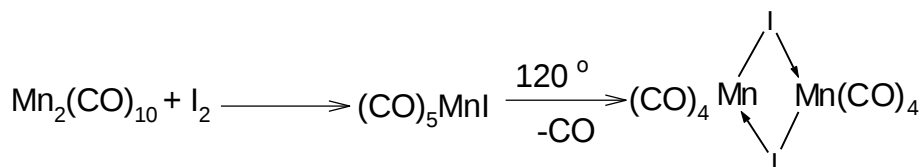


Рис 12.33 Получение гетерогалогенного комплекса магния

Иодид ион является хорошим лигандом и вытесняет CO, образуя мостиковую структуру.

Рассмотрим еще одну реакцию димера марганца с бромом:

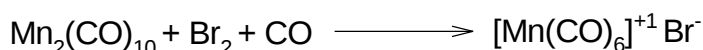


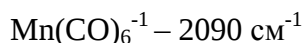
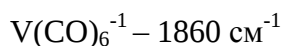
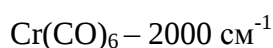
Рис 12.34 Реакция димера марганца с бромом

Из этих реакций можно сделать вывод, что в результате могут получиться как нейтральные комплексы, так и моноядерные комплексы, возможны и карбонилат анионы.

ИК частоты некоторых карбонильных комплексов

Ранее был рассмотрен $\text{V}(\text{CO})_6^{-1}$. Он изоструктурен с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Mn}(\text{CO})_6^{+1}$.

Лигандом является монооксид углерода, он имеет частоту колебания 2143 см^{-1} . Мы говорили, что происходит перераспределение электронов, что электроны с металла поступают на разрыхляющие орбитали CO, частота колебания становится меньше, т.е. они колеблются более мягко. У трех вышеупомянутых соединений будет разная частота колебания.



Эти частоты хорошо ложатся в представления о связи металл-карбонил. Это огромные сдвиги. Поэтому эффект переноса электронов является очень значимым.

Здесь все лиганды терминальные, концевые, однако, бывает такое, что карбонильный лиганд оказывался в мостиковом положении. Для таких лигандов конкретных частот нет, все зависит от металла и от того, что на нем находится. Поэтому чаще всего бывает $1750\text{-}1850 \text{ см}^{-1}$, то есть сдвиг в длинноволновую область.

Координационная химия карбонильных комплексов

Перейдем к координационной химии:

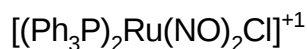


Рис 12.35 Нитрозильный комплекс с рутением

Это нитрозильный комплекс, не имеет отношения к металлорганике. Таких комплексов очень много, и они могут иметь более сложное строение, чем приведенный здесь комплекс. Представим, как он устроен. NO может сидеть так же как CO. Если рассматривать его как катион, он двухэлектродный донор, а если он электронно-нейтральный, то он может быть трехэлектронным донором. CO связан с металлом по прямой, если он терминальный, угол – 180° . NO тоже может быть таким, а может быть угловым. Соответственно, нитрозильная группа может сидеть двумя способами. Вышенаписанный комплекс шестнадцатиелектронный, его геометрия известна:

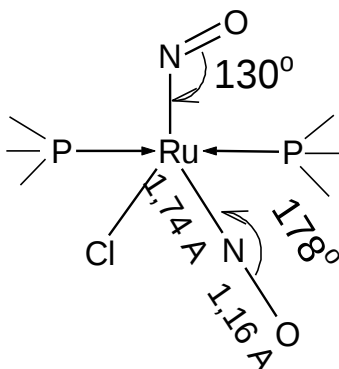


Рис 12.36 Геометрия комплекса $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{NO})_2\text{Cl}]^{+1}$

О нитрозильных комплексах нужно думать в контексте аналогий с карбонильными комплексами или с нитрозил хлоридными.

Существует CO, который сидит на металле, а можно использовать, например, CS, то есть тиокарбонил. Его как свободной молекулы не существует, а как лиганд существует. Чтобы получить тиокарбонильные комплексы, надо провести реакцию замещения.

Рассмотрим две реакции, приводящие к одному и тому же соединению.

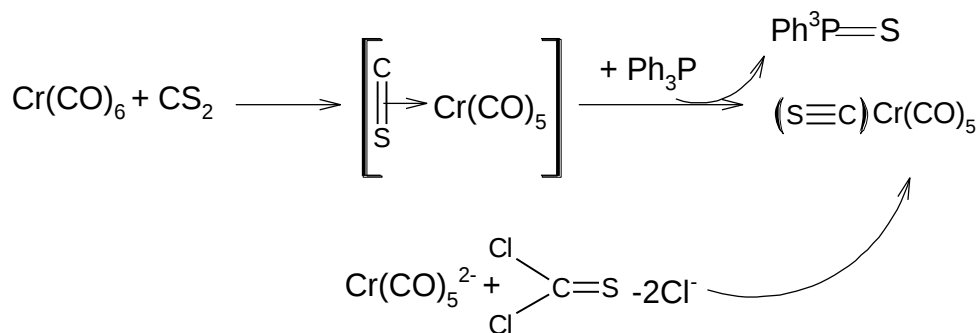


Рис 12.37 Два способа получения $(\text{S}\equiv\text{C})\text{Cr(CO)}_5$

Тиокарбонильные комплексы вполне доступны.

Рассмотрим ещё одну реакцию, с карбонилем никеля:

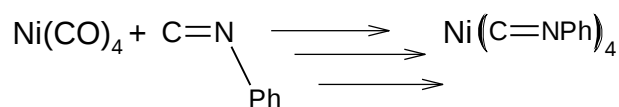


Рис 12.38 Реакция фенилизонитрила с карбонилем никеля

Изонитрилы – аналоги карбонильных лигандов. Удаётся заместить абсолютно все CO лиганды на изонитрильные лиганды.

Тема карбонильных комплексов родственна многим другим классам соединений.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

