

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук

РЕФЕРАТ

для сдачи кандидатского минимума по дисциплине

«История и философия науки»

по истории химии

на тему: История развития химии металлоорганических соединений

Исполнитель:

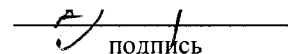
аспирант

Ощепкова Елена Сергеевна

Научный руководитель

к.х.н. Загидуллин А.А.

(уч.степень, звание)


подпись

Эксперт

д.ф.н., проф. Курашов В.И.

(уч.степень, звание)


подпись

Казань 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ЗНАЧИМЫЕ ДАТЫ.....	6
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	166
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	168

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганическая химия переходных металлов исследует соединения, в которых органическая группа связана с атомом переходного металла *непосредственно связью металл-углерод* (либо σ -, либо π -типа). Обычные координационные соединения, которые содержат донорные связи, образованные элементами, иными, чем углерод (например, комплексы металлов с аминами и т.п.), не рассматриваются.

Металлоорганическая химия переходных металлов является стремительно развивающейся областью, где каждый год не только появляется обширная информация, но происходят большие и важные открытия и возникают новые точки роста. Даже химикам, работающим в этой области, трудно уследить за все новыми веяниями и появляющимися тенденциями.

Причина такого плодотворного развития химии органических производных переходных металлов заключается в том, что эта область находится на стыке различных областей химии. С одной стороны, она тесно связана с неорганической химией, прежде всего с химией координационных соединений. С другой стороны, как и химия органических производных непереходных металлов, она тесно примыкает к органической химии. Но, возможно, самое главное – эта область тесно связана с катализом, прежде всего с гомогенным металлокомплексным катализом.

Обилие типов органических лигандов уже само по себе делает очень разнообразной химию комплексов переходных металлов. Если же при этом представить себе разнообразие типов связей в этих комплексах и то обстоятельство, что в одном комплексе может содержаться несколько лигандов разного типа и более одного атома металла, то становится очевидной безграничность возможных здесь структур и типов комплексов.

Участие комплексов в различных реакциях обмена лигандов, а так же в реакциях с участием этих лигандов, делает эти комплексы интересными объектами при изучении механизмов реакций. Однако если бы перечисленные свойства комплексов на этом заканчивались, то область, связанная с их изучением, была бы интересной, но достаточно ограниченной. Но их основная особенность – проявление уникальной способности катализировать различные химические превращения – делает их интересными объектами для химиков различных направлений.

Именно эти комплексы, получаемые *in situ* из различных, обычно «неорганических» предшественников, способны катализировать важнейшие органические реакции, в том числе и находящие промышленное применение. К этим реакциям, прежде всего, относятся гидрирование ненасыщенных соединений, полимеризация, карбонилирование олефинов и ряд других. Большинство этих реакций были открыты в исследовательских лабораториях фирм-производителей и только после этого стали предметом исследования академических лабораторий. Однако благодаря достигнутому при этом пониманию механизма, т.е. сути отдельных стадий каталитического цикла с участием комплексов переходных металлов, удалось вовлечь эти реакции в практику органического синтеза.

Область органической химии, связанная с применением комплексов переходных металлов в качестве катализаторов и реагентов органического синтеза, сейчас испытывает мощное развитие. Здесь уже найдены новые методы построения углерод-углеродных связей, открыты новые реакции с нетривиальными с точки зрения классической органической химии механизмами. К числу таких реакций относится, например, реакция арилирования олефинов и метатезис олефинов, что еще недавно невозможно было вообразить с позиции классической органической химии [1].

Очень важно, что многие реакции, осуществляемые в условиях металлокомплексного катализа, обладают высокой регио- и

стереоселективностью. В настоящее время даже трудно представить все возможности, которые открывает катализ комплексами переходных металлов перед органической химией.

Поэтому, учитывая громадное число появившихся за последние годы научных работ и патентов, посвященных различным вопросам химии металлоорганических соединений, даже достаточно опытный химик не всегда сможет составить себе правильное представление об относительной ценности тех или иных достижений и об общих перспективах развития этой области химической науки.

ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ЗНАЧИМЫЕ ДАТЫ

Если в органической химии учение о валентности, возникшее еще в 1852 г., получило применение в теории химического строения, то в неорганической химии дело обстояло несколько иначе. Строение простейших неорганических соединений, конечно, легко объяснялось постоянной валентностью составляющих их атомов. Однако среди неорганических соединений были известны и такие, установление строения которых встречало серьезные затруднения. К числу их относили молекулярные соединения, в частности гидраты, аммиакаты, двойные соли, цианиды и т.д.

Для объяснения строения таких соединений ученые предлагали различные теории (например, Т. Грэм, А. Клаус, А.В. Гофман и др.). В 1869 г. Хр.В. Бломстранд (1826-1897) предложил теорию цепного строения.

Основная заслуга в решении проблемы строения молекулярных соединений принадлежит швейцарскому химику А. Вернеру. В 1893 г. Он предложил теорию, обобщающую результаты исследований его предшественников и получившую название координационной теории. Главное положение ее состоит в признании факта, что молекулы, в которых с точки зрения классической теории валентности «соединительная способность» атомов исчерпана, все же могут принимать участие в дальнейшем построении более сложных молекул. Такая возможность связана с тем, что при образовании сложных соединений наряду со связями сродства, называемыми «главными валентностями», принимают участие еще и другие связи, называемые «побочными валентностями».

А. Вернер ввел понятие о комплексном ионе – сложной комбинации атомов и молекул, состоящей из центрального атома или иона, непосредственно связанного с несколькими нейтральными молекулами или

отрицательными ионами. Эти молекулы и ионы носят название лигандов (донорных групп), координированных центральным атомом (акцептором), и образуют внутреннюю координационную сферу [2].

Спор о том, является ли замечательный катализатор карбонилирования — тетракарбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$, открытый Мондом 100 лет назад, неорганическим или металлоорганическим соединением, представляется не существенным. Однако если мы принимаем это координационное соединение нуль-валентного никеля в число металлоорганических соединений, то очевидно, что изменением лигандного состава вокруг палладия, родия или платины, замещением в них молекул фосфина на карбонил или этилен легко перевести их из разряда координационных соединений в металлоорганические. Отсюда видно, как условна граница между координационной и металлоорганической химией [3].

В действительности многие важные металлоорганические соединения можно отнести к «координационным соединениям», но в большинстве координационных соединений нет непосредственных связей металл-углерод и, следовательно, они не являются металлоорганическими соединениями.

Получение первых представителей металлоорганических соединений, относящихся к основной группе элементов, было осуществлено почти полтора века назад. Э. Франкландом было замечено, что органоцинковые реагенты взаимодействуют с электрофилами, формируя связь углерод-углерод [4]. Открытие цинкоорганических соединений позволило сформулировать понятие валентности и тем самым внесло фундаментальный вклад в создание А.М. Бутлеровым теории химического строения.

В 1827 г. датским фармацевтом Цейзе было открыто уже первое металлоорганическое соединение переходного металла — олефиновый комплекс платины. Однако более века данное открытие не находило признания. Первый карбонил металла — комплекс хлорида платины — был

описан через 40 лет Штуценбергером. Существенно большую роль сыграл синтез Мондом $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – первого карбонила металла без других лигандов, поскольку это открытие привело к разработке промышленного процесса очистки никеля. Работы над $\text{Ni}(\text{CO})_4$ привели к открытию $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в 1891 г.

Прошло еще почти 30 лет, пока в 1919 г. Хайн не открыл соединения, известные в настоящее время как ареновые π -комплексы хрома. Существование этих соединений не могло быть объяснено на основе имевшихся тогда теорий химической связи. Примерно через 35 лет Онзагер предложил структуру этих соединений, но к ним относились скептически, пока Э. Фишер не прояснил природы этих соединений.

В 1925 г. был открыт процесс Фишера – Тропша, где использовался гетерогенный катализ. Разработка этого процесса для промышленного производства жидких углеводородов из угля, получаемого из «синтез-газа» вскоре заглохла, поскольку были открыты дешевые источники нефти. Вновь к этим исследованиям вернулись во время второй мировой войны в Германии.

В 1930 г. Рейхлен открыл удивительно инертный комплекс обычно реакционноспособного 1,3-бутадиена и карбонила железа. Однако эта работа не привлекла внимания и не стимулировала дальнейшие исследования, по-видимому, из-за отсутствия подходящих аналитических методов, таких, как ЯМР. Строение этого соединения еще не было установлено и 25 лет спустя. Ныне такие соединения служат основными синтонами в синтезе сложных молекул.

В 1938 г. Роэлен при исследовании реакции Фишера-Тропша открыл оксо-процесс- гомогенную реакцию, катализируемую кобальтом. Вскоре оксо-синтез стал первым жизнеспособным коммерческим процессом, катализируемым растворимыми соединениями переходных металлов. Он применяется и по сей день. Оксо-синтез послужил мощным стимулом

развития промышленных и научных исследований в области гомогенного катализа в металлоорганической химии.

Ретроспективно 1938 г. можно назвать годом расцвета металлоорганической химии переходных металлов. В кандидатской диссертации Уинстейна были исследованы олефиновые комплексы серебра. Однако Уинстейн – один из величайших исследователей механизмов реакций – повторно обратился к металлоорганической химии лишь в 1969 г. незадолго до своей смерти. В 1938 г. Кэлвин сообщил о первой гомогенной каталитической реакции гидрирования (гидрирование хинона в присутствии ацетата меди), но он тоже не продолжил работы в этой области и занялся исследованием фотосинтеза. Через год японский ученый Игучи сообщил о катализируемом родием гидрировании фумаровой кислоты, но этой работе не было уделено достаточно внимания вследствие начавшейся второй мировой войны; кроме того, в то время авторитет японской химии в США и Европе был невысок.

Интересно, что после бурного расцвета исследований в период с 1939 по 1951 г. появилось мало сообщений. Это было обусловлено отсутствием контактов между учеными во время войны, отвлечением научных сил от фундаментальных исследований, существованием цензуры. Сейчас известно, что в этот период группа Реппе в Германии проводила обширные исследования органических реакций, катализируемых растворимыми металлоорганическими соединениями переходных металлов. Важным примером может служить разработанный ими синтез циклооктатетраена из ацетилена, о котором было сообщено в 1948 г.

С 1951 г. и по сей день исследования в области металлоорганической химии переходных металлов развивались все ускоряющимися темпами. В 1951 г. Оргел, Полинг и Цейс предложили объяснение природы связи металл – карбонил; их концепция была прототипом обратного π -связывания. 1951 г. был ознаменован и еще одним этапным событием – независимым открытием

ферроцена двумя группами исследователей – группой Кили и Поссона и группой Миллера; последний предложил структуру ферроцена с σ -связями. В следующем году Уилкинсон, Розенблом и Вудвард предложили правильную структуру ферроцена с π -связями. В том же году Э. Фишер и Дж. Уилкинсон независимо сообщили об изоэлектронном катионном комплексе кобальта (III). Открытие этих новых «сэндвичевых» структур и их реакций электрофильного замещения, сходных с реакциями бензола (особенно это касается ферроцена), послужило мощным стимулом научных исследований в этой области; в значительной мере этот интерес был обусловлен огромным авторитетом Вудварда. Фишер и Уилкинсон в 1973 г. были удостоены Нобелевской премии.

В 1955 г. Дж. Уилкинсон и его студент Ф. Коттон обнаружили и исследовали флуктуационное поведение некоторых металлоорганических соединений в ПМР-спектрах. С тех пор такие динамические внутримолекулярные группировки интенсивно изучаются, особенно химиками-неорганиками. В том же году в статье, которая в свое время не была должным образом оценена, Гальперн начал закладывать основы понимания механизмов гомогенного каталитического гидрирования. В 1955 г. произошло так же событие, которое стимулировало создание широких индустриальных исследовательских программ. Этим событием было известие и разработке реакции полимеризации олефинов, катализируемой сложными металлоорганическими соединениями, так называемый процесс Циглера-Натты. Эта работа была удостоена Нобелевской премии в 1963 г.

В 1956 г. Лонге-Хиггинс и Оргел предсказали, что переходные металлы могут быть стабилизировать циклобутadiен – молекулу, которая была известна и которую длительное время безуспешно пытались получить. Первые устойчивые циклобутadiеновые комплексы были синтезированы Криге и Хлюбелем в 1958 г. Это редкий случай, когда теория предшествует эксперименту.

В 1958 г. при установлении структуры $[\text{CrMo}(\text{CO})_5]_2$ было показано, что в этой молекуле существует ковалентная связь металл-металл, которая не поддерживается мостиковыми лигандами. На основании этого было предсказано открытие металлоорганических комплексов, содержащих связи металл-металл, среди координационных соединений с мостиковыми галогенидными лигандами.

В 1959 г. Шоу и Чатт сообщили об одном из первых примеров реакции окислительного присоединения, однако область применения и потенциал реакций этого класса не были оценены до тех пор, пока в 1962 г. Васка не открыл иридиевого соединения, которое обладает уникальными химическими свойствами и которое носит его имя.

В 1961 г. Дороти Кроуфут-Ходжкин сообщила об установлении структуры кофермента витамина B_{12} . За эту работу она получила Нобелевскую премию в 1964 г. Отличительной чертой этого соединения является наличие в нем ковалентной σ -связи кобальт-углерод, что указывает на то, что природа практикует металлоорганическую химию уже многие тысячелетия.

В 1964 г. произошли два, на первый взгляд, не связанных между собой события: Э. Фишер синтезировал первый карбеновый комплекс переходного металла и Бэнкс открыл каталитическую реакцию метатезиса олефинов. Теперь есть основания считать, что в реакции метатезиса олефинов карбеновые комплексы играют роль активных катализаторов.

В 1965 г. Алэн и Сенофф сообщили о первом комплексе элементарного азота – $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$. Вскоре уже многие химики синтезировали такие комплексы, как это давно делала природа с помощью металлофермента нитрогеназы. В том же году Уилкинсон открыл «катализатор гидрирования Уилкинсона», который является одним из наиболее широко применяемых

металлокомплексных катализаторов. Почти одновременно такое открытие сделал Коффи.

Постепенно и механизмы реакций становились более понятными. Уайтсайдс в 1969 г. разработал мощный, экспериментально удобный прямой метод исследования стереохимии атома углерода в реакциях, происходящих с разрывом или образованием связи металл-углерод. Этот метод, основанный на ПМР-анализе диастереомеров соединений типа $(\text{CH}_3)_3\text{C-CHDCND-M}$, он применил к реакциям окислительного присоединения и миграционного внедрения.

В 1971 г. было объявлено о создании Ротом в фирме Monsanto удивительно эффективного каталитического гомогенного процесса производства уксусной кислоты, в котором драгоценный металл VIII группы – родий – был использован как гомогенный катализатор для производства крупнотоннажного реактива. Этот процесс, по сути, делал неэкономичными действующие конкурирующие процессы.

Еще одно грандиозное открытие Э. Фишер сделал в 1973 г., когда охарактеризовал первую тройную связь металл-углерод. Такие карбиновые комплексы некоторое время оставались структурными курьезами, но в 1981 г. Шрок показал, что лиганды такого типа способны катализировать процесс метатезиса ацетиленов.

В 1974 г. Ноулс возглавлял в фирме Monsanto разработку коммерческого процесса для производства препарата L-Дора, использующего упоминавшуюся выше реакцию асимметрического каталитического гидрирования. В течение последующих 10 лет ни один промышленный процесс, в котором использовались немостиковые катализаторы, не мог сравниться с этим процессом ни по стереоспецифичности, ни по скорости, ни по коммерческому успеху. Секрет был раскрыт после выяснения механизма в 1980 г. Брауном и независимо Галперном.

Установление Т. Брауном в 1975 г. радикально-цепного механизма для реакции замещения карбонильных групп в $\text{HRe}(\text{CO})_5$ предопределило обнаружение большого числа радикально-цепных процессов.

В середине 70-х годов фирма DuPont объявила о коммерческом процессе синтеза адипиновой кислоты двустадийным присоединением HCN к 1,3-бутадиену. Для разработки этого многостадийного процесса, в котором используются гомогенные катализаторы на основе переходных металлов, потребовалось несколько лет. Примеры первой стадии этого процесса были известны значительно раньше.

Тебе из фирмы DuPont сообщил о получении первого стабилизированного метиленового реагента, который, как выяснилось впоследствии, оказался удивительным реагентом в химии металлоциклов.

Следующее крупное открытие уже не явилось неожиданностью, но тем не менее сразу же вызвало обильный поток родственных результатов. Несмотря на многочисленные попытки и большое количество косвенных указаний, до 1983 г. не было описано четкого примера межмолекулярного окислительного присоединения насыщенного углеводорода к растворимому комплексу переходного металла. Вскоре последовало множество других примеров, включая активацию простейшего углеводорода – метана. Ввиду того, что на Земле имеются огромные запасы природного газа, большая часть из которых находится в отдаленных районах, разработка коммерческого получения производных метана привлекает самое пристальное внимание.

В 1983 г. Брукхарт и Грин предложили термин «агостический» для описания явления, когда связи углерод-водород выступают лигандами по отношению к центральному атому переходного металла, что приводит к образованию ковалентных связей C-H-M. И что более важно, было предсказано, что такие трехцентровые двухэлектронные связи должны играть важную роль в механизмах некоторых реакций.

Так же большой вехой стало доказанное разложение третичных фосфинов в процессе гидроформилирования и других гомогенных каталитических реакций, проводимых в восстановительных условиях. Это отрезвляющее открытие свидетельствовало об ограниченных возможностях использования гомогенных катализаторов на основе переходных металлов с фосфиновыми лигандами для производства многотоннажных реактивов [5].

Одним из наиболее известных фосфиновых лигандов является хиральный лиганд BINAP, комплексы которого с Rh(I) и Ru(II) оказались чрезвычайно эффективными катализаторами гидрирования (рутениевый комплекс BINAP, предложенный Р. Нойори, был в 1990 году назван фирмой "Fluka" веществом года).

Комплекс $RuCl_2$ с (S)-BINAP используется в качестве катализатора для гидрирования α -арилакриловых кислот, в том числе α -(метоксинафтил)производного, которое приводит к продукту с оптической чистотой 96-98%.

Получаемый продукт известен под названием "напроксен" и является одним из наиболее популярных противовоспалительных средств нового поколения. Получение оптически чистого продукта чрезвычайно важно, поскольку только S-изомер является лекарством, в то время как R-изомер токсичен для печени [6].

В заключение нужно отметить, что металлоорганическая химия переходных металлов, а именно, металлокомплексный катализ прочно вошел в арсенал современной органической химии. Не будет преувеличением сказать, что он в существенной мере изменил лицо органической химии. Это особенно относится к асимметрическому синтезу, в котором все чаще используют реакции, катализируемые комплексами переходных металлов с хиральными лигандами. Некоторые из этих процессов уже стали многотоннажными промышленными производствами, и, например, на проходившей в июле 1998 года XII международной конференции по органическому синтезу было представлено много докладов,

свидетельствующих о том, что методы металлокомплексного катализа вошли в кровь и плоть органического синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

И именно поэтому в современной науке наметилась тенденция к интегрированию различных областей знания, их объединению вокруг одной общей проблемы. Такой подход не отменяет необходимости развития каждой из отдельных областей, хотя и сильно усложняет жизнь исследователя, от которого требуются, с одной стороны, широкий взгляд на вещи и ощущение общей перспективы, а с другой — глубокие специальные знания в конкретной области, каждая из которых имеет свои методы, свою теорию и эксперимент и требует, как это видно на примере металлоорганической химии, непрерывного переваривания огромного количества информации.

К настоящему времени известно огромное число органических производных переходных металлов, обладающих самыми разными свойствами. Эти соединения могут быть стабильными и очень неустойчивыми, их связи с углеродом могут быть обычными σ -связями или иметь новый, ранее неизвестный характер, когда металл связан не с одним, а несколькими атомами углерода органического заместителя (так называемые π -дативные связи, как, например, в ферроцене). Металлоорганические соединения могут содержать не один, а несколько атомов металла, связанных между собой непосредственно или через органические, или неорганические группы. Их свойства определяются природой и стабильностью связи

металл—углерод. Исследование типов связей в металлоорганических соединениях внесло основополагающий вклад в понимание природы химической связи. Такое разнообразие в природе связи металл—углерод в органических производных переходных металлов определяет значительное различие в их реакционной способности и их широкое применение в органическом синтезе.

Не менее важное значение имеет использование металлоорганических соединений переходных металлов в промышленности, в частности для синтеза полимеров, пластических масс и каучуков, пестицидов, лекарственных препаратов и получения сверхчистых металлов и полупроводников, моторного и ракетного топлива, стабилизаторов полимеров. Можно предсказать, что индустриальная металлоорганическая химия будет играть важнейшую роль в технологиях будущего. Особую роль металлоорганические соединения играют в катализе, их участие в качестве катализаторов или интермедиатов позволяет осуществлять многообразные реакции, положенные в основу не только лабораторных синтезов, но и многих важных промышленных процессов, таких, например, как гидроформилирование (оксо-синтез).

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

О значении металлоорганической химии переходных металлов в современной химической науке говорят и многочисленные конференции, посвященные этой области знания. Так, каждые два года проводятся

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цейсс Г. Химия металлоорганических соединений. М.: Мир, 1964.
2. Фигуровский Н.А. История химии. М.: Просвещение, 1979.
3. Белецкая И.П. Соросовский образовательный журнал. 11, 1998, 85-89.
4. Knochel P. Organozinc, organocadmium and organomercury compounds. organozinc synthesis. Pergamon. Vol. 1, 1991, 211.
5. Колмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, Т. 1, 1989.
6. Белецкая И.П. Соросовский образовательный журнал. 6, 2, 2000, 88-92.