

METALLOORGANIC
CHEMISTRY.
Part 2

I. P. BELETSKAYA

The structure, reactivity and practical application of basic types of non-transition organometallic compounds with metal-carbon σ -bond are discussed.

Рассмотрены вопросы строения, реакционной способности и некоторые области практического использования основных типов органических соединений непереходных металлов, содержащих σ -связь углерод–металл.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2. Строение, реакционная способность и практическое применение органических производных непереходных металлов

И. П. БЕЛЕЦКАЯ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

В первой части статьи были рассмотрены основные пути синтеза металлоорганических соединений непереходных металлов. Вторая часть статьи посвящена строению этих соединений, их реакционной способности и некоторым областям практического использования. Прежде всего отметим, что строение металлоорганических соединений может весьма отличаться от строения чисто органических соединений. Эти отличия особенно велики для органических производных переходных металлов.

Включение атома непереходного металла в органическую молекулу с образованием σ -связи C–M придает молекуле высокую реакционную способность в качестве нуклеофила или, как говорят, скрытого карбаниона, поскольку в большинстве таких молекул связь M–C сильно поляризована и атом углерода несет частичный отрицательный заряд $C^{\sigma-}$ – $M^{\sigma+}$. Эта специфика металлоорганических соединений главных групп сделала их мощным оружием металлоорганического и органического синтеза¹. Естественно, что свойства металлоорганического соединения зависят от органической группы, связанной с металлом. Так, переход от алкильных к арильных или винильным производным может резко изменить реакционную способность металлоорганического соединения. Особенно сильно влияет введение электроноакцепторного заместителя в органическую группу. Например, введение трех нитрогрупп вместо атомов водорода в молекулу диметилртути, то есть переход от $(CH_3)_2Hg$ к $[(NO_2)_3C]_2Hg$, полностью меняет свойства соединения. Диметилртуть – ковалентное соединение, а бис(тринитрометил)ртуть – ионное соединение, генерирующее

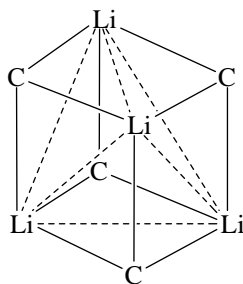
¹ Имеется в виду синтез, направленный на получение других металлоорганических молекул или синтез с получением органических молекул.

в растворе стабильный карбанион $\bar{C}(\text{NO}_3)_2^-$. Однако наиболее сильно на свойства металлоорганического соединения влияет природа самого металла. Поэтому далее рассмотрим строение и свойства этих соединений по отдельным группам Периодической системы.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1-я группа (Li, Na, K, Cs)

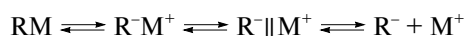
Для органических производных первой группы характерна наиболее высокая полярность связи углерод–металл. В предельном случае связь может стать полностью ионной, то есть соединение распадается на карбанион и катион металла. Такое соединение уже нельзя даже назвать металлоорганическим, поскольку в нем отсутствует связь С–М. Степень ионности (полярности) связи С–М зависит от природы органической группы, природы металла и условий, прежде всего характера растворителя. В малополярных растворителях металлоорганические соединения первой группы склонны к агрегации, которая особенно характерна для литийорганических соединений. Эти соединения образуют олигомерные частицы как в твердом состоянии, так и в растворе. Например, метиллитий гексамерен (MeLi)₆ в углеводородах и тетрамерен (MeLi)₄ в тетрагидрофуране, диэтиловом эфире и твердом состоянии. Его структура в твердом состоянии представляет собой неправильный куб, в вершинах которого расположены атомы Li и C:



Однако в том случае, когда с атомом лития связана органическая группа, которой соответствует стабильный карбанион R^- , например циклопентадиенильный анион, связь С–Li может оказаться достаточно ионной и соединение будет мономерным. Ионный характер связи С–М возрастает по мере увеличения ионного радиуса по группе в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. В алкильных производных натрия и калия ионный характер обнаруживается уже в твердом состоянии. Так, этилнатрий содержит двойные слои чередующихся ионов Na^+ и C_2H_5^- , а метилкалий имеет гексагональную структуру, в которой ионы K^+ и CH_3^- также образуют чередующиеся слои.

Важным открытием для металлоорганических соединений первой группы, как и химии карбанио-

нов в целом, явилось установление факта, что соединение в растворе может существовать в нескольких формах, между которыми существует равновесие. Речь идет не о тривиальном равновесии между различными агрегированными формами и мономером, а о равновесии между металлоорганическим соединением и его ионными формами. Физико-химическими методами, прежде всего спектральными, и измерением электропроводности было установлено, что существуют несколько дискретных форм ионных частиц (а не их континуум). Это свободные ионы, способные проводить электрический ток, и ионные пары двух типов, так называемые контактные, в которых противоионы связаны друг с другом, и сольватно-разделенные, в которых между противоионами встроена молекула растворителя. Было показано, что диссоциация металлоорганического соединения осуществляется ступенчато, с последовательным образованием указанного типа частиц:



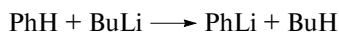
Контактная ионная пара Сольватно-разделенная ионная пара Свободные ионы

Каждая из этих частиц имеет свои физико-химические характеристики, например свой спектр поглощения. Положение равновесия в системе зависит от различных факторов, и прежде всего от природы растворителя и температуры, поэтому, изменяя, например, температуру, можно смещать положение равновесия в ту или иную сторону и эту операцию можно проводить многократно.

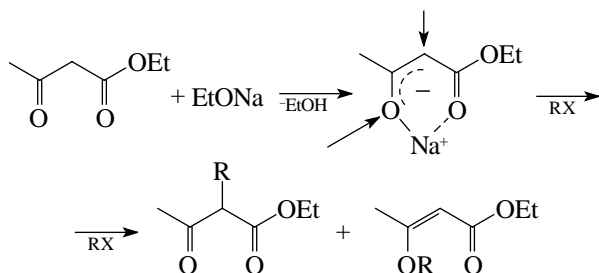
Наиболее важным обстоятельством является различная реакционная способность всех участвующих в равновесии частиц. Поэтому когда мы измеряем скорость реакции с их участием, то измеряем брутто-эффект, поскольку свой вклад в скорость вносит каждый тип частиц в зависимости от их реакционной способности и концентрации. Известны примеры, когда реакция проходила в основном с участием только одного типа частиц, концентрация которых в равновесии была минорной. Причина же заключается в том, что реакционная способность этих частиц во много раз превышала реакционную способность других частиц. Существуют примеры реакций, стереохимический результат которых зависел от типа участвующей ионной частицы. Важность этого факта станет ясна, если указать, что анионная полимеризация олефинов может осуществляться с участием различного типа ионных частиц.

Органические производные металлов первой группы обладают необычайно высокой реакционной способностью, они чувствительны к действию кислорода и влаги. В органическом и металлоорганическом синтезе используют главным образом литийорганические соединения, а среди них особое положение занимает бутиллитий. Литийорганические соединения широко применяются для получения других металлоорганических соединений, в том

числе органических производных переходных металлов. Они способны присоединяться к кратным связям C=O и C=C. Важнейшим применением бутиллития является использование его в качестве основания в реакциях металлирования, для получения других металлоорганических соединений, примером может служить его реакция с бензолом:

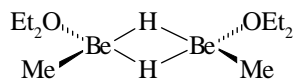


Среди органических производных натрия особое место занимают Na-производные ацетоуксусного и малоновых эфиров. Поскольку ацетоуксусный и малоновый эфиры являются сильными СН-кислотами, их соли могут быть получены действием достаточно простых оснований, например этилата натрия. В силу ионного характера связи отрицательный заряд в этих соединениях делокализован между атомами углерода и кислорода, а катион натрия координируется по атому кислорода. Поскольку соединение построено как енолят, его лишь условно можно отнести к металлоорганическим соединениям. Напомним, что эти соединения являются ключевыми в органическом синтезе и способны в зависимости от природы электрофильного агента реагировать по двум нуклеофильным центрам – атомам углерода и кислорода:



2-я (Be, Mg, Sr, Ba) и 12-я (Zn, Cd, Hg) группы

Для органических производных этих металлов возможны два типа производных: моно-RMX и дизамещенные R₂M. Несимметричные соединения магния и бериллия с X=Hal или H образуют димерные структуры, в которых галоген или атом водорода выполняют роль мостика между двумя атомами металла:

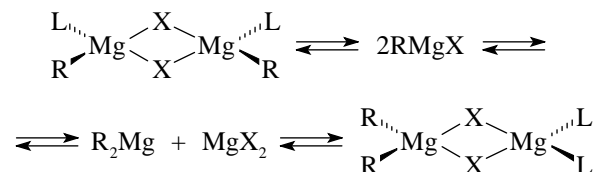


Соединения бериллия типа R₂Be могут быть полимерными (R = Me, Et), димерными (R = *i*-Pr) или мономерными (R = *t*-Bu), ассоциация в них осуществляется через электронодефицитные связи.

Дизамещенные органические производные цинка и кадмия, так же как оба типа ртутьорганических соединений R₂Hg и RHgX, не проявляют тенденции к ассоциации, они мономерны и имеют линейную структуру, тогда как соединения цинка RZnX в твердом состоянии полимерны.

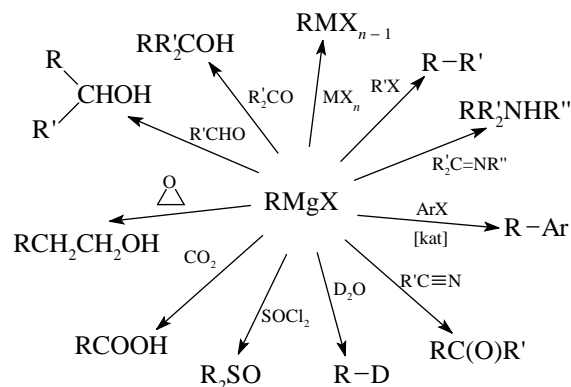
Для магнийорганических соединений более стабильной формой является несимметричное соеди-

нение RMgX, которое образуется по реакции RX с металлическим магнием в эфире в виде эфирата RMgX(Et₂O)_n. Между двумя формами RMgX и R₂Mg существует равновесие, получившее название равновесия Шленка, на которое накладывается равновесие между мономерными и ассоциированными формами. Поэтому неудивительно, что строение реактива Гриньяра вызвало в свое время дискуссию и потребовало кропотливой работы по установлению истины:



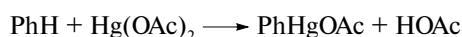
Это равновесие при действии диоксана смещается вправо, поскольку комплекс MgX₂ · диоксан выпадает в осадок. Значительно менее устойчивыми, а потому малоизученными остаются органические производные стронция и бария с σ-связью C–M.

Как уже указывалось, место, занимаемое магнийорганическими соединениями среди всех металлоорганических соединений, уникально. Причина заключается в том, что магнийорганические соединения легко доступны и обладают высокой реакционной способностью, однако не столь чувствительны к кислороду и влаге как литийорганические соединения. Они взаимодействуют со многими органическими соединениями достаточно селективно (также в отличие от литийорганических соединений, которые часто реагируют неселективно и проявляют свойства восстановителей) и поэтому находят широкое применение в органическом и металлоорганическом синтезе. Реакции, в которые вступают реактивы Гриньяра, чрезвычайно разнообразны. К ним относятся переметаллирование с получением самых различных металлоорганических соединений, алкилирование и каталитическое арилирование, приводящие к образованию новых связей углерод–углерод. Важнейшей группой реакций Mg-органических соединений являются реакции присоединения по кратным связям C=O, C=NR, C≡N, приводящие к получению спиртов, кетонов, кислот, аминов:

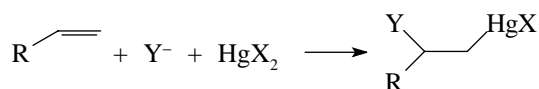


В последнее время цинкорганические соединения, ранее забытые, все чаще стали использоваться в синтезе. Они менее реакционноспособны, чем магнийорганические соединения, но в некоторых случаях, когда необходимо сохранить функциональную группу, этот недостаток становится преимуществом. Кроме того, в последние годы найден метод легкого получения полных цинкорганических соединений, содержащих функциональные группы FG: $(FG-R)_2Zn$.

Относительно малореакционные органические производные ртути, доступные в одинаковой степени в несимметричной $RHgX$ - и симметричной R_2Hg -формах с самыми разнообразными заместителями, также находят применение в синтезе, поскольку легко получают по реакции прямого меркурирования



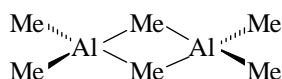
или сольватомеркурирования – присоединения соли ртути совместно с нуклеофилом по кратной связи



Эти соединения, особенно алкилртутные производные, являются токсичными. Особую опасность представляет катион $MeHg^+$, поскольку он растворим в воде (а следовательно, в водной экосистеме) и способен накапливаться в некоторых организмах (особенно в рыбе). Благодаря своей стабильности ртутьорганические соединения сыграли значительную роль в качестве модельных соединений для изучения механизмов реакций электрофильного алифатического (S_E1 , S_E2 -механизмы), ароматического и винильного замещения. Именно благодаря их умеренной реакционной способности удалось изучить влияние различных факторов (эффект заместителей, растворителя, природы электрофильного агента и нуклеофильной добавки) на скорость и механизм электрофильного замещения с их участием.

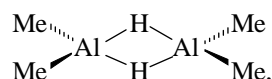
13-я группа (Al, Ga, In, Tl)

Органические производные этой группы могут образовывать три ряда производных R_3M , R_2MX , RMX_2 , из которых три- и монозамещенные наиболее доступны. Для этих соединений также возможна ассоциация, которая наиболее выражена для алюминийорганических соединений. Даже полностью замещенные алюминийорганические соединения в зависимости от объема радикала способны образовывать димерные структуры в твердом состоянии и в растворе, а иногда и в газовой фазе:

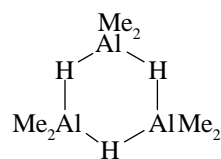


С помощью метода 1H и ^{13}C ЯМР можно показать, что равновесие $2Me_3Al \rightleftharpoons Me_6Al_2$ дышит, то есть между двумя молекулами Me_3Al все время происходит обмен метильными группами. Такой обмен может происходить как внутри-, так и межмолекулярно.

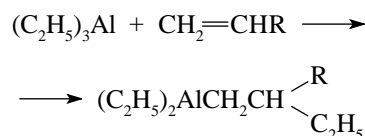
Особенно сильные ассоциаты образуют гидриды алюминия, причем если в газовой фазе они являются димерами:



то в растворе или твердом состоянии образуются тримеры или ассоциаты более высокого порядка $(R_3AlH)_n$



В отличие от алюминийорганических соединений тризамещенные производные галлия, индия и таллия мономерны в растворе и газовой фазе. Реакции, в которые вступают органические соединения металлов тринадцатой группы, и особенно алюминий, весьма многообразны. Наибольший интерес представляют полностью замещенные соединения алюминия R_3Al . Эти соединения очень реакционноспособны, чувствительны к следам кислорода и влаги, а с некоторыми соединениями, например с хлороформом или четыреххлористым углеродом, реагируют со взрывом. Во многом их реакции напоминают реакции литий- и магнийорганических соединений, но есть и отличие, выделяющее алюминийорганические соединения. Они способны присоединяться к кратным связям углерод–углерод. Эта реакция получила название “карбалюминирование”, и ее можно рассматривать как внедрение кратной связи по связи $C-Al$. Она лежит в основе полимеризационного процесса:



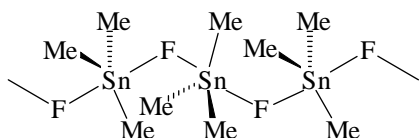
Связь углерод–алюминий в R_3Al легко расщепляется спиртами и аминами с получением соответствующих алколятов $Al(OR)_3$ и амидов $R_2AlNR'_2$. Под действием водорода при повышенной температуре и давлении происходит гидрогенолиз связи $C-Al$ с образованием гидрида R_2AlH . Как и в случае магнийорганических соединений, реакция R_3Al с $AlCl_3$ приводит к продуктам диспропорционирования $AlCl_2$ и R_2AlCl . Важным свойством соединений алюминия, начиная с $AlCl_3$ и кончая R_3Al , является их способность проявлять свойства кислот Льюиса и образовывать комплексы с различными основа-

ниями, в том числе с литийорганическими соединениями. В результате реакции образуются комплексные соединения – тетраорганолоуминаты $R_4Al^-Li^+$. Общее название этих комплексов “ат” (ate)-комплексы от слов борат, алюминат.

Аналогичные соединения галлия, индия и таллия изучены значительно меньше. Для галлия больший интерес в синтезе вызывают его одновалентные производные R_3Ga , а интерес к трехвалентным производным вызван легкостью восстановления $Tl^{3+} \rightarrow Tl^+$, позволяющего осуществить некоторые интересные реакции в ароматическом ряду. Для индия важны реакция внедрения металлического индия по связи $C-Hal$, например в аллилгалогенидах, и дальнейшее взаимодействие образующегося индийорганического соединения с карбонильной группой. Отличительной чертой этой реакции является возможность осуществления обеих стадий в воде. Однако, конечно, главенствующая роль в синтезе и особенно в процессах полимеризации принадлежит алюминийорганическим соединениям.

14-я группа (Sn и Pb)

Органические производные олова чрезвычайно многообразны благодаря не только существованию различных производных типа R_nSnX_{4-n} ($n = 1, 2, 3, 4$), но и возможности изменять координационное число олова, а также образовывать различные ассоциаты. Так, галогениды, псевдогалогениды и карбоксилаты олова R_3SnX способны образовывать полимерные структуры, что особенно характерно для фторидов. В твердом состоянии Me_3SnF ассоциирован в линейный полимер, в котором олово пентакоординировано и имеет тригонально-пирамидальную геометрию:

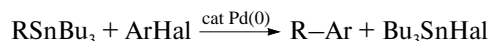


Многообразие оловоорганических соединений возрастает благодаря возможности образования соединений, в которых атом олова несет отрицательный или положительный заряд, а также свободный электрон: станильные анионы R_3Sn^- , катионы R_3Sn^+ и радикалы $R_3Sn\cdot$. Окислением солей станильных анионов R_3SnNa или их реакцией с R_3SnCl могут быть получены дистаннаны R_6Sn_2 , соединения со связью $Sn-Sn$.

Наконец, наряду с оловоорганическими соединениями с координационными числами от 4 до 6 известны оловоорганические производные с низкими координационными числами 2 и 3, аналоги карбенов – станилены R_2Sn , способные к димеризации с образованием соединений с кратной связью между атомами олова (аналоги олефинов) $R_2Sn=SnR_2$.

Реакционная способность оловоорганических соединений зависит от типа соединения. Даже в ряду R_4Sn , R_3SnCl , R_2SnCl_2 , $RSnCl_3$ их способность взаимодействовать с электрофильными агентами весьма различна. Столь же существенно различается реакционная способность полных оловоорганических соединений, содержащих различные органические группы, например Me_4Sn и $PhSnMe_3$. Для того чтобы ответить на вопрос, какая из связей в фенилтриметилолове будет расщепляться под действием простых электрофилов, таких, как HCl и Br_2 , нужно хорошо представлять себе механизм реакции. Именно оловоорганические соединения наряду с ртутьорганическими послужили модельными соединениями для изучения механизмов электрофильного замещения.

В последние годы значение оловоорганических соединений в органическом синтезе очень возросло благодаря их использованию в реакциях с арил- и винилгалогенидами, катализируемых комплексами палладия. Эта реакция получила название реакции Стилле. Ее важность заключается в том, что удается получить самые разнообразные арил- и винилсодержащие соединения с различными функциональными группами, поскольку оловоорганические соединения инертны по отношению к этим группам:



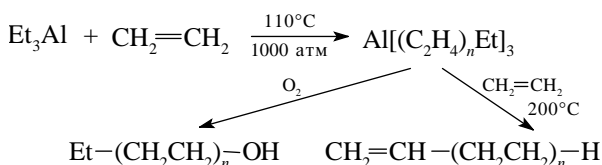
Учитывая доступность разнообразных соединений олова, становится очевидным, какие огромные возможности открывает катализируемый процесс образования новой связи углерод–углерод с использованием оловоорганических соединений в качестве переносчиков различных органических групп.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

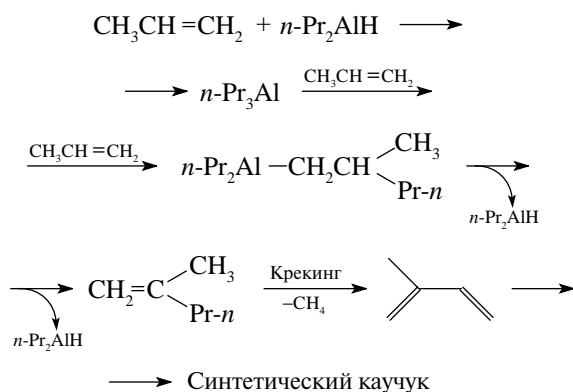
Когда мы говорим о практической значимости металлоорганических соединений, то должны хорошо представлять, что эта область химии не производит продукта, сразу готового к употреблению, впрочем как и вся химия. Между тем без этих соединений, используемых как реагенты и катализаторы, нельзя представить современную химию. Таким образом, первое и очень важное практическое использование металлоорганических соединений непереходных металлов – это их использование в качестве реагентов. Часть таких реагентов, например бутиллитий или некоторые алюминийорганические соединения, выпускается промышленностью, другая часть синтезируется непосредственно перед использованием в лаборатории.

Как уже указывалось, особый интерес к алюминийорганическим соединениям возник после 1950 года, когда К. Циглер обнаружил способность этилена внедряться по связи углерод–алюминий. Многократное внедрение этилена по связи $C-Al$ лежит в основе промышленного процесса получения

длинноцепочечных 1-алкенов или линейных спиртов с большой длиной цепи. Количество звеньев в цепи достигает двухсот:



Особенно важны спирты с длиной цепи 12–16, поскольку получаемые из них алкилсульфаты ROSO_3H в большом количестве используются как биоразрушаемые детергенты. Замена этилена на пропилен приводит к тому, что только одна молекула внедряется в связь углерод–алюминий. На этом построен процесс производства изопрена:



Наконец, Et_3Al совместно с TiCl_4 в гептане является катализатором полимеризации олефинов при низком давлении по Циглеру–Натта.

Иная ситуация наблюдается в случае оловоорганических соединений. Их промышленное применение в качестве различных стабилизирующих добавок, биоцидов и пестицидов очень велико, а следовательно, велико и их производство в промышленности, которое измеряется в тысячах тонн и непрерывно растет. Например, в 1965 году было произведено 5000 т оловоорганических соединений, а через 15 лет в 1980 году – 35 000 т. Особенно велики производство и использование нетоксичных оловоорганических производных типа R_2SnX_2 и RSnX_3 , используемых для стабилизации поливинилхлорида. Добавление 1–1,5% оловоорганического соединения помогает сохранить полимер от потери HCl в процессе полимеризации при 180–200°C, препятствует в дальнейшем дегидрохлорированию под действием света. Среди таких стабилизаторов особенно важны карбоксилаты олова $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCOR}')_2$ и соединения олова со связью олово–сера, например $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOR}')_2$. Оловоорганические соединения типа R_2SnCl_2 используются для покрытия стекла пленкой SnO_2 , для этого эти соединения подвергают действию высокой температуры ~500–600°C в присутствии кислорода. Некоторые типы R_3SnX , например $\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$, используют для предохра-

нения целлюлозных материалов (дерева, хлопка) от разложения. Добавление оловоорганических соединений в красители, покрывающие подводную часть кораблей, предохраняет их от зарастания ракушками и водорослями, а добавки к резинам предохраняют их от замасливания. Соединения типа R_4Sn в промышленности не применяются, но получают в большом количестве, так как служат исходным сырьем для указанных выше оловоорганических соединений.

Из органических соединений свинца ранее широкое применение находил тетраэтилсвинец Et_4Pb (этиловая жидкость), используемый в качестве добавки к бензину для уменьшения его способности к детонации. Однако соединения свинца сильно токсичны, и их применение в настоящее время во многих странах мира запрещено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассказали о свойствах и применении органических производных металлов главных групп довольно кратко. Тем не менее попытались отразить все основные черты их строения, реакционной способности, а также пути их использования. Конечно, картина, описанная здесь, оказывается неполной без соседей этих металлов по группе – бора, кремния и т.д., без органических производных фосфора и мышьяка. Наконец, современная металлоорганическая химия, наиболее быстро развивающаяся область химии, – это прежде всего химия переходных металлов. Область эта обширна и является пограничной между органической и неорганической химией.

ЛИТЕРАТУРА

1. O'Neill M.E., Wade K. Structural and Bonding Relationships among Main Group Organometallic Compounds // Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. G. Wilkinson et al. Oxford: Pergamon Press, 1982. Vol. 1–9.
2. Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972.
3. Haiduc I., Zuckerman J. J. Basic Organometallic Chemistry. B.: Walter de Gruyter, 1985.
4. Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-кислоты. М.: Наука, 1980.

* * *

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.