

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти

**І. Й. Сейфулліна**

# МЕТАЛООРГАНІЧНА ХІМІЯ

Методичні вказівки до практичних занять  
рівень вищої освіти другий (магістр)  
102 «Хімія» освітня програма «Фармацевтична хімія»



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2022

УДК 54.66.095.72 (075.08)

C28

**Рецензенти:**

**О. Е. Марцинко** - д.х.н, проф., завідувач кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

**Р. Є. Хома** - д.х.н, проф. кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

*Рекомендовано до друку Вченою радою факультету хімії та фармації*

*Одеського національного університету імені І. І. Мечникова*

*(протокол № 10 від 30 червня 2022 року)*

**Сейфулліна І. Й.**

**C28** Металоорганічна хімія : методичні вказівки до практичних занять рівень вищої освіти другий (магістр) 102 «Хімія» освітня програма «Фармацевтична хімія» / І. Й. Сейфулліна. – Одеса : Видавничий дім «Гельветика», 2022. – 54 с.

Методичні вказівки до курсу «Металоорганічна хімія» допоможуть студентам другого рівня вищої освіти (магістр) за спеціальністю 102 «Хімія» освітня програма «Фармацевтична хімія», ознайомитись з основними уявленнями про металоорганічні сполуки (терміни, поняття, визначення, номенклатура). Представлені вправи, завдання та запитання для закріплення знань щодо методів отримання, хімічних властивостей, стійкості та способів застосування МОС.

**УДК 54.66.095.72 (075.08)**

## ЗМІСТ

ЗМІСТ.....	3
ВСТУП.....	4
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДІСЦИПЛІНИ «МЕТАЛООРГАНІЧНА ХІМІЯ».....	5
НОМЕНКЛАТУРА МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК. СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ ТА ФОРМАЛЬНІЙ ЗАРЯД ЛІГАНДІВ. ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ.....	6
МОС ГРУПИ ЦИНКУ. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ. МОС ГРУПИ АЛЮМІНІЮ. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ.....	8
МЕТАЛООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ Ge, Sn, Pb. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ. ТИПИ ЛІГАНДІВ. ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА. МІСТКОВІ ЛІГАНДИ.....	11
КАРБОНІЛЬНІ КОМПЛЕКСИ МЕТАЛІВ d-БЛОКУ: ІНДИВІДУАЛЬНІ ТА ЗМІШАНІ.....	15
РІЗНІ ТИПИ МОС d- ТА f-БЛОКУ. СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ.....	16
ПРАВИЛО 18-ТИ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ЗА ТИПОМ ЛІГАНДІВ.....	16
ВІДПОВІДІ НА ЗАПИТАННЯ, ВПРАВИ ТА ЗАВДАННЯ	
<i>Практичне заняття №1</i> .....	20
<i>Практичне заняття №2</i> .....	26
<i>Практичне заняття №3</i> .....	31
<i>Практичне заняття №4</i> .....	35
<i>Практичне заняття №5</i> .....	38
<i>Практичне заняття №6</i> .....	41
ЛІТЕРАТУРА.....	52

## ВСТУП

Сучасна металоорганічна хімія надихає інноваційне та наукоємне виробництво завдяки тісним зв'язкам з головними напрямками хімії: неорганічною, органічною та координаційною, а також наукоємним промисловим виробництвом.

Тому логічним є її вивчення на першому курсі магістратури, коли на основі попередньо одержаних знань створено наукове підґрунтя для отримання нових теоретичних і практичних компетенцій спеціального і фахового рівня.

Сумісно з тим перед студентами магістерського рівня за спеціальністю 102 «Хімія» освітня програма «Фармацевтична хімія», стоїть складна задача оволодіти значною кількістю вказаних компетенцій.

Особливість металоорганічної хімії як учбової потребує створення спеціальних учбово-методичних вказівок. Їх мета – надати магістрам практичну допомогу в освоєнні найважливіших розділів цієї дисципліни. Розглянуто головні теоретичні розділи, як то: номенклатура металоорганічних сполук, ступінь окиснення та формальній заряд лігандів; МОС лужних та лужноземельних металів, групи цинку, групи алюмінію, металоорганічні сполуки Ge, Sn, Pb; розрахунок числа валентних електронів на їх прикладі. Типи лігандів. Їх характеристика. Місткові ліганди. Карбонільні комплекси металів d-блоку: індивідуальні та змішані. Різні типи МОС d- та f-блоку. Структура, властивості. Правило 18-ти валентних електронів. Класифікація металоорганічних сполук перехідних металів за типом лігандів.

В підрозділах наведено приклади розв'язання завдань, питання, вправи та завдання для самоконтролю.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДІСЦИПЛІНИ «МЕТАЛООРГАНІЧНА ХІМІЯ»

Металоорганічна хімія – це один з найважливіших розділів сучасної хімії, що бурхливо розвивається. Перебуваючи на стику різних областей хімії, вона знаменує собою інтеграцію неорганічної, координаційної, та органічної (елементноорганічної) хімії.

Металоорганічна хімія вивчає речовини, що містять зв'язок метал-карбон. Сполуки такого роду практично не зустрічаються в природі; майже всі вони одержані «штучним шляхом» у лабораторіях, проте вони відіграють дуже важливу роль у сучасній хімії — це і реагенти (RLi, RMgBr), і матеріали (силікони, напівпровідники), і численні каталізатори промислових і лабораторних процесів. Вивчення металоорганічних сполук також необхідне для розуміння фундаментальних питань, таких як будова речовини та природа хімічного зв'язку.

Металоорганічна хімія — порівняно молода наука, яка гостро потребує узагальнення накопичених експериментальних даних та їх осмислення. Метою викладання навчальної дисципліни «Металоорганічної хімії» є засвоєння фундаментальних знань в галузі сучасної металоорганічної хімії, зокрема про будову, реакційну здатність та області застосування сполук з різним типом зв'язку метал-карбон.

Основними завданнями вивчення дисципліни «Металоорганічної хімії» є:

- отримання нових уявлень про зв'язок метал-карбон;
- вивчення нових класів МОС (металоорганічних сполук) і найбільш важливих закономірностей їх будови;
- формування поглиблених уявлень про властивості, методи синтезу, реакційну здатність металоорганічних сполук.

**НОМЕНКЛАТУРА МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК. СТУПІНЬ  
ОКИСНЕННЯ ТА ФОРМАЛЬНИЙ ЗАРЯД ЛІГАНДІВ. ЛУЖНИХ ТА  
ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ  
ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ.**

*Практичне заняття №1*

**ПРИКЛАДИ**

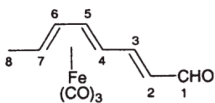
1. Дайте назву наступним структурам:



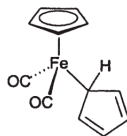
**Відповідь:** а) трикарбоніл(η<sup>6</sup>-циклогептатриєн)хром, б) ди(η<sup>6</sup>-бензол)хром

2. Зобразіть схеми будови комплексів: а) трикарбоніл(4-7-η-окта-2,4,6-триєн)ферум, б) дикарбоніл(η<sup>5</sup>-циклопентадієніл)-(σ-циклопентадієніл)ферум, в) ди-μ-карбоніл-біс(трикарбоніл-кобальт)(Co-Co).

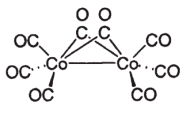
**Відповідь:**



a)

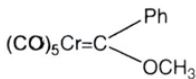


б)

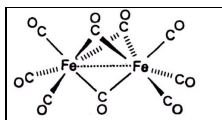


в)

3. Дайте назви наступним сполукам:



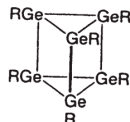
a)



б)



в)



г)

R = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> «трисіл»

R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> «дисіл»

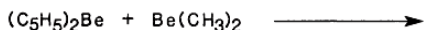
**Відповідь:** а) Пентакарбоніл[метокси(феніл)карбен]хром, б) гекса(карбоніл)-три-μ-карбоніл-диферум (Fe-Fe), в) тетракіс(трисіл)-тетраедротетраіндій (6 In-In) або тетракіс(трисіл)-тетраіндатетраедран, г) гексакіс(дисіл)-трипризмогексагерманій (9 Ge-Ge) або гексакіс(дисіл)-гексагермапризман.

## ЗАПИТАННЯ

- Поясніть, чому ацетиленід натрію  $\text{HC}\equiv\text{CNa}$  є металоорганічною сполукою, а етоксид натрію  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  не є. Назвіть сполуки  $\text{CH}_3\text{Na}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$  як похідні металів.
- У випадку двовалентних металів можливі два типи металоорганічних сполук: повні R-M-R та змішані R-M-X металоорганічні сполуки, де X галоген. Як називаються металоорганічні сполуки R-MgX?
- Які продукти найімовірніші у реакції між магнієм та диметилмеркурієм?
- Напишіть схему отримання літійдіарилкупрату з йодиду одновалентного купруму та літійорганічної сполуки.
- Наведіть структуру, дайте назву, а також визначте гаптичність ліганду в сполуці  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ . Зробіть припущення про хімічну та фізичну стійкість даної сполуки.
- Закінчіть рівняння реакції та охарактеризуйте структуру продукту:  
 $\text{MgMe}_2 + \text{Al}_2\text{Me}_6 \rightarrow$
- Як змінюється електронегативність у ряді Mg, Ca, Sr, Ba, характер зв'язку M-C та КЧ у їх металоорганічних сполуках.
- Опишіть взаємодію лужних металів з а) алкілгалогенідами; б) ароматичними вуглеводнями в тетрагідрофурані.
- Відомо, що бериліцену за низьких температур відповідає формула  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ , а декаметилбериліцен  $\text{Cp}^*_2\text{Be}$  має нормальну  $\eta^5, \eta^5$ -сендвічеву структуру. Наведіть структурні формули цих сполук та поясніть відмінності.

## ВПРАВИ

- Напишіть формулу для кожної з наступних сполук. Для неіонних сполук дайте альтернативні назви як похідних водневих сполук, якщо вони названі як металоорганічні сполуки, і навпаки: а) тетрафенілборат калію; б) фероцен; в) бензол(трикарбоніл)молібден; г) біс( $\eta^6$ -бензол)хром; д) дистаннаєтени, е) біс( $\eta^8$ -циклооктатетраєніл)уран.
- Назвіть кожну з перелічених сполук: а)  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ; б)  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ , в)  $(\text{R}_2\text{Ge}=\text{CR}_2)$ , г)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ; д)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ; е)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ; ж)  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$
- Поясніть, чому одні сполуки відносять до металоорганічних, а інші – ні: а)  $\text{Na}_4(\text{CH}_3)_4$ , б) ацетат натрію, в)  $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ , г)  $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ , д)  $\text{HCO}_2\text{Na}$ , е)  $\text{CaC}_2$ , ж) вітамін  $\text{B}_{12}$ .
- Зробіть припущення про механізм протікання реакції отримання літійдіарилкупрату на прикладі взаємодії бутиллітію та йодиду одновалентного купруму.
- Закінчіть рівняння реакції. Визначте, якого типу сполук можна віднести продукт цієї взаємодії.



- Запропонуйте методи отримання бінарних магнійорганічних сполук.

## ЗАВДАННЯ

19. Назвіть речовини та запропонуйте структурні формули: а)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , б)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , в)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , г)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , д)  $\text{V}(\text{CO})_6$ , е)  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$
20. Наведіть приклади синтезів металоорганічних сполук по кожному з наступних типів реакції та в кожному випадку вкажіть фактори, що сприяють реакції: а) реакція металу з органічним галогенідом; б) трансметалювання; в) подвійне заміщення (обмін).
21. Визначте, яка сполука в кожній парі є сильнішим відновником та дайте фізичне обґрунтування вашої відповіді: а)  $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$  і  $\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$ ; б)  $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$  і  $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ; (де  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  – нафталін, а  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  – антрацен).
22. Серед перерахованих сполук вкажіть ті, які можуть служити: 1) хорошим нуклеофільним реагентом карбаніону, 2) середньої сили кислотою Льюїса, 3) сильним відновником. (сполуки може мати більш ніж одну таку властивість.) а)  $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ , б)  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ , в)  $(\text{CH}_3)\text{MgBr}$ , г)  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ .
23. Поясніть, із чим пов'язана тенденція літійорганічних сполук до асоціації у рідкій та твердій фазах? У своїх міркуваннях використовуйте терміни ММО та охарактеризуйте хімічні зв'язки.
24. За даними електропровідності, літіоцен - аніон, наведіть його формулу, опишіть структуру. Як можна кристалізувати з розчину цей аніон?
25. Запропонуйте методи одержання реактивів Грін'єра. Як отримати не сольватовані реактиви Грін'єра? Навіщо у синтезі реактивів Грін'єра можна використовувати  $\text{I}_2$ ? Визначте переваги суміші ТГФ та алканів порівняно з діетиловим ефіром як розчинник.

## МОС ГРУПИ ЦИНКУ. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ. МОС ГРУПИ АЛЮМІНІЮ. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ.

### Практичне заняття №2

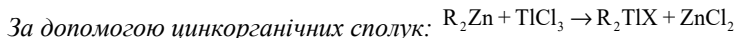
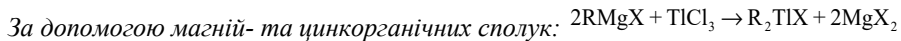
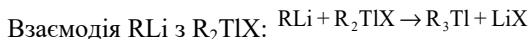
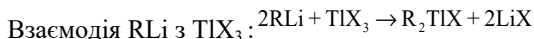
### ПРИКЛАДИ

**26. Головна особливість металів 12-ї групи – утворення лінійних молекулярних сполук типу  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  і  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , які не асоційовані ні в твердому, ні в рідкому, ні в газоподібному стані, ні в розчинах у вуглеводнях. Охарактеризуйте, ґрунтуючись на цих даних, зв'язки, що утворюються металами, порівняйте їх з берилієм та магнієм.**

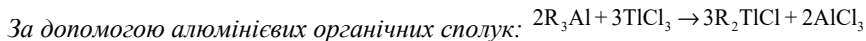
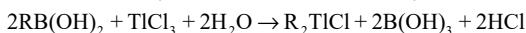
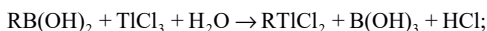
**Відповідь:** Елементи 12-ї групи мають два валентні електрони, і лінійні мономерні структури говорять про те, що вони надають ці електрони для утворення молекул з локалізованими (2с-2е)-зв'язками. На відміну від берилію та магнію в аналогічних сполуках, ці елементи не заповнюють свої валентні оболонки за допомогою асоціації через алкільні містки.

**27. Запропонуйте варіанти синтезу талійорганічних сполук за допомогою літій-, магній-, цинк-, алюміній органічних сполук. Наведіть відповідні реакції.**

**Відповідь:** *Через літійорганічні сполуки (три варіанти):*

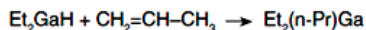
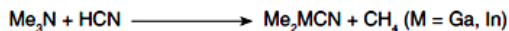
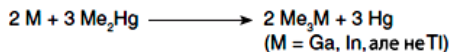


*За допомогою борорганічних сполук:*



**28. Продемонструйте рівняння реакцій бінарних R<sub>3</sub>Ga, R<sub>3</sub>In та змішаних похідних R<sub>n</sub>MX<sub>3-n</sub>, використовуючи стандартні методи металорганічної хімії:**

**Відповідь:**



### ЗАПИТАННЯ

29. Які комплекси утворюються при взаємодії дифенільних похідних цинку та кадмію з надлишком феніллітію?
30. Як змінюються властивості сполук R<sub>n</sub>HgX залежно від природи X?
31. Поясніть на основі електронної будови елементів підгрупи цинку аналогії, які проводяться між їх металорганічними сполуками та сполуками металів другої групи.
32. Поясніть той факт, що органічні сполуки цинку нагадують сполуки магнію та літію за своїми хімічними властивостями, проте менш активні в реакціях приєднання.
33. Опишіть схильність до асоціації триметильних сполук бору, алюмінію, галію та індію. Дайте можливе пояснення різниці між бором і алюмінієм.
34. Алюмінійорганічні сполуки входять до складу каталізаторів Циглера-Натта. Які способи їх застосування? Наведіть їхню формулу.
35. Які структура димерного триметилалюмінію та природа хімічного зв'язку в молекулі Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

36. Порівняйте активність сполук  $RAIX_2$  та  $AlR_3$ . Поясніть різницю. Проілюструйте відповідь рівняннями реакції.
37. Які МОС алюмінію використовують у складі катализатора Циглера для полімеризації етилену, пропілену та ін. ненасичених сполук? Наведіть їх формули та назви.
38. Як і залежно від чого змінюється схильність до гідролізу та обмінних реакцій у ряді триметильних похідних Ga, In, Tl? Охарактеризуйте кінцевий продукт.

### ВПРАВИ

39. Визначте ймовірний тип реакції, напишіть рівняння хімічної реакції (або відзначте її відсутність) і поясніть систематику типів реакцій, на підставі якої ви вирішували, чи йде дана реакція. а) кальцій та диметилмеркурій; б) меркурій і диетилцинк; в) метиллітій та трифенілхлорсилан у етері.
40. Написати можливі реакції отримання алкільних похідних цинку.
41. Запропонуйте структуру для  $Al_2(iBu)_4Cl_2$ .
42. Опишіть суть процесу одержання тетраетил алюмінію (Циглера), напишіть відповідні рівняння реакцій.
43. Продемонструйте схему багаторазового введення етилену за зв'язком Al-C, виявленого Циглером. Як називається ця реакція? Яка максимальна довжина ланцюга можлива? Що зумовлює її розрив? Напишіть реакції окиснення і гідролізу продуктів, що утворюються.
44. Які реакції характеризують алюмінійалкіли як кислоти Льюїса?
45. Наведіть схему реакції етилену, водню та тонко подрібненого алюмінію. Назвіть продукт реакції.
46. Наведіть структурну формулу сполуки  $LiAlEt_4$  та охарактеризуйте її.

### ЗАВДАННЯ

47. Проілюструйте рівняннями реакцій використання МОС цинку як алкілюючих агентів при отриманні  $\beta$ -оксикислот, первинних, вторинних спиртів.
48. Запропонуйте реакції отримання  $R-Zn-X$  та  $R_2Zn$ .
49. Покажіть, як відмінність у реакційній здатності між зв'язками Al-C та Si-C у реакціях з OH-групою призводить до вибору різних методів синтезу для алкоксидів алюмінію та силіцію.
50. Введення етиленових груп в алюмінійорганіці між етильною групою та алюмінієм, з подальшим відщепленням алкільної групи представляє собою полімеризацію етилену з утворенням 1-алкенів (-олефінів). Цей процес є промисловим способом їх отримання. Наведіть схеми реакцій. Дайте пояснення.
51. Способи отримання галійорганічних сполук.
52. Наведіть приклади притаманих сполукам  $R_2GaX$  реакцій.
53. Наведіть приклади притаманих сполукам  $R_3Ga$  реакцій.

# МЕТАЛООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ Ge, Sn, Pb. РОЗРАХУНОК ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЇХ ПРИКЛАДІ. ТИПИ ЛІГАНДІВ. ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА. МІСТКОВІ ЛІГАНДИ.

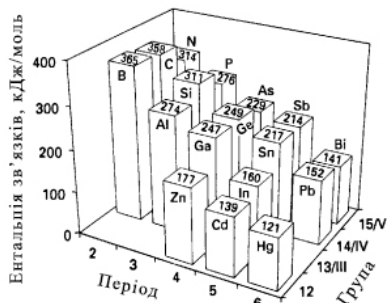
*Практичне заняття №3*

## ПРИКЛАДИ

**54.** Для простих металоорганічних сполук елементів груп 1, 2, 12, 13/III і 14/IV коротко опишіть періодичні закономірності в а) ентальпіях зв'язку метал-карбон; б) кислотності за Льюїсом; в) основності за Льюїсом.

**Відповідь:** а) Ентальпія зв'язку метал-карбон зменшується при переміщенні вниз по групі (як видно з рисунка, де представлені усереднені ентальпії зв'язків М-С (кДж/моль) при 298К) подібно до енергії зв'язку елемент-гідроген для елементів *p*-блоку. Нагадаємо, що слабкі зв'язки, що утворюються важкими елементами з кінця групи *p*-блоку, пояснюються слабким перекриванням дифузних *s*- та *p*-орбіталей цих дуже великих атомів.

б) За одним дуже важливим виключенням, льюїсівська кислотність зменшується зверху вниз по групі. Як пояснювалось вище, у пункті а), ентальпії зв'язків зменшуються при русі вниз вдовж кожної групи. Це відноситься і до ентальпії зв'язку між кислотами і основами Льюїса.



Виключенням є елементи другого періоду в кожній групі, атоми котрих настільки малі, що стеричні перешкоди можуть перешкоджувати утворенню міцних комплексів між металоорганічними кислотами і основами Льюїса для елементів другого періоду. Наприклад, алкільні сполуки алюмінію –

найсильніші кислоти Льюїса серед металоорганічних сполук елементів групи 13/III.

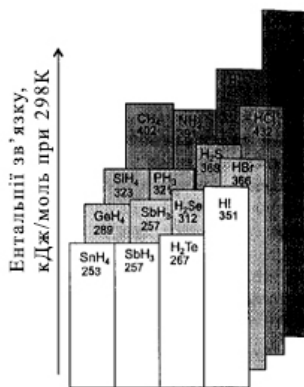
Алкільні сполуки бору значно слабші кислоти.

Кислотність за Льюїсом:

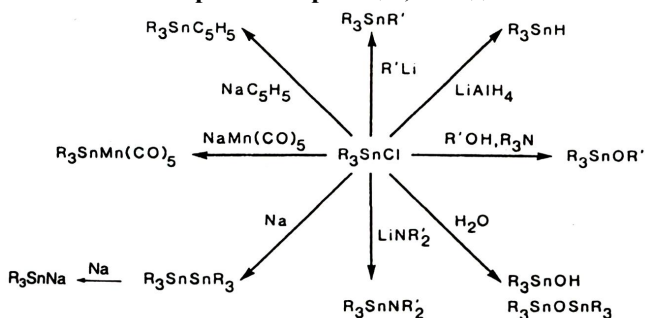


в) Більш легкі елементи групи 1 і 2 утворюють металоорганічні сполуки, які мають більший ступінь ковалентності у порівнянні з їх більш важкими аналогами. Отже, львівська основність (тобто карбаніонний характер) металоорганічних сполук збільшується при русі вниз по цих групах. І навпаки, львівська основність металоорганічних сполук елементів групи 12 зменшується вниз по групі від цинку до гідраргіуму.

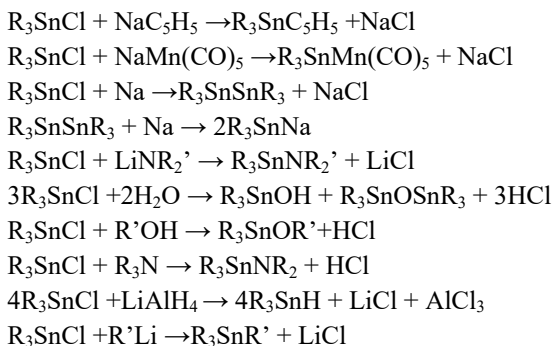
Металоорганічні сполуки елементів групи 13/III і 14/IV не проявляють львівської основності.



**55. Напишіть рівняння реакцій, наведених на схемі:**



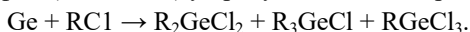
**Відповідь:**



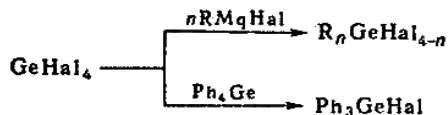
**56. Германійорганічні сполуки можна розглядати як заміщені похідні гідридів германію, переважно германів. Гідриди германію: германи - сполуки**

типу  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  (де  $n$  від 1 до 8) і гермілени — сполуки типу  $(\text{GeH}_2)_n$ . Германійорганічні сполуки: 1. похідні германів - в основному дигермана та моногермана ( $\text{Ge}_2\text{R}_6$  і  $\text{GeR}_4$ ; R — алкіл, ацил, арил; галогенгермани  $\text{GeHal}_n\text{R}_m\text{H}_{4-(n-m)}$ ; алоксигермани; дигермоксани-«стери» з формулою  $\text{R}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{GeR}_3$ ; дигермазани) та похідні герміленів. Грунтуючись на відомостях про типи германійорганічних сполук та отримані раніше знання, запропонуйте якнайбільше способів отримання різноманітної германійорганіки. Як на вашу думку, германійорганічні сполуки за властивостями будуть ближчими до силіційорганічних або стануморганічних і чому?

**Відповідь:** 1. "Прямий синтез"- взаємодія елементного Ge з органічними галогенідами в газовій фазі (300-400°C) у присутності Cu, наприклад:



2. Реакція галогенгерманів з  $\text{RMgCl}$ ,  $\text{RLi}$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$ ,  $\text{R}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Ph}_4\text{Ge}$ , наприклад:

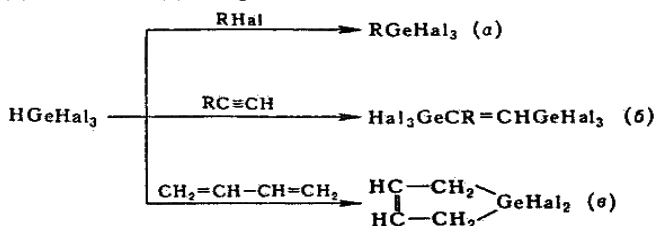


3. Гідрогермілювання, наприклад:

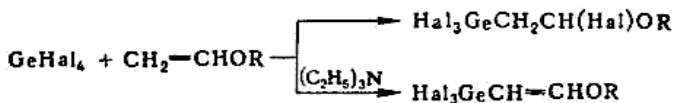


$\text{CH}_2=\text{CHCOOH} + \text{HGeCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . В цій реакції особливо активні  $\text{HGeHal}_3$ , які взаємодіють навіть з ароматичними сполуками, наприклад, нафталіном, тіофеном.

4. Реакції  $\text{HGeHal}_3$  з органічними галогенідами, в основному – іодидами (а), з ацетиленовими та етиленовими сполками – так зване подвійне гермілювання (б), з дієнами (в), наприклад:



5. Реакції  $\text{GeHal}_4$  та  $\text{Alk}_3\text{GeHal}$  з вініловими етерами і алкоксиацетиленами, наприклад:



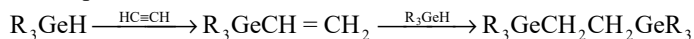
Германійорганічні сполуки ближче за хімічними властивостями до силіційорганічних сполук, ніж до стануморганічних, що пов'язані з радіусом ядра атома.

## ЗАПИТАННЯ

57. Охарактеризуйте зміни у міцності та довжині зв'язку C—X під час руху в групі зверху донизу. Дайте пояснення.
58. Визначте тип реакції, яка може проходити між у  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  і  $\text{GeCl}_4$ .
59. Опишіть ймовірний шлях термічного розкладу  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$
60. а) зобразіть  $\eta^2$ -взаємодію 1,3-бутадієну з атомом металу; б) зробіть те ж саме для  $\eta^4$ -взаємодії.

## ВПРАВИ

61. Тетраетилплюмбум одержують у промисловості з етилхлориду та сплаву плюмбуму з натрієм. Наведіть рівняння реакції. Які галузі застосування цієї речовини?
62. Напишіть рівняння реакції взаємодії алкільних похідних М з тетрагалогенідами германію, де  $M = \text{Mg}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Hg}$ ;
63. Закінчіть рівняння реакції та розставте коефіцієнти:
64. Напишіть рівняння реакцій, що відповідають наведеній схемі для триметильного похідного германію та розставте коефіцієнти. Назвіть МОС, що зустрічаються в рівняннях.



65. Напишіть рівняння реакції отримання гідриду германію, використовуючи трипропілгерманій хлорид як вихідну речовину. Розставте коефіцієнти.
66. Запропонуйте рівняння реакції отримання гексабутилдигерману, розставте коефіцієнти.
67. Закінчіть рівняння реакцій та розставте коефіцієнти.
- $$\text{RX} + \text{Ge} \xrightarrow[\text{Cu}]{t^\circ\text{C}} \text{R}_n\text{Ge}$$
- , де R=i-пропіл, а X=Cl

68. Основні перетворення, які притаманні більшості стануморганічних сполук – це окиснення, полі- або олігомеризація за подвійним зв'язком та сполук двовалентного стануму. Напишіть приклади таких перетворень. Дайте необхідні пояснення.

## ЗАВДАННЯ

69. Порівняйте формули найбільш стійких водневих сполук Ge та As із формулами їх мітільних сполук.
70. Для отримання силіційорганічних сполук як вихідна речовина використовуються силіцій (або його сполуки з металами) і чотирихлористий силіцій. Наведіть кілька варіантів одержання силіційорганічних сполук, використовуючи як вихідні речовини реактиви Грін'єра та інші металоорганічні сполуки, з якими ви знайомилися раніше.
71. Запропонуйте якнайбільше методів отримання стануморганічних сполук.

## КАРБОНІЛЬНІ КОМПЛЕКСИ МЕТАЛІВ d-БЛОКУ: ІНДИВІДУАЛЬНІ ТА ЗМІШАНІ.

*Практичне заняття №4*

### ЗАПИТАННЯ

72. Чи узгоджується кількість електронів для кожного атома металу в сполуці  $\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2$  із правилом 18 електронів? Якщо ні, чи знаходиться нікель у той частині періодичної таблиці, де відхилення від правила 18 електронів звичайні?
73. Визначте, який з двох комплексів а)  $\text{W}(\text{CO})_6$  або б)  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  зазнає швидшого обміну з  $^{13}\text{CO}$ . Обґрунтуйте свою відповідь.
74. Який із карбонілів металів в кожній парі: а)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  або  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ , б)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  або  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  — буде більш основним по відношенню до протону? На яких закономірностях базується ваша відповідь?
75. Керуючись правилом 18 електронів, вкажіть ймовірну кількість карбонільних лігандів в а)  $\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_n$ , б)  $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n$ , в)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_n$ .
76. Визначте ступінь окиснення кобальту в  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ .
77. Необхідно отримати високозаміщений комплекс  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ . Якому ліганду -  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  або  $\text{P}(\text{tBu})_3$  - слід віддати перевагу? Обґрунтуйте ваш вибір.

### ВПРАВИ

78. Наведіть два загальні методи отримання простих карбонілів металів і проілюструйте вашу відповідь рівняннями хімічних реакцій. Що визначає вибір методу синтезу?
79. Наведіть можливі рівняння реакцій, які демонструють застосування аніонних карбонілів металів у формуванні зв'язків  $\text{M}-\text{C}$ ,  $\text{M}-\text{H}$  та  $\text{M}-\text{M}'$ .
80. Запропонуйте спосіб отримання  $\text{MnH}(\text{CO})_5$ , виходячи з  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  як джерела Mn та інших реактивів на ваш вибір.
81. Пентакарбонілферум відновлюється лужними металами до карбонілфератів. Як називається продукт такого відновлення? Напишіть схему отримання.

### ЗАВДАННЯ

82. Запропонуйте послідовність реакцій для отримання  $\text{Fe}(\text{diphos})(\text{CO})_3$ , виходячи з металевого феруму,  $\text{CO}$ ,  $\text{diphos}$  ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) та інших реактивів на ваш вибір.
83. Для кожної з наступних сумішей реагентів наведіть 1) рівняння можливої хімічної реакції, 2) структуру металоорганічного продукту, 3) основну причину, що обумовлює напрямок протікання реакції: а) метиллітій та  $\text{W}(\text{CO})_6$ , б)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  та  $\text{AlBr}_3$ .
84. Запропонуйте спосіб синтезу  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)]$ , виходячи з  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Na}$  та  $\text{CH}_3\text{I}$ .

**РІЗНІ ТИПИ МОС d- ТА f-БЛОКУ.  
СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ.**

*Практичне заняття №5*

**ЗАПИТАННЯ**

85. Визначте ступінь окиснення кобальту в  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ .

**ВПРАВИ**

86. Ферроцен сульфтується комплексом триоксиду сульфуру з піридином ( $\text{SO}_3\text{Py}$ ) або сульфатною кислотою в оцтовому ангідриді при  $0^\circ\text{C}$ , даючи моносульфопохідну, сульфування при кімнатній температурі дає дисульфопохідну. Наведіть формули цих речовин, дайте пояснення щодо можливості перебігу таких реакцій.

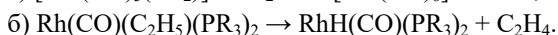
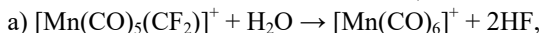
87. Алкілування фероцену йде дуже легко, в результаті утворюється суміш продуктів моно- і полізаміщення. Наведіть схеми відповідних перетворень, дайте необхідні пояснення.

88. Наведіть можливі рівняння реакцій, які демонструють застосування аніонних карбонілів металів у формуванні зв'язків  $\text{M}-\text{C}$ ,  $\text{M}-\text{H}$  та  $\text{M}-\text{M}'$ .

89. Наведіть рівняння здійсненої реакції перетворення  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  в  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)$ .

**ЗАВДАННЯ**

90. Наведіть можливий механізм (з вашими обґрунтуваннями) для реакцій:



91. Порівняйте основні хімічні характеристики металоорганічних комплексів d-елементів груп з 6-ї по 8-у та з 3-ї по 4-ту з погляду: а) стійкості ліганду  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; б) гібридного або протонного характеру зв'язків  $\text{M}-\text{H}$ ; в) виконання правила 18 електронів.

92. Використовуючи діаграму молекулярних орбіталей, прокоментуйте, чи буде видалення електрона від  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  з утворенням  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$  призводити до істотної зміни довжини зв'язку  $\text{M}-\text{C}$  порівняно з нейтральним фероценом.

**ПРАВИЛО 18-ТИ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ. КЛАСИФІКАЦІЯ  
МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ЗА ТИПОМ  
ЛІГАНДІВ.**

*Практичне заняття №6*

**ЗАПИТАННЯ**

93. Дайте характеристику ліганду  $\text{H}$ . Опишіть протонування в металоорганічних сполуках.

94. Порівняти пентаметилциклопентадієнільний ліганд з циклопентадієнільним ( $\pi$ -донорні,  $\pi$ -акцепторні властивості, характер зв'язку М-С у сендвічових сполуках, термічна стійкість, кінетична стабільність, льюїсівська основність).
95. Опишіть схильність до приєднання алкільного ліганду до елементів різних блоків, дайте пояснення. Охарактеризуйте алкільний ліганд.
96. Якою є загальна формула алкілідинових лігандів? Охарактеризуйте зв'язки, які вони утворюють із металами.
97. Опишіть донорні властивості алкенових лігандів, оцініть співвідношення донорно-акцепторних взаємодій та дативних зв'язків у етиленових комплексах d-металів.
98. Опишіть основні особливості сполук перехідних металів.
99. У чому різниця між карбенами Фішера та Шрока?
100. Оцініть можливість утворення адуктів та зміну у розмірах молекул лігандів у координаційно ненасичених сполук, до складу яких входить замкнутий аніон  $C_5H_5^-$  та відкритий  $C_5H_7^-$ .

### ВПРАВИ

101. Один із найцікавіших і найважливіших методів введення гідрогену в металеві комплекси – окисне приєднання. У таких реакціях молекули ХУ приєднуються до 16-електронних комплексів.  $[ML_4]$  з розривом зв'язку Х-У та утворенням  $[M(X)(Y)L_4]$ . Наведіть приклади таких перетворень. Дайте пояснення.
102. Охарактеризуйте алкіліденові ліганди. Опишіть схильність до утворення метиліденових сполук d-металами. Карбени Фішера та карбени Шрока.
103. Оцініть донорні властивості етину. На прикладі сполуки  $\eta^2$ -дифенілетин(гексакарбоніл)-дикообальт(0) оцініть реалізацію ваших припущень.
104. Сполука  $Ni(\eta^5-C_5H_5)_2$  легко реагує з HF, утворюючи  $[Ni(\eta^5-C_5H_5)(\eta^4-C_5H_6)]^+$ , тоді як  $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$  реагує з сильними кислотами, даючи  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2H]^+$ . В останній сполуці атом гідрогену приєднаний до атома Fe. Наведіть розумне пояснення цієї відмінності.
105. Наведіть класифікацію лігандів за кількістю  $\pi$ -електронів, що передаються металу. Проведіть паралель між можливою гаптичністю ліганду та його положенням у даній класифікації. Проілюструйте свої міркування прикладами.
106. Напишіть рівняння реакції одержання та наведіть структуру  $\mu$ -дихлороциклооктадієнілдидродію зі змішаного карбонілу  $[Rh(CO)_2Cl_2]$ . Розставте коефіцієнти, ідентифікуйте гаптичність органічного ліганду і визначте, чи продукт цієї реакції підпорядковується правилу 18 електронів і з чим це може бути пов'язано.

### ЗАВДАННЯ

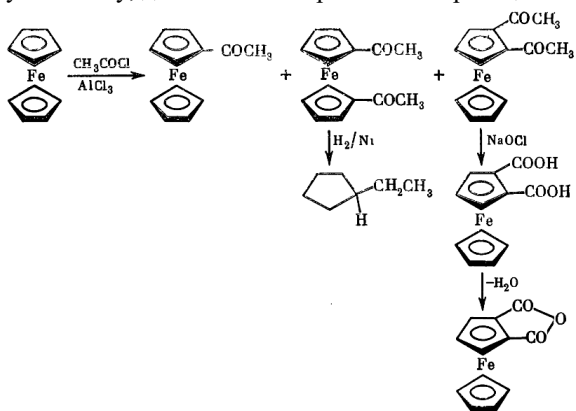
107. Якою кількістю атомів С може приєднуватися кожен з наступних лігандів до єдиного атома металу, наприклад, кобальту: а)  $C_2H_4$ , б) циклопентадієніл, в)  $C_6H_6$ , г) бутадієн, д) циклооктатетраєн?

108. Підрахуйте число валентних електронів для кожного атома металу у комплексах. Чи вони відхиляються від правила 18 електронів? Якщо так, то це відбивається на їх структурі або хімічних властивостях.  $Fe(CO)_5$ ,  $Ni(CO)_4$ ,  $Mo(CO)_6$ ,  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $V(CO)_6$ ,  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ ,  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2][BF_4]$ ,  $[Fe(CO)_4]^{2-}$ ,  $Co_2(CO)_8$ .

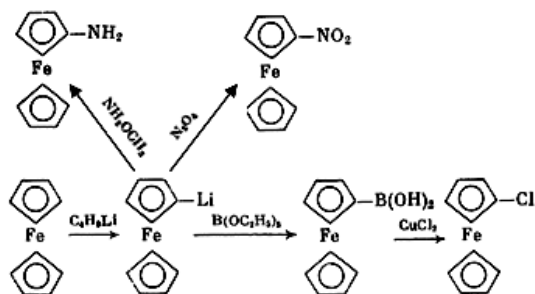
109. Зобразіть можливі структури та визначте число електронів для а)  $Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$ , б)  $\eta^4$ -циклобутадієн- $\eta^5$ -циклопентадієнілcobальт, в)  $(\eta^3-C_3H_5)_2Co(CO)_2$ . Якщо число електронів відрізняється від 18, чи можна пояснити відхилення з погляду періодичних закономірностей?

110. Випишіть d-блок періодичної системи. (На цьому етапі ви не повинні користуватися періодичною таблицею.) Вкажіть на цій таблиці а) елементи, які утворюють 18-електронні нейтральні сполуки  $Cr_2M$ ; б) елементи 4-го періоду, для яких прості карбоніли будуть димерами; в) елементи 4-го періоду, які утворюють нейтральні карбоніли з шістьма, п'ятьма та чотирма карбонільними лігандами; г) елементи, які найчастіше підпорядковуються правилу 18 електронів.

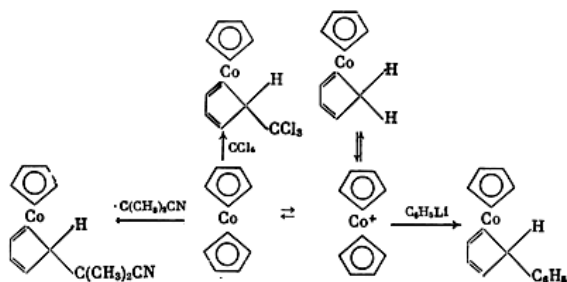
111. Розшифруйте схему, доповнюючи її рівняннями реакцій:



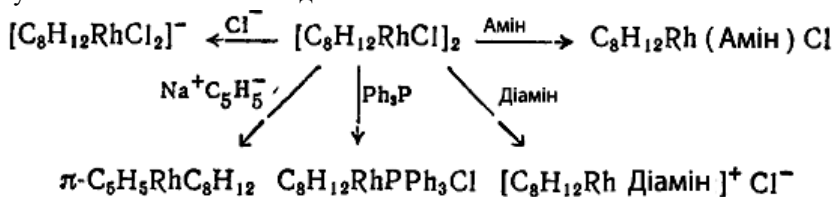
112. Напишіть рівняння реакцій, наведених у схемі:



113. Проілюструйте схему рівняннями реакцій:



114. Напишіть рівняння реакцій, що відповідають наведеній схемі. Використовуйте метиламін та етилендіамін.



115. Як розподіляється внутрішньомолекулярний заряд у сендвічових структурах? Які стійкі форми циклічних частинок, що беруть участь у утворенні сендвічів, ви знаєте? Наведіть приклади різних сендвічів та опишіть електронну конфігурацію металу, ступінь його окиснення та заряд ліганду. Наведіть класифікацію сендвічових структур.

## ВІДПОВІДІ НА ЗАПИТАННЯ, ВПРАВИ ТА ЗАВДАННЯ

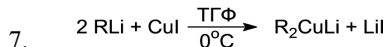
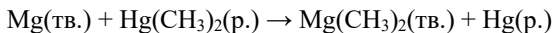
### Практичне заняття №1

#### ЗАПИТАННЯ

4. Ацетиленід натрію  $\text{HCNa}$  є металоорганічною сполукою, а етоксид натрію  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  не є, тому що атом натрію зв'язаний у ньому з атомом кисню. Металоорганічні сполуки як похідні металів матимуть назви:  $\text{CH}_3\text{Na}$  – метилнатрій,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  – феніллітій,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$  – тетраетилплюмбум.

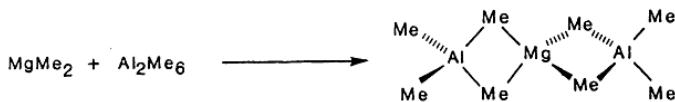
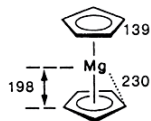
5. Змішані магнійорганічні сполуки  $\text{R-MgX}$  називають реактивами Грін'єра. Вони були відкриті 1900 року Грін'єром. Реактиви Грін'єра є найпоширенішими в лабораторній практиці металоорганічних сполук.

6. У цьому випадку дані електропозитивний метал магній і металоорганічна сполука менш електропозитивного металу, диметилмеркурій. Протікає реакція трансметалювання:



8. Магніоцен – це пірофорна біла кристалічна речовина, що сублимується при  $50^\circ\text{C}/10^{-3}$  мбар, вона розчиняється в полярних та неполярних апротонних розчинниках, легко гідролізується.

9. У разі, коли метали мають близьку електронегативність, утворюється повністю ковалентна структура з алкільними  $2e3c$ -містками.

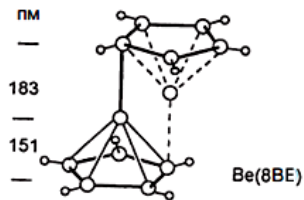


10. Відповідно до меншої електронегативності і більшого радіусу катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  органічні сполуки важких лужноземельних елементів утворюють більш іонні зв'язки і мають великі КЧ порівняно з берилієвими та магнієвими аналогами.

11. а) утворюються металалкіли; б) метали розчиняються з утворенням забарвлених розчинів, що містять частинки  $\text{M}^+\text{Ar}^-$ .

12. Відмінності лігандів ( $\text{Cr}^*$  у порівнянні з  $\text{Cr}$ ):

- Більш сильні  $\pi$ -донорні та слабкі  $\pi$ -акцепторні властивості.
- Більш ковалентний (і менш іонний) зв'язок з металом у сендвічових сполуках.
- Висока термічна стабільність комплексів.



• Кінетична стабілізація сполук за рахунок стеричного екранування центрального металу. Це зокрема призводить до зменшення льюїсівської основності металоценів.

• Слабкі міжмолекулярні взаємодії, зменшується тенденція до утворення полімерних структур, збільшується леткість та розчинність.

Декаметилберілоцен - класичний сендвіч, в якому атоми водню замінені метильними групами. А берілоцен має таку структуру:

### ВПРАВИ

13. Формула –  $K[V(C_6H_5)_4]$ . Альтернативна назва – калій тетрафенілборат(1–).

б)  $Fe(C_2H_5)_2$ . Альтернативна назва - біс- $\eta^5$ -циклопентадієнілферум. в) Формула:

$Mo(\eta^6-C_6H_6)(CO)_2$ . Альтернативна назва:  $\eta^6$ -бензол(трикарбоніл)молібден, г)

Формула:  $[Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]$ . Альтернативна назва: біс(бензол)хром(0). д)

$(R_2Sn=SnR_2)$ . е)  $[U(\eta^8-C_8H_8)_2]$ , альтернативна назва – ураноцен.

14. а) Назва – рутеноцен, альтернативна – біс- $\eta^5$ -циклопентадієнілрутений. б)

Назва – (циклопентадієніл)метилцинк, в) гермаєтени. г) тетракарбонілнікель. д)

біс(циклопентадієніл)(тетракарбоніл)диферум е) пентакарбонілферум. ж)

біс( $\eta^4$ -циклоокта-1,5-дієн)нікель.

15. а) Оскільки ця сполука містить зв'язки C—Na, вона є металоорганічною.

б) Ця сіль не містить зв'язків C—Na. У кристалічних ґратах найближчі сусіди іонів  $Na^+$  – атоми кисню карбоксилат-аніонів. Ця сполука не відноситься до металоорганічних.

в)  $Na[C_{10}H_8]$  Нафталід натрію – це металоорганічна сіль, в якій органічна частка є аніон-радикалом.

г)  $Na_2[C_{10}H_8]$  – ця сполука – приклад металорганічної солі, однак, на відміну від пункту в), органічна частка є двозарядним аніоном.

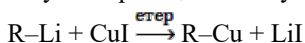
д)  $HCO_2Na$  – Форміат натрію – натрієва сіль мурашиної кислоти. Не містить зв'язку C—Na, тому не відноситься до металоорганічних.

е)  $CaC_2$ . Карбіди не належать до органічних речовин. Отже, карбід кальцію не може бути металоорганікою, незважаючи на наявність зв'язку карбон – метал.

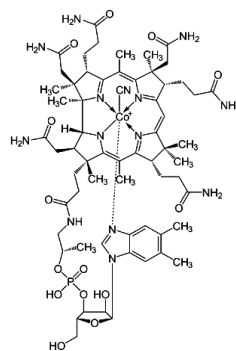
ж) Вітамін  $B_{12}$  має структуру:

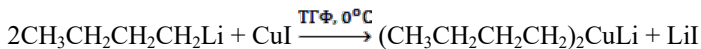
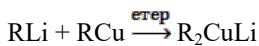
Наявність зв'язку C-Co дозволяє віднести його до природних металоорганічних сполук.

16. На першому етапі реакції літійорганічна сполука вступає в реакцію обміну з йодидом купруму (I):



Алкілкупрум, що утворюється при цьому, утворює комплекс з алкіллітієм:





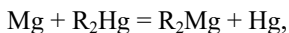
бутиллітій

літійдибутилкупрат

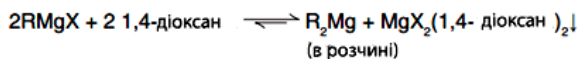
17. Продукт – це напівсендвіча сполука.



18. Бінарні органічні сполуки магнію можна отримати трансметалюванням:



а також зсувом рівноваги Шльонка за допомогою розчинника, наприклад, діоксану:

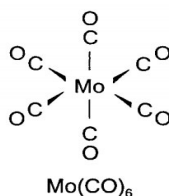
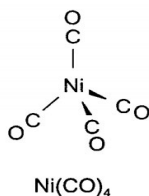
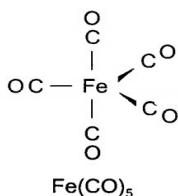


### ЗАВДАННЯ

19. а) Назви карбонілів металів починаються з числа лігандів, потім вказують число і тип атомів металу, а також їх ступінь окиснення. Отже, назва  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – пентакарбонілзалізо. Карбоніли зазвичай мають досить прості симетричні структури, що відповідає розташуванню лігандів CO на максимальному віддаленні один від одного. У цьому випадку є аналогія між атомом феруму з п'ятьма лігандами CO і атомом з п'ятьма зв'язуючими парами валентних електронів, подібно до атома P в  $\text{PF}_5$ . Таким чином, структура  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – тригональна біпіраміда, як і  $\text{PF}_5$ .

б) Назва комплексу – тетракарбонілнікель. У цьому випадку можна провести аналогію між атомом нікелю з чотирма лігандами CO і атомом з чотирма парами зв'язуючих валентних електронів, як у атома C в  $\text{CH}_4$ . Отже, структура  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  – тетраедр.

в) Назва цього комплексу – гексакарбонілмолібден. В цьому випадку аналогія між атомом молібдену з шістьма лігандами CO і атомом з шістьма парами зв'язуючих валентних електронів, як у атома S в  $\text{SF}_6$ . Таким чином, структура  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  – октаедр, як показано нижче.

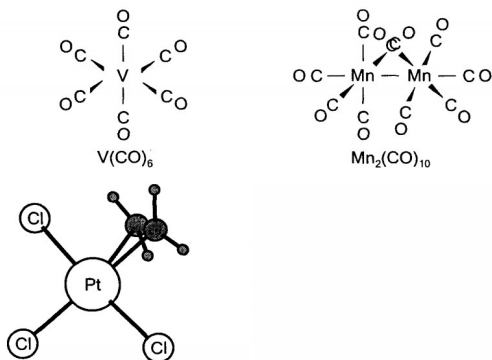


г) Назва цього біядерного комплексу – декакарбонілдімарганець. Його структура складається із двох квадратно-пірамідальних фрагментів.  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , зв'язаних зв'язком Mn-Mn. Фрагменти  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  повернені відносно один одного. Геометричне оточення кожного атома марганцю – октаедр, а комплекс загалом має симетрію  $D_{4d}$ , а він  $O_h$ . Його будова показана нижче.

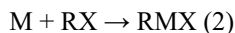
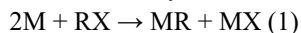
д) Назва цього комплексу – гексакарбонілванадій, він має октаедричну будову.

е) Назва цього комплексного аніону з лігандами двох типів - трихлоро(етилен)платинат(II). Слід повторити правила номенклатури для комплексів металів: у назві спочатку вказуються ліганди-аніони, а потім нейтральні молекули. У формулі послідовність обернена. Координаційне оточення іона платини – плоский квадрат, що характерно для  $d^8$ -іонів металів четвертого і п'ятого періодів; будова комплексу показана нижче.

Структура  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ . Координаційне оточення платини – плоский квадрат, хоча комплексний аніон загалом неплоский (етиленовий ліганд розташований перпендикулярно до площини  $\text{PtCl}_3$ ). Завдяки дативному зв'язку етилен-платина довжина зв'язку  $\text{C}=\text{C}$  у комплексі (1,375Å) трохи більша, ніж у етилені (1,337Å).



20. а) Один з основних шляхів отримання металоорганічних сполук електропозитивних металів – взаємодія металу з алкіл- або арилгалогенідом. Рівняння реакції має вигляд (1) або (2) залежно від того, який ступінь окиснення звичайний для металу – +1 або вище:

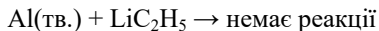
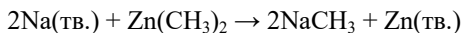


Наприклад:

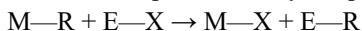


б) У реакції цього типу один метал замінює інший:  $\text{M} + \text{M}'\text{R} \rightarrow \text{M}' + \text{MR}$

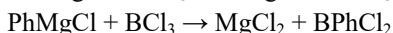
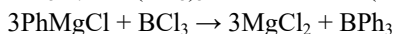
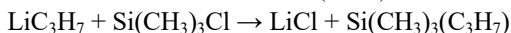
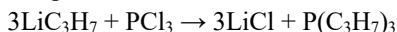
Напрямок реакції визначається в основному тим, наскільки  $\text{M}$  є більш позитивним, ніж  $\text{M}'$ . Наприклад,  $\text{Na}$  витісняє  $\text{Zn}$  з його металоорганічних сполук, тому що  $\text{Na}$  більш позитивний, ніж  $\text{Zn}$ .



в) Реакції подвійного заміщення називають реакціями обміну. У контексті металоорганічної хімії це реакції, що включають металоорганічні сполуки  $\text{MR}$  і  $\text{MR}_n$  і галогенід якогось елементу, тобто  $\text{EX}_n$  або  $\text{R'EX}$ . Якщо  $\text{M}$  більш позитивний, ніж  $\text{E}$ , протікає наступна реакція:



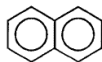
Наприклад:



Перший приклад демонструє шлях, яким отримують більшість алкіл- і арил-фосфінів (вони відіграють дуже важливу роль як ліганди в комплексах перехідних металів). Другий приклад демонструє використання реакцій обміну для отримання металоорганічних сполук елементів р-блоку, що містять алкільні групи різних типів. Третій та четвертий приклади показують, що у багатьох випадках, контролюючи стехіометрію реакції, можна отримати кінцевий продукт різного складу.

21. Нафталід та антраценід натрію (назви як для солей – аніон кінчається на –ід (безкисневий аніонний залишок)) – це приклади металоорганічних солей з делокалізованими аніонами. Якщо згадати структуру нафталіну та антрацену, показані нижче, стане очевидно, що нафталін має меншу  $\pi$ -систему і, отже, негативніший відновлювальний потенціал, ніж антрацен. Нагадаємо, що електрон, який віддається натрієм, приймається органічними молекулами на нижчу вільну  $\pi^*$ -орбіталь. Тому аніон-радикал нафталіну віддає надлишковий електрон легше, ніж аніон-радикал антрацену. Таким чином, нафталід натрію – сильніший відновник.

Нафталін



Антрацен

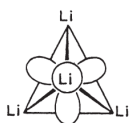


б) В цьому випадку органічна молекула одна і та ж, але заряди відрізняються: в  $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$  органічна частина є аніон-радикалом, а в  $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$  – двозарядним аніоном. Практично завжди перший потенціал відновлення нейтральної молекули менш негативний, ніж другий (виняток становлять частинки, які піддаються відразу двоелектронному відновленню, але такі випадки рідкісні) (у таблиці наводиться стандартний потенціал нафталіну,  $E^\circ = +0,09\text{В}$  щодо значення для дифенілу в 1,2-диметоксиетані). Тому двозарядний аніон віддає елек-

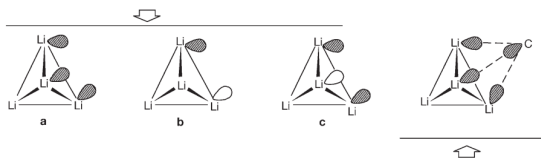
трон легше, ніж аніон-радикал. Таким чином,  $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$  – сильніший відновник. Що стосується синтезу  $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ , то відповідно до потенціалів відновлення необхідно, щоб натрій був у надлишку, а нафталін – ні. Інакше протікатиме співпропорціонування:  $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8] + \text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow 2\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$

22. а) метиллітій – хороший карбаніонний нуклеофільний реагент, середня за силою кислота Льюїса (іон Li); б) диметилцинк також хороший карбаніонний реагент, хоча й не настільки активний як метиллітій. Слід згадати, що алкільні сполуки цинку широко використовувалися в органічному синтезі до відкриття реактивів Грін'єра. Диметилцинк є також середньою за силою кислотою Льюїса та сильним відновником (нагадаємо, що він мимовільно та енергійно реагує з киснем повітря). в) Метилмагнійбромід, як і всі реактиви Грін'єра, є хорошим карбаніонним нуклеофільним реагентом, середньою за силою кислотою Льюїса та сильним відновником. г) гексаметилдіалюміній (частіше званий триметилалюміній) – хороший карбаніонний нуклеофільний реагент, помірно сильна кислота Льюїса та сильний відновник. Алкільні сполуки алюмінію дійсно використовують для відновлення сполук Ti(IV) до сполук Ti(III), які є каталізаторами процесів полімеризації олефінів.

23. Тенденція літійорганічних сполук до асоціації в рідкій та твердій фазі пояснюється тим, що в ізольованій молекулі RLi при утворенні двоелектронного двоцентрового зв'язку ( $2e2c$ ) багато валентних орбіталей атома літію залишаються вакантними.

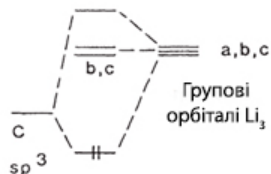


В асоціатах  $[\text{RLi}]_n$  ця координаційна ненасиченість компенсується утворенням багатоцентрових зв'язків, наприклад, зв'язків  $2e4c$  в тетраедрі  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ . Кожен атом літію в каркасі  $\text{Li}_4$  має чотири  $sp^3$ -гібридні орбіталі: одна аксіальна, спрямована назовні і збігається з віссю симетрії третього порядку; три тангенціальні, спрямовані до метильних груп (вершин куба). Групові орбіталі, утворені з трьох тангенціальних Li( $sp^3$ ) гібридних АО, що виходять з вершин трикутної грані  $\text{Li}_3$ :

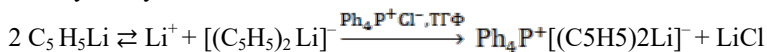
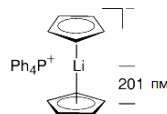


Чотирихцентрова зв'язуюча молекулярна орбіталь (МО), утворена при взаємодії групової орбіталі а) з  $sp^3$ -орбіталлю атома карбону. Така  $4c$ -МО пов'язує атоми літію як з атомом карбону, так й між собою. Через різницю в електронегативності літію та карбону пара електронів  $2e4c$ -зв'язку розташована ближче до атома С, а ніж до Li.

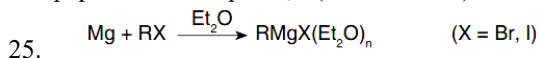
Діаграма МО для одного з чотирьох  
2e4s-зв'язків у  $R_4Li_4$



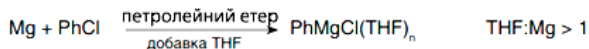
24. Фрагментом полімерної структури  $CpLi$  є аніон літіоцену  $[(C_5H_5)_2Li]^-$ . Дані електропровідності свідчили про існування рівноваги у розчині, з якого аніон літіоцену можна кристалізувати у вигляді солі з об'ємним катіоном:



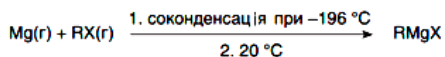
Кристалічна структура аніону літіоцену.  $Cp$ -кільця знаходяться у загальмованій конформації; симетрія  $D_{3d}$  (Harder, 1994)



Для активації поверхні магнію використовують різні реагенти, наприклад,  $I_2$ .  $MgI_2$ , що утворюється в цьому випадку, зв'язує сліди води в реакційній суміші. У більш економічній промисловій методиці для отримання реагентів Грін'єра як розчинник використовується суміш алканів і ТГФ:



Несольватовані реагенти Грін'єра можна синтезувати співконденсацією парів магнію та алкілгалогенідів на охолодженій поверхні (Klabunde, 1974):



### Практичне заняття №2

#### ЗАПИТАННЯ

29.  $Li[Zn(C_6H_5)_3]$ .

30. Якщо  $X = Cl, Br, I, CN, SCN, OH$  – неполярна ковалентна сполука, розчинна в органічних розчинниках краще, ніж у воді. Якщо  $X = SO_4^{2-}, NO_3^-$ , то іонна сполука. Наприклад,  $[RHg]^+NO_3^-$  – це слабкий електроліт.

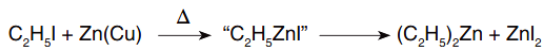
31. Елементи 12-ї групи мають повністю заповнену d-оболонку з низькою енергією, яка не має ані донорних, ані акцепторних властивостей. З цієї причини проводяться аналогії між хімією органічних сполук перехідних металів  $Zn, Cd$  та  $Hg$  та хімією металів другої групи.

32. Причиною цього є високий ступінь ковалентності зв'язку Zn–C та низька льюїсівська основність атома цинку.
33. У ряді сполук  $B(CH_3)_3$ ,  $Al(CH_3)_3$ ,  $Ga(CH_3)_3$  та  $In(CH_3)_3$  схильність до утворення димерів з містковими метильними групами максимальна для похідного алюмінію і різко зменшується вниз по групі. Триметилбор – мономер і не схильний до димеризації. Різниця між триметилбором та триметилалюмінієм може бути обумовлена малим розміром атома бору та відносно коротким зв'язком C–B. Утворенню структури з містковими металевими групами у разі  $B(CH_3)_3$  перешкоджають стеричні труднощі.
34. Формула каталізаторів Циглера-Натта:  $(CH_3CH_2)_3Al-TiCl_4$ , використовуються в синтезі поліолефінів та стереорегулярних дієнових каучуків.
35. Електроннедефіцитна структура задовільно описується за допомогою уявлень про трицентрові двоелектронні зв'язки.
36. Сполуки  $AlX_2$  ( $X = Hal, OR'$  та ін.) значно менш активні, ніж  $AlR_3$ , імовірно через асоціацію в димерні та олігомерні форми через містки Al–X–Al.
37. Триетилдіалюмінійтрихлорид  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  і алкілгідриди, наприклад,  $AlR_2H$ .
38. Їх схильність до гідролізу та реакцій обміну зменшується відповідно до зміни потенціалів у водних розчинах ( $Ga > In > Tl$ ) і завершується утворенням  $M(CH_3)_2^+$ , здатних до гідролізу в кислому середовищі.

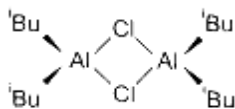
### ВПРАВИ

39. а) Коли метал, у разі, кальцій, змішаний з металоорганічною сполукою, у разі з диметилмеркурієм, може протікати реакція трансметалювання. Згадайте, що більш електропозитивний елемент замінює менший електропозитивний; у разі кальцій є більш електропозитивним, ніж меркурій, тому можлива наступна реакція:  $Ca(тв.) + Hg(CH_3)_2 \rightarrow Ca(CH_3)_2 + Hg(p.)$
- б) І в даному випадку потенційно можлива реакція трансметалювання, оскільки змішані метал і металоорганічна сполука. Однак, оскільки меркурій менш електропозитивний, ніж цинк, реакція не піде:  $Hg(p.) + Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow$  немає реакції.
- в) Коли змішують металоорганічну сполуку і галогенід будь-якого елемента, можлива реакція обміну. Подвійне заміщення (обмін) можливе, коли використовується металоорганічна сполука більш електропозитивного металу (в даному випадку літій), ніж елемент галогенідної сполуки (в даному випадку силіцій). Оскільки літій значно більш електропозитивний, ніж силіцій, то протікає наступна реакція:  $LiCH_3 + SiPhCl \rightarrow LiCl + SiPh_3(CH_3)$ .

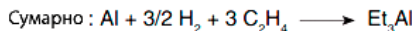
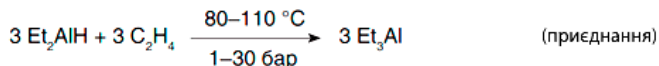
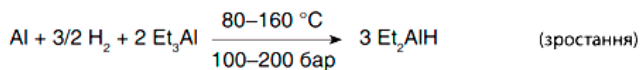
40.



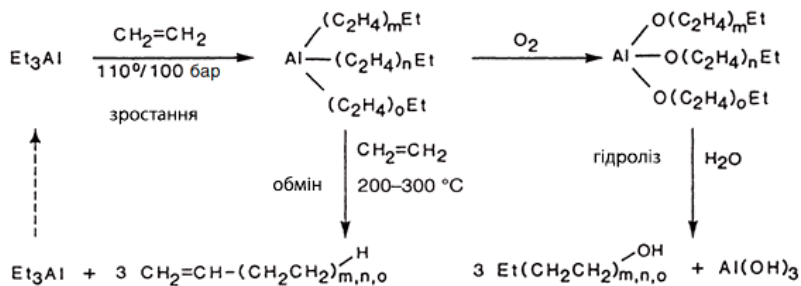
41. Оскільки схильність до утворення місткових структур зменшується в ряді структуру  $X^- > H^- > Ph^- > R^-$ , містки між двома атомами алюмінію утворюють хлоридні ліганди, а не ізобутильні.



42. В прямому процесі Циглера поєднані дві реакції:



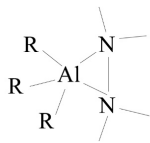
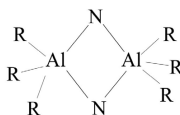
43. Реакція зростання. Послідовне використання дозволяє наростити алкільні ланцюги приблизно до  $C_{200}$ . Лімітуючим фактором є конкуренція між процесами зростання та обміну.



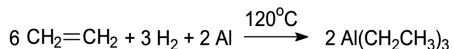
44. З такими донорами, як аміни, фосфіни, етери та тіоетери з утворенням тетраедричних сполук.

З тетраметилгідрозом і  $(CH_3)_2NCH_3N(CH_3)_2$  з КЧ = 5:

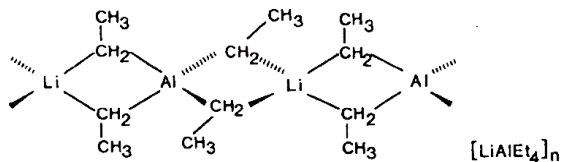
З амінами та фосфінами:



45. Триетилалюміній отримують з етилену, водню та тонко подрібненого алюмінію при 100-120°C під тиском:



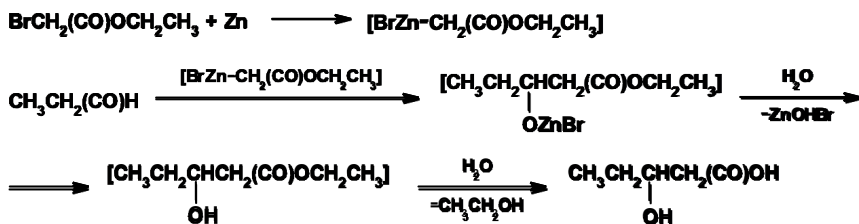
46.  $\text{LiAlEt}_4$  має полімерну структуру типу  $\text{VeMe}_2$ . Її можна представити як ланцюжок тетраедрів із загальними ребрами і центральними атомами літію і алюмінію, що чергуються (2e3c-містки  $\text{Li}-\text{C}-\text{Al}$ ):



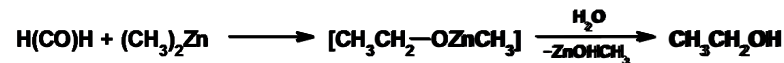
### ЗАВДАННЯ

47. Цинкорганічні сполуки, особливо діалкіли, до заміни близько 1900г. магнійорганічними, широко використовувалися в лабораторній практиці як алкілюючі агенти. Синтезовані:

1)  $\beta$ -оксикислоти отримують взаємодією альдегідів та кетонів з  $\alpha$ -галогенозаміщеними естерів та металевим цинком (С.Н. Реформатський, 1890р.):

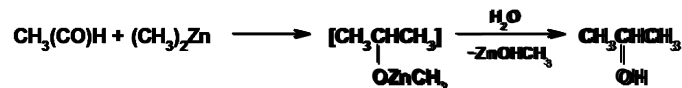


2) первинні спирти – з мурашиного альдегіду:

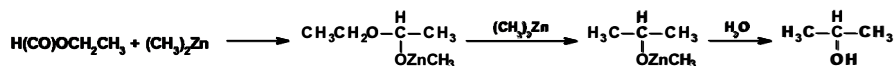


3) вторинні спирти:

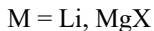
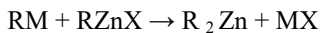
a) з альдегідів (С. С. Вагнер, 1895 р):



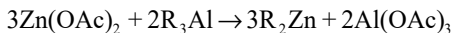
б) з етилового ефіру мурашиної кислоти (А. Н. Зайцев):



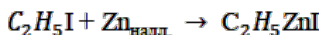
48.  $2\text{RX} + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{RZnX} \leftrightarrow \text{R}_2\text{Zn} + \text{ZnX}_2$  – рівновага Шльонка  
 $\text{RM} + \text{ZnX}_2 \rightarrow \text{RZnX} + \text{MX}$



Сполуку  $R_2Zn$  найзручніше отримувати за реакціями:

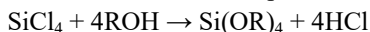
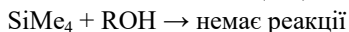
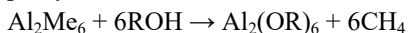


У реакціях цинку з органічними галогенідами зазвичай використовують йодиди або алкілброміди (але не арилброміди). Однозаміщені галогеноорганічні сполуки виходять дією на галогеноалкіли надлишку цинку:

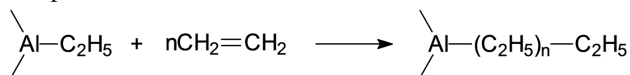


Алкілцинкгалогеніди можна використовувати для отримання інших цинкорганічних сполук. Їхня будова в розчинах складна і залежить від природи алкільної групи, галогену та розчинника, а також концентрації та температури.

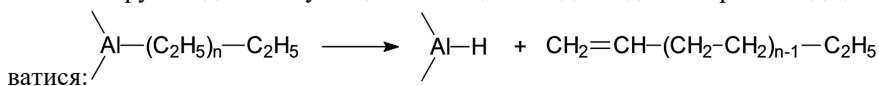
49. Оскільки зв'язки алюміній-карбон полярні, сполуки безпосередньо реагують зі спиртами, утворюючи алкокси. Сполуки зі зв'язком силіцій-карбон не реагують безпосередньо зі спиртами, а сполуки зі зв'язком силіцій-галоген реагують.



50. Алкілалюмінієві сполуки легко приєднуються за кратними зв'язками олефінів:

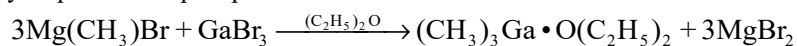


Алкільні групи з довгим вуглецевим ланцюгом здатні далі оборотно відщеплю-



51. Синтез галійорганічних сполук здійснюється трьома методами:

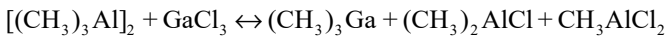
1) Для магнійорганічних сполук на галогеніди тривалентного галію. Магнійорганічні сполуки реагують з галогенідами тривалентного галію з утворенням етерів триалкілгалію:



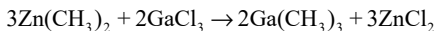
Це безбарвні рідини, чутливі до кисню повітря і води, що розкладаються під її дією;

2) Алкілювання галогенідів галію цинкорганічними та алюмінійорганічними сполуками:

– За допомогою алюмоорганічних сполук:



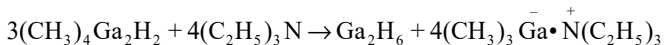
–За допомогою цинкорганічних сполук:



3) Синтез галійорганічних сполук за допомогою меркурійорганічних. Цим методом отримані тріалкільні, тріалкенільні та тріарильні похідні галію. меркурійорганічні сполуки взаємодіють з металевим галієм у присутності сулеми як каталізатору.

$$3\text{R}_2\text{Hg} + 2\text{Ga} \rightarrow 2\text{R}_3\text{Ga} + 3\text{Hg}$$

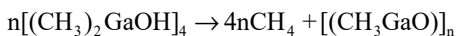
## 52. Диспропорціонування



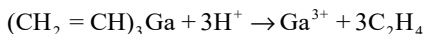
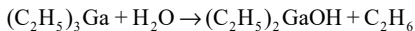
Комплексоутворення



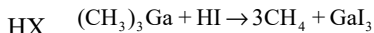
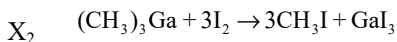
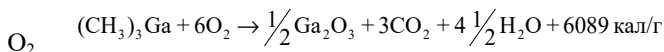
Термічне розкладання  $\text{R}_2\text{GaOH}$



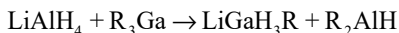
## 53. Гідроліз



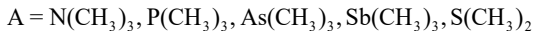
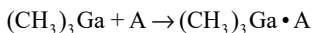
Взаємодія з:



Реакція відновлення:



Реакції комплексоутворення:



## Практичне заняття №3

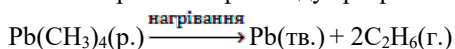
### ЗАПИТАННЯ

57. Під час руху вниз по підгрупі карбону, зв'язок C–X (X = C, Si, Ge, Sn, Pb) стає слабкішим, а довжина зв'язку зростає. Довжина зв'язку C–Pb у тетраметилплумбумі становить 222 пм, її енергія – 49 ккал/моль (204 кДж/моль). Для порівняння, зв'язок C–Sn у тетраметилстанумі має довжину 214 пм та енергію 71 ккал/моль (297 кДж/моль). Переважання Pb(IV) у плумбуморганічній хімії

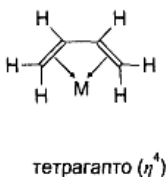
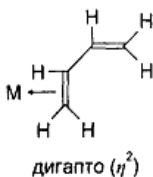
примітно, маючи на увазі той факт, що в неорганічних сполуках плумбум, як правило, має ступінь окиснення +2.

58. Оскільки присутня металоорганічна сполука та галогенід металу, можна зробити припущення, що вони будуть приймати участь у реакції обміну. Металоорганічна сполука містить більш електропозитивний атом металу (алюміній), ніж центральний атом у галогеніді (германій), таким чином, реакція термодинамічно сприятлива. Так і є насправді, дана реакція використовується як зручний метод синтезу.  $3\text{GeCl}_4 + 2\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6 \rightarrow 3\text{Ge}(\text{CH}_3)_4 + 4\text{AlCl}_3$

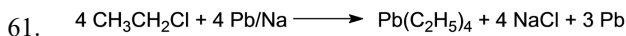
59. Зв'язки Pb-C у  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  слабкі і легко піддаються гомолітичному розриву, як і у випадку  $\text{Vi}(\text{CH}_3)_3$ . Процес елімінування  $\beta$ -гідрогену неможливий для метильних груп, оскільки немає  $\beta$ -атомів карбону. Таким чином, найбільш ймовірний наступний шлях термічного розкладу третраметилплумбуму:



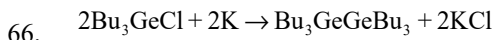
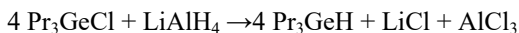
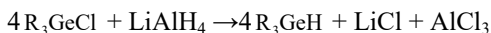
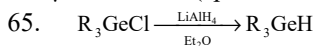
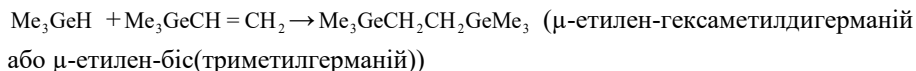
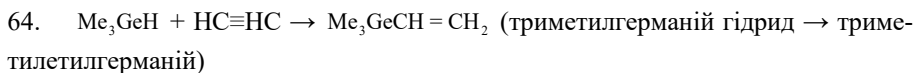
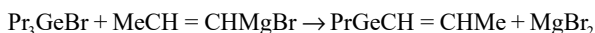
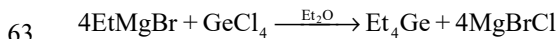
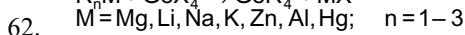
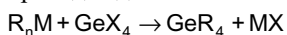
60.

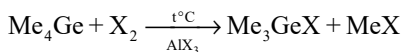


### ВПРАВИ

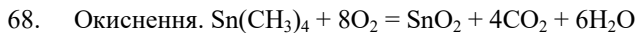


Тетраетилплумбум є безбарвною рідиною з неприємним запахом. Його пари токсичні. У концентрації порядку 1/1000 він використовується як антидетонаційна присадка до бензинів.

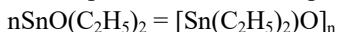




67.



Полімеризація або олігомеризація за подвійним зв'язком:



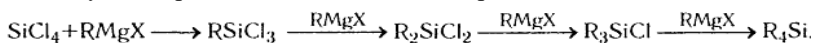
Полімеризація сполук двовалентного стануму.  $n\text{Sn}(\text{CH}_3)_2 = [\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_n$ .

### ЗАВДАННЯ

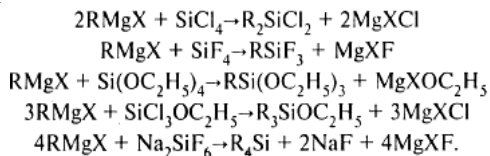
69. Стійкі водневі сполуки Ge і As демонструють ті ж самі закономірності, що і їх алкільні сполуки. Найбільш характерний ступінь окиснення германію в германійорганічних сполуках +4, що відповідає найвищому для цієї групи ступеню окиснення. Відомі лише кілька германійорганічних сполук для Ge(II). Навпаки, сполуки As(V), наприклад,  $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ , нестійки у порівнянні з  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ . Одне з можливих пояснень полягає в тому, що при переході вздовж періоду зліва направо елементи стають електронегативнішими, тому досягнення вищого ступеня окиснення стає все важчим. Ця складність особливо посилюється із замісниками з низькою електронегативністю, як  $\text{CH}_3$ . Ці закономірності у стійкості сполук елементів у різних ступенях окиснення відповідають закономірностям для простих неорганічних сполук германію та арсену.

Єдина стійка сполука германію з воднем —  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{GeH}_2$  невідомий. Це корелює із існуванням лише кількох металоорганічних сполук для Ge(II). Навпаки,  $\text{AsH}_3$  — єдина стійка сполука арсену з воднем,  $\text{AsH}_6$  невідомий. Це узгоджується з тим фактом, що  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  нестійкий (єдина стійка металоорганічна сполука As(V) —  $\text{AsPh}_3$ ). Подібність водневих та алкільних сполук має бути зрозумілою, оскільки водень та карбон мають досить близькі значення електронегативності (2,20 та 2,25 відповідно) та міцність та полярність зв'язків елемент-водень та елемент-карбон також досить близькі.

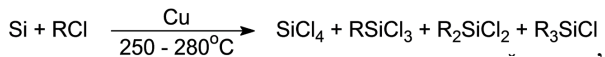
70. Реагенти Грін'єра в ефірному розчині з тетрагалогенсиланами (а також тетраалкоксисиланами) дають частково або повністю заміщені силани. Це найбільш гнучкий і розповсюджений спосіб отримання:



За методом Грін'єра можна алкільувати наступні класи сполук кремнію: галюїдсилани, тетраалкоксисилани, галюїдалкоксисилани та фторосилікати. Реакції протікають за рівняннями:



Промисловим методом одержання сумішей силангалогенідів з переважанням діалкіл- або діарилдихлорсиланів є реакції галогенвуглеводнів з силіцієм у присутності твердого каталізатора при нагріванні:

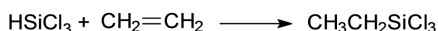


де  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  – основний продукт.

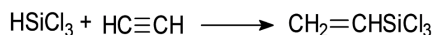
Цей метод широко використовується в промисловості для отримання диметилдихлорсиланів та метилтрихлорсилану - проміжних продуктів для синтезу силіційорганічних полімерів.

Алкени або алкіни з монометилсиланом або іншими сполуками, що містять гідридний зв'язок –Si-H, утворюють алкільні або алкенільні сполуки силіцію без виділення водню (приєднання силіцію та водню до подвійного або потрійного зв'язків). Каталізаторами служать пероксиди та платинохлористоводнева кислота та ін.

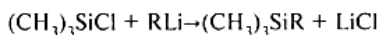
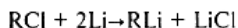
приєднанням трихлорсилану до етилену



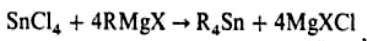
або ацетилену



У хімії силіційорганічних сполук використовують також літійорганічні сполуки, що є вкрай реакційно-здатними:



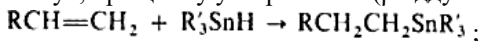
71. В промисловості  $\text{R}_4\text{Sn}$  отримують взаємодією  $\text{SnCl}_4$  з іншими металоорганічними сполуками, найчастіше  $\text{RMgX}$ , при нагріванні в ТГФ або толуолі:



$\text{R} = \text{Alk}$ , алкеніл, алкініл,  $\text{Ar}$

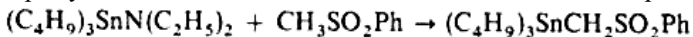
Сполуки  $\text{R}_4\text{Sn}$  ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$  і  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ) отримують реакцією  $\text{R}_3\text{Al}$  і  $\text{SnCl}_4$  в присутності етерів;  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  - електролізом  $\text{CH}_3\text{Cl}$  і  $\text{SnCl}_4$  в розплаві  $\text{NaCl-AlCl}_3$ .

Іноді використовують гідростанілювання (приєднання  $\text{R}_3\text{SnH}$  до алкенів та алкінів), особливо для синтезу функціонально заміщених стануморганічних сполук; при цьому утворюються ( $\beta$ -аддукти, наприклад:



1,3-дієни утворюють продукти 1,4-приєднання.

Стануморганічні сполуки, що містять циклопентадієнільний або етинільний радикали, а також радикали, заміщені в  $\alpha$ -положенні на функціональні групи, що отримують взаємодією станіламінів з СН-кислотами, наприклад:



**ЗАПИТАННЯ**

72. Три атоми нікелю знаходяться в однотипному оточенні, тому достатньо розрахувати число валентних електронів тільки на одному з них.

Ni	10 валентних електронів
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	5
2Ni-Ni	2
1/3(2CO)	4/3
Усього	18 і 1/3

Отже, атоми Ni у разі не підпорядковуються правилу 18 електронів. Відхилення від цього правила типово для циклопентадієнільних комплексів елементів правої частини d-блоку. Наприклад, стійкий комплекс  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$  являється 19-електронною сполукою.

73. Комплекс вольфраму містить 18 електронів і піддається заміщенню за дисоціативним механізмом. Лімітуюча стадія включає розрив відносно міцного зв'язку W-CO. Навпаки, 16-електронний комплекс іридію зазнає лігандного заміщення за асоціативним механізмом, який не включає розрив зв'язку Ir-CO в активованому комплексі. Відповідно,  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  піддається більш швидкому обміну з  $^{13}\text{CO}$ , аніж  $\text{W}(\text{CO})_6$ .

74. а) Комплекс  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  має бути більш основним. Аніон, що має більший негативний заряд, за інших рівних умов має велику спорідненість до катіону. В даному випадку комплекси містять одні і ті ж ліганди і мають однакові структури (тетраedr), і електронні конфігурації ( $d^{10}$ ).

б) Комплекс ренію більш основний. За інших рівних умов ентальпія зв'язку M—H більша для металу шостого періоду, ніж для металу четвертого періоду, що знаходиться у тій самій групі. В даному випадку комплекси містять одні й ті ж ліганди, мають однакові структури (тригональна біпіраміда), а в атомів металу один ступінь окиснення (-1). Слід згадати, що в d-блоці ентальпії зв'язків M—M, M—H, M—R збільшуються зверху вниз по групі. Для елементів p-блоку характерна протилежна закономірність.

75. а) Атом W (група 6) має шість валентних електронів, ліганд  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  — шестиелектронний донор, кожна карбонільна група виступає двоелектронним донором. Отже, з урахуванням правила 18 електронів,  $n = 3: 18 = 6 + 6 + 2n$

б) Атом Rh (група 9) має дев'ять валентних електронів, ліганд  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  — п'ятиелектронний донор, кожна карбонільна група виступає двоелектронним донором. Отже, для виконання правила 18 електронів необхідно  $n = 2: 18 = 9 + 5 + 2n$

в) Цей комплекс може бути лінійним (тобто Ru-Ru-Ru) з двома зв'язками Ru-Ru або трикутним з трьома зв'язками Ru-Ru. Для лінійного комплексу правило 18

електронів для двох кінцевих атомів Ru (група 8) не виконується незалежно від значення  $n$ : при будь-якому  $n$ ,  $18 \neq 8 + 1$  (для зв'язку Ru—Ru) +  $2n$

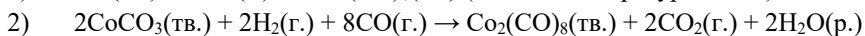
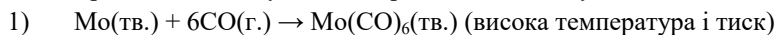
Отже, комплекс має бути трикутним кластером із двома зв'язками Ru-Ru на кожен атом Ru. Таким чином,  $m = 4$ ,  $n = 3m = 12$ , тобто комплекс має склад  $Ru_3(CO)_{12}$ :  $18 = 8 + 2$  (для двох зв'язків Ru—Ru) +  $2n$

76. Ліганди CO є нейтральними двоелектронними донорами, тому їх ступінь окиснення дорівнює 0. Ліганду пентагаптоциклопентадієнілу приписують ступінь окиснення -1. Комплекс в цілому нейтральний, тому сума ступенів окиснення лігандів ( $-1 + 0 + 0 = -1$ ) повинна дорівнювати за величиною ступеня окиснення металу, але мати протилежний знак. Отже, ступінь окиснення кобальту в цій сполуці +1.

77. Оскільки це високозаміщений комплекс, потрібно враховувати вплив стеричних труднощів. Це особливо важливо в даному випадку, оскільки два ліганди, що розглядаються, дуже близькі за електронними властивостями. Кіничний кут для  $P(CH_3)_3$  становить  $118^\circ$ , а для  $P(Bi)_3$  —  $182^\circ$ . Отже, через менший розмір прореагувати віддаємо  $P(CH_3)_3$ .

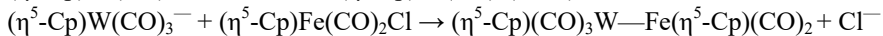
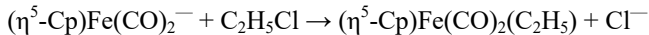
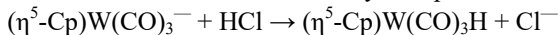
## ВПРАВИ

78. Два основних методи отримання простих карбонілів металів наступні: 1) пряма взаємодія тонкоподрібненого металу з CO; 2) відновлення солі металу в присутності CO під тиском. Як приклади нижче наведені реакції отримання гексакарбонілмолібдену та октакарбонілдікобальту.



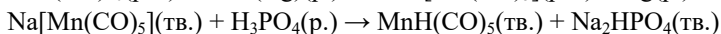
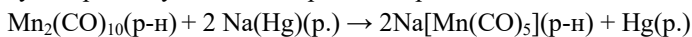
Другий метод краще через кінетику, а не термодинаміку. Енергія атомізації (тобто енергія сублимації) для більшості металів занадто велика, щоб перша реакція протікала з помітною швидкістю.

79. Аніони карбонілів металів являють собою основи Льюїса і можуть витіснити більш слабкі основи з їх комплексів з кислотами Льюїса, такими як  $H^+$ ,  $R^+$  та  $L_nM^+$  Можна навести наступні приклади:



80. Найбільш загальний спосіб отримання карбонілгідридів металів – це протонування аніонів карбонілів металів. В цьому випадку необхідний продукт дасть протонування  $Mn(CO)_5^-$ . Аніон можна отримати відновним розщепленням  $Mn_2(CO)_{10}$  під дією металевого натрію. Оскільки натрій є твердою речовиною і нерозчинний у звичайних розчинниках, наприклад, ТГФ, як правило, використовують рідку амальгаму натрію (сплав натрію з гідраргірмом). Суміш

двох рідких фаз, тобто розчин  $Mn_2(CO)_{10}$  в ТГФ і  $Na(Hg)$ , реагує швидше, ніж суміш розчину в ТГФ і твердого натрію:



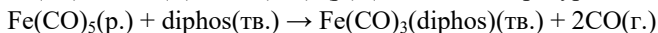
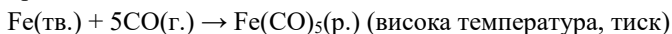
Два твердих продукти другої реакції легко розділити сублимацією, оскільки  $MnH(CO)_5$ , подібно до багатьох карбонілів металів і карбонілгідридам металів є летючою сполукою. Використовується саме ортофосфатна кислота, оскільки вона не діє як окисник (аніони карбонілів металів нестійкі до окиснення).



динатрійкарбонілферат (реагент Колмана)

### ЗАВДАННЯ

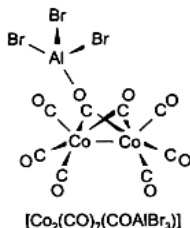
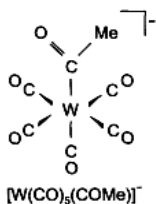
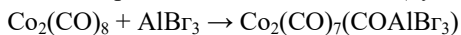
82. Найбільш загальний шлях отримання заміщених карбонілів металів полягає в обробці вихідного карбоніла металу, в даному випадку  $Fe(CO)_5$ , обраним лігандом, в даному випадку *diphos* (1,2-бис(дифенілфосфіностан)). Весь синтез проводять в дві стадії:



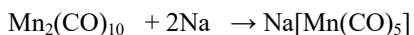
Друга стадія вимагає невеликого нагрівання, її зручно проводити в киплячому розчиннику, наприклад, тетрагідрофурані (ТГФ).

83. а) Метильний карбаніон  $CH_3^-$  — сильний нуклеофіл. У цій реакції він атакує електрофільний атом карбону одного з шести карбонільних лігандів, утворюючи ліганд ацетил:  $MeLi + W(CO)_6 \rightarrow Li^+[W(CO)_5(COCH_3)]^-$

б) Трибромід алюмінію - сильний електрофіл, він утворює комплекс з атомом кисню місткового карбонільного ліганду (атоми кисню місткових карбонільних груп більш основні, ніж атоми кисню кінцевих груп, тому що містковий карбоніл отримує електрони від двох атомів металу, а не від одного). Рівняння реакції має такий вигляд (будова продукту показано нижче):

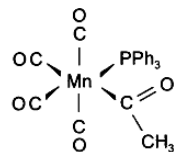


84. Слід проаналізувати реакції, характерні для карбонільних комплексів. Якщо використовувати  $Mn_2(CO)_{10}$  в якості джерела мангану, можна провести відновне розщеплення зв'язку  $Mn-Mn$  дією металевого натрію. При цьому утворюється  $Na[Mn(CO)_5]$ :



Аніонний карбонільний комплекс відносно добрий нуклеофіл. При взаємодії з  $\text{CH}_3\text{I}$  він заміщує  $\Gamma$ , утворюючи  $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5$  (іноді записують як  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ):  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5 + \text{NaI}$

Багато з алкілзаміщених карбонілів металів піддається реакції міграційного впровадження, коли обробляються основними лігандами. Алкільна група (в даному випадку метильна) переходить з атома мангану на сусідній атом карбону ліганду  $\text{CO}$ , залишаючи вільне координаційне місце для атаки групи, що входить (в даному випадку –  $\text{PPh}_3$ ):  $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5 + \text{PPh}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)$



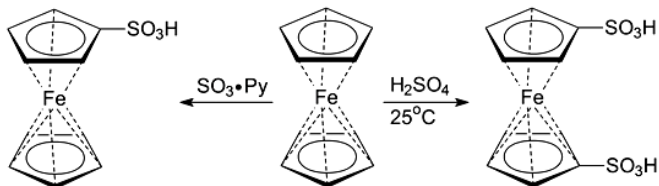
### Практичне заняття №5

#### ЗАПИТАННЯ

85. Ліганди  $\text{CO}$  є нейтральними двоелектронними донорами, тому їх ступінь окиснення дорівнює 0. Ліганду пентагаптоциклопентадієнілу приписують ступінь окиснення -1. Комплекс в цілому нейтральний, тому сума ступенів окиснення лігандів ( $-1 + 0 + 0 = -1$ ) повинна дорівнювати за величиною ступеня окиснення металу, але мати протилежний знак. Отже, ступінь окиснення кобальту в цій сполуці +1.

#### ВПРАВИ

86.



фероценсульфоукислота

фероцендисульфокислота

Ферроцен є кристалічною речовиною помаранчевого кольору з  $T_{\text{пл}} 175^\circ\text{C}$ . Він утворюється за рахунок перекривання зв'язуючих МО циклопентадієніл-аніону з незаміщеними  $3d$ -АО іону  $\text{Fe}^{2+}$ . Молекула фероцену веде себе як збагачена електронами ароматична система, і для неї легко можна здійснити більшість типових для ароматичних сполук реакцій заміщення. Однак, такі реагенти, як галогени та нітратна кислота, що є сильними окисниками, реагують по атому  $\text{Fe}^{2+}$ .

87. Ацилювання фероцену за Фріделем-Крафтсом призводить до утворення моноацетилфероцену, у присутності ж надлишку ацетилхлориду можна отримувати і диацетилфероцен:





ються в результаті, представлені в центрі. 18 електронів заповнюють орбіталі до  $a_1'$  -орбіталі у рамці включно. Рамкою виділені орбіталі, які зазвичай розглядаються як граничні в цих молекулах.

Нейтральний феророцен містить 18 валентних електронів (8 від атома Fe і 10 від двох лігандів Cp). Вісімнадцять електронів заповнюють МО до другої  $a_1'$  -орбіталі включно. Оскільки орбіталь є вищою ЗМО, окиснення ферроцену призводить до видалення з неї електрона та утворення 17-електронного  $[\text{FeCp}_2]^+$ . Якби орбіталь була зв'язуючою, видалення електрона з неї призвело б до ослаблення зв'язків Fe—C. Якщо б орбіталь була розпушуючою, то видалення електрона з неї призвело б до зміцнення зв'язків Fe—C. Проте ця орбіталь практично незв'язуюча. Отже, окиснення  $\text{FeCp}_2$  до  $[\text{FeCp}_2]^+$  не вносить суцільних змін у порядок зв'язків Fe-C та їх довжину.

### Практичне заняття №6

#### ЗАПИТАННЯ

93. Одноелектронний ліганд H грає важливу роль у металоорганічній хімії. Раніше було доведено, як утворюється зв'язок M-H під час протонування нейтральних або аніонних карбонілів металів; у деяких випадках подібні реакції дають стійкі продукти та з іншими металоорганічними сполуками. Наприклад, фероцен може бути протонований у сильній кислоті з утворенням зв'язку Fe-H. Оскільки неметалевим лігандам (H або галогени) приписується негативний ступінь окиснення, реакції протонування призводять до зміни ступеня окиснення металу:  $\text{CpFe}^{+2} + \text{HBF}_4 \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Fe}^{+4} - \text{H}]^+ [\text{BF}_4]^-$

94. Основні переваги  $\text{Cp}^*$  у порівнянні з Cp такі:

- Більш сильні  $\pi$ -донорні та слабкі  $\pi$ -акцепторні властивості.
- Більш ковалентний (і менш іонний) зв'язок з металом у сендвічових сполуках.
- Висока термічна стабільність комплексів.
- Кінетична стабілізація сполук за рахунок стеричного екранування центрального металу. Це зокрема призводить до зменшення льюїсівської основності металоценів.
- Слабкі міжмолекулярні взаємодії, зменшується тенденція до утворення полімерних структур, збільшується леткість та розчинність.

95. Алкільний ліганд утворює одинарний зв'язок M-C, при цьому алкільна група виступає як одноелектронний моногапто-ліганд. Відомо багато таких сполук, але вони менш характерні для елементів d-блоку в порівнянні з елементами s-, p-блоків. Ця різниця може бути результатом невисокої міцності зв'язку M-C. Велике значення мають кінетично вигідні реакції, такі як  $\beta$ -елімінування

водню, введення CO та відновне елімінування, яке проводять до перетворення алкільних лігандів на інші групи.

96. Алкїлідинові ліганди мають загальну формулу  $CN$  або  $CR$ . Вони виступають як триелектронні моногапто-ліганди і утворюють з металом потрійний зв'язок  $M\equiv C$ , включаючи один  $\sigma$ -зв'язок і два  $\pi$ -зв'язки ( $(d, p)$  -перекривання). Найякравіший представник цього ряду – метилїдин  $CN$ ; наступний - етілїдин  $CCN_3$ .

97. Прості алкени діють як дигапто-ліганди та двоелектронні донори, тому що заселена  $\pi$ -орбіталь спрямована до атома металу та дає електрони на його орбіталі відповідної орієнтації. Крім того,  $\pi^*$ -орбіталь ліганда може акцептувати електронну густину із заселених орбіталей металу необхідної симетрії. Опис сполуки метал-алкен як донорно-акцепторної взаємодії за участю електронів із заповнених  $\pi$ -орбіталей ліганда та дативної взаємодії з вільною  $\pi^*$ -орбітальною ліганда в ролі акцептора називається моделлю Дьюара-Чатта-Данкенсона.

У більшості етиленових комплексів  $d$ -металів електронодонорні та електронноакцепторні взаємодії приблизно рівні за силою, але співвідношення донорно-акцепторної та дативної взаємодії може бути змінено заміщенням. Граничний випадок - тетраціаноетилен, який є аномально сильним електронноакцепторним лігандом через свої електронноакцепторні групи  $CN$ . Тетраціаноетилен вважають  $\pi$ -акцепторним лігандом, тому що його роль як акцептора значно переважає над роллю донора. Коли ступінь подачі електронної густини від металу до етиленового ліганда (дативний зв'язок) невеликий, заступники на ліганді лише злегка віддаляються від металу і довжина зв'язку  $C-C$  не більша, ніж у вільному алкени. У разі металів з великою кількістю електронів або у присутності електронноакцепторних заступників в алкенах дативна взаємодія стає сильнішою. Заступники в алкени у разі відгинаються від металу, а довжина зв'язку  $C-C$  наближається до довжини одинарного зв'язку. Через таку різницю деякі хіміки позначають перший варіант як простий  $\pi$ -комплекс, а другий - як металоцикл з одинарними зв'язками  $M-C$

98. Розширені можливості для утворення зв'язків  $M-C$  за рахунок участі  $(n-1)d$ -орбіталей;

- $M$  є донором та акцептором електронів;
- синергізм  $\sigma$ -донорного та  $\pi$ -акцепторного зв'язку;
- кратність зв'язку  $M-L$  у разі донорно-акцепторних  $L$  ( $CO$ , ізонїтрили, карбени, олефіни та арени)
- велике число, близька енергія валентних орбіталей  $M$  і як наслідок утворення локалізованих кратних зв'язків  $M-M$  та кластерів металів з делокалізованими багаточетровими зв'язками;
- легкість зміни КЧ  $M$  та лабільність  $\sigma$ -зв'язку  $M-C$ , що важливо для металоорганічного каталізу;

- зміна координаційної сфери М – шлях до селективного контролю реакцій;
- Хемоселективність – реакція протікає переважно однією з кількох функціональних груп.

- Регіоселективність – утворення одного з кількох позиційних ізомерів.
- Стереоселективність:

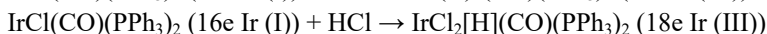
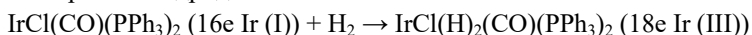
- діастереоселективність – контроль відносної стереохімії продуктів;
- енантіоселективність – контроль абсолютної стереохімії продуктів.

99. «Карбенові КС Фішера» – М у низькому ступені окиснення, карбеновий атом С пов'язаний із гетероатомними замісниками (OR, NR<sub>2</sub>), і «карбенові КС Шроку» – М має високий ступінь окиснення, а замісниками у карбенового атома є Н або С. Якщо гетероатоми не пов'язані безпосередньо з карбеновим центром, сполуки називають також «алкіліденовими КС». Цей поділ відображає різну реакційну здатність карбенових КС.

100. Розкриття замкнутого аніону C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> і перетворення його на відкритий C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup> призводить до збільшення розміру L; відкриті металоцени стерично більш екрановані. Тому у разі координаційно-ненасичених (BE < 18) сполук тенденція утворювати аддукти (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>ML<sub>n</sub> ослаблена. Відкриті металоцени термодинамічно стабільніші, ніж їх замкнуті аналоги.

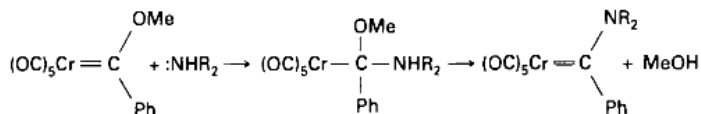
### ВПРАВИ

101. Приєднання H<sub>2</sub> або HX до 16-електронного комплексу дає 18-електронний гідридний комплекс.



Перша реакція, очевидно, проходить через проміжний водневий комплекс із типом зв'язку η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>. Зв'язок М - Н утворюється при протонуванні нейтральних або аніонних карбонілів металів і при окисному приєднанні.

102. Метиліденові групи CH<sub>2</sub>, CHR, CR<sub>2</sub> відносяться до двоелектронних моноапта-лігандів, які утворюють подвійний зв'язок М = С, як і карбени Фішера. Фішерівські карбени можуть зазнавати атаки нуклеофілами по карбеновому атому. Наприклад, дія амінів на електрофільний карбеновий атом карбена Фішера призводить до заміщення групи -OR з утворенням нового карбенового ліганду:



Реакції такого типу використовують для синтезу низки карбенів Фішера, що утворюють метали другої половини d-блоку. Електрофільність атома С, зв'язаного з атомом металу в таких карбенах, пояснюють істотним електронегативністю ме-

талів другої половини d-блоку. Відповідне пояснення у межах методу молекулярних орбіталей у тому, що з даних металів d<sub>π</sub>-орбіталі нижче енергією, ніж p-орбітали карбону. В результаті електронна густина нижньої енергії π-орбіталі більш ймовірно знаходиться на атомі металу, який і стає об'єктом атаки електрофілів. Також цілком можливо, що вільні π-орбіталі головним чином локалізовані на атомі С, який відповідно чутливий до атаки нуклеофілами.

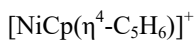
Метали лівої частини d-блоку утворюють іншу серію метиліденових сполук (на додаток до карбенів Фішера, які утворюються в основному металами правої частини d-блоку). Ці сполуки було названо карбени Шрока. Хімія та спектроскопія карбенів Шрока показують, що зв'язок М=С поляризований так, що негативний заряд розміщується на карбоновому атомі, з'язаному з металом. Така полярність узгоджується з низькою електронегативністю атомів металів лівої частини d-блоку. Хімічним доказом високої електронної густини на карбоновому атомі є реакція з електрофілом Me<sub>3</sub>SiBr: Cr<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>)Me + Me<sub>3</sub>SiBr → [Cr<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Me]<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup>

103. Етин (ацетилен) має два π-зв'язки та, відповідно, є потенційним чотириелектронним донором. Проте експериментальні дані не завжди підтверджують таку поведінку. Заміщені похідні ацетилену утворюють дуже стійкі поліметалічні комплекси, у яких ацетилен можна розглядати як чотириелектронний донор. Наприклад, η<sup>2</sup>-дифенілетин(гексакарбоніл)-дикобальт(0), в якому один π-зв'язок діє як донор по відношенню до одного атома кобальту, а другий π-зв'язок - до другого атома кобальту. Як і в даному прикладі, присутні алкільні або арильні групи в етині надають стійкості сполуці. Причина в тому, що зменшується можливість вторинних реакцій координованого ацетилену, таких як передача слабо кислого ацетиленового гідрогену атома металу.

104. Протонування FeCr<sub>2</sub> не змінює число його валентних електронів: і FeCr<sub>2</sub>, і [FeCr<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> є 18-електронними комплексами:

FeCr <sub>2</sub>		[FeCr <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>	
Fe	8 валентних електронів	Fe	8 валентних електронів
2 Cr	10 валентних електронів	2 Cr	10 валентних електронів
		H	1 валентний електрон
		Заряд +1	—1 валентний електрон
Усього	18 валентних електронів		18 валентних електронів

Оскільки NiCr<sub>2</sub> є 20-електронним комплексом, гіпотетична протонувана частинка [NiCr<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> також була б 20-електронним комплексом. З іншої сторони, протонування NiCr<sub>2</sub> за карбоновим атомом ліганду Cr дає 18-електронний комплекс [NiCr(η<sup>4</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>. Отже, причина того, що комплекс нікелю протонується за атомом карбону, в більшій стійкості (18 електронів) утворюваного продукту.



Ni

Cp

( $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$ )

Заряд +1

Усього

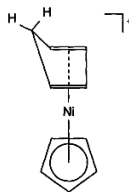
10 валентних електронів

5 валентних електронів

4 валентний електрон

—1 валентний електрон

18 валентних електронів



105. Кількість електронів	доступних	Тип зв'язку	Ліганд	Структура метал-ліганд
1		$\eta^1$	метил, алкіл $\cdot\text{CH}_3$ , $\cdot\text{CH}_2\text{R}$	$\text{M}-\text{CH}_3$
2		$\eta^1$	алкіліден (карбен)	
2		$\eta^2$	алкен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	
3		$\eta^3$	$\pi$ -аліл $\text{C}_3\text{H}_5$	
3		$\eta^1$	алкілідін (карбін) $\text{C}-\text{R}$	$\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}$
4		$\eta^4$	1,3-бутадієн $\text{C}_4\text{H}_6$	
4		$\eta^4$	циклобутадієн $\text{C}_4\text{H}_4$	
5 (3) (1)		$\eta^5$ $\eta^3$ $\eta^1$	циклопентадієніл $\text{C}_5\text{H}_5$ (Cp)	
6		$\eta^6$	бензол $\text{C}_6\text{H}_6$	

$$106. \text{Rh} = 9 \cdot 2 = 18$$

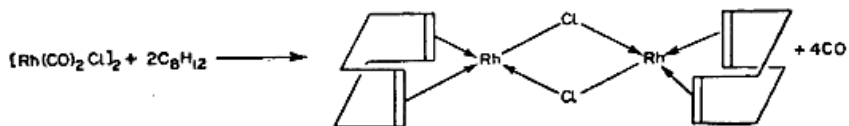
$$\text{Cl} = 3 \cdot 2 = 6$$

$$\text{C}_8\text{H}_{12} = 4 \cdot 2 = 8$$

$$18 + 6 + 8 = 32$$

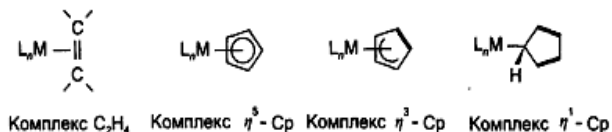
$$32 / 2 = 16.$$

Комплекс не підпорядковується правилу 18 електронів.



### ЗАВДАННЯ

107. а) Етилен координується до металів d-блоку лише одним способом, використовуючи свої  $\pi$ -електрони для утворення  $\sigma$ - зв'язку метал-етилен (можлива також і істотна зворотна передача електронної густини (дативний зв'язок), якщо етилен має електроноакцепторні замісники). Отже, етилен завжди  $\eta^2$ -ліганд, як показано нижче.



б) Циклопентадієніл як ліганд дуже різноманітний: він може бути п'ятиелектронним донором ( $\eta^5$ ), трьохелектронним донором ( $\eta^3$ ) подібно до простих алільних лігандів та одноелектронним донором ( $\eta^1$ ) подібно до простих алкільних і арильних лігандів.

в) Бензол як ліганд також різноманітний. Він може утворювати  $\eta^6$ -,  $\eta^4$ - і  $\eta^2$ -комплекси. У таких комплексах лігандні виступають як шести-, чотири-, двоелектронні донори відповідно.



г) Бутадієн може утворювати і  $\eta^4$ -, і  $\eta^2$ -комплекси, в яких він виступає як чотири- та двоелектронний донор відповідно. Комплекс  $\eta^2$ -бутадієна схожий на  $\eta^2$ -комплекс етилену, за винятком того, що один із двох подвійних зв'язків  $\text{C}=\text{C}$  залишається некоординуваним.

д) Циклооктатетраєн містить чотири подвійні зв'язки  $\text{C}=\text{C}$ , які можуть координуватися до металів d-блоку (або f-блоку) у будь-яких комбінаціях. Таким чином, цикло- $\text{C}_8\text{H}_8$  може бути восьмиелектронним донором ( $\eta^8$ ), шестиелектронним донором ( $\eta^6$ ), чотирьохелектронним донором ( $\eta^4$ ) і двоелектронним донором ( $\eta^2$ ) подібно до етилену, за виключенням того, що три з чотирьох подвійних зв'язків  $\text{C}=\text{C}$  залишаються некоординуваними.

108.  $\text{Fe(CO)}_5$ . Атом феруму (група 8) має вісім валентних електронів, кожен ліганд – двоелектронний донор. Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі заліза в цій сполуці дорівнює  $8 + 5 \cdot (2) = 18$ .

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Атом нікелю (група 10) має десять валентних електронів, кожен ліганд – двоелектронний донор. Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі нікелю  $10 + 4 * (2) = 18$ .

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Атом молібдену (група 6) має шість валентних електронів, кожен ліганд – двоелектронний донор. Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі молібдену в цьому поєднанні дорівнює  $6 + 6 * (2) = 18$ .

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . Атом мангану (група 7) має сім валентних електронів. Кожен ліганд  $\text{CO}$  – двоелектронний донор. Поліядерні карбоніли металів зазвичай містять зв'язки метал-метал, і ця сполука не є винятком. За рахунок зв'язку  $\text{Mn-Mn}$  кожен атом мангану узагальнює додатковий валентний електрон. Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі  $\text{Mn}$  у цій сполуці дорівнює  $7 + 5 * (2) + 1 = 18$ .

$\text{V}(\text{CO})_6$ . Атом ванадію (група 5) має п'ять валентних електронів, кожен ліганд  $\text{CO}$  – донор двох електронів. Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі ванадію в цій сполуці дорівнює  $5 + 6 * (2) = 17$ . Цей октаедричний комплекс відхиляється від правила 18 електронів, тому він більш реакційний, ніж перші три карбонілу металів і піддається швидким реакціям заміщення лігандів. Наприклад, співвідношення швидкість ( $V$ ) / швидкість ( $Cr$ ) для наступної реакції становить  $\sim 10^{10}$ :  $\text{M}(\text{CO})_6 + \text{PR}_3 \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5(\text{PR}_3) + \text{CO}$

Нейтральний  $\text{V}(\text{CO})_6$  легко відновлюється до  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  – 18-електронного комплексного аніону. Він також дуже інтенсивно забарвлений, на відміну від карбонілів феруму, нікелю та молібдену, які або безбарвні, або дуже слабо забарвлені.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ . Атом платини (10 група) має десять валентних електронів, кожен атом хлору є одноелектронним донором, етилен – двоелектронний донор, і один електрон треба додати через заряд комплексу  $-1$ . Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі платини в комплексі дорівнює  $10 + 3 * (1) + 2 + 1 = 16$ . Цей комплекс відхиляється від правила 18 електронів, як і багато чотирьохкоординаційних комплексів  $d^8$ -іонів металів четвертого та п'ятого періодів. Через відсутність двох електронів (з 18) ці комплекси піддаються лігандному заміщенню за асоціативним механізмом (тобто з утворенням п'ятикоординаційного 18-електронного інтермедіату).

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$ . Атом феруму має вісім валентних електронів, кожен ліганд  $\eta^5$ -циклопентадієніл є донором п'яти електронів, і один електрон потрібно відібрати через заряд комплексу  $+1$ . Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі заліза у сполуці становить  $8 + 2 * (5) - 1 = 17$ . Як і у випадку з карбонілом ванадію, відхилення від правила 18 електронів зумовлює легке одноелектронне відновлення цієї сполуки (тобто вона є сильним окисником).

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ . Атом феруму має 8 валентних електронів. Кожен карбонільний ліганд є донором двох електронів, і два електрони потрібно додати через заряд

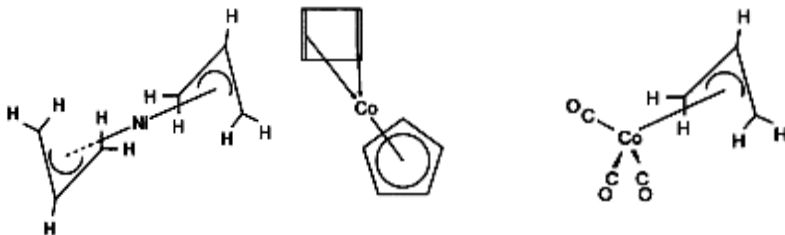
комплексу –2. Отже, загальна кількість валентних електронів на атомі феруму в комплексі становить  $8 + 4 * (2) + 2 = 18$ .

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Кожен атом кобальту (група 9) має 9 валентних електронів, кожен карбоніл – двоелектронний донор. Зв'язок C-C кожного атома C дозволяє узагальнити додатковий валентний електрон. Отже, загальна кількість валентних електронів на два атоми становить  $2 * (9) + 8 * (2) + 2 = 36$ , тобто кожен атом підпорядковується правилу 18 електронів. У твердому стані ця сполука має два місткові ліганди CO і шість кінцевих. Але в розчині вона має лише кінцеві ліганди CO:



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в твердому стані     $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в розчині

109. а) Структура біс(аліл)нікелю показана нижче. Алільні ліганди плоскі, кожен є триелектронним донором, тому число валентних електронів навколо атома Ni (група 10) дорівнює  $10 + 2 * (3) = 16$ . Комплекси, що містять 16 валентних електронів, дуже характерні для елементів груп 9 та 10, особливо для  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  і  $\text{Pt}^{2+}$  (усі вони мають електронну конфігурацію  $d^8$ ).



Біс(аліл)нікель

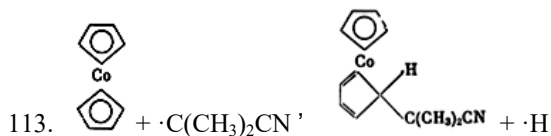
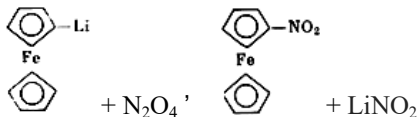
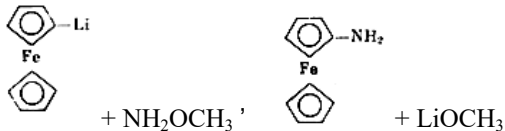
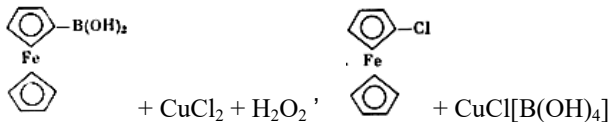
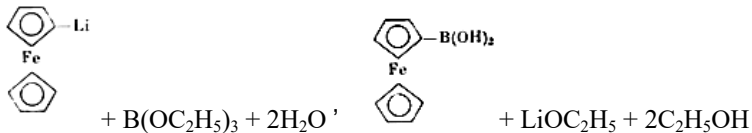
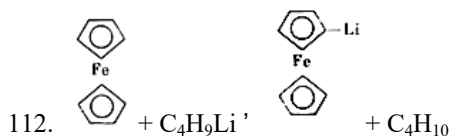
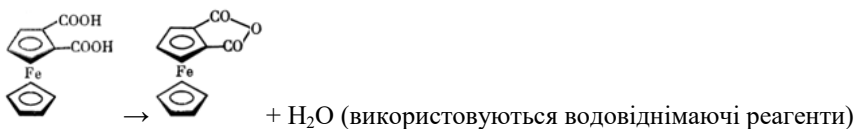
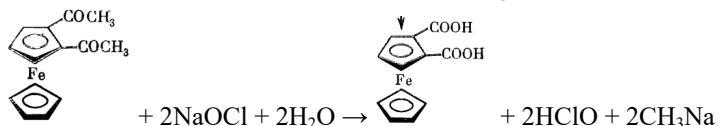
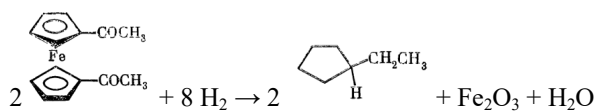
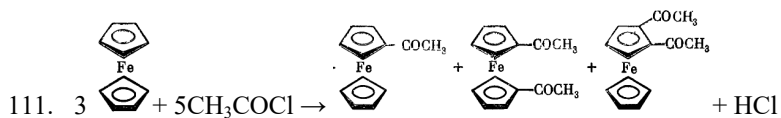
(Циклобутадієн)CrCo (Аліл)трикарбонілкобальт

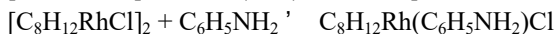
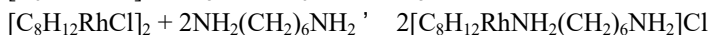
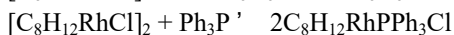
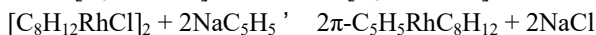
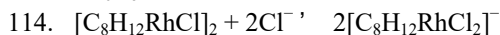
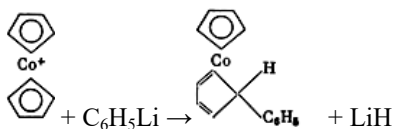
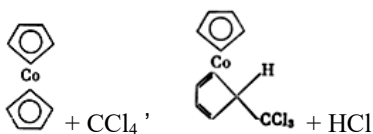
б) Структуру комплексу показано вище. Оскільки ліганд  $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$  — чотирихелектронний донор, а  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  — п'ятиелектронний донор, число валентних електронів навколо атома Co (група 9) дорівнює  $9 + 4 + 5 = 18$ .

в) Структуру комплексу показано вище. Число валентних електронів для атома кобальту визначається таким чином:

Co	9 валентних електронів
$\text{H}^3\text{-C}_3\text{H}_5$	3
3 CO	6
Всього	18 електронів

110. а) Оскільки  $\eta^5\text{-Cr}_2\text{M}$  є п'ятиелектронним донором, такі сполуки утворюють тільки ті метали, які мають 8 валентних електронів, тобто метали групи 8: Fe, Ru та Os. б) Бінарні карбоніли металів четвертого періоду —  $\text{V}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  і  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Тільки комплекси Mn і Co димерні.

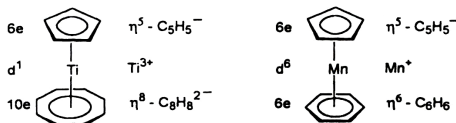




115. Два підходи до опису внутрішньомолекулярного розподілу заряду:

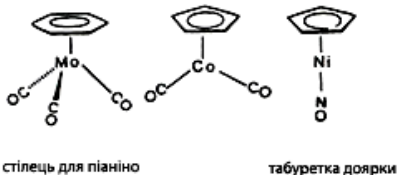
1. Якщо  $M^0$ , то цикли  $C_nH_n$  – ліганди – донори від 3 до 8 електронів.

2. Координованому L приписують той самий заряд, що його стабільної некоординованої форми ( $C_3H_3^+$ ,  $C_4H_4$ ,  $C_5H_5^-$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_7H_7^+$ ,  $C_8H_8^{2-}$ ). Формальний ступінь окиснення центрального атома визначається приведенням до нуля заряду комплексу:

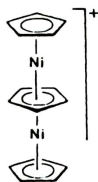


Класифікація:

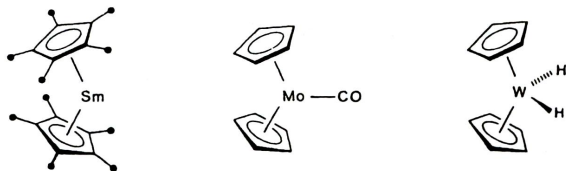
II. Напівсандвічеві комплекси:



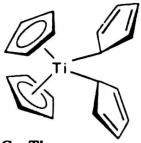
III. Багатоатомні сандвічеві комплекси:



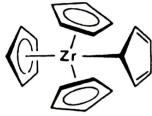
IV. Скошені сандвічеві комплекси:



V. Комплекси більш ніж із двома  $C_nH_n$ -лігандами на одному атомі металу:



$\text{Cp}_4\text{Ti}$   
 $r(\text{Ti}^{4+}) = 74 \text{ пм}$   
 $(\eta^5\text{-Cp})_2(\eta^1\text{-Cp})_2\text{Ti}$



$\text{Cp}_4\text{Zr}$   
 $r(\text{Zr}^{4+}) = 91 \text{ пм}$   
 $(\eta^5\text{-Cp})_3(\eta^1\text{-Cp})\text{Zr}$



$\text{Cp}_4\text{U}$   
 $r(\text{U}^{4+}) = 117 \text{ пм}$   
 $(\eta^5\text{-Cp})_4\text{U}$

116.

Група	Формула	Валентні електрони		Структура
6	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Cr	6	
		6(CO)	$\frac{12}{18}$	
7	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Mn	7	
		5(CO)	$\frac{10}{18}$	
		M-M	$\frac{1}{18}$	
8	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Fe	8	
		5(CO)	$\frac{10}{18}$	
9	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Co	9	
		4(CO)	8	
		M-M	$\frac{1}{18}$	
10	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Ni	10	
		4(CO)	$\frac{8}{18}$	

в) З переліку нейтральних бінарних карбонілів, наведеного вище в пункті б), видно, що до таких елементів відносяться V, Cr, Fe та Ni відповідно.

г) Елементи середини d-блоку найбільш схильні підкорятися правилу 18 електронів. Це групи хрому (Cr, Mo, W), мангану (Mn, Tc, Re) та феруму (Fe, Ru, Os).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Сейфулліна І.Й., Громова М.І. Сучасні проблеми металоорганічної хімії. Навчально-методичний посібник. - Одеса: Одес. Нац. ун-т ім.І.І.Мечникова, 2019 – 146 с.
2. *Shriver Atkins, Jonathan Rourke, Tina Overton*. Inorganic chemistry (6<sup>th</sup> Edition). – Oxford University Press, 2016. – 875 p.
3. *Christoph Elschenbroich* Organometallchemie. – Teubner, 2005. – 764 p. ISBN 978-3-527-80514-3.
4. Лампека Р.Д., Брусиловець А.І. Основи хімії металоорганічних сполук. Посібник для студентів хімічних спеціальностей.– Київ, 2002. – 111 с.
5. *Clayden, Jonathan; Greeves, Nick; Warren, Stuart* Organic Chemistry. – OUP Oxford, 2012.– 1260 p. ISBN 978-0-19-927029-3.
6. *Crabtree, Robert H.* The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. – John Wiley & Sons, 2009. – 520 p. ISBN 978-0-470-25762-3.
7. Leeuwen, Piet W. N. M. van Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. Springer Science & Business Media, 2005. – 407 p. ISBN 978-1-4020-3176-2.

### Інформаційні ресурси:

1. <https://www.britannica.com/science/organometallic-compound>
2. <https://www.internetchemistry.com/chemistry/organometallic-chemistry.php>
3. <https://didattica-2000.archived.uniroma2.it//ChimInorg/deposito/lezione31.pdf>
4. <https://www.tutorialsduniya.com/exams/army-public-school-teacher-question-papers>

ДЛЯ НОТАТОК

*Навчальне видання*

**Сейфулліна І. Й.**

**МЕТАЛООРГАНІЧНА ХІМІЯ**

Методичні вказівки до практичних занять

рівень вищої освіти другий (магістр)

102 «Хімія» освітня програма «Фармацевтична хімія»



Г Е Л Ь В Е Т И К А  
В І Д А В Н И Ч И Й Д І М  
[WWW.HELVETICA.UA](http://WWW.HELVETICA.UA)

Підписано до друку 12.09.2022 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.  
Ум. друк. арк. 3,14. Тираж 50. Замовлення № 1222/517.  
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Друкарня – Видавничий дім «Гельветика»  
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1  
Телефони: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08  
E-mail: [mailbox@helvetica.ua](mailto:mailbox@helvetica.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 7623 від 22.06.2022 р.