

К. Эльшенбройх

МЕТАЛЛО- ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Перевод с немецкого
доктора хим. наук Ю. Ф. Опруненко
и канд. хим. наук Д. С. Перекалина

4-е издание, электронное



Москва
Лаборатория знаний
2021

УДК 547
ББК 24.2я73
Э53

Эльшенбройх К.

Э53 Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. — 4-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 749 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-543-1

В учебном издании, написанном известным ученым и опытным преподавателем из Германии, изложены теоретические основы металлоорганической химии. Рассмотрены химия соединений переходных, непереходных и f -элементов, теория химической связи, основные физико-химические методы исследования, а также катализ и органический синтез с применением металлоорганических соединений. Металлоорганическая химия — важнейшее направление органической химии для решения многих прикладных задач. Достижения в этой области отмечены Нобелевскими премиями 2001 и 2005 гг. В книге приведена обширная литература, в том числе ссылки на более чем 2000 обзоров.

Для аспирантов и студентов университетов, преподавателей, химиков-органиков.

УДК 547
ББК 24.2я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 746 с. : ил. — ISBN 978-5-9963-0203-1.



Издание этой книги осуществлено при финансовой поддержке
Немецкого культурного центра им. Гёте (Института им. Гёте),
финансируемого Министерством иностранных дел Германии

Die Herausgabe des Werkes wurde aus Mitteln des Goethe-Instituts gefördert

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

Originally published in the German language by
B. G. Teubner Verlag. 65189 Wiesbaden, Germany,
as «Christoph Elschenbroich: Organometallchemie.
6. Auflage (6th ed.)»

© B. G. Teubner Verlag | GWV Fachverlage GmbH,
Wiesbaden 2008.

The translation of this work was supported by a
grant from the Goethe-Institut which is funded by
the German Ministry of Foreign Affairs.

ISBN 978-5-93208-543-1

© Лаборатория знаний, 2015

Оглавление

Предисловие	5
От переводчиков	6
Предисловие автора к русскому изданию	7
ВВЕДЕНИЕ	11
1 Ключевые открытия элементоорганической химии	11
2 Классификация элементоорганических соединений по электроотрицательности элементов	15
3 Энергия, полярность и реакционная способность связи элемент—углерод	19
3.1. Стабильность соединений непереходных элементов	19
3.2. Лабильность соединений непереходных элементов	21
Дополнение 1. Откуда мы получаем информацию о энергии связи элемент—углерод?	23
СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	28
4 Обзор синтетических методов	28
5 Элементоорганическая химия щелочных металлов (группа 1)	32
5.1. Литийорганические соединения	32
Дополнение 2. ЯМР-спектроскопия литийорганических соединений на ядрах ^6Li и ^7Li	38
5.2. Металлоорганические соединения тяжелых щелочных металлов .	47
Дополнение 3. ЭПР-спектроскопия элементоорганических соединений щелочных металлов	52
6 Элементоорганические соединения металлов групп 2 и 12	55
6.1. Органические соединения щелочноземельных металлов (группа 2)	55
6.1.1. Бериллийорганические соединения	55
6.1.2. Магнийорганические соединения	57
6.1.3. Органические соединения кальция, стронция и бария	65
6.2. Металлоорганические соединения Zn, Cd, Hg (группа 12)	68
6.2.1. Органические соединения цинка	68
6.2.2. Органические соединения кадмия	72
6.2.3. Органические соединения ртути	73
Дополнение 4. Ртутьорганические соединения в живых средах .	77

7	Элементоорганические соединения подгруппы бора (группа 13) . .	80
7.1.	Органические соединения бора	80
7.1.1.	Органические бораны	80
7.1.2.	Борорганические комплексы с переходными металлами . . .	86
7.1.3.	Борсодержащие гетероциклы	87
7.1.4.	Полиэдрические соединения бора: бораны, карбораны, гетеробораны	91
	Дополнение 5. ЯМР ^{11}B -спектроскопия органических соединений бора	101
7.2.	Органические соединения алюминия	103
7.2.1.	Органические производные Al^{III}	103
7.2.2.	Органические производные алюминия в низких степенях окисления	114
7.3.	Органические соединения галлия, индия и таллия	117
7.3.1.	Органические соединения Ga^{III} , In^{III} , Tl^{III} и их аддукты с основаниями Льюиса	117
7.3.2.	Органические соединения $\text{Ga}^{\text{II,I}}$, $\text{In}^{\text{II,I}}$, $\text{Tl}^{\text{II,I}}$	120
7.3.3.	Соединения таллия в органическом синтезе	127
8	Элементоорганические соединения подгруппы углерода (группа 14)	129
8.1.	Органические соединения кремния	131
8.1.1.	Соединения кремния с координационным числом 4	131
8.1.2.	Соединения кремния с координационными числами 3, 2, 1 и продукты их превращений	142
8.2.	Органические соединения германия	158
8.2.1.	Соединения германия с координационным числом 4	159
8.2.2.	Соединения германия с КЧ 3, 2, 1 и продукты их превращений	162
8.3.	Органические соединения олова	166
	Дополнение 6. Спектроскопия ЯМР и эффект Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn	167
8.3.1.	Соединения олова с координационными числами 4, 5, 6 и продукты их превращений	169
8.3.2.	Соединения олова с КЧ 1, 2 или 3 и продукты их превращений	177
8.4.	Органические соединения свинца	184
8.4.1.	Органические соединения Pb^{IV}	184
8.4.2.	Органические соединения Pb^{III} , Pb^{II} и Pb^{I}	189
8.4.3.	Органические соединения свинца в окружающей среде	194
9	Элементоорганические соединения подгруппы азота (группа 15) .	195
9.1.	Органические соединения E^{V} ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)	196
9.1.1.	Соединения типа R_5E	196
9.1.2.	Производные $\text{R}_n\text{EX}_{5-n}$	198

9.2. Органические соединения E^{III} ($E = As, Sb, Bi$)	200
9.2.1. Получение и свойства	201
9.2.2. Соединения типа R_nEX_{3-n}	204
9.3. Цепи и циклы с одинарными связями $E-E$	207
9.4. Кратные связи с элементами P, As, Sb и Bi	211
9.4.1. Соединения со связью $E=C$	211
9.4.2. Соединения со связью $E\equiv C$	215
9.4.3. Соединения со связью $E=E$	217
9.4.4. Соединения со связью $E\equiv E$	219
10 Элементоорганические соединения селена и теллура (группа 16)	220
11 Органические соединения меди, серебра и золота (группа 11)	228
11.1. Органические соединения меди и серебра	228
11.2. Органические соединения золота	240
СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	249
12 Введение	249
12.1. Правило 18-ти валентных электронов (18 ВЭ)	250
Дополнение 7. Можно ли использовать модель отталкивания электронных пар (модель Гиллеспи—Найхолма) для комплексов переходных металлов?	255
12.2. Комплексы переходных металлов в катализе: некоторые фундаментальные принципы	257
13 σ-Донорные лиганды	263
13.1. Синтез алкильных и арильных комплексов переходных металлов	264
13.2. Некоторые свойства σ -комплексов переходных металлов	266
13.2.1. Термодинамическая стабильность и кинетическая лабильность	266
13.2.2. Взаимодействие σ -связей $C-H$ с переходными металлами	270
13.2.3. Взаимодействие σ -связей $C-C$ с переходными металлами	279
13.2.4. σ -Комплексы переходных металлов с перфторуглеводородами	283
13.3. σ -Комплексы переходных металлов в окружающей среде	286
14 σ-Донорные / π-акцепторные лиганды	298
14.1. Алкенильные, арильные и алкинильные комплексы переходных металлов	298
14.2. Карбеновые комплексы переходных металлов	302
14.3. Карбиновые комплексы переходных металлов	318
14.4. Карбонилы металлов	324
14.4.1. Синтез, строение и свойства	324
14.4.2. Мостиковая координация карбониллов	328
14.4.3. Химическая связь и экспериментальные доказательства	331
14.4.4. Основные типы реакций	339

14.4.5. Карбонилметаллаты и гидриды карбониллов металлов . . .	342
14.4.6. Галогениды карбониллов металлов	345
14.5. Тио-, селено- и теллурокарбонильные комплексы металлов . . .	346
14.6. Изоцианидные (изонитрильные) комплексы	348
Дополнение 8. Фотохимия металлоорганических соединений . .	350
15 σ, π-Донорные / π-акцепторные лиганды	361
15.1. Олефиновые комплексы	361
15.1.1. Гомоалкеновые комплексы	361
15.1.2. Гетероалкеновые комплексы	377
15.1.3. Гомо- и гетероалленовые комплексы	379
15.2. Алкиновые комплексы	388
15.2.1. Гомоалкиновые комплексы	389
15.2.2. Комплексы гетероалкинов	399
15.3. Аллильные и енильные комплексы	400
15.3.1. Аллильные комплексы	400
15.3.2. Диенильные и триенильные комплексы	409
Дополнение 9. Спектроскопия ЯМР металлоорганических соединений	415
15.4. Комплексы циклических π -лигандов	437
15.4.1. Лиганд $C_3R_3^+$	439
15.4.2. Лиганд C_4H_4	440
15.4.3. Лиганд $C_5H_5^-$	443
15.4.3.1. Бинарные циклопентадиенильные комплексы металлов	444
15.4.3.2. Циклопентадиенил-карбонильные комплексы	465
15.4.3.3. Нитрозильные циклопентадиенильные комплексы металлов	469
15.4.3.4. Циклопентадиенильные комплексы гидридов металлов	470
15.4.3.5. Циклопентадиенильные комплексы галогенидов металлов и их производные	472
15.4.3.6. Некоторые специальные области применения металлоценов	476
15.4.4. Лиганд C_6H_6	486
15.4.4.1. Бисареновые комплексы металлов	486
15.4.4.2. Ареновые комплексы карбониллов металлов	496
15.4.4.3. Другие комплексы типа $(\eta^6\text{-арен})ML_n$	500
15.4.4.4. Бензолциклопентадиенильные комплексы	501
Дополнение 10. Металлоорганическая химия фуллеренов	503
15.4.5. Лиганд C_7H_7	505
15.5. π -Комплексы гетероциклов	516
15.5.1. S-, Se- и Te-гетероциклы	516
15.5.2. N-Гетероциклы	517
15.5.3. P- и As-гетероциклы	520

15.5.4. В-гетероциклы	525
15.5.5. Металлагетероциклы	531
16 Связи металл—металл и кластеры переходных металлов	535
16.1. Образование связей металл—металл и критерии их существования	535
16.2. Биядерные кластеры	540
16.3. Трехядерные кластеры	543
16.4. Тетраядерные кластеры	544
Дополнение 11. Структура и связывание в кластерах, изо- бальная аналогия	546
16.5. Общие подходы к синтезу кластеров	550
16.6. Пентаядерные и высшие кластеры	554
17 Металлоорганическая химия лантаноидов и актиноидов	562
17.1. Обзор свойств лантаноидов	562
17.2. Обзор лигандов	567
18 Металлоорганический катализ в лабораторном синтезе и про- мышленности	587
18.1. Изомеризация олефинов	587
18.2. Реакции образования связей С—С	588
18.2.1. Аллильное алкилирование	589
Дополнение 12. Асимметрическое аллильное алкилирование ..	592
18.2.2. Реакция Хека	593
18.2.3. Реакция Сузуки	597
18.2.4. Реакция Стилле	600
18.2.5. Реакция Соногаширы	603
18.2.6. Гидроцианирование	604
18.3. Образование связи С—гетероатом	605
18.3.1. Аминирование аренов	605
18.3.2. Гидроаминирование	608
18.3.3. Гидроборирование	609
18.3.4. Гидросилилирование	610
18.4. Окисление олефинов	612
18.5. Конверсия синтез-газа и реакция Фишера—Тропша	617
18.6. Карбонилирование спиртов	621
18.7. Гидрирование олефинов	622
18.8. Гидроформилирование	627
18.9. Синтез Реппе	631
18.10. Метатезис алкенов и алкинов	633
18.10.1. Метатезис алкенов	634
18.10.2. Метатезис алкинов	640
18.10.3. Метатезис алкен-алкинового типа	641
18.11. Олигомеризация и полимеризация алкенов и алкинов	643
18.11.1. Олигомеризация	644

18.11.2. Полимеризация олефинов	648
18.11.2.1. Полиэтилен	649
18.11.2.2. Полипропилен	651
18.11.2.3. Гомо- и сополимеризация; функционализи- рованные олефины, циклоолефины и диоле- фины	658
18.11.2.4. Катализаторы на основе элементов, не вхо- дящих в 4-ю группу	660
Приложение	669
А-1. Окислительно-восстановительные реагенты в элементоргани- ческой химии	669
А-2. Номенклатура металлоорганических соединений	672
А-3. Сокращения и символы	676
Журналы	679
А-4. Литература	681
А-5. Авторский указатель	704
А-6. Предметный указатель	720