

Оглавление

Введение	4
Зачем это изучать	5
Немного истории	8
Глава 1. Строение и основные реакции металлоорганических соединений	9
Общие термины и обозначения	9
Характер связей и правило 18 электронов	11
Синтез металлоорганических соединений и реакции обмена лигандов	18
Реакции, имеющие важное значение для катализа	24
Глава 2. Комплексы с СО, фосфинами и карбенами	34
Карбонилы металлов	34
Комплексы с фосфинами	40
Комплексы с карбенами	44
Глава 3. Комплексы с алкенами и алкинами	50
Комплексы с алкенами	50
Комплексы с алкинами	58
Глава 4. Циклопентадиенильные и ареновые комплексы	62
Циклопентадиенильные комплексы	62
Ареновые комплексы	69
Глава 5. Некоторые каталитические реакции	74
Общие соображения	74
Реакции гидрирования	77
Реакции кросс-сочетания	83
Реакции метатезиса	88
Решение задач	95
Список литературы	110

Введение

«Любая достаточно развитая технология неотличима от магии»

Артур Кларк

Металлоорганические катализаторы – это ключевые инструменты современного синтеза. С их помощью получают сложные лекарственные вещества, производят ментол для зубной пасты, полимеры для смартфонов и множество других вещей. Однако несмотря на широкое применение в лабораторной и промышленной практике, эта химия до сих пор воспринимается многими учёными как особый вид колдовства – «если добавить в колбу магический катализатор, то образуется новая связь С–С». Причина такого отношения кроется в огромном разнообразии металлоорганических соединений, которое затрудняет понимание общей логики этой области. Цель настоящей книги – немного развеять туман и кратко рассказать основные принципы металлоорганической химии тем, кто не готов нырять в неё слишком глубоко. При таком обобщенном описании, разумеется, неизбежны упрощения, поэтому к каждому предложению в этом тексте следует мысленно добавлять фразу «как правило, в большинстве случаев». За более подробным изложением предмета можно обратиться к добротному, пусть и перегруженному деталями, немецкому учебнику «Металлоорганическая химия» (К. Эльшенбройх), который переведён на русский язык. Также существует несколько хороших англоязычных учебников, например «Organometallics and catalysis» (M. Bochmann) и «The organometallic chemistry of the transition metals» (R.H. Crabtree). По основам металлокомплексного катализа в интернете можно найти превосходные живые лекции Андрея Владимировича Чепракова (transmet.avchem.ru), а также презентации Кристины Уайт (whitegroupillinois.wixsite.com). Кроме того, по многим темам неожиданно хорошим источником информации является русская и английская Википедия.

Для хорошего освоения материала полезно написать для себя краткий конспект из 3-4 главных выводов по каждой главе. Кроме того, обязательно пробуйте решить задачи. Мозг систематизирует знания гораздо эффективнее, когда не просто пассивно поглощает информацию, а пытается переформулировать и использовать её.

Зачем это изучать

Металлоорганическая химия интересна и полезна для изучения сразу по нескольким причинам: это необычные соединения и реакции, мощные синтетические инструменты для лаборатории, и промышленные процессы глобального масштаба, меняющие жизнь на Земле. На протяжении своего развития металлоорганика многократно переворачивала представления ученых. Ещё в 1889 году Людвиг Монд обнаружил, что инертный металлический никель в атмосфере угарного газа неожиданно полностью «испаряется» и превращается бесцветную легкокипящую жидкость — карбонил никеля Ni(CO)_4 (Схема 1).¹ Реакция была обратима: при нагревании жидкость разлагалась, и металл осаждался снова.

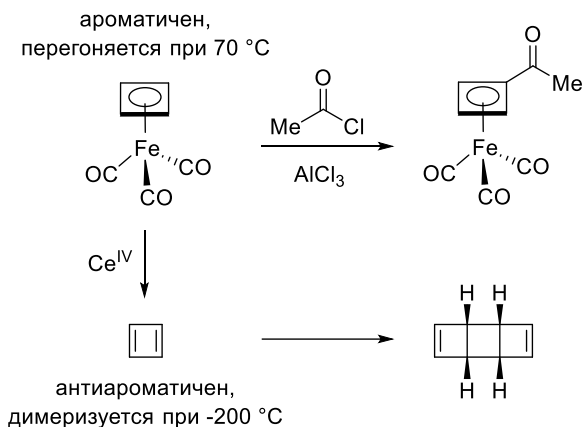
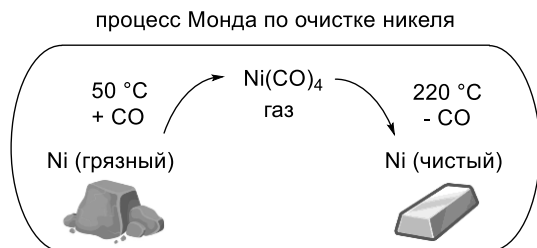


Схема 1. Необычные металлоорганические соединения.

Монд немедленно применил свое открытие для промышленной очистки никеля. Полученный металл оказался крайне востребован с началом Первой мировой войны – он шёл на производство нержавеющей сталей для кораблей и катализаторов гидрирования жиров для получения маргарина. Метод Монда используется до сих пор, например для изготовления пластин в никелевых аккумуляторах и даже для 3D печати из этого металла.

Другой показательный пример переворота привычных представлений — это история циклобутadiена. Из-за антиароматического характера этот цикл нестабилен и долгое время химики-органики считали его синтез невозможным, хотя и предприняли немало попыток. Однако в 1965 году Роланд Петит получил циклобутadiен связанный с железом в устойчивый комплекс $(C_4H_4)Fe(CO)_3$.² Соединение было явно ароматическим, например, оно легко вступало в реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу. В дальнейшем оказалось, что при окислении комплекса можно получить свободный циклобутadiен, который действительно неустойчив и димеризуется уже при $-200\text{ }^{\circ}C$.

Наибольшую популярность металлоорганическая химия приобрела не за счет экзотических соединений, а благодаря применению катализаторов в органическом синтезе (Схема 2). Реакции кросс-сочетания с использованием комплексов никеля и палладия позволили создавать связи C–C между практически любыми фрагментами. Это открытие упростило фундаментальные исследования и многие промышленные процессы. Например, один из наиболее популярных фунгицидов Боскалид производят именно с помощью палладиевого катализатора.³

Другая каталитическая реакция, метатезис олефинов, позволила соединять фрагменты молекул двойными связями C=C. Формально метатезис выглядит как обмен заместителями между двумя алкенами – совершенно невозможное превращение с точки зрения классической органической химии. Тем не менее оно легко протекает в присутствии карбеновых комплексов рутения даже при комнатной температуре. В лаборатории эта реакция незаменима при замыкании крупных циклов в синтезе природных соединений и ароматизаторов.⁴ В промышленности, наоборот, более важен метатезис алкенов с раскрытием циклов, который даёт чрезвычайно прочные полимеры для автомобилей.

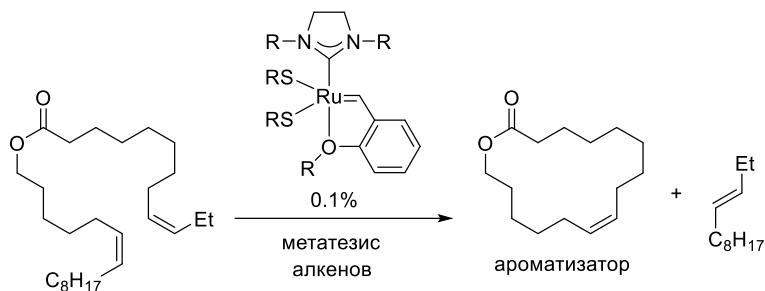
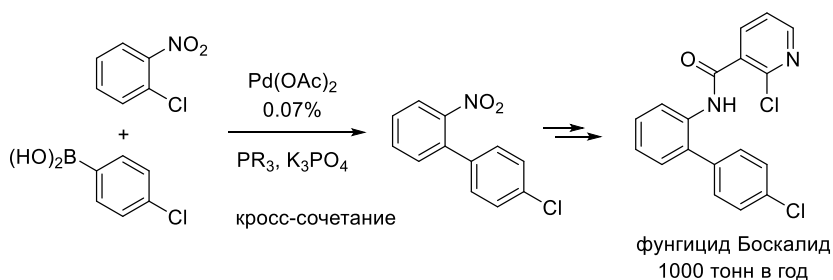


Схема 2. Металлоорганические катализаторы для необычных реакций в органическом синтезе.

В крупнотоннажной химии металлоорганика также занимает важное место. Например, уксусную кислоту давно получают реакцией CH_3OH с CO на родиевом или иридиевом катализаторе, а не традиционным брожением спирта. Присоединение CO и H_2 к олефинам (гидроформилирование) даёт алифатические спирты и альдегиды для производства шампуней и синтетических тканей. Наконец, каталитическая полимеризация превращает газообразный пропилен в ключевой конструкционный материал современного мира.

В заключение надо сказать, что металлоорганическая химия – это не только катализ. Яркий, во всех смыслах, пример – циклометаллированные комплексы иридия типа $\text{Ir}(\text{2-фенилпиридин})_3$, которые излучают свет под действием электрического тока и отвечают за работу OLED-дисплеев во всех современных смартфонах. Осаждение летучих комплексов по технологии MOCVD позволяет равномерно нанести тонкие слои металла на поверхности «умных» стекол и полупроводников. Кроме того, перспективным направлением является использование комплексов металлов в медицине.