

METALLOORGANIC  
CHEMISTRY.

Part 1

I. P. BELETSKAYA

*The article gives systematic description of the general synthesis methods of organic derivative non-transition metals.*

**В статье систематизированы основные методы синтеза важнейших классов органических производных непереходных металлов.**

**МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ****Часть 1. Синтез органических  
производных непереходных  
металлов**

И. П. БЕЛЕЦКАЯ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

**ВВЕДЕНИЕ**

Металлоорганическая химия, возникшая на стыке неорганической и органической химии, является относительно молодой областью химии, хотя сами металлоорганические соединения известны давно, а первое элементоорганическое соединение — окись какодила — содержалось в так называемой жидкости Каде, полученной в 1760 году. Предметом изучения металлоорганической химии являются органические производные металлов, содержащие связь углерод–металл. Такие соединения редко встречаются в природе, все многообразие этих соединений создано трудами химиков в лабораториях.

Когда-то на заре становления органической химии как науки уже было показано, что граница, разделяющая органическую и неорганическую химии, не столь уж непреодолима. Это видно на примере металлоорганической, а точнее, элементоорганической химии. И спор о том, является ли замечательный катализатор карбонилирования — тетракарбонил никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , открытый Мондом 100 лет назад, неорганическим или металлоорганическим соединением, представляется не существенным. Однако если мы принимаем это координационное соединение нуль-валентного никеля в число металлоорганических соединений, то очевидно, что изменением лигандного состава вокруг палладия, родия или платины, замещением в них молекул фосфина на карбонил или этилен легко перевести их из разряда координационных соединений в металлоорганические. Отсюда видно, как условна граница между координационной и металлоорганической химией.

И именно поэтому в современной науке наметилась тенденция к интегрированию различных областей знания, их объединению вокруг одной общей проблемы. Такой подход не отменяет необходимости развития каждой из отдельных областей, хотя и сильно усложняет жизнь исследователя, от которого требуются, с одной стороны, широкий взгляд на вещи и ощущение общей перспективы, а с другой — глубокие специальные знания в конкретной области,

каждая из которых имеет свои методы, свою теорию и эксперимент и требует, как это видно на примере металлоорганической химии, непрерывного перерабатывания огромного количества информации.

К настоящему времени известно огромное число органических производных металлов, обладающих самыми разными свойствами. Эти соединения могут быть стабильными и очень неустойчивыми, их связи с углеродом могут быть обычными  $\sigma$ -связями или иметь новый, ранее неизвестный характер, когда металл связан не с одним, а несколькими атомами углерода органического заместителя (так называемые  $\pi$ -дативные связи, как, например, в ферроцене). Металлоорганические соединения могут содержать не один, а несколько атомов металла, связанных между собой непосредственно или через органические, или неорганические группы. Их свойства определяются природой и стабильностью связи металл–углерод, которая может изменяться от полностью ионной до полностью ковалентной. Кроме этих классических типов связывания в молекулах металлоорганических соединений существуют также неклассические электронодефицитные связи в ассоциатах (локализованные многоцентровые связи  $M \cdots CH_3 \cdots M$  ( $M = Be, Al$ ), делокализованные связи  $(LiR)_n$  ( $n = 4$  или  $6$ ), а также дативные связи с участием  $d$ -орбиталей ( $\sigma$ -донор,  $\pi$ -акцептор) в комплексах переходных металлов. Эти типы связей либо не существуют в химии обычных органических соединений вообще, либо впервые были открыты именно на примере металлоорганических соединений. Таким образом, исследование типов связей в металлоорганических соединениях внесло основополагающий вклад в понимание природы химической связи. Такое разнообразие в природе связи металл–углерод в органических производных металлов определяет значительное различие в их реакционной способности и их широкое применение в органическом синтезе.

Не менее важное значение имеет использование металлоорганических соединений в промышленности, в частности для синтеза полимеров, пластических масс и каучуков, пестицидов, лекарственных препаратов и получения сверхчистых металлов и полупроводников, моторного и ракетного топлива, стабилизаторов полимеров. Можно предсказать, что индустриальная металлоорганическая химия будет играть важнейшую роль в технологиях будущего.

Особую роль металлоорганические соединения играют в катализе, их участие в качестве катализаторов или интермедиатов позволяет осуществлять многообразные реакции, положенные в основу не только лабораторных синтезов, но и многих важных промышленных процессов, таких, например, как гидроформилирование (оксо-синтез).

О значении металлоорганической химии в современной химической науке говорят многочисленные конференции, посвященные этой области

знания. Так, каждые два года проводятся международные конференции по металлоорганической химии и использованию металлоорганических соединений в тонком органическом синтезе. Эти конференции под эгидой Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) собирают огромное количество участников. В промежутке между этими конференциями проходят европейские конференции по металлоорганической химии. Существуют также регулярные конференции, посвященные отдельным элементам (таким, как бор, фосфор, кремний), а также по гомогенному и гетерогенному катализу, в которых доля докладов по металлоорганическим соединениям, используемым в качестве катализаторов, очень велика. Ежегодный поток информации по химии металлоорганических соединений велик и правильно отражает роль, которую играет эта область химии в современной науке.

Получение первых представителей металлоорганических соединений, относящихся к основной группе элементов, осуществленное почти полтора века назад Э. Франклендом, позволило сформулировать понятие валентности и тем самым внесло фундаментальный вклад в создание А.М. Бутлеровым теории химического строения. И в настоящее время металлоорганическая химия сохраняет положение науки, в которой непрерывно возникают новые точки роста, стимулирующие развитие как металлоорганической химии, так и смежных с ней дисциплин.

Попытаемся показать роль этой науки в химии в целом, отметить ее специфику, а также перспективы, которые она открывает перед исследователем. В нашей стране эта наука получила название элементоорганической химии, поскольку в нее были включены не только металлоорганические соединения, но и органические производные таких элементов, как бор, кремний, фосфор, мышьяк, также содержащие непосредственную связь углерод–элемент, и это название все чаще начинают использовать в зарубежной литературе. В таком объединении, несомненно, присутствует логика, поскольку по методам получения и химическим превращениям эти соединения напоминают своих соседей по Периодической таблице, относящихся к металлам. К сожалению, размер статьи не позволяет включить в нее эти необычайно интересные и важные соединения.

Отметим также, что металло(элементо)органическая химия всегда занимала особое место среди других химических наук в нашей стране. Президентом Академии наук академиком А.Н. Несмеяновым был создан первый институт элементоорганических соединений (ИНЭОС), который сейчас носит его имя. В этом институте работали выдающиеся элементоорганики страны академики А.Н. Несмеянов, И.Л. Кнунянц, К.А. Андрианов, М.И. Кабачник. Выдающийся вклад в металлоорганическую химию

был внесен академиком Г.А. Разуваевым, работавшем в Нижнем Новгороде (Горьком).

Металлоорганическую химию можно считать ровесницей XX века. Она началась с замечательных работ Э. Франкланда по цинкоорганическим соединениям и утвердилась работами В. Гриньяра по магниорганическим соединениям (реактивы Гриньяра). Цинк-, магний-, а позднее литийорганические соединения стали одними из наиболее используемых реагентов в органическом синтезе. В органических производных металлов основной группы атом металла связан с органической группой простой связью ( $\sigma$ -связь), которая может быть более или менее полярной (на приведенной ниже Периодической таблице элементов эти металлы выделены голубым цветом).

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим наиболее общие методы, которые могут быть использованы для синтеза органических соединений переходных металлов. К числу таких методов прежде всего относится реакция органического галогенида  $RHal$  с металлом. Эта реакция широко используется для получения металлоорганических соединений первой и второй групп. У реакции интересная история. Известно, что одной из первых теорий органической химии была теория радикалов, в создании которой принимали участие такие ученые, как Ж.Л. Гей-Люссак, Ю. Либих, Й.Я. Берцелиус. Согласно этой теории, органические остатки (радикалы) переходят из молекулы в молекулу без изменений, например, метильная группа сохраняется неизменной в самых различных соединениях: метилиодиде, нитрометане, метиловом спирте или уксусной кислоте. Поэтому многие ученые стремились выделить такой радикал. Именно это побу-

дило Ш.А. Вюрца подействовать металлическим натрием на иодистый метил. Однако при этом был получен не свободный метил, а этан – продукт его димеризации. Так была открыта знаменитая реакция Вюрца – образование углеводородов при действии металлического натрия на галоидный алкил.

Аналогичным образом при попытке получения этильного радикала действием металлического цинка на иодистый этил Франкланд открыл новый класс соединений – цинкоорганические соединения, с которых (начиная с работ О. Барбье) начался славный путь использования металлоорганических соединений в органическом синтезе.

Отметим, что электрохимическая реакция Кольбе – синтез углеводородов в результате анодного окисления солей органических кислот – также была открыта в результате поиска пути получения органического радикала окислительным декарбокслированием солей карбоновых кислот.

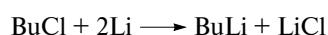
Если продолжить историю реакции Вюрца, то выяснится интересный исторический парадокс, который состоит в том, что в дальнейшем на примере этой реакции было показано, что она происходит с образованием свободных радикалов. Но речь теперь идет не о гипотетических радикалах, которые искали великие химики прошлого, а о свободных радикалах, имеющих на атоме углерода неспаренный электрон. Именно поэтому эти реакции приводят часто не только к продуктам сдвигания (рекомбинации) радикалов  $R-R$ , но и к продуктам диспропорционирования радикалов – алканам и алкенам ( $R\bullet + R\bullet \rightarrow R-H + R(-H)$ ). Интересно также отметить, что именно на примере этой реакции было открыто такое замечательное явление, как химически индуцированная динамическая поляризация ядер (CIDNP), когда образующийся продукт помнит свое радикальное происхождение, что отражается

Периодическая таблица элементов

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	26 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

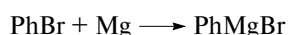
в аномальном поведении соответствующего сигнала в спектре ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

С менее активным, чем натрий, металлическим литием в реакции с алкилгалогенидом удается получить литийорганическое соединение. Например, из бутилхлорида при действии лития получают бутиллитий, находящий широкое применение в органическом синтезе. В действительности, как было показано П.П. Шорыгиным, в качестве интермедиата в реакции Вюрца с металлическим натрием образуется натрийорганическое соединение  $RNa$ , но, будучи очень активным, оно реагирует с исходным  $RX$  с образованием  $R-R$  и других продуктов. В результате реакция галоидалкила с натрием приводит к восстановлению  $RX$  до радикала, а реакция с литием приводит к двухэлектронному восстановлению  $RX$ , и из катионной частицы, которой был  $R$  в  $RX$ , он превращается в анионную частицу  $RLi$ :



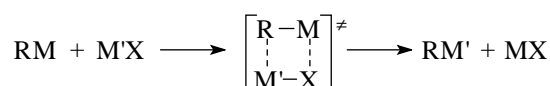
Особенно важна реакция галоидных алкилов с металлами для получения цинк- и магнийорганических соединений. Уже отмечалось, что цинкорганические соединения были получены Франкландом при действии металлического цинка на этилиодид. Образующийся при этом этилцинкиодид  $EtZnI$  при повышении температуры подвергался диспропорционированию с образованием диэтилцинка  $Et_2Zn$  и иодистого цинка  $ZnI_2$ . Именно этой реакцией был получен из металлического цинка и этилового эфира  $\alpha$ -бромуксусной кислоты С.Н. Реформатским реактив, получивший название реактива Реформатского и широко используемый для введения фрагмента  $CH_2COOC_2H_5$  в другие молекулы.

Внедрение металлического магния по связи углерод-галоген, легко осуществляемое в растворе эфира не только для галогеналкилов, но и для арилгалогенидов, привело к получению реактивов Гриньяра  $RMgX$ , которые сразу после их получения В. Гриньяром в 1902 году нашли необычайно широкое применение в органическом синтезе. Уже через короткий период было опубликовано примерно тысяча работ, в которых эти соединения применяли для получения разнообразных органических производных. В 1912 году В. Гриньяр вместе с П. Сабатье был удостоен Нобелевской премии. Вплоть до настоящего времени магнийорганические соединения занимают одно из ведущих мест в практике органического синтеза. Как и реакция с натрием и литием, реакция органического галогенида  $RX$  с цинком или магнием является окислительно-восстановительным процессом, при котором окислительное состояние металла изменяется от 0 до 2:

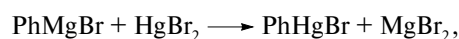


Не менее важным процессом в синтезе металлоорганических соединений является реакция органических производных более электроположительных металлов (особенно лития или магния) с

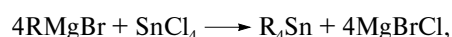
солями менее электроположительных металлов. В этих реакциях валентность металла остается неизменной, а происходит перераспределение радикалов (лигандов), связанных с металлами. Такое перераспределение связей у атомов металла, как предполагается, происходит через циклическое, чаще через четырехцентровое переходное состояние. В современной литературе эта реакция получила название "метатезис  $\sigma$ -связей"



С помощью этой реакции получают самые разнообразные металлоорганические соединения, например производные ртути, при действии соли ртути  $HgX_2$  на реактив Гриньяра  $RMgX$ . Первой стадией такой реакции является образование ртутьорганической соли  $RHgX$ :

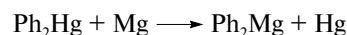


которая, в свою очередь, реагирует с реактивом Гриньяра, давая полное ртутьорганическое производное  $R_2Hg$ . Отсюда ясно, что в реакции могут принимать участие не только соли металлов, но и металлоорганические соединения со связью  $M-X$ . Реакция  $RHgX$  с реактивом Гриньяра, в котором органическая группа отлична от  $R$ , приводит к полному смешанному ртутьорганическому соединению  $RHgR'$ . Аналогичные реакции с  $RLi$  или  $RMgX$  позволяют получить органические производные цинка, бериллия, кадмия, алюминия, олова



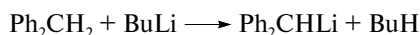
Все остальные методы синтеза носят более частный характер, хотя от этого их значение не уменьшается, поскольку именно они могут оказаться предпочтительными для получения определенного типа металлоорганических соединений.

Среди таких методов следует отметить вытеснение более активным металлом менее активного из его органического производного. Например, так можно получить алюминийорганические соединения при действии металлического алюминия на полное ртутьорганическое соединение  $R_2Hg$ . Аналогичным образом из дифенилртути при действии металлического магния можно получить полное магнийорганическое соединение  $Ph_2Mg$

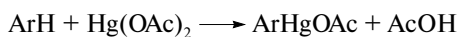


Нельзя не упомянуть очень важные в практике органического синтеза реакции металлизации, когда металлоорганическое соединение (или карбанион, если связь углерод-металл в металлоорганическом соединении имеет ионный характер) образуется в результате действия металла или металлоорганического соединения на соединение с

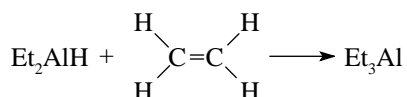
достаточно активной связью углерод–водород. Мы называем такие соединения СН-кислотами, поскольку их реакция с металлоорганическим соединением представляет собой кислотно-основной процесс, в котором происходит вытеснение более сильной кислотой более слабой из ее соли. Примером может служить реакция бутиллития с дифенилметаном, приводящая к бензгидриллитию и бутану:



Однако в ароматических соединениях металлизирование может происходить под действием некоторых солей, например солей ртути  $\text{HgX}_2$ , выполняющих функции электрофильных агентов. В этом случае реакция проходит по иному механизму, а именно по механизму электрофильного ароматического замещения:



Наряду с реакциями замещения следует упомянуть реакции присоединения к кратным связям. Среди этих реакций очень важна реакция присоединения гидрида алюминия к олефинам:



а также внедрение алкенов и алкинов по связи Sn–H в гидридах олова  $\text{R}_3\text{SnH}$ . Присоединению солей ртути к алкенам (так называемая реакция сольватомеркурирования) посвящено много статей и монографий, а значение этого процесса станет ясным, если вспомнить, что реакция Кучерова катализируется солью двухвалентной ртути и проходит через ртутьорганический интермедиат, образующийся в результате присоединения.

Объем статьи не позволяет рассказать обо всех методах синтеза органических производных непе-

редных металлов. Однако ввиду практически полного отсутствия учебной и общеобразовательной литературы, относящейся к обсуждаемой проблеме, представляется важным познакомить читателей с главными направлениями развития синтетической химии органических производных металлов основных групп Периодической системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. G. Wilkinson et al. Oxford: Pergamon Press, 1982. Vol. 1–9.
2. Методы элементоорганической химии / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1968.
3. Химия металлоорганических соединений / Ред. Г. Цейсс. М.: Мир, 1964.
4. *Лебр М., Мазероль П., Сатже Ж.* Органические соединения германия. М.: Мир, 1974.
5. *Ингам Р., Розенберг С., Гильман Г., Рикенс Ф.* Оловоорганические и германийорганические соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
6. Алюминийорганические соединения: Пер. с нем. / Ред. А.Д. Жигач. М.: Изд-во иностр. лит., 1972.
7. *Wakefield B.J.* Organolithium Methods. L.: Acad. Press, 1988.

\* \* \*

Ирина Петровна Белецкая, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией элементоорганических соединений химического факультета МГУ, действительный член РАН. Область научных интересов: органический синтез с использованием металлоорганических соединений в качестве реагентов и катализаторов, механизмы реакций с участием металлоорганических соединений. Автор 800 статей в российских и международных журналах и шести монографий.