

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*М. О. КАРАСЕВ, Д. В. ПУШКИН*

## ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ S-ЭЛЕМЕНТОВ С С-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА  
Издательство Самарского университета  
2024

УДК 54-386(075)+548.3(075)

ББК Г116.6я7+Г521я7

К214

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. И. К. Гаркушин,  
канд. хим. наук, доц. Р. В. Шафгулин

*Карасев, Максим Олегович*

К214 **Химия координационных соединений s-элементов с C-донорными лигандами: учебное пособие / М. О. Карасев, Д. В. Пушкин.** – Самара: Издательство Самарского университета, 2024. – 96 с.: с ил.

**ISBN 978-5-7883-2045-8**

В учебном пособии изложены сведения о способах получения и химических свойствах соединений, содержащих атомы s-металлов, координирующие C-донорные лиганды. Особое внимание отведено рассмотрению синтезов с использованием соединений s-металлов, химически связанных с атомами углерода. Пособие содержит подробные данные о кристаллическом строении обсуждаемых соединений.

Предназначено для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Подготовлено на кафедре неорганической химии Самарского университета.

УДК 54-386(075)+548.3(075)

ББК Г116.6я7+Г521я7

ISBN 978-5-7883-2045-8

© Самарский университет, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Классификация металлоорганических соединений	8
2. Литийорганические соединения.....	9
3. Магнийорганические соединения.....	31
4. Синтезы с использованием литий- и магнийорганических соединений.....	48
5. Особенности кристаллического строения металлоорганических соединений.....	68
Список литературы.....	94

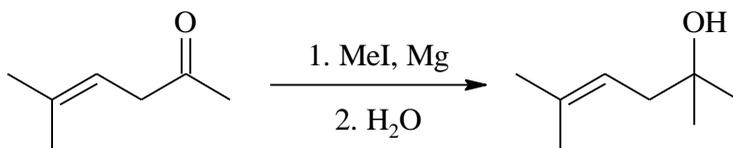
## ВВЕДЕНИЕ

Металлорганическая (элементорганическая) химия – наука, изучающая вещества, структура которых включает в себя связи М–С. В природе встречается ничтожно малое количество соединений, содержащих связь между атомом металла и атомом углерода. Так, в составе некоторых сортов нефти содержатся примесные количества органических соединений ванадия и никеля. В жизнедеятельности многих организмов большую роль играют витамины группы В<sub>12</sub>, к которым, в частности, относятся метилкобаламин и цианкобаламин. Молекулы витамина В<sub>12</sub> представляет собой порфириновые комплексы кобальта, содержащие связь Со–С. Метилкобаламин участвует в метаболизме некоторых бактерий, которые способны фиксировать углекислый газ, превращая его в сложные органические молекулы. В организме человека витамин В<sub>12</sub> участвует в реакциях переноса атомов водорода от алкильных, спиртовых и аминогрупп. Не менее важным, чем витамины группы В<sub>12</sub>, является фермент гидрогеназа, который катализирует реакции окисления молекул водорода. Активным центром гидрогеназы являются железоорганические соединения.

Основная масса металлорганических соединений получена искусственно. Годом рождения элементорганической химии можно считать 1760, в котором парижский аптекарь Луи Клод Каде, работая над созданием невидимых чернил на основе кобальтовых минералов, синтезировал дымящую жидкость  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$  – оксид какодила (греч. *κακωδῆζ* – вонючий). Столь необычный результат обусловлен постоянным присутствием соединений мышьяка в минералах кобальта. В 1825 г. Вильям Цейзе получает первый олефиновый комплекс  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , названный в его честь солью Цейзе. Как выяснилось позднее, атом платины в  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  координирует этилен за счет  $\pi$ -электронной плотности последнего.

В период 1849–1852 гг. Эдвард Франкланд синтезирует  $(C_2H_5)_2Zn$ ,  $C_2H_5ZnI$ ,  $(CH_3)_2Hg$ ,  $(C_2H_5)_4Sn$  и  $(CH_3)_3B$  и предлагает термин «металлорганическая химия». В 1871 г. наш выдающийся соотечественник Д.И. Менделеев использует металлорганические соединения для проверки Периодического закона. В частности, Д.И. Менделеев описал некоторые физические свойства неизвестных к тому моменту триэтилиндия и тетраэтилгермания. Следует отметить, что элемент германий был неоткрыт на тот момент. Предсказанные значения физико-химических параметров тетраэтилгермания – температура кипения и плотность – близко соответствуют экспериментально найденным.

К концу XIX века металлоорганические соединения широко использовались в органическом синтезе. Особенно важную роль играли цинкоорганические соединения в реакциях C–C-сочетания. Однако использования органических производных цинка было крайне небезопасным. Из-за высокой реакционной способности Zn-органические соединения часто самовоспламенялись, что создавало значительные трудности при работе с ними. В 1899 г. Филип Барбье предложил использовать магний вместо цинка в реакциях синтеза спиртов из карбонильных соединений:



Данная реакция заинтересовала ученика Ф. Барбье – молодого аспиранта Виктора Гриньяра, который был удостоен за ее изучение Нобелевской премии в 1912 г. В настоящее время магнийорганические соединения называют реактивами Гриньяра. Они гораздо более удобны и безопасны в обращении, чем их Zn-аналоги: реактивы

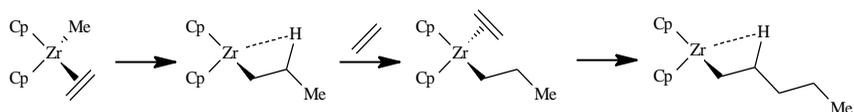
Гриньяра не самовоспламеняются на воздухе, реакции с их участием протекают значительно медленнее, что хорошо сказывается на селективности процесса С–С-сочетания.

Широкое промышленное применение металлоорганические соединения получили, начиная с 1922 г., когда Т. Мидгли и Т.А. Бойд предложили использовать в качестве антидетонатора для машинного топлива тетраэтилсвинец  $\text{Et}_4\text{Pb}$  – легколетучую, высокотоксичную жидкость, позволяющую увеличивать октановое число бензина.

Переломным моментом в химии металлоорганических соединений стал 1951 г. когда П. Посон и С.А. Миллер синтезировали ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  – оранжевые кристаллы, плавящиеся без разложения при  $173^\circ\text{C}$ , растворимые во многих органических растворителях, устойчивые к действию не только кислорода воздуха, но и к горячей концентрированной соляной кислоте и растворам щелочей. Следует отметить, что все известные на тот момент металлоорганические соединения представляли собой высоко реакционноспособные вещества, способные окисляться кислородом воздуха и полностью разрушаться водой. Ферроцен оказался первым открытым сэндвичевым соединением, или металлоценом – металлоорганическим соединением, образованным атомом металла и двумя ароматическими циклопентадиенид-анионами, располагающимися параллельно друг другу, что создает определенное сходство с сэндвичем.

В 1955 г. К. Циглер и Г. Натта разработали способ полимеризации этилена и пропилена при низком давлении используя катализаторы, состоящие из галогенидов переходных металлов и триалкилалюминия. В 1963 г. они были удостоены за свое открытие Нобелевской премии. Катализаторы Циглера–Натта представляют собой органические соединения элементов 4-й группы – титана, циркония и гафния. Их каталитическая способность, заключается

в построении полимера со строго заданным расположением мономерных звеньев в пространстве – стереорегулярного полимера. Это становится возможным благодаря действию катализатора, играющего роль матрицы, на которой происходит сборка полимера путем координации мономерных звеньев к атому d-элемента, как это показано ниже:



В последние десятилетия химия металлорганических соединений бурно развивается, а соединения со связью М–С находят все новые и новые области применения, такие как органический синтез, катализ, химиотерапия, компоненты моторного и ракетного топлива.

Данное учебное пособие посвящено металлорганическим соединениям непереходных элементов, их химии, кристаллохимии, способам получения и применению в качестве реагентов в органическом синтезе.

## 1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Наиболее удобная классификация металлоорганических соединений основана на характере связи М–С. Соединения лития, бериллия, магния, бора и алюминия образуют как правило ковалентные многоцентровые связи. Напомним, под многоцентрковой связью понимают связь, образованную за счет делокализации одной электронной пары между тремя и более атомами. В классической органической химии считается, что элементы подгрупп натрия и кальция благодаря своей высокой электроположительности образуют исключительно ионные соединения. Связи М–С в случае *p*- и *d*-элементов ковалентны, при этом у *d*-металлов часто встречаются как  $\sigma$ - так и  $\pi$ -связи М–С, в то время как для *p*-элементов  $\pi$ -связывание менее характерно. Оно проявляется в элементоорганических соединениях *p*-металлов и металлоидов. К последним относят В, Si, Ge, As, Sb и Те, для которых, в частности, известны сэндвичивые соединения, образованные за счет реализации многоцентровых связей. Лантаноиды преимущественно образуют ионные связи М–С, а актиноиды – преимущественно ковалентные. Элементорганические соединения азота, кислорода, серы и галогенов исторически относят к области органической химии. Для этих соединений реализуются обычные двухэлектронные двухцентровые связи М–С. Во избежание путаницы и недопонимания со стороны читателя следует отметить, что в данном учебном пособии под символом М подразумеваются не только металлы, но и любые элементы, не являющиеся водородом или углеродом.

## 2. ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди металлоорганических соединений щелочных металлов (ЩМ) наиболее значимыми являются литийорганические соединения, нашедшие широкое применение в органическом синтезе. По этой причине подробно рассмотрим Li-органические производные.

Литий – третий элемент периодической таблицы им. Д.И. Менделеева, родоначальник щелочных металлов. Атом лития имеет наибольшую электроотрицательность ( $\chi = 0.98$ ) из ЩМ, что делает связь Li–C достаточно ковалентной ( $\chi_C = 2.55$ ), что отражается на физических и химических свойствах Li-органических соединений. В тоже время, низкий первый потенциал ионизации обуславливает легкость образования однозаряженных катионов  $Li^+$ , поэтому вопрос насколько связь Li–C оказывается полярной является дискуссионным. В частности, большой дипольный момент метиллития ( $\mu = 5.7$  Д) говорит в пользу ионности связи Li–C, следовательно, соединение  $LiCH_3$  является солью – метанидом лития. В тоже время, большинство Li-органических соединений представляют собой низкоплавкие вещества, растворимые в органических неполярных растворителях, таких как пентан, гексан и циклогексан. Считается, что в литийорганических соединениях связь C–Li оказывается преимущественно ионной только в случае, если карбанион является резонансно стабилизированным.

Литийорганические реагенты в синтетическом плане имеют ряд существенных преимуществ перед другими элементоорганическими соединениями. В частности, они более реакционноспособны, вследствие чего конечные продукты образуются с высоким выходом, выделить которых не составляет большого труда. Большинство литиевых соединений легко растворяются в воде, полностью гидролизуясь, что позволяет без проблем отчистить органические

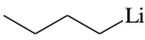
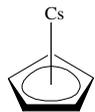
соединения от литийсодержащих продуктов реакции. Литийорганические соединения практически не склонны к реакциям восстановления и сопряженного присоединения. Выбрать растворитель для проведения реакций с участием органических производных лития не вызывает трудностей. Обсуждаемые соединения легко растворяются в слабополярных и неполярных растворителях.

Названия металлоорганических соединений ЦМ составляется следующими образами:

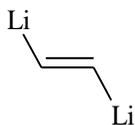
А. В основу названия ложится название атома металла, в приставке к которому помещаются органические лиганды;

Б. Название строится как название соли металла и органического аниона.

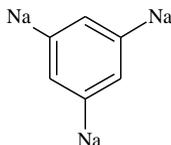
Вариант А подразумевает, что связь между атомами М и С является преимущественно ковалентной, в то время как вариант Б, предполагает ионное строение металлоорганических соединений.

Формула	Метод А	Метод Б
	Бутиллитий	Бутанид лития
	Изопропилнатрий	Изопропанид натрия
	Пропинил-1-рубидий	Пропин-1-ид рубидия
	Этенилнатрий	Этенид натрия
	Циклопентадиенилцезий	Циклопентадиенид цезия

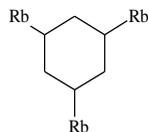
В случае полиметаллированных соединений можно использовать иной способ составления названия, основанный на номенклатуре органических соединений: наличие металлов в соединении указывается приставкой металио, а в качестве корня слова выбирается название соответствующего углеводорода.



Транс-1,2-диди-  
тиоэтен



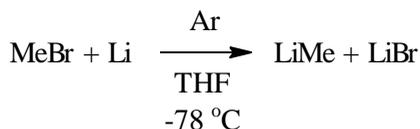
1,3,5-тринатрио-  
бензол



1,3,5-трирубидиоцик-  
логексан

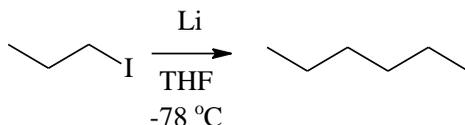
Соединения со связью Li–C относятся к наиболее активным и доступным металлоорганическим реагентам. Перейдем к рассмотрению способов получения литийорганических соединений.

1. *Окислительное присоединение (реакция литирования).* Наиболее распространенным методом создания связи Li–C является реакция литирования, представляющая собой окислительное присоединение металла к галогенуглеводороду:



В качестве растворителей используют алканы или простые эфиры, а сам процесс осуществляют в атмосфере инертных газов – гелия или аргона. Метод литирования удобен для синтеза подавля-

ющего большинства алкил- и ариллитиевых производных. Как правило реакцию литирования проводят с хлоридами или бромидами, поскольку в случае иодидов протекает реакция C–C-сочетания:

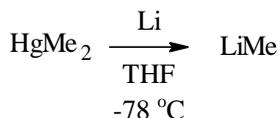


Для синтеза Li-органических соединений в реакции используют литий, содержащий небольшую примесь натрия, которая катализирует процесс. Механизм внедрения металла по связи C–Hal включает перенос электрона от металла на субстрат. Образовавшийся анион-радикал быстро распадается на галогенид-анион и свободный радикал, который принимает от металла еще один электрон в результате чего образуется металлоорганическое соединение. Лимитирующей стадией подобной реакции является перенос электрона на субстрат, что непосредственно зависит от химической природы щелочного металла.

В целом, скорость реакции литирования невелика, поскольку она представляет собой гетерогенный процесс. Для ускорения реакции литирования в реакцию смесь, как правило, вводят соединения, способные к легкому образованию растворимых анион-радикальных комплексов с литием, причем такие соединения сами могут служить хорошим источником электронов. К числу таких добавок относят 4,4'-ди-(трет-бутил)бифенил и 1-диметиламинонафталин.

2. *Трансметаллирование* – реакция, в результате которой металлосоединение взаимодействует с элементарным литием.

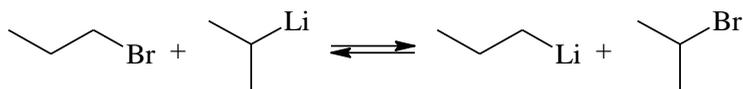
нением. Например, ртутьорганические соединения восстанавливаются металлическим литием. В результате продуктом реакции является литийорганическое соединение и элементарная ртуть:



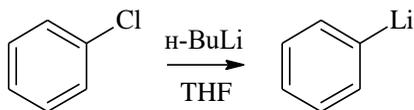
Реакция протекает благодаря образованию более ионного соединения.

3. *Переметаллирование* – процесс взаимодействия двух металлорганических соединений. Синтез метиллития можно осуществить по реакции обмена между диметилртутью и этиллитием. Движущей силой процесса опять же является образование более ионного соединения – метиллития.

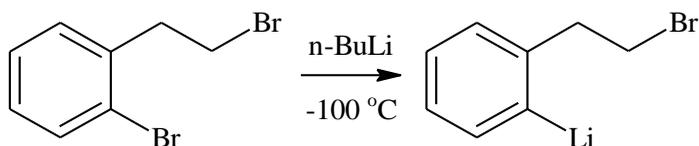
4. *Обмен металл-галоген*. Удобным способом синтеза органических производных лития является обратимая реакция обмена атома галогена на атом металла, которую часто проводят с использованием иодидов и бромидов, поскольку органические хлориды и фториды вступают в нее с трудом:



Реакция имеет высокое практическое значение для синтеза ариллитиевых производных:

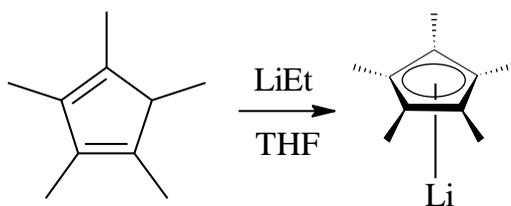


Равновесие этой реакции сдвинуто вправо, поскольку финильный фрагмент лучше стабилизирует отрицательный заряд, чем н-бутил. Арил- и виниллитиевые реагенты быстро и количественно получаются из соответствующих галогенпроизводных под действием н-бутиллития, благодаря значительной разнице в стабильности между  $sp^3$ - и  $sp^2$ -анионами. При наличии двух различных галогенидов в одной молекуле возможно селективное литиирование по  $sp^2$ -гибридному атому углерода:

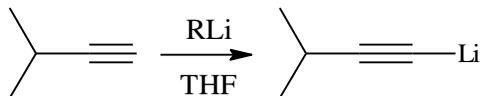


5. *Металлирование* – процесс замещения водорода на металл, представляющий собой кислотно-основное равновесие. Металлирование становится возможным в случае C–H-кислот.

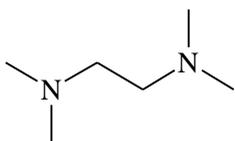
Например, синтез производных циклопентадиенида лития осуществляется с использованием замещенных циклопентадиенов. Движущей силой процесса является образование ароматического иона – циклопентадиенид-аниона.



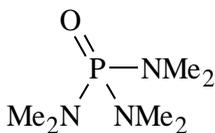
Аналогично протекает реакция между органическими производными лития и флуореном. Другой пример реакции с С–Н-кислотами является взаимодействие литийорганических производных с терминальными алкинами, например:



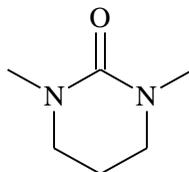
Основность Li-органических производных возрастает при переходе от первичных алкильных радикалов к третичным. Однако основность этих соединений можно увеличить за счет введения координирующих атом лития добавок – тетраметилэтилендиамин (TMEDA), гексаметилфосфотриамид (HMPA) и диметилпропиленмочевина (DMPU).



TMEDA

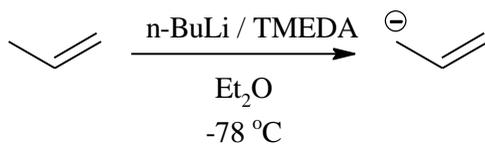


HMPA

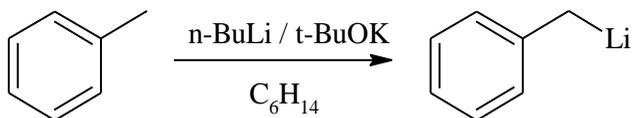


DMPU

Эффект координирующей добавки может существенно повлиять на протекание реакций с участием Li-органических производных. Например, в присутствии TMEDA удастся осуществить депротонирование изобутилена:

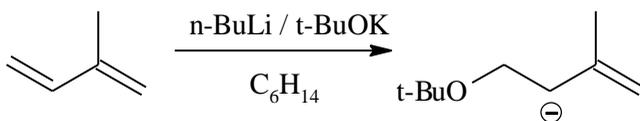


Более сильным активатором, по сравнению с рассмотренными основаниями Льюиса, является трет-бутилат калия. Так, толуол не подвергается литиированию под действием бутиллития в стандартных условиях. Однако в присутствии третбутилата калия  $t\text{-BuOK}$  удается провести его литиирование:



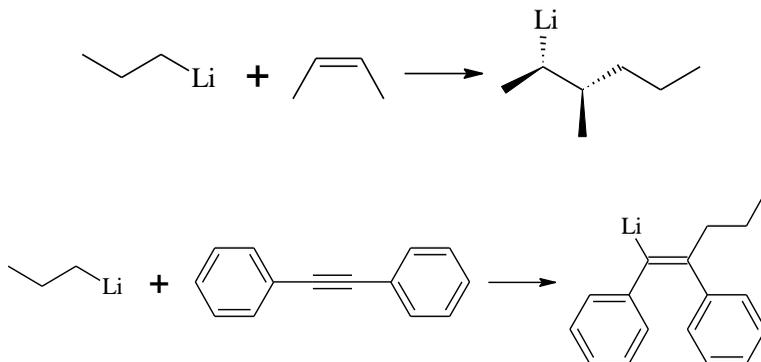
В подобных процессах третбутилат-анион поляризует связь  $\text{Li}-\text{C}$ . Использование смеси бутиллития и третбутилата калия ( $n\text{-BuLi} + t\text{-BuOK}$ ) позволяет провести депротонирование практически любого соединения.

Следует отметить, что смесь бутиллития и третбутилата калия ( $n\text{-BuLi} + t\text{-BuOK}$ ) обладает заметными нуклеофильными свойствами. Так, взаимодействие  $n\text{-BuLi} + t\text{-BuOK}$  с изопреном не приводит к депротонированию, а сопровождается нуклеофильным присоединением по кратным связям, в результате чего образуется резонансно стабилизированный анион:

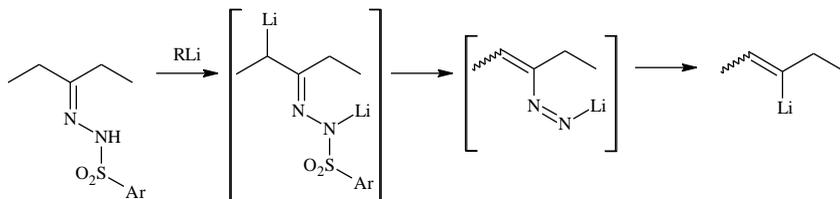


6. *Реакции внедрения*, представляющие собой процесс карбометаллирования, протекают стереоспецифично. В результате рассматриваемого процесса образуются продукты *цис*-присоединения.

В реакции этого типа могут вступать как алкены, так и алкины. Использование алкинов открывает путь к синтезу *цис*-алкенов, получение которых другими путями может быть затруднено:

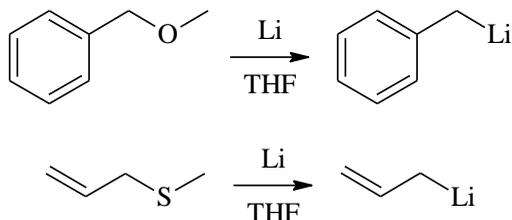


7. *Реакция Шапиро*. Специфический метод получения винилитиевых реагентов. Реакция представляет собой превращение арилсульфонилгидразонов кетонов, содержащих атом водорода в  $\alpha$ -углеродном центре, в бис-анионы под действием двух эквивалентов бутиллития с последующей фрагментацией гидразонового фрагмента:

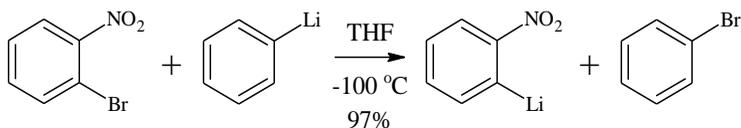


Реакция Шапиро очень важна для перевода циклических кетонов в соответствующие винилитиевые соединения. При этом протон отщепляется от наименее замещенного  $\alpha$ -углеродного атома.

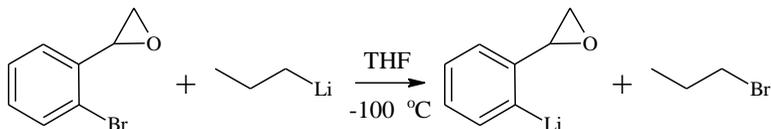
Попытка получить бензил- или аллиллитий из соответствующих хлоридов заканчивается протеканием реакции Вюрца. По этой причине бензил и аллиллитий получают реакцией литирования соответствующих эфиров или сульфидов:



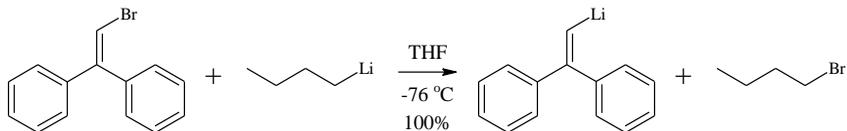
Если реакцию литирования проводить при очень низких температурах, то можно подавить протекание побочных процессов – алкилирования или участия функциональных групп. Например, взаимодействие фениллития с 1-бром-2-нитробензолом при  $-100^\circ\text{C}$  протекает исключительно с разрывом связи C–Br.



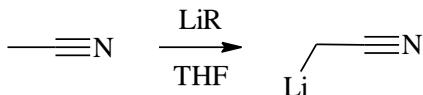
Проведение реакций в аналогичных условиях позволяет избежать атаки литийорганических реагентов даже на такие реакционноспособные группы как оксирановое кольцо:



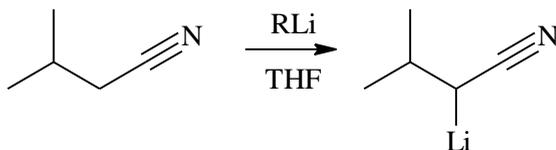
Замена атома Hal на атом Li у  $sp^2$ -гибридного атома углерода, без вовлечения C=C-связей в процессы карбометаллирования, также удастся провести, используя низкие температуры:



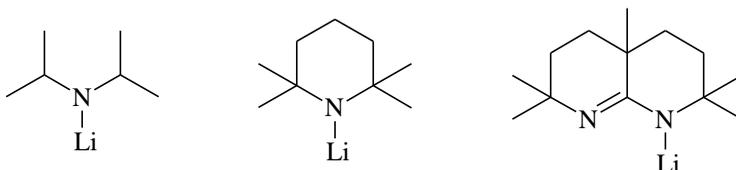
Органические соединения лития – сильные основания и сильные C-нуклеофилы. Их реакционная способность тем выше, чем меньше степень ассоциации молекул. Донорные растворители сильно увеличивают реакционную способность Li-органических соединений за счет понижения степени ассоциации и увеличения карбанионного характера соединений вследствие координации по атому металла. По этой причине, используя координирующие ионы лития растворители, можно провести реакцию отщепления атома водорода от C–H-кислот. Так, ацетонитрил легко литируется по метильному фрагменту:



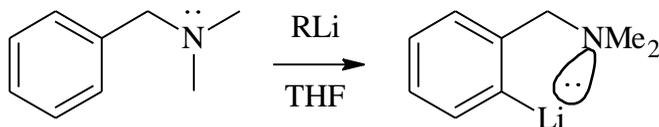
Аналогичным образом литируются и другие нитрилы, содержащие атомы водорода в  $\alpha$ -положении:



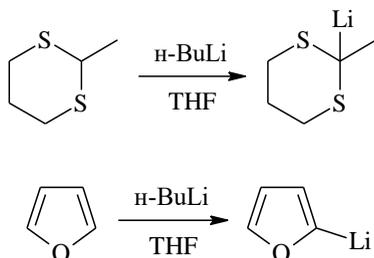
Для предотвращения карбометаллирования связи  $C\equiv N$  необходимо использовать стерически загроможденные координирующие агенты, такие как:



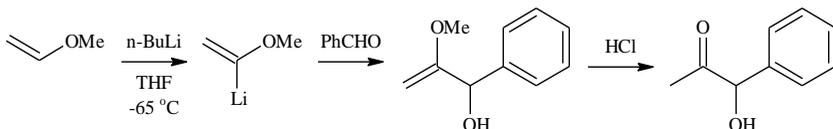
Предотвратить карбометаллирование связи  $C\equiv N$  также можно с помощью проведения реакции при низких температурах. Наличие в бензольном ядре заместителей, обладающих неподеленной электронной парой, может существенно влиять на протекание процесса литирования. Взаимодействие алкиллитиевых реагентов с метоксифенолом приводит к синтезу (2-метоксифенил)лития. Неподеленная электронная пара гетероатома, находящегося в заместителе при бензольном ядре оказывает направляющее действие по отношению положительно поляризованного атома лития. Рассмотрим взаимодействие алкиллитиевых реагентов с *N,N*-диметил-1-фенилметанамин. Вхождение атома лития в орто-положение по отношению к *N*-содержащему заместителю обусловлено протеканием реакции через циклический интермедиат, в образовании которого решающую роль играет неподеленная электронная пара атома азота:



Заместителей с неподеленной электронной парой можно расположить в ряд по увеличению влияния на вхождение атома лития в о-положение бензольного ядра:  $\text{NR}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2 < \text{OMe} < \text{CH}_2\text{NR}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{OMe} < \text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{NR}_2$ . Наличие эндоциклических гетероатомов в органическом субстрате приводит к продуктам литиирования по  $\alpha$ -положению относительно гетероатома. Это обусловлено делокализацией заряда за счет индуктивного эффекта со стороны гетероатома. Например, взаимодействие алкиллитиевых соединений с 1,3-дитианом приводит к литиированию атома углерода, располагающемуся во втором положении гетероцикла.



Подобным образом реагируют виниловые эфиры, или их циклические аналоги. Данная реакция открывает удобный путь к синтезу  $\alpha$ -гидроксикетонов:



Металлирование трифторметилбензола протекает в орто-положение. На первый взгляд это может быть объяснено координированием атома лития атомами фтора трифторметильной группы, что и

обуславливает направление реакции по орто-положению. Однако, напомним читателю, что обсуждаемая трифторметильная группировка не склонна к проявлению каких-либо заметных координирующих свойств. Направление литиирования обусловлено именно индуктивным эффектом трифтометильного заместителя, являющегося сильным акцептором электронов. Литиированные по второму положению производные трифторметилбензола легко модифицируются с помощью различных электрофильных агентов, например углекислым газом, что может быть использовано в синтезе замещенных бензолкарбоновых кислот.

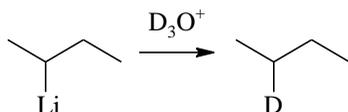
Оптимальными растворителями для хранения литийорганических реагентов являются алканы. Эфиры, часто применяющиеся в качестве растворителей в большинстве химических превращений с участием  $RLi$ , могут сами подвергаться карболитиированию. Например, диэтиловый эфир медленно реагирует с  $n-BuLi$  с элиминированием этилена по механизму  $E2$ . Тетрагидрофуран проявляет большую активность в реакциях с литийорганическими соединениями, чем диэтиловый эфир, легко подвергаясь депротонированию по положению 2. Образующийся в результате этой реакции карбанион быстро фрагментирует с образованием этилена и енолята ацетальдегида. Взаимодействие литийорганических соединений с 1,2-диметоксиэтаном (DME) протекает еще легче, чем в случае тетрагидрофурана.

Степень ассоциации литийорганических соединений в растворах оказывает существенное влияние на их реакционную способность. Как правило, реакционная способность тем больше, чем меньше степень ассоциации алкил- или ариллитиевых реагентов. Для увеличения степени диссоциации молекул  $RLi$  можно использовать электронодонорные растворители, которые также оказывают сольватирующий эффект по отношению к катионам лития, увели-

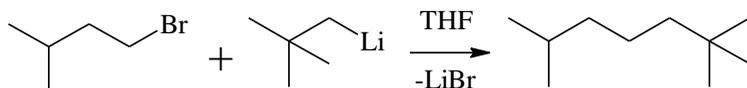
чивая тем самым основность RLi. Образование тех или иных алкил-литиевых ассоциатов в органических растворителях обусловлено возможностью образования сильных взаимодействий между молекулами RLi и молекулами растворителя. Так степень ассоциации молекул RLi понижается в растворителях эфирного типа за счет того, что атомы кислорода, благодаря наличию неподеленных электронных пар, способны поляризовать связи Li–C. Напротив, растворители, молекулы которых не содержат донорных атомов благоприятствуют ассоциации литийорганических соединений в различные олигомеры. Так, бутиллитий в бензоле гексамерен, в эфире – тетрамерен, а в ТГФ – димерен.

Перейдем к рассмотрению химических свойств литийорганических соединений.

1. *Дейтерирование.* Важная реакция, с помощью которой, исходя из литийорганических соединений, можно получать дейтерированные продукты:



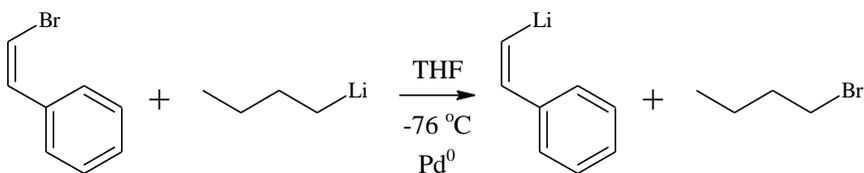
2. *Сочетание.* Реакции C–C-сочетания посредством применения алкил- или ариллитиевых соединений широко используются для построения несимметричных углеводородов с высокими выходами:



Аллильное и пропаргильное замещение с перегруппировкой возможно осуществить, если в молекуле непредельного соединения содержится хорошая уходящая группа, такая как галоген. Тогда процесс  $S_N2$  практически нацело протекает с перегруппировкой, называемой  $\gamma$ -алкилированием.

Реакцию с эпоксидами и другими циклическими эфирами можно рассматривать как внутримолекулярное замещение  $S_N2$ -типа. Замещение обычно происходит у наименее пространственно затрудненного атома углерода с обращением конфигурации. Таким образом, необходимо дополнительно учитывать возможность взаимодействия литийорганических соединений с тетрагидрофураном, часто применяющимся в качестве растворителя литийорганических реагентов.

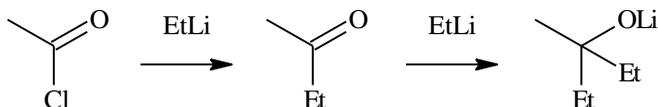
3. *Винильное и ароматическое замещение.* Простые винил- и арилгалогениды в реакциях нуклеофильного замещения практически неактивны. Для того чтобы винилиодид или винилбромид с хорошим выходом дали продукт сочетания в реакции с алкиллитиевым реагентом, необходимы катализаторы, содержащие переходные металлы, такие как Ni, Pd, Cu. Подобные реакции обычно идут с сохранением конфигурации у двойной связи.



Галогенарилы с литийорганическими соединениями реагируют по ариновому механизму. Вначале происходит замещение атома водорода в орто-положении по отношению к атому галогена на литий.

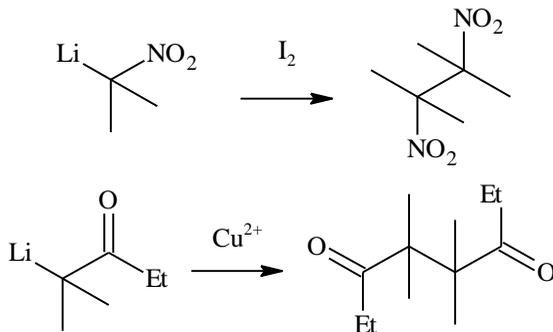
Затем протекает отщепление галогенида лития, за которым следует стадия карбометаллирования.

4. *Ацилирование.* Ацилирование литийорганических соединений осложняется присоединением второго моля RLi к образовавшемуся кетону:



Чтобы избежать присоединения второго моля реагента можно ввести в реакцию с RLi соответствующий карбоксилат лития R'COOLi. При этом в осадок выпадает соль, обработка которой водной кислотой дает необходимый кетон.

5. *Окисление.* Литийорганические соединения, обладающие высокой основностью, чрезвычайно чувствительны к кислороду, поэтому работу с ними обычно проводят в инертной атмосфере аргона. Первичным продуктом реакции с кислородом являются литиевые соли гидроперекисей, которые можно восстановить до спиртов без выделения из реакционной среды действием сульфата натрия. Окислением карбанионов, стабилизированных (-M)-заместителями, очень легко получают 1,2-динитросоединения, 1,4-дикетоны и 1,4-диимины:

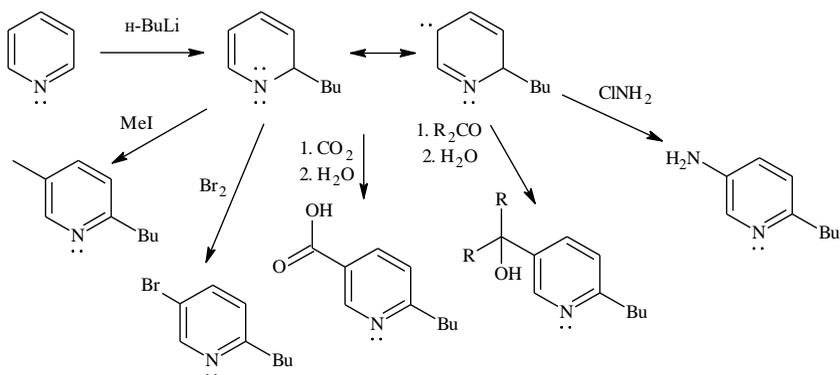


6. *Атака по C=C-связям.* Карбометаллирование этилена и дивинила посредством литийорганических реагентов не наблюдается, поскольку протекает реакция анионной полимеризации, с образованием полиэтилена и полибутадиена. Аналогичным образом закачивается попытка карбометаллирования стирола – происходит анионная полимеризация, продуктом которой оказывается полистирол. Такая анионная полимеризация широко применяется в промышленности. Образующийся полимер называется «живущим» полимером поскольку на конце его цепи располагается реакционный центр, способный к дальнейшему присоединению молекул мономера. При достижении необходимой степени полимеризации «живущий» полимер обрабатывают водой и процесс роста цепи прекращается.

Цикло октатетраен, в отличие от алициклических алкенов или диенов, взаимодействуя с литийорганическим соединениями легко подвергается карбометаллированию. Движущей силой реакции является образование ароматической системы.

7. *Присоединение по связям C=N и C≡N.* Литийорганические соединения легко присоединяются по кратным связям C=N и C≡N, что часто используется в современном органическом синтезе. Следует отметить, что литийорганические соединения достаточно активны, чтобы вступать присоединяться по кратным связям C=N, даже в том случае, если такие связи входят в состав ароматической системы. В качестве примера, рассмотрим реакцию алкиллитиевых реагентов с пиридином. Такая реакция представляет собой карбометаллирование эндоциклической связи C=N. В результате подобного взаимодействия протекает процесс 1,2-присоединения литийорганического агента. Образующийся анион резонансно стабилизирован, что открывает путь к синтезу 2,5-дизамещенных пиридинов. Подчеркнем, что данная реакция позволяет получать широкий спектр органических производных пиридина, таких как

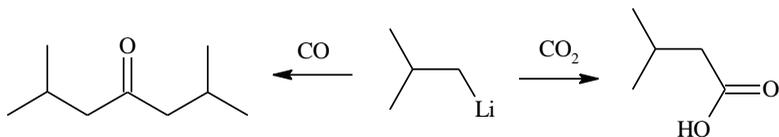
алкилпиридины, пиридинкарбоновые кислоты, пиридилкарбинолы, а также пиридиламины:



Взаимодействием литийорганических реагентов с нитрилами удается получить кетоны и амины. Карболитиирование экзоциклических связей  $C\equiv N$  рассмотрим на примере ацетонитрила. Присоединение одного моля  $RLi$  приводит к образованию литиированного по атому азота имина. Разрушение последнего водными растворами кислот дает желаемый кетон. В случае присоединения двух молей  $RLi$  продуктом реакции является литированный дважды по атому азота амин. Гидролиз такого соединения обеспечивает получение первичного амина.

8. *Присоединение по связям  $C=O$  и  $C=S$ .* Взаимодействие литийорганических реагентов с карбонильными соединениями служит хорошим путем синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов. Реакция  $RLi$  с  $\alpha, \beta$ -непредельным карбонильным соединением, приводит к образованию преимущественно продукта 1,4-присоединения.

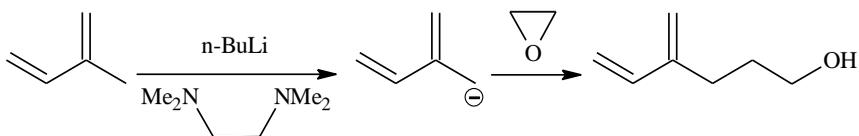
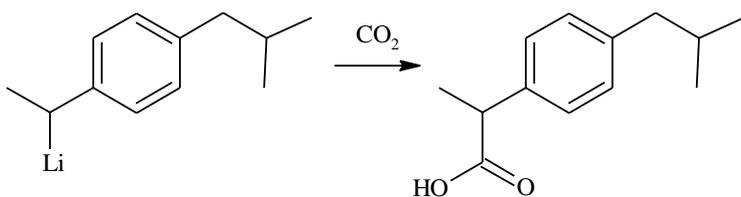
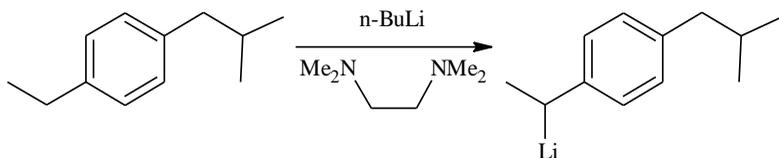
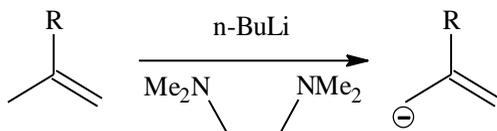
Алкиллитиевые реагенты легко присоединяются к оксидам углерода с образованием карбоновых кислот и симметричных кетонов:



Замена атома кислорода в карбонильных соединениях на атом серы приводит к присоединению атома лития к атому углерода, что согласуется с принципом жестких и мягких кислот Пирсона.

9. *Взаимодействие с С–Н-кислотами.* Реакция литийорганических соединений с субстратами, имеющими подвижный атом водорода представляет собой удобный способ введения атома лития в субстрат. Являясь очень сильными основаниями, алкиллитиевые реагенты способны депротонировать широкий круг органических соединений. При рассмотрении элементарного соединения в качестве соли соответствующей кислоты, то положение равновесия удастся сместить вправо, увеличивая кислотность такой кислоты. Наиболее легко депротонируются С–Н-кислоты, анионы которых могут быть стабилизированы за счет индуктивных или резонансных эффектов. Поэтому терминальные алкины, циклопентадиен и флуорен легко образуют соответствующие литиированные соединения. Бензол, как более сильная СН-кислота, должен с высоким выходом подвергаться металлизации н-бутиллитием – солью более слабой СН-кислоты. Однако такая реакция протекает медленно. Для осуществления быстрого обмена Li/H необходима небольшая добавка сильных  $\sigma$ -донорных лигандов, повышающих кинетическую СН-кислотность, например N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин. Данное соединение ускоряет расщепление олигомеров н-бутиллития и, за счет комплексообразования катиона  $\text{Li}^+$ , приводит к увеличению полярности связи Li–С.

Эффект координирующих добавок может быть очень существенным. Как было сказано ранее, толуол не реагирует с *n*-бутиллитием в отсутствие *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина. Рассмотрим некоторые важные синтетические схемы, с участием координирующих добавок:



Органические соединения тяжелых щелочных металлов в синтетической химии играют небольшую роль. Их получают взаимодействием органических галогенидов, СН-кислот и ртуторганических соединений с металлическими Na и K. Металлоорганические соединения натрия и его аналогов обладают крайне выраженной химической активностью, что часто ограничивает их применение на практике. Они способны медленно металлировать даже насыщенные углеводороды, хотя сами в них не растворимы. В случае, если удастся приготовить раствор в каком-либо органическом растворителе, натрий- и калийорганические производные как правило вступают в реакцию с молекулами растворителя. Столь существенная активность органических соединений металлов I группы обусловлена значительным карбанионным характером обсуждаемых соединений. Например, калийорганические производные способны металлировать простые эфиры в  $\alpha$ -положение, что приводит к расщеплению последних. Подобные реакции протекают особенно быстро, если использовать циклические эфиры, например оксиран, оксетан и тетрагидрофуран. В частности, реакция между тетрагидрофураном и органическими соединениями щелочных металлов используется для получения енолята ацетальдегида. Результатом высокой химической активности органических соединений элементов подгруппы натрия является реакция диспропорционирования и  $\beta$ -элиминирования, ограничивающие широкое применение подобных соединений. Таких недостатков лишены металлоорганические соединения щелочных металлов с анионом, стабилизированным сопряжением, где наблюдается значительная делокализация отрицательного заряда. По этой причине, чаще всего в лабораторной практике используют циклопентадиениды или трифенилметаниды щелочных металлов.

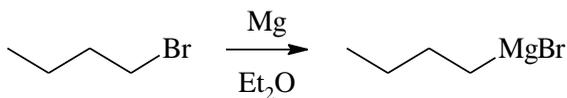
### 3. МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди элементарноорганических соединений металлов второй группы – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra – лишь производные магния нашли широкое применение в органическом синтезе. Это связано, в первую очередь, с уникальным сочетанием достаточно высокой реакционной способности и легкой доступности органических производных магния. металлоорганические соединения кальция, стронция и бария обладают чрезвычайно высокой химической активностью. Они воспламеняются на воздухе, быстро претерпевают гидролиз. Реакции с их участием представляют собой неселективные процессы, что крайне неудобно для осуществления направленного синтеза какого-либо конкретного соединения с большим выходом.

Названия реактивов Гриньяра – магниорганических соединений – строятся, как и в случае литийорганических соединений, например Бромид пент-2-илмагния, иодид циклобутилмагния, (1-фенилпроп-2-ил)этилмагниий.

Магниорганические соединения имеют широкое применение в органическом синтезе, однако детали механизма их образования, агрегации в растворах и последующие процессы до сих пор являются предметом исследования.

Реактивы Гриньяра чаще всего получают растворяя металлический магния в соответствующем галогениде. Данная реакция представляет собой окислительное включения магния по связи C–Hal. В качестве R могут выступать алкильные или арильные группировки. Реакция проводится в среде абсолютированного эфира:



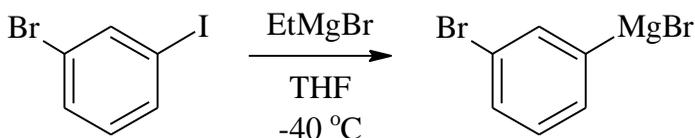
В качестве субстратов применяют органические бромиды и иодиды, поскольку они более реакционноспособны по сравнению с хлоридами и фторидами. Для активации поверхности металлического магния используют элементный йод. Образующейся иодид магния связывает следы воды в реакционной смеси. В лаборатории реакцию проводят в абсолютном (безводном) диэтиловом эфире, а в промышленности вместо диэтилового эфира применяется смесь различных алканов и тетрагидрофурана. Рассматриваемый метод можно использовать для синтеза широкого круга магниорганических производных, содержащих первичные, вторичные, третичные, аллильные, бензильные или арильные производные.

Фторсодержащие магниорганические соединения легко удастся получить по методу Рике. Безводный хлорид магния восстанавливается металлическим калием. Получившейся магни Рике настолько активен, что способен вступать в реакцию с инертными фторалканами.

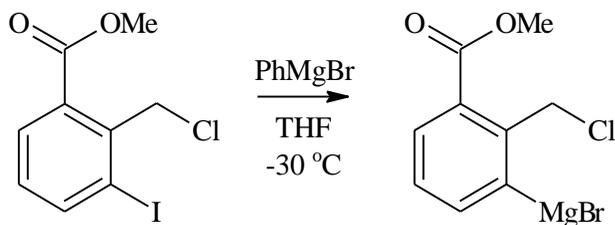
Реагенты Гриньяра, содержащие в своем составе различные функциональные группы, можно получить при низкой температуре используя органические иодиды. В качестве заместителей могут выступать Br, CONR<sub>2</sub>, COOR. Если органический субстрат содержит карбонильную группу, то синтез реактива Гриньяра на основании такого субстрата можно проводить только после защиты карбонильной группы, поскольку магниорганические соединения легко присоединяются по кратным связям C=O карбонильной группы. Защиту проводят путем перевода карбонильного соединения в ацеталь. Чаще всего для таких целей используют этиленгликоль.

Реакционная способность органических галогенидов увеличивается в ряду F – Cl – Br – I, поэтому можно селективно проводить реакции получения реагентов Гриньяра используя органические иодиды даже в том случае, если они содержат такие реакционноспо-

собные группы как  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CONR}_2$ , Br, Cl. Например, взаимодействие 1-бром-3-йодбензола с бромидом этилмагния приводит к замещению атома йода на атом магния.

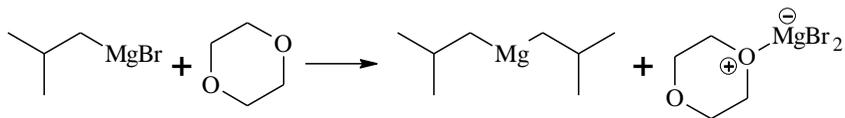


В случае одновременного наличия в молекуле органического субстрата атомов галогенов при  $\text{sp}^3$ - и  $\text{sp}^2$ -гибридных атомах углерода в реакцию переметаллирования вступает атом галогена, находящийся при  $\text{sp}^2$ -гибридном атоме углерода.



*Трансметаллирование* – реакция, которая позволяет получить органические соединения магния, в которых атом металла образует две связи  $\text{Mg}-\text{C}$ . Для проведения реакции трансметаллирования используют взаимодействие между органическими производными ртути и металлическим магнием. Реакцию проводят в абсолютном диэтиловом эфире. Движущей силой процесса является образование металлической ртути – наиболее устойчивого состояния данного элемента.

Использование полиэфиров  $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{Me}$  ( $n = 2 - 5$ ) также приводит к образованию бинарных магниевых производных за счет смещения равновесия.

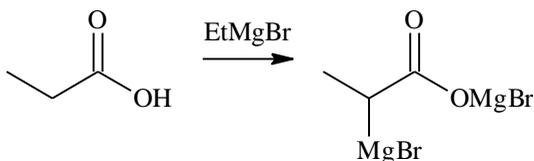
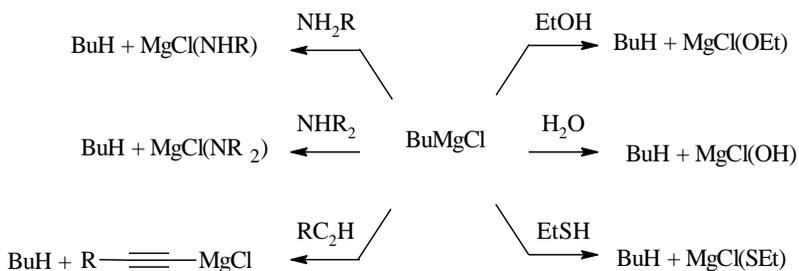


Взаимодействие магния с соединениями, содержащими кратные связи  $\text{C}=\text{C}$  проходит довольно гладко. Магний-бутадиен представляет собой полимерное вещество белого цвета неустояченного строения. Структура дифенилбутадиенмагния, установленная с помощью рентгеноструктурного анализа, содержит пятичленный цикл  $\text{MgC}_4$ , координационное число металла повышено до пяти, за счет координации трех молекул ТГФ.

Трудно переоценить важность реагентов Гриньяра в современном органическом синтезе, поскольку позволяют достаточно легко образовывать  $\text{C}-\text{C}$ -связи, атакуя электрофильные атомы углерода. Перейдем к рассмотрению наиболее важных с синтетической точки зрения свойств магнийорганических соединений.

Независимо от того, сколько органических лигандов координирует атом магния – один ( $\text{EtMgBr}$ ) или два ( $\text{Et}_2\text{Mg}$ ), магнийорганические соединения способны реагировать с веществами, представляющими собой, доноры протона – спирты, амины, тиолы. Например, дипропилмагний вступает в реакцию с этиловым спиртом, при этом образуются пропан и этоксид пропилмагния. Взаимодействие аминов и тиолов приводит к синтезу соответствующих амидов и органических сульфидов. Реактивы Гриньяра взаимодействуют с  $\text{OH}$ -,  $\text{NH}$ -,  $\text{SH}$ - и  $\text{CN}$ -кислотами с образованием углеводородов и соответствующих продуктов металлизации. Атом водорода в  $\alpha$ -положении относительно карбоксильной группы в

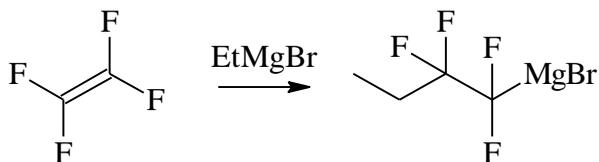
карбоновой кислоте достаточно подвижен, что позволяет проводить по нему реакции металлизации с участием магнийорганических соединений.



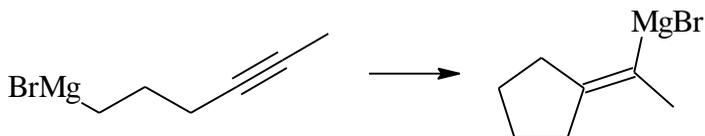
*Взаимодействия с кратными связями C=C.* Реагенты Гриньяра не вступают в реакцию с соединениями, не содержащими в своем составе активированных C=C-связей. Транс-бут-2-ен не взаимодействует с магнийорганическими соединениями по причине низкого заряда на  $sp^2$ -гибридных атомах углерода.

Напротив, наличие на  $sp^2$ -гибридных атомах углерода высокого положительного заряда обуславливает взаимодействие магнийорганических производных с кратной связью C=C. Атомы углерода тетрафторэтилена имеют достаточно высокий положительный заряд за счет сильного индуктивного эффекта со стороны атомов фтора. Это обуславливает достаточно легкое взаимодействие между тетрафторэтиленом и реагентами Гриньяра, что приводит к образованию нового реагента Гриньяра, поскольку в продукте такой реакции присутствует химическая связь магния–углерод, что

можно использовать для введения фторсодержащих заместителей в различные органические молекулы, способные взаимодействовать с реагентами Гриньяра.



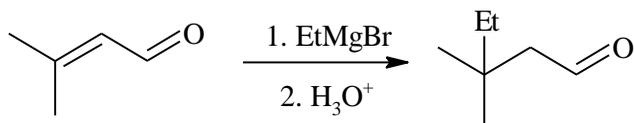
*Взаимодействие с кратными связями C≡C.* Взаимодействие магнийорганических соединений с кратными связями C≡C осуществляется лишь для терминальных алкинов, представляющих из себя СН-кислоты. Такая реакция приводит к образованию реактивов Июича – магнийорганических производных, содержащих связь Mg–C<sup>sp</sup>. Нетерминальные алкины реагируют с реагентами Гриньяра в случае, если молекула одновременно содержит в своем составе связи C≡C и Mg–C:



*Взаимодействие с α,β-непредельными карбонильными соединениями.* Активация кратных связей C=C может осуществляться путем сопряжения π-электронной плотности с карбонильной группой C=O. В этом случае становится возможно протекание как 1,2-, так и 1,4-присоединения.

Магнийорганические соединения в реакциях с α,β-непредельными альдегидами и кетонами более склонны давать продукты

1,4-присоединения, гидролиз которых будет приводить к образованию соответствующих насыщенных альдегидов и кетонов, что широко используется в современном органическом синтезе:



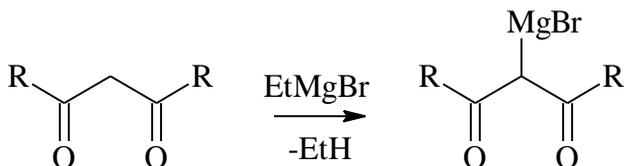
Однако, на направление реакции присоединения может оказывать существенное влияние структура субстрата. Например, бромид фенилмагния взаимодействует с  $\alpha,\beta$ -дифенилвинилфенилкетон с образованием продукта 1,4-присоединения, в то время как изомерный  $\beta,\beta$ -дифенилвинилфенилкетон дает продукт 1,2-присоединения.

*Взаимодействие с кратными связями C=O.* Реактивы Гриньяра присоединяются к карбонильным соединениям, таким как оксиды CO и CO<sub>2</sub> за счет взаимодействия с  $\pi$ -электронной плотностью кратных связей C=O. В частности реакция между реагентами Гриньяра и углекислым газом широко применяется для синтеза карбоновых кислот.

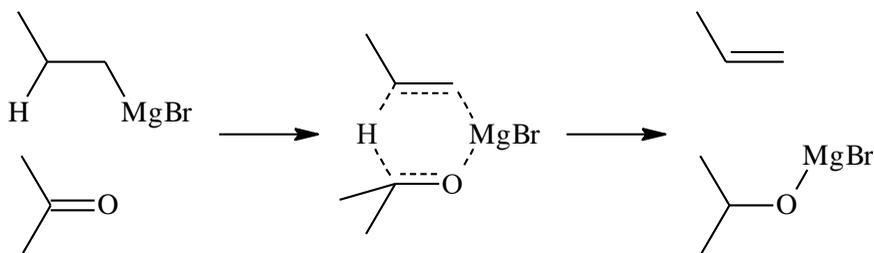
Присоединение RMgHal к альдегидам и кетонам представляет собой удобный способ получения спиртов. Эта реакция обратима, причем в значительной степени в случае пространственно загроможденных молекул. Из простейшего альдегида – формальдегида, образуются первичные спирты, остальные альдегиды приводят к синтезу вторичных спиртов. Присоединение реагентов Гриньяра к кетонам сопровождается образованием третичных спиртов.

В том случае, если карбонильное соединение содержит достаточно подвижный протон в  $\alpha$ -положении по отношению к карбонильной группе, то реакция с магниорганическим производным представляет собой  $\alpha$ -металлирование, или енолизацию.

Процесс енолизации наиболее характерен для 1,3-дикарбонильных соединений:

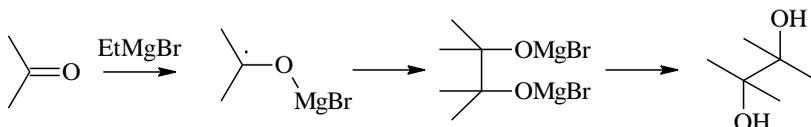


Подобная реакция не лишена недостатков. При проведении взаимодействия между карбонильным соединением и органическим производным магния может протекать нежелательный побочный процесс, заключающийся в образовании алкенов и в восстановлении карбонильных соединений до соответствующих спиртов. Такая побочная реакция возможна в том случае, если реагент Гриньяра содержит атом водорода в  $\beta$ -положении по отношению к атому металла. Такой атом водорода способен поляризоваться под действием карбонильного атома углерода, несущего частично положительный заряд. Обсуждаемая реакция протекает через образование шестицентрового переходного состояния.



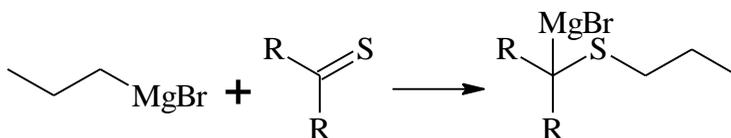
При взаимодействии реактивов Гриньяра и карбонильных соединений могут образовываться тетразамещенные гликоли за счет

димеризации кетильных радикалов, образование которых становится возможным в результате одноэлектронного восстановления карбонильной группы.



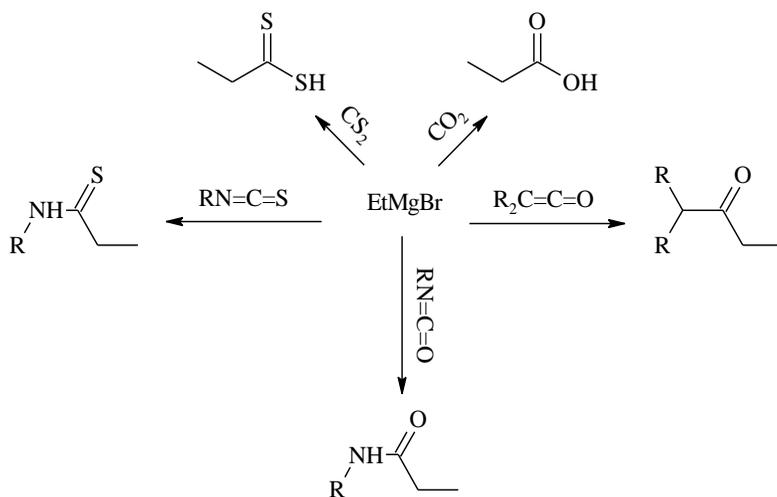
*Присоединение к производным карбоновых кислот.* Реактивы Гриньяра вступают в реакцию с ацильными производными – солями карбоновых кислот, амидами, сложными эфирами, ангидридами и галогенангидридами. В результате реакции во всех случаях образуются кетоны. Следует отметить, что выход кетонов в подобных реакциях не велик. По этой причине синтетического значения эти процессы не имеют.

*Взаимодействие с кратными связями C=S.* Реактивы Гриньяра присоединяются по кратной связи C=S путем осуществления тиофильной атаки – происходит алкилирование атома серы, а атом магния присоединяется к атому углерода.



*Карбоксилирование.* Взаимодействие магнийорганических соединений с углекислым газом находит широкое применение поскольку позволяет достаточно легко наращивать углеродную цепь, а также синтезировать карбоновые кислоты. В том случае, если в процессе синтеза не допускать избыток реактивов Гриньяра в реакционной смеси, кислоты образуются с высоким выходом. Помимо

CO<sub>2</sub>, магнийорганические соединения вступают в реакции с рядом аналогичных кумулированных молекул. При этом во всех случаях к sp-гибридному атому углерода присоединяется органический лиганд, с которым связан атом магния. Взаимодействие между реагентами Гриньяра и кетенами позволяет получать кетоны. Реакция алкилмагниевых соединений с изоцианатами и изотиоцианатами приводит к образованию амидов и тиоамидов соответственно. Сероуглерод – серосодержащий аналог углекислого газа. Как и CO<sub>2</sub> сероуглерод легко алкилируется магнийорганическими соединениями с образованием дитионовых кислот.

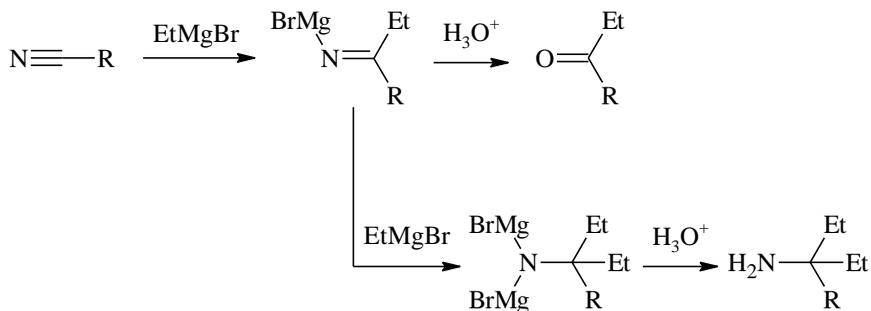


Реакция реагентов Гриньяра с изотиоцианатами приводит к образованию тиоамидов, а с сероуглеродом – к тиолтионовым кислотам.

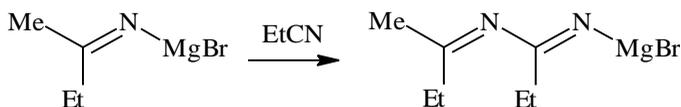
*Взаимодействие с кратными связями C≡N и C=N.* Как и литийорганические соединения, реагенты Гриньяра способны присоединяться по кратным связям, образованным с участием атомов азота.

Нитрилы вступают в реакцию с магнийорганическими соединениями за счет присоединения по кратным связям  $C\equiv N$ . При этом происходит алкилирование атома углерода нитрильной группы и присоединения атома магния к атому азота. Последующий гидролиз приводит к образованию кетонов. Синтетическую пользу обсуждаемая реакция имеет в случае проведения с использованием эквимольных количеств реагентов.

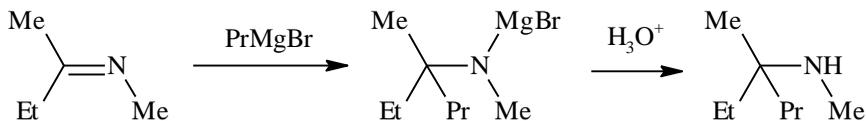
В случае недостатка нитрила магнийорганические соединения сначала атакуют тройную связь  $C\equiv N$ , а затем происходит присоединение избытка реагента Гриньяра к образовавшейся на первой стадии кратной связи  $C=N$ . В обоих случаях алкилированию подвергается атом углерода, а атомы магния поочередно присоединяются к атому азота. Гидролиз такого соединения приводит к образованию третичных аминов.



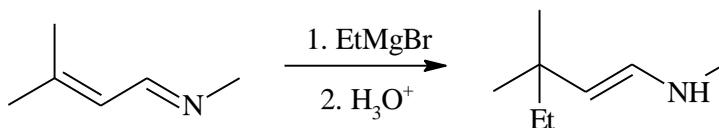
В случае избытка нитрила, образовавшееся магниевое производное имина может присоединиться к исходному нитрилу.



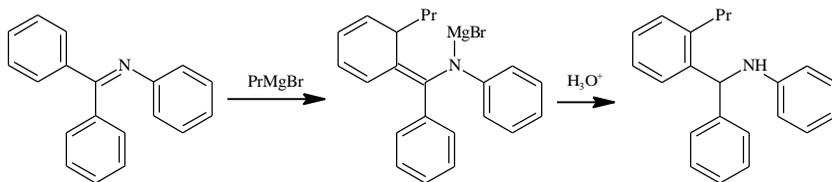
Реакция магнийорганических соединений с имидами – основаниями Шиффа – а также с солями имида приводит к образованию аминов. Данная реакция достаточно часто используется в том случае, если необходимо синтезировать несимметричный амин.



Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных иминов становится возможным сопряженное присоединение реактивов Гриньяра. В результате реакции преимущественно образуется продукт 1,4-присоединения.

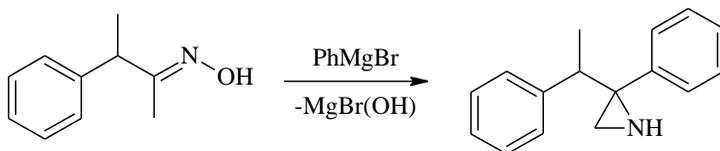


Отметим, что 1,4-присоединение реактивов Гриньяра становится возможным даже в случае включения кратной C=C-связи в ароматическую систему.

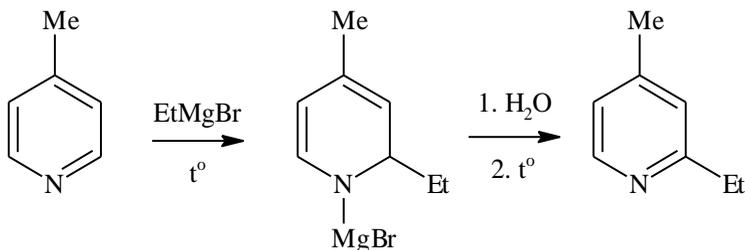


Оксимы кетонов, взаимодействуя с реактивами Гриньяра, образуют производные азиридина – трехчленного азотсодержащего насыщенного гетероцикла, с достаточно высоким выходом. Данная

реакция является одним из важнейших методов синтеза несимметричных азиридинов, исходя из ациклических соединений.



Магнийорганические соединения достаточно трудно реагируют с азотсодержащими гетероциклами. Пиридин при высоких температурах алкилируется по второму положению. Реакция протекает в отсутствие простых эфиров.

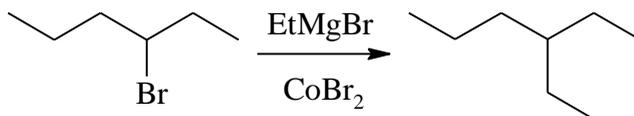


Аналогично пиридину реагирует и хинолин. Данная реакция дает широкие синтетические возможности и позволяет достаточно просто вводить заместители во второе положение ароматической хинолиновой системы.

*Взаимодействие с органическими галогенидами.* Реакции реактивов Гриньяра с органическими галогенидами приводят к образованию продуктов С–С-сочетания. Такие процессы катализируются соединениями d-металлов – Fe, Co, Ni, Ag, Pd.

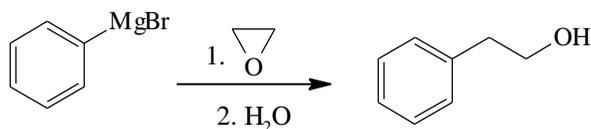
В отсутствие катализаторов реактивы Гриньяра не реагируют с арил- и винилгалогенидами. Роль катализатора исследована недостаточно. Имеются предположения, что ионы переходных металлов образуют интермедиаты, содержащие  $\sigma$ -связи М–С. Такие интерме-

диаты нестойки и распадаются с образованием продуктов кросс-сочетания. Скорость взаимодействия магнийорганических соединений с алкил- и арил-галогенидами зависит от природы галогена и увеличивается в ряду  $F < Cl < Br < I$ . Данный факт позволяет проводить селективное замещение более тяжелых галогенов на алкильные или арильные группы в присутствии более легких.



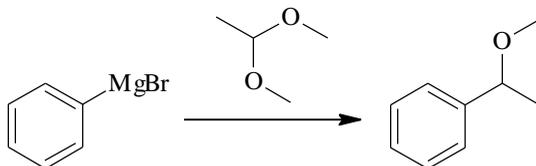
Взаимодействие реагентов Гриньяра с *E*- и *Z*-винилгалогенидами протекает стереоселективно: *E*-винилгалогениды образуют *E*-алкены, а *Z*-винилгалогениды – *Z*-алкены.

*Взаимодействие со связями C–O.* Реактивы Гриньяра не взаимодействуют в обычных условиях с ациклическими и циклическими простыми эфирами. Магнийорганические соединения способны вступать в синтетически важные реакции в случае геминальных эфиров или эфиров с малыми циклами – с оксиранами и оксетанами.

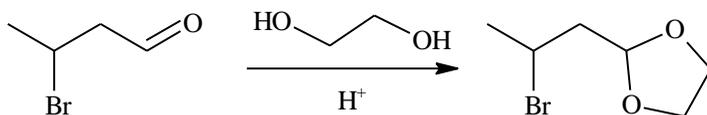


Тетрагидрофуран под действием реактивов Гриньяра раскрывается редко, по этой причине его часто используют в качестве растворителя, в котором проводят синтез с участием органических производных магния.

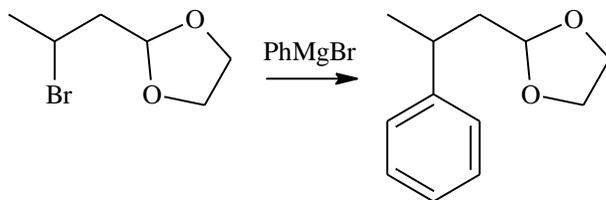
Реакции с ацетальми протекают в очень жестких условиях. В случае использования смешанных ацеталей преимущественно отщепляется группа, представляющая из себя лучшую уходящую группу в нуклеофильном замещении.



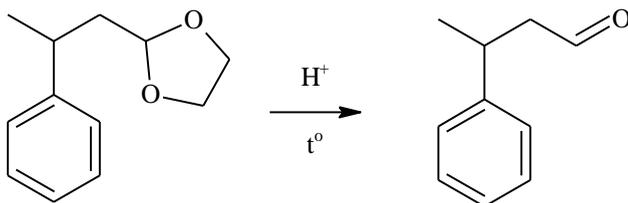
Циклические ацетали, в частности 1,3-диоксоланы, инертны в реакции с реактивами Гриньяра, их можно использовать для защиты карбонильных соединений. В качестве примера рассмотрим способ превращения 3-бромбутаналь в 3-фенилбутаналь с использованием магнийорганических соединений. Для осуществления такого превращения необходимо защитить альдегидную группу путем перевода ее в циклический ацеталь – 1,3-диоксолан. Для этого чаще всего проводят реакцию ацетализации используя этиленгликоль в кислой среде.



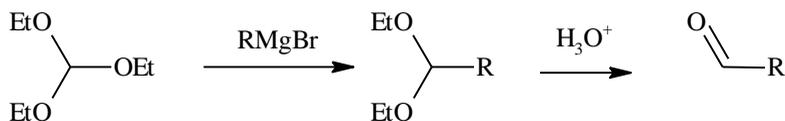
Напомним читателю, что реактивы Гриньяра не взаимодействуют с циклическими ацетальми, поэтому последующая стадия синтеза – взаимодействие 2-(2-бромпропил)-1,3-диоксолана с бромидом фенилмагния, в результате которой атом брома в органическом субстрате заменяется фенильной группой.



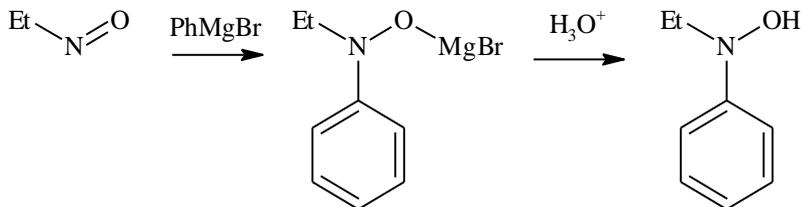
В завершении синтеза следует кислотный гидролиз 2-(2-фенилпропил)-1,3-диоксолана, в результате которого снимается ацетальная защита и образуется конечное соединение – 3-фенилбутаналь.



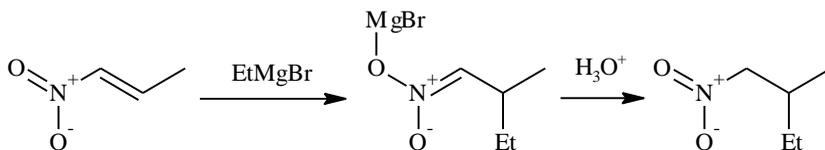
Взаимодействие реактивов Гриньяра с этилортоформиатом применяется для синтеза альдегидов или их ацеталей.



Взаимодействие с кратными связями  $\text{N}=\text{O}$ . Реакция магнийорганических соединений с нитрозо- и нитросоединениями приводит к образованию замещенных гидросиламинов.



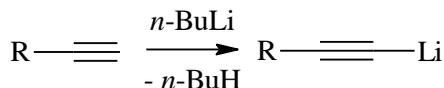
Двойная C=C-связь может быть активирована путем сопряжения с нитрогруппой, являющейся сильным акцептором электронной плотности. В этом случае реактивы Гриньяра способны реагировать  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными нитросоединениями. Взаимодействие протекает путем 1,4-присоединения.



#### 4. СИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛИТИЙ- И МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

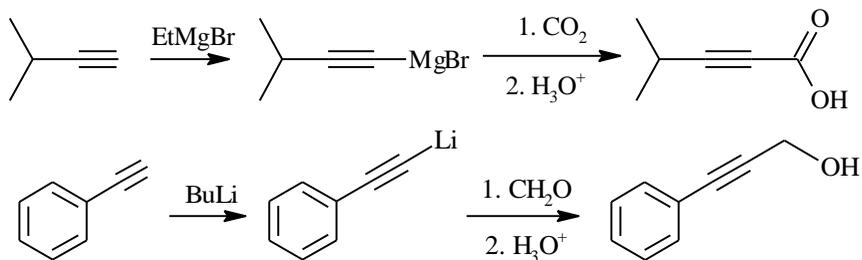
Ацетиленидный фрагмент представляет собой очень удобную в синтетическом плане часть молекулы, на основании которой можно проводить большое число химических превращений, ведущих к образованию С–С-связи или трансформации функциональных групп.

Терминальные алкины обладают повышенной СН-кислотностью, благодаря наличию в них  $sp$ -гибридных атомов углерода, электроотрицательность которых выше, чем у  $sp^2$ - или  $sp^3$ -гибридных атомов С. Благодаря этому терминальные алкины способны образовывать карбанионы под воздействием литий- и магнийорганических соединений, например:

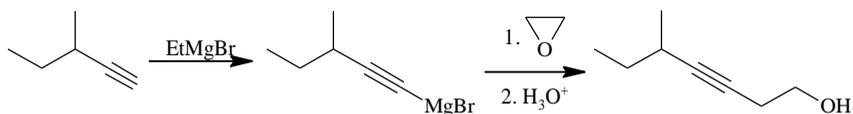


Последующая обработка ацетиленовых карбанионов различными электрофилами приводит к разнообразным аддуктам. Реакции при этом протекают с достаточно высоким выходом. Следует отметить, что ацетилениды достаточно сильные основания. Этот факт затрудняет использование их вместе с *втор*- и *трет*-алкильными производными, поскольку последние под воздействием сильных оснований претерпевают элиминирование. Использование литийорганических соединений позволяет получать бис-анионы ацетиленового ряда. В частности, взаимодействие пропина с двумя эквивалентами бутиллития в присутствии тетраметилэтилендиамина сопровождается образованием бис-аниона, способного реагировать с двумя различными электрофилами, что приводит к образованию несимметричного не терминального алкина.

Применяя ацтилениды лития или магния, удается нарастить углеродную цепь на один или два атома углерода. Для наращивание углеродной цепи на один атом углерода используются углекислый газ или формальдегид:



В том случае, если необходимо удлинить однозамещенный ацетилен на два атома углерода требуется использовать оксиран:

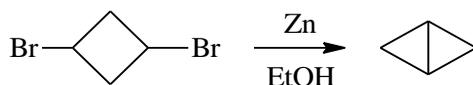


Для незамещенного ацетилена удлинение углеродной цепи на два атома углерода возможно при использовании двух молей основания и двух молей формальдегида.

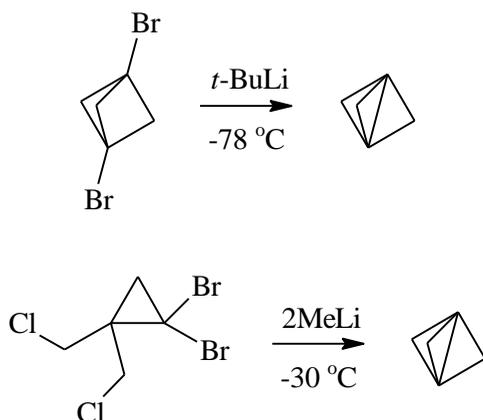
Перейдем к рассмотрению синтеза карбоциклических соединений с использованием металлоорганических соединений.

*Синтез трехчленного цикла.* Химия циклопропанов началась в 1882 году, когда при взаимодействии 1,3-диформилпропана и натрия был впервые получен циклопропан. К настоящему моменту разработано множество синтетических подходов для создания циклопропановых систем. Мы рассмотрим лишь те подходы, в которых используются элементоорганические соединения лития и магния.

Внутримолекулярное дегалогенирование 1,3-дигалогеналканов приводит к образованию циклопропанов. В классическом варианте эта реакция называется реакцией Вюрца и для ее проведения используется металлический натрий, например. Классическая реакция Вюрца имеет синтетический недостаток – низкие выходы циклических продуктов и неудобство работы с металлическим натрием. Более удобной оказывается дегалогенирование с помощью цинка – реакция Густавсона:

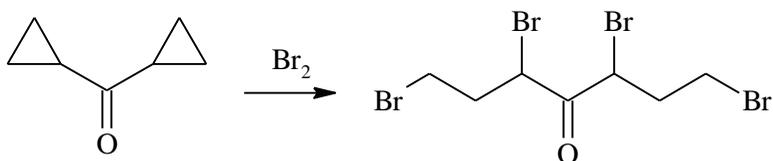


Анионная циклизация 1,3-дигалогеналканов может протекать и под воздействием алкиллитиевых реагентов, что наиболее удобно для синтеза пропеланов, содержащих циклы малых размеров.

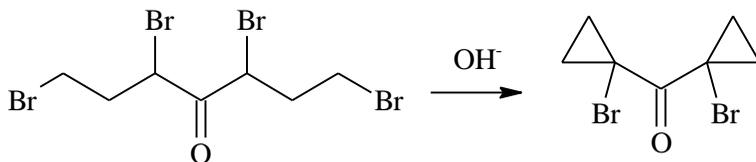


Использование алкиллитиевых реагентов позволяет получать циклопропаны самого разнообразного строения. Например синтез 7-циклопропилидендиспиро[2.0.2.1]гептана легко удастся провести с применением алкиллитиевых соединений с приемлемым выходом. В качестве исходного соединения для синтеза такой триангуляновой системы используется дициклопропилметанон.

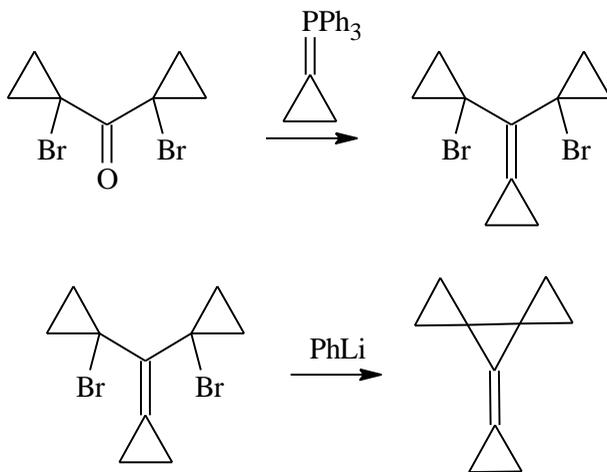
На первой стадии на дициклопропилметанон действуют бромом, в результате чего происходит раскрытие напряженных циклопропановых колец и образуется 1,3,5,7-тетрабромгептан-4-он.



Далее следует внутримолекулярная реакция циклизации, осуществляемая за счет действия на тетрабромпроизводное водным раствором щелочи.



Кетогруппа заменяется на циклопропилиден под воздействием циклопропилиден(трифенил)фосфана с помощью реакции Виттига, в результате чего образуется 1,1'-(циклопропилиденметанедил)бис(1-бромциклопропан). На завершающей стадии протекает дебромирование 1,3-дибромпроизводного под воздействием фениллития.

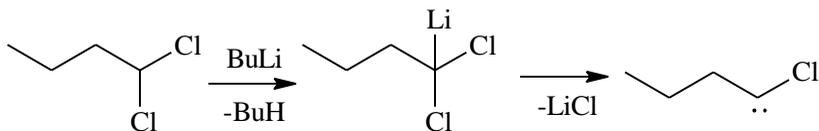


Синтез циклопропанов можно осуществить с использованием карбенов или их аналогов – карбеноидов. Эти частицы присоединяются по двойным С=C-связям и генерируются под воздействием литийорганических соединений. Напомним читателю, что карбеноиды это соединения, не являющиеся соединениями двухвалентного углерода, однако способные к взаимодействию с алкенами по схеме [2+1]-циклоприсоединения. К карбеноидам относятся карбеновые комплексы переходных металлов, соединения тетракоординированного углерода, который образует связи с металлом и уходящей группой.

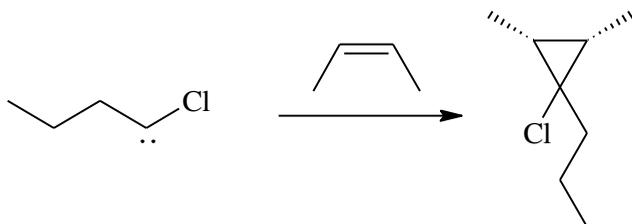
Карбеноиды обладают рядом преимуществ перед карбенами. Карбеноиды менее реакционноспособные, однако за счет этого можно достичь большей селективности, если сравнивать их с карбенами. Наличие атома металла в составе карбеноида позволяет проводить асимметрическую реакцию [2+1]-циклоприсоединения, за счет введения в металлический центр хиральных лигандов.

Рассмотрим генерацию карбеноида на примере 1,1-дихлорбутана вызванную взаимодействием последнего с бутиллитием. На

первой стадии происходит взаимодействие бутиллития с кислым протоном 1,1-дихлорбутана, находящемся в первом положении.

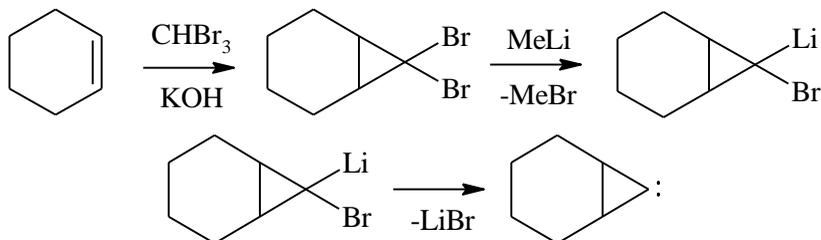


Относительно легкая подвижность этого протона обусловлена отрицательным индуктивным эффектом двух атомов хлора, связанных с тем же атомом углерода, что и обсуждаемый протон. На второй стадии происходит отщепление атома металла и уходящей группы, в данном случае – атомов лития и хлора. Образующийся на второй стадии карбен может участвовать в реакции [2+1]-циклоприсоединения. При этом в продукте реакции сохраняется конфигурация, присущая используемому алкену. Так, использование транс-алкенов будет приводить к синтезу транс-замещенных циклопропанов, а применение цис-алкенов – к цис-замещенным циклопропана, например:

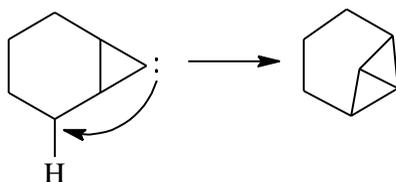


За счет реакции [2+1]-циклоприсоединения, протекающей с применением литийорганических соединений, удастся проводить синтез напряженных структур. Рассмотрим синтез трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-гептана из коммерчески доступного циклогексена. В начале из циклогексена синтезируют 7,7-дибромбицикло[4.1.0]гептан с помощью смеси  $\text{CHBr}_3$  и  $\text{KOH}$ . Образовав-

шийся 7,7-дибромбицикло[4.1.0]гептан способен претерпевать обмен металл–галоген при взаимодействии с алкиллитиевыми реагентами. Продуктом такого взаимодействия является высокореакционный карбеновый интермедиат.

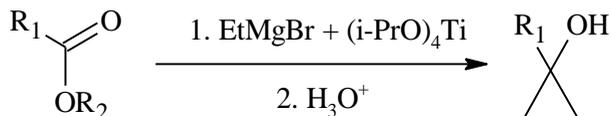


Одно из направлений, по которому может превращаться подобный карбеновый интермедиат, является внутримолекулярное включение карбена по связи С–Н. Такая циклизация приводит к образованию трициклической структуры.

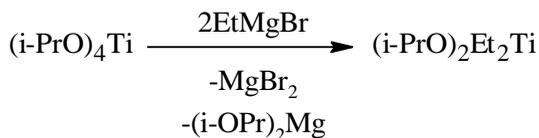


Теперь перейдем к рассмотрению возможности построения циклопропанового кольца за счет применения реактивов Гриньяра. Наиболее важной в синтетическом плане оказывается реакция Кулинковича. Реакция Кулинковича – синтез циклопропанов, представляющий результат формального присоединения этилен-бис-аниона по карбонильной группе. В данном случае в качестве источника этилен-бис-аниона выступает бромид этилмагния. Реакция

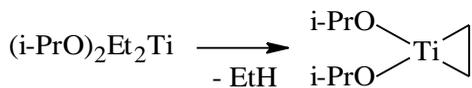
осуществляется в присутствии каталитических количеств алкоголя-тов титана.



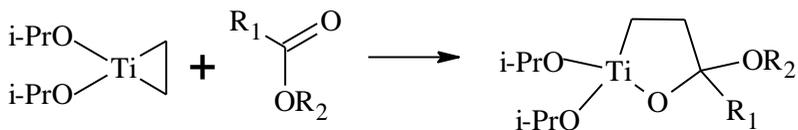
Механизм реакции Кулинковича включает в себя несколько стадий. На первой стадии происходит генерация нестабильного диэтилдиизопропоксититана за счет взаимодействия одного эквивалента алкоголята титана и двух эквивалентов магнийорганического соединения.



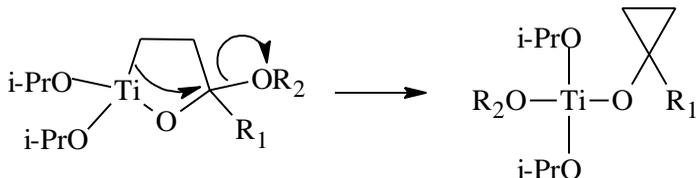
Далее диэтилдиизопропоксититан претерпевает  $\beta$ -элиминирование, в результате которого образуется этан и диалкоксититана-циклопропан.



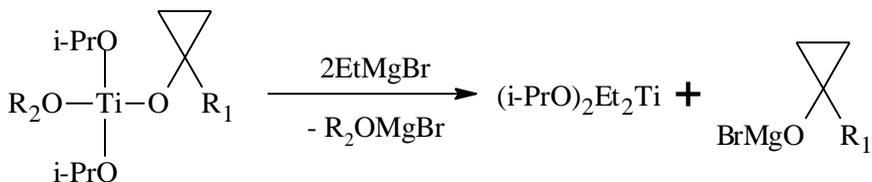
Именно диалкоксититана-циклопропан выполняет роль эквивалента этилен-бис-аниона, который взаимодействует со сложноэфирной группировкой с образованием оксатитанового пятичленного цикла.



Такой пятичленный оксатитановый цикл не стабилен. Он претерпевает перегруппировку, в результате которой образуется титанат циклопропанола.

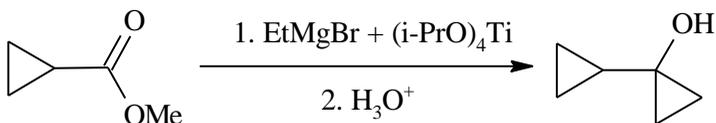


На последней стадии происходит регенерация диэтилдиизопропоксититана, который вновь может участвовать в реакции гидроксидоциклопропанирования, и образование циклопропанолят-аниона.



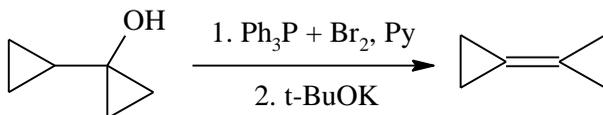
В реакцию Кулинковича способны вступать многие сложные эфиры. Гидроксидоциклопропанирование по Кулинковичу – прекрасный метод последовательного наращивания звеньев в синтезе полициклопропановых соединений.

Рассмотрим способ синтеза 7-циклопропилидендиспиро[2.0.2.1]гептана, основанный на применении реакции Кулинковича. В качестве исходного реагента в данном синтезе выступает метиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты.

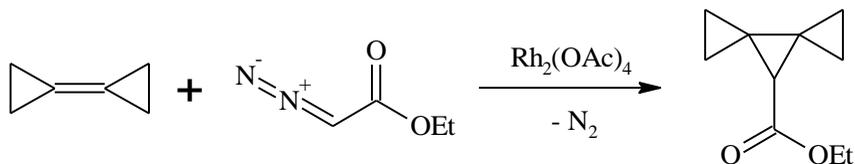


На первой стадии из эфира циклопропанкарбонвой кислоты получают 1-циклопропилциклопропан-1-ол по реакции гидроксициклопропанирования по Кулинковичу.

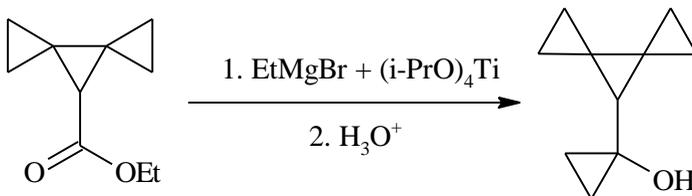
На второй стадии, образовавшийся 1-циклопропилциклопропан-1-ол обрабатывают смесью трифенилфосфина и брома в пиридине, а затем дегидрогалогенируют 1-бром-1-циклопропилциклопропан с помощью трет-бутилата калия. Продуктом реакции является 1,1'-би(циклопропилиден).



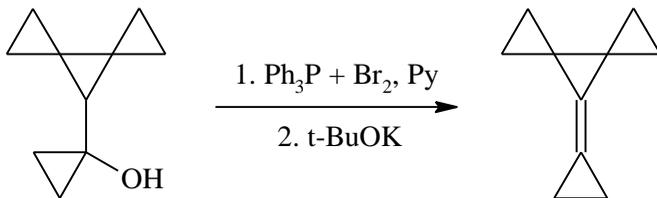
С помощью этилдиазоацетата 1,1'-би(циклопропилиден) переводят в этилдиспиро[2.0.2.1]гептан-7-карбоксилат. Реакция протекает в присутствии ацетата родия, как катализатора.



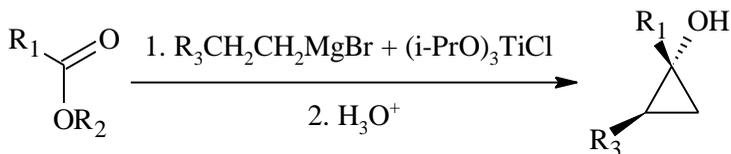
Таким образом мы снова получили сложный эфир карбоновой кислоты, которой может вступать в реакцию Кулинковича с образованием 1-(диспиро[2.0.2.1]гепт-7-ил)циклопропан-1-ола.



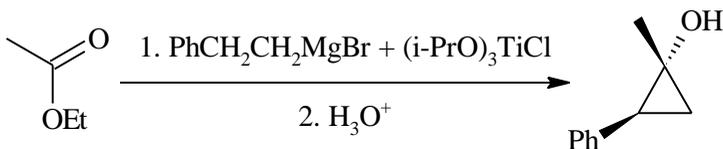
Завершающая стадия синтеза 7-циклопропилидендиспиро[2.0.2.1]гептана – образование кратной C=C-связи.



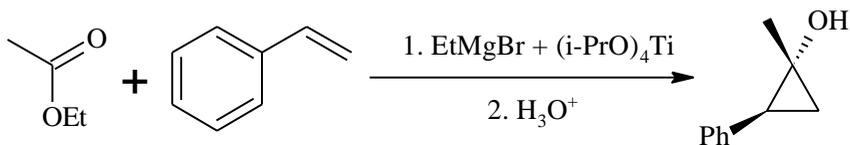
Реакцию гидроксциклопропанирования по Кулинковичу можно проводить, используя более сложные реактивы Гриньяра. В том, случае, если магнийорганическое соединение содержит группу, отличную от этильной, в качестве катализатора следует использовать хлортри(изопропокси)титан. Существенное значение имеет тот факт, что в подобных реакциях наблюдается преимущественное или исключительное образование *цис*-диалкилциклопропанолов.



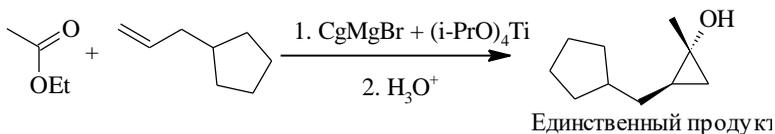
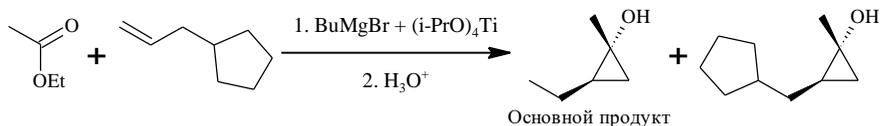
Такое модифицирование классического варианта реакции Кулинковича позволяет получать широкое разнообразие *дизамещенных* циклопропанолов.



Наиболее важная модификация реакции Кулинковича с препаративной точки зрения – это использование алкенов в качестве эквивалентов этилен-бис-анионов. При рассмотрении механизма такой реакции следует добавить стадию обмена органическими лигандами, которая происходит с участием титанового центра. Например, синтез 1-метил-2-фенилциклопропан-1-ола можно осуществить, используя бромид этилмagnия и стирол.

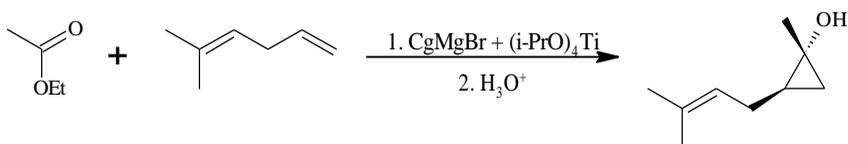


Возможность использования алкенов в реакции Кулинковича сильно зависит от скорости лигандного обмена и легкости протекания этого процесса. Данные факторы напрямую связаны с химической природой алкена и магниорганического соединения. В качестве примера рассмотрим две реакции, протекающие в присутствии различных реактивов Гриньяра.

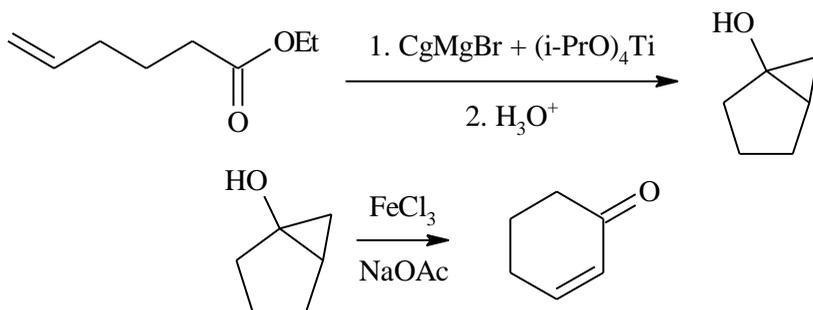


В первом случае используется бромид бутилмagnия и основным продуктом является (1*R*, 2*R*)-2-этил-1-метилциклопропан-1-ол,

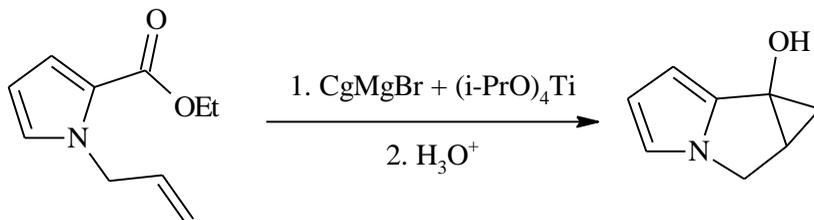
что указывает на низкую скорость обмена между органическими лигандами. Во втором случае реактивом Гриньяра является бромид циклогексилмагния, что приводит к образованию единственного продукта реакции (1*R*, 2*R*)-2-(циклопентилметил)-1-метилциклопропан-1-ол. Применение бромида циклогексилмагния позволяет провести реакцию Кулинковича практически с любыми алкенами. Отметим, что склонность к лигандному обмену понижается с ростом числа заместителей при двойной связи, что позволяет проводить селективное гидроксициклопропанирование для соединений, содержащих несколько С=C-связей, отличающихся количеством заместителей при двойных связях.



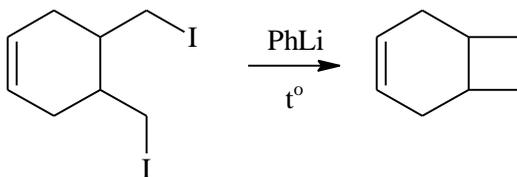
Синтетический интерес реакции Кулинковича представляет возможность циклизации ненасыщенных сложных эфиров. Образующиеся аддукты можно перевести в циклические еноны с помощью окислительного расщепления циклопропанолов.



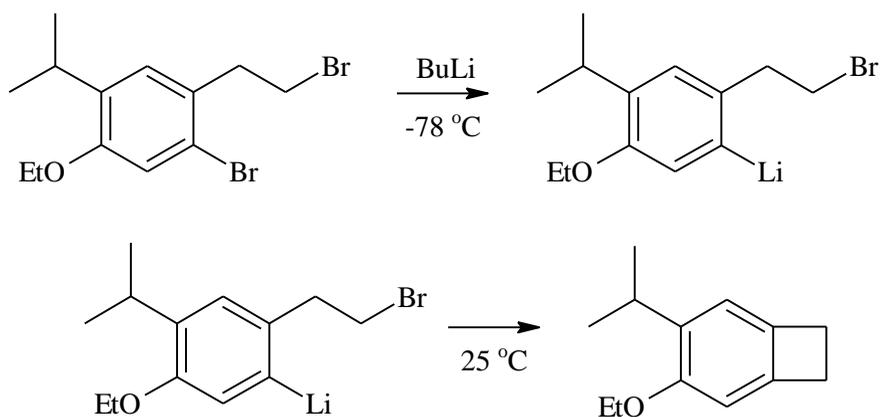
Такая реакция может быть также использована для построения конденсированной гетероциклической системы, например, с помощью реакции Кулинковича возможно синтезировать пирроло[1,2-а]циклопропа[3,4]пирролидин-3-ол с достаточно высоким выходом.



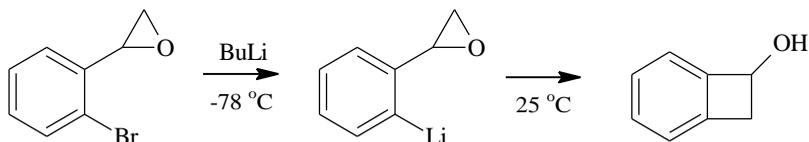
*Синтез четырехчленного цикла.* Циклобутановое кольцо можно создать путем циклизации 1,4-бифункциональных производных. В отличие от циклопропана циклобутан практически не образуется в результате проведения классического варианта внутримолекулярной реакции Вюрца. В случае четырехчленного кольца дегалогенирование 1,4-дигалогенпроизводных становится возможным при действии на них амальгамы лития. Использование литийорганических реагентов позволяет синтезировать циклобутаны, цикл которых входит в конформационно жесткую систему. Например, действие фениллития на 4,5-бис(йодметил)циклогекс-1-ен приводит к образованию бицикло[4.2.0]окт-3-ена.



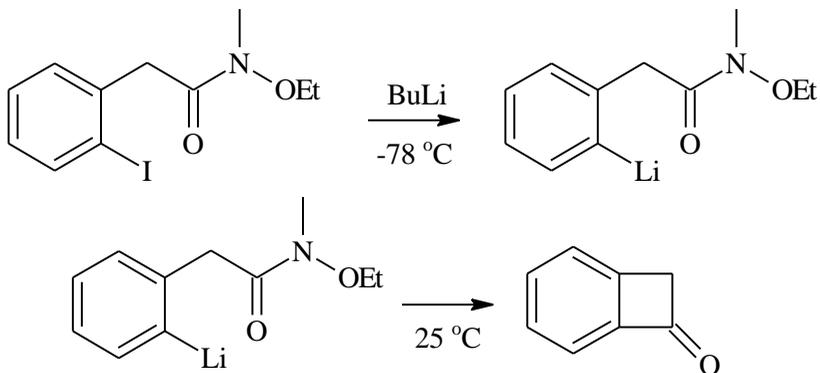
Синтез циклобутаренов, в которых циклобутановое кольцо сопряжено с бензольным ядром, достаточно легко осуществить благодаря использованию литийорганических соединений. Так, орто-бром-2-бромэтиларены, взаимодействуя с алкиллитием, с высоким выходом генерируют литированные интермедиаты. Последние легко претерпевают внутримолекулярную циклизацию, в результате которой образуются циклобутарены. В качестве примера приведен синтез 3-этокси-4-(пропан-2-ил)бицикло[4.2.0]окта 1,3,5-триена.



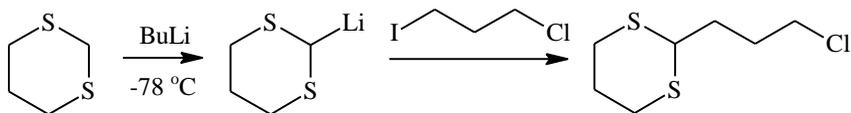
Таким же образом можно осуществить превращение в циклобутарены орто-галогензамещенные фенилоксираны и N,N-дизамещенные амиды фенилуксусной кислоты.



Как видно из приведенных выше уравнений использование орто-галогензамещенных фенилоксиранов сопровождается образованием циклобутаненовых спиртов. В случае использования N-метил-N-метоксиамида фенилуксусной кислоты конечным продуктом такой реакции будет образование кетопроизводного циклобутана.

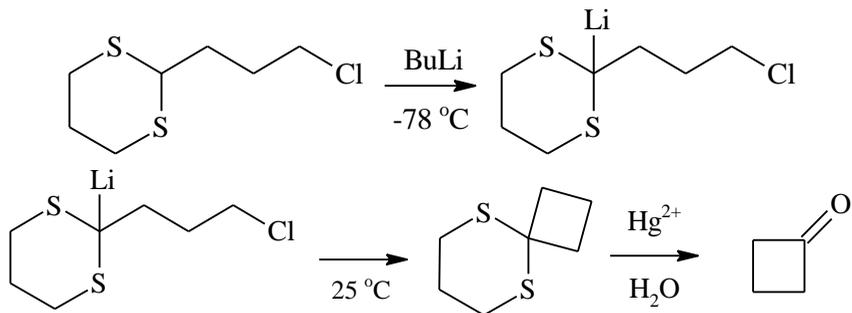


С помощью литийорганических соединений можно получить производные циклобутана с использованием гетероциклических соединений. Как было рассмотрено ранее, 1,3-дитиан способен легко взаимодействовать с алкиллитиевыми соединениями, с образованием 2-литиио-1,3-дитиана. Это соединение легко реагирует с 1,3-дигалогеналканами, такими как 3-иод-1-хлорпропан.

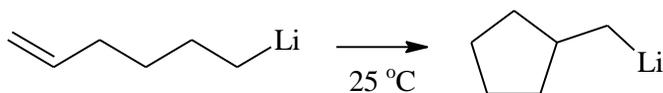


Образовавшийся 2-(3-хлорпропил)-1,3-дитиан снова обрабатывают алкиллитиевым реагентом, что приводит к получению производного циклобутана. Взаимодействие между нитратом ртути (II)

и 5,9-дитиаспиро[3.5]нонаном приводит к образованию циклобутана с высоким выходом.



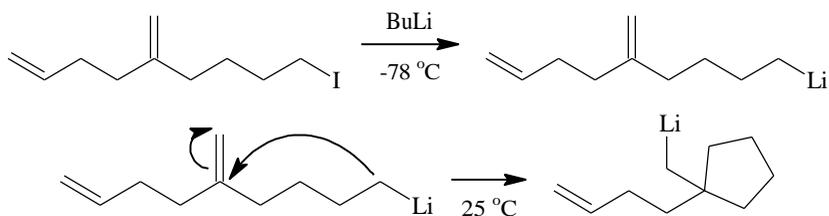
*Синтез пятичленного цикла.* Производные циклопентана можно получить путем внутримолекулярных превращений 5-алкениллитиевых и 5-алкенилмагниевых соединений. Для осуществления такой циклизации необходимо использовать 6-галогенгекс-1-ены. Например, незамещенный 6-иодгекс-1-ен, взаимодействуя с *трет*-бутиллитием, образует метилциклопентан. На первой стадии происходит замещение атома йода на атом лития. Эта стадия осуществляется при  $-78^{\circ}\text{C}$ . При такой температуре 6-литиогекс-1-ен стабилен, однако нагревание это соединения до комнатной температуры сопровождается внутримолекулярной циклизацией, в результате которой образуется циклопентилметанид лития.



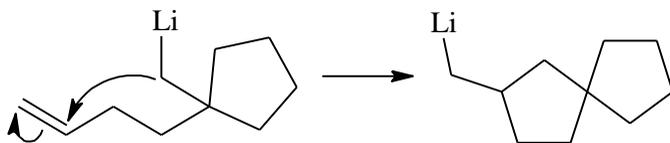
Реакция циклопентилметанида лития с водой сопровождается образованием метилциклопентана. Реакция протекает через шестичленное переходное состояние, соответствующее конформации

кресло, благодаря чему циклизация осуществляется с высокой стереоселективностью. Например, 6-иод-5-метилгекс-1-ен при взаимодействии с бутиллитием превращается в транс-1,3-диметилциклопентан, в то время как 6-иод-4-метилгекс-1-ен в аналогичных условиях образует цис-1,3-диметилциклопентан.

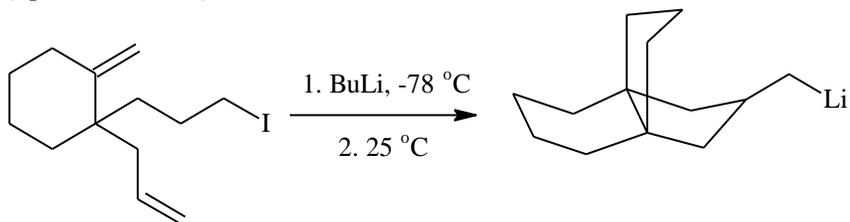
В том случае, если производное 6-иодгекс-1-ена содержит дополнительный алкенильный фрагмент, становится возможным проведение стереоселективной циклизации, в которой принимают участие две С=С-связи. В качестве примера рассмотрим циклизацию 9-иод-5-метиленнон-1-ена под действием бутиллития. Замена атома галогена на атом лития создает карбанион, который атакует  $sp^2$ -гибридный атом углерода ближайшей С=С-связи таким образом, чтобы образовался пятичленный карбоцикл, а отрицательный заряд локализовался на наименее замещенном атоме углерода.



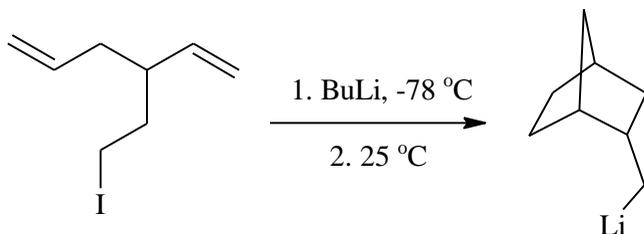
Образовавшийся 1-(бут-3-ен-1-ил)-1-(литиометил)циклопентан неустойчив – карбанионный центр атакует кратную С=С-связь и образуется спироциклическая система.



Полученный таким образом 2-(литиометил)спиро[4.4]нонан переводят в углеводород взаимодействием с метиловым спиртом. Ниже представлены синтетические возможности обсуждаемой реакции, позволяющие получать такие соединения как [4.3.3]пропелан и норборнан. Так, для синтеза [4.3.3]пропелана в качестве исходного соединения используют 1-(3-иодпропил)-2-метилен-1-(проп-2-ен-1-ил)циклогексан.

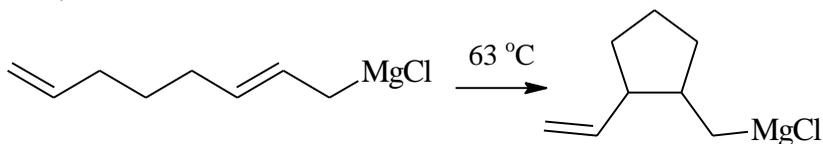


При синтезе норборнана исходят из 3-(2-иодэтил)гекса-1,5-диена.



Следует отметить, что образовавшиеся литийорганические производные пропелана и норборнана могут быть использованы для синтеза более сложных производных путем взаимодействия с широким спектром разнообразных электрофилов, как это показано реакциями ниже, на примере норборнана. Во всех случаях реакции между обсуждаемыми литийорганическими производными и электрофилами протекают с высоким выходом, что представляет определенную синтетическую ценность такого метода циклизации.

Теперь перейдем к рассмотрению методов синтеза цикlopentanов с помощью магниорганических производных. Использование подобным образом реагентов Гриньяра требует более жестких условий, чем в случае алкиллитиевых соединений, что несколько ограничивает их применение. Чаще всего на практике используют внутримолекулярную циклизацию с участием 1,6-диенов, в состав которых входит аллилмагниевый фрагмент. Рассмотрим циклизацию 1,6-диенов под действием реагентов Гриньяра на примере (6E)-8-хлорокта-1,6-диена. На первой стадии 1,6-диен переводят в магниорганическое соединение. Длительное нагревание хлорида замещенного аллилмагния приводит к внутримолекулярной циклизации, продуктом которой является хлорид (2-винилциклопентилметил)магния.



Образовавшееся магниорганическое соединение может быть использовано для проведения реакций с электрофилами, что позволяет осуществлять синтез функционально замещенных продуктов цикlopentanов.

## 5. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Литийорганические соединения.** Li-Органические соединения общей формулы RLi (R – углеводородный радикал) сильно ассоциированы между собой. Причем склонность к образованию олигомеров проявляется не только в кристаллическом состоянии, но и в растворах. Причина ассоциации – координационная ненасыщенность атомов лития в подобных соединениях.

Рассмотрим кристаллическую структуру метанида лития. Соединение LiMe кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой *I-43m*. Структура представляет собой ОЦК упаковку тетраэдров Li<sub>4</sub>, каждая грань которых координирована метанид-ионом. Расстояние d(Li–C) в рассматриваемой структуре составляет 2.31 Å, а d(Li–Li) = 2.68 Å, что меньше аналогичного межъядерного расстояния в структуре металлического лития (3.04 Å). Тетрамер Li<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> можно рассматривать как искаженный куб, вершины которого чередуются атомами лития и углерода. Следует отметить, что подобные гетерокубаны часто встречаются среди бинарных и псевдобинарных (таких как рассмотренный выше LiMe) соединений.

Молекулы этанида лития построены из тетрамеров Li<sub>4</sub>Et<sub>4</sub>, аналогичных по строению тетрамерам Li<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>. Однако удлинение, углеводородного радикала вызывает понижение симметрии кристалла от кубической до ромбической с пространственной группой *Rcan*. Структура этанида лития представляет собой слоистую упаковку тетрамеров Li<sub>4</sub>Et<sub>4</sub> с расстояниями между слоями примерно 7.5 Å. Тетрамеры в слоях удерживаются слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Межатомные расстояния d(Li–C) и d(Li–Li) в структуре этанида лития несколько укорочены по сравнению с аналогичными расстояниями в структуре метанида лития и равны, соответственно, 2.25 и 2.55 Å.

Структура изопропилития построена на основании гексамеров состава  $\text{Li}_6(\text{i-Pr})_6$ . Изопропилитий кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой  $P-1$ . Кластер  $\text{Li}_6$  представляет собой сильно искаженный октаэдр. Межатомные расстояния  $d(\text{Li-Li})$  лежат в диапазоне 2.40–2.94 Å, а длины  $d(\text{Li-C})$  равны 2.18–2.29 Å.

*трет*-Бутиллитий кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/c$ . Структура построена на основе кластеров  $\text{Li}_4$ . Часть трет-бутильных группировок в кристалле разупорядочены, что не позволяет надежно установить их структурные характеристики. В тоже время структура *n*-бутиллития не содержит статистически разупорядоченных атомов и построена на основе кластера  $\text{Li}_6$ , представляющий сильно искаженный октаэдр. Межатомные расстояния  $d(\text{Li-C})$  и  $d(\text{Li-Li})$  равны, соответственно, 2.24 и 2.41 Å.

*n*-Бутиллитий кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/c$ . Межатомные расстояния  $d(\text{Li-C})$  и  $d(\text{Li-Li})$  в структуре *n*-бутиллития равны, соответственно, 2.16–2.26 и 2.44–2.97 Å. Каждый кластер  $\text{Li}_6(\text{n-Bu})_6$  в структуре кристалла окружен 16 аналогичными кластерами, которые связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, возникающими между алкильными радикалами соседних *Li*-содержащих группировок.

Понижение симметрии кристаллической структуры при переходе от метильного радикала к *трет*-бутильному не противоречит правилу Федорова-Гротта, согласно которому любое относительное усложнение состава кристаллического тела неминуемо приводит к понижению симметрии кристалла.

Тенденция к образованию олигомерных структур может быть объяснена с позиции координационной ненасыщенности атомов ли-

тия в подобных соединениях. Именно координационная ненасыщенность приводит к реализации  $2e4c$ -связи в тетрамерных кластерах типа  $Li_4Me_4$  и  $Li_4Et_4$ . Многоцентровая связь в литийорганических кластерах, содержащих 4 атома металла, образуется в результате перекрывания трех орбиталей, принадлежащих трем атомам Li, и одной  $sp^3$ -орбитали атома углерода алкильного фрагмента. При перекрывании групповой связывающей орбитали  $\Psi(Li_3)$  с  $sp^3$ -гибридной орбиталью атома углерода возникает 4 молекулярные орбитали – одна связывающая, обладающая наименьшей энергией, одна разрыхляющая, которой соответствует наибольшая энергия, и две несвязывающие орбитали, энергии которых близки к энергии групповой орбитали  $\Psi(Li_3)$ . Электроны располагаются на связывающей орбитали. Вследствие разницы в электроотрицательностях связывающие электроны находятся ближе к атомам углерода, а не к атомам лития. Таким образом, в результате перекрывания 4 орбиталей реализуется двухэлектронная четырехцентровая связь. В кластерах  $Li_4$  каждый атом лития посредством четырехцентровой двухэлектронной связи одновременно соединен с тремя метильными группами, а каждая метильная группа одновременно связана с тремя атомами лития.

Литийорганические соединения способны образовывать еще один тип кластерных группировок, основанный на кластере  $Li_2$ . Так, например, структура мезитиллития  $LiC_6H_2Me_3$  содержит кластер  $Li_2$ , образующий два типа связи с органическим лигандом. Атом металла в этом соединении образует 8 связей Li–C, шесть из которых образованы за счет участия  $6\pi$ -орбиталей ароматической системы, а две связи Li–C являются результатом взаимодействия АО лития и  $sp^2$ -орбитали бензольного ядра. Кластеры упаковываются в бесконечные слои, перпендикулярные плоскости (001), как это показано на рис. 1.

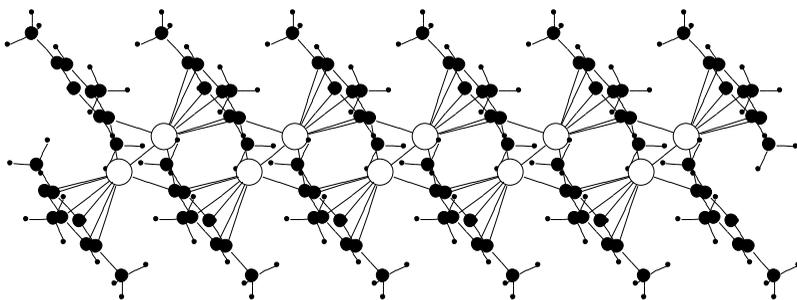


Рис. 1. Кристаллическая структура мезитилития

В том случае, если карбанион является делокализованной  $\pi$ -электронной системой, вместо кластеров  $\text{Li}_n$  ( $n = 2, 4, 6$ ) образуются колонообразные полимерные структуры. Циклопентадиенид лития кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой  $R\text{nam}$  в виде полипалубного сэндвичевого комплекса, в котором катионы лития чередуются с циклопентадиенильными фрагментами. Расстояния между атомами лития в его циклопентадиениде равно  $3.94 \text{ \AA}$ , расстояния  $d(\text{Li}-\text{C}) = 2.28 - 2.34 \text{ \AA}$ . Пятичленные кольца лигандов параллельны друг другу и располагаются в заклоненной конформации. Мономерная форма циклопентадиенида лития в структуре кристалла возможна лишь при наличии дополнительных молекул лиганда. Зигзагообразные цепи наблюдаются в случае литийорганических молекул, в которых литий координирует аллильные лиганды, как в случае структуры  $(\text{Ph}_2(\text{CH})_3)\text{Li}\cdot\text{OEt}_2$ .

Рассмотрим не менее интересное соединение лития – 2,4,6-триизопропилфенил литий  $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{i-Pr})_3)$ , которое кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой  $I-4$ . Структура обсуждаемого соединения представляет собой тетрамер (рис. 2), в котором отсутствуют кластерные связи  $\text{Li}-\text{Li}$ .

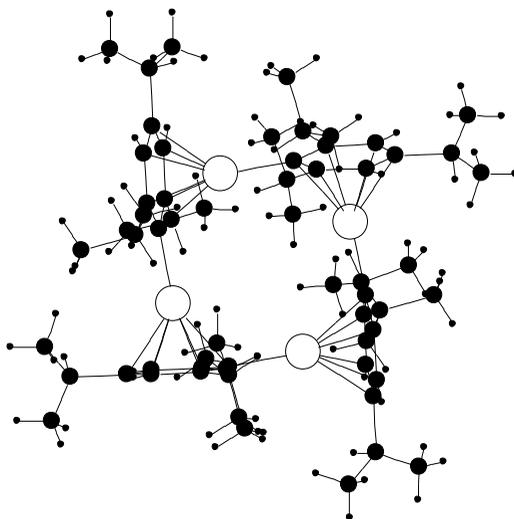


Рис. 2. Молекула  $(\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{i-Pr})_3))_4$

Атом лития в такой структуре образует связи с двумя бензольными ядрами, причем одно ядро связывается за счет  $\pi$ -облаков ароматической системы, в то время как другое – посредством  $\sigma$ -связи. В результате координационное число атомов лития в структуре  $(\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{i-Pr})_3))_4$  равно 7, а координационным полиэдром атомов лития является гексагональная пирамида, основанием которой служат атомы углерода ароматической системы.

**Натрийорганические соединения.** Метанид натрия кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа  $I222$ . Структура содержит бесконечные слои в плоскости (010). Структура метанида натрия содержит три кристаллографически неэквивалентных атома натрия. Атомы Na(1) и Na(2) имеют КЧ 6, в то время как атом Na(3) проявляет КЧ 9. Атомы Na(3) образуют тетраэдрические кластеры, отличающиеся от кластеров  $\text{Li}_4$  в метаниде лития тем, что координируют атомы углерода не только по граням, но и за счет вершин.

Атомы натрия склонны к образованию комплексов за счет координации ароматических  $\pi$ -электронных систем. Структура циклопентадиенида натрия построена аналогично структуре циклопентадиенида лития, т.е. представляет из себя полипалубный сэндвичивый комплекс из чередующихся атомов натрия и циклопентадиенид-анионов. Как и атомы лития, атомы натрия способны образовывать островные комплексы с ароматическими лигандами. Так, структура  $\eta^5$ -циклопентадиенилнатрата (1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктакан)-натрия содержит островной сэндвичевый анион  $\text{NaCr}_2^-$  и кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/m$ . В качестве катиона в таком комплексе выступает атом натрия, координированный краунэфиром. Фрагмент обсуждаемой структуры представлен на рис. 3.

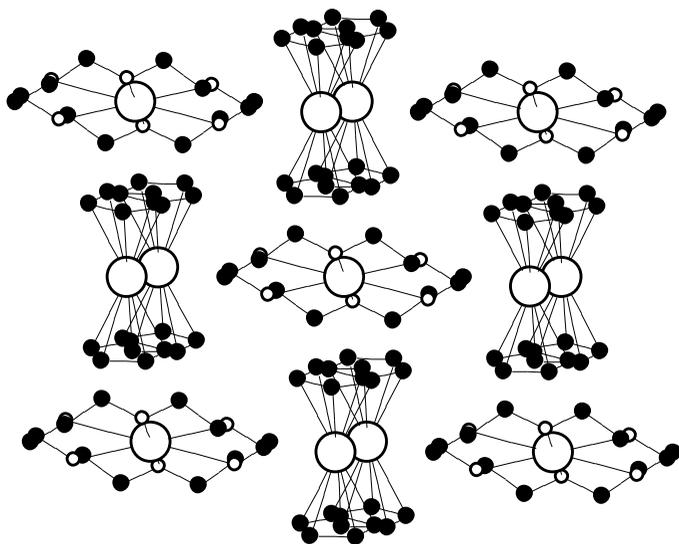


Рис. 3. Структура  $\eta^5$ -циклопентадиенилнатрата (1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктакан)-натрия.

Большие белые кружки – атомы натрия, маленькие белые кружки – атомы кислорода, черные кружки – атомы углерода. Атомы водорода не показаны

Трис(9-флуоренил)натрий кристаллизуется в гексагональной сингонии, с пространственной группой  $P6_3/m$ . Структура содержит два кристаллографических сорта атомов натрия. Атомы Na(1) имеют КЧ 9 и координируют по три атома углерода пятичленного кольца, отвечающие положениям 8а, 9 и 9а молекулы флуорена. Длины связей Na(1)–С лежат в диапазоне 2.48–2.84 Å. КЧ атомов Na(2) равно 18. Атомы Na(2) координируют три флуоренид-аниона за счет шести атомов углерода, входящих в состав шестичленной циклической системы, в результате чего проявляют координационное число 18, образуя комплексы состава  $\text{NaC}_{18}$ . Длины связей Na(2)–С равны 2.87–3.28 Å. Таким образом каждый флуоренид-анион связан с тремя атомами натрия по средством реализации катион- $\pi$ -взаимодействий.

**Калийорганические соединения.** Структура метанида калия существенно отличается от рассмотренных ранее структур метанидов лития и натрия. Соединение  $\text{CH}_3\text{K}$  кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой  $P6_3/mmc$ . Элементарная ячейка метанида калия показана на рис. 4.

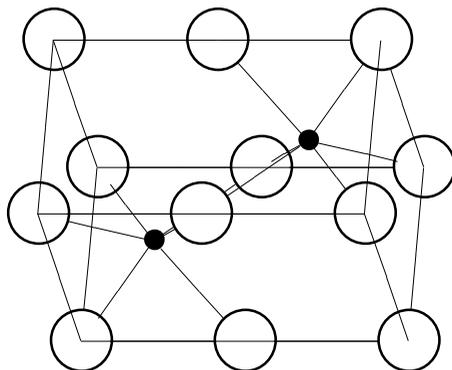


Рис. 4. Элементарная ячейка метанида калия  
Белыми кружками обозначены атомы К, черными – атомы С.  
Атомы Н в структуре  $\text{CH}_3\text{K}$  неопределены

В структуре  $\text{CH}_3\text{K}$  атомы калия образуют связи с шестью атомами углерода метанид-анионов. Длины связей  $d(\text{K}-\text{C})$  равны 3.22 Å. Следует отметить, что структура метанида калия сходна со структурой никелина – арсенида никеля, построенной за счет реализации двухслойной плотнейшей упаковки из атомов мышьяка, октаэдрические пустоты которой заполнены атомами никеля. В случае метанида калия роль атомов мышьяка играют метанид-анионы, а роль атомов никеля – атомы калия.

Циклопентадиенид калия кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой  $P-42_1c$ . Увеличение размера ионов  $\text{K}^+$  по сравнению с ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  сказывается на особенностях упаковки  $\text{K}^+$  и  $\text{Cp}^-$ . В полипалубных структурах циклопентадиенидов лития и натрия циклопентадиенид-анионы располагаются параллельно друг другу. В случае структуры  $\text{KCr}$  полипалубное строение цепочек, состоящих из чередующихся катионов и анионов, сохраняется, однако циклопентадиенид-анионы располагаются под углом 46.4°.

Тетрафенилборат калия кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой  $I-42m$ . Структура содержит бесконечные цепочки из чередующихся катионов калия и тетрафенилборат-анионов. Атомы калия координируют по два бензольных ядра двух соседних тетрафенилборат-анионов, в результате чего КЧ атомов калия равно 24.

В структуре бензолсольвата бис(триметилсилил)(диметилфенилсилил)карбида калия (пространственная группа  $C2/c$ ) содержатся два кристаллографически неэквивалентных сорта атомов калия, входящие в состав бесконечных цепочек. Атомы  $\text{K}(1)$  проявляют КЧ 18, координируют два фенильных заместителя бис(триметилсилил)(диметилфенилсилил)карбид-аниона и одну молекулу бензола. Атомы  $\text{K}(2)$  проявляют КЧ 2, образуя линейную

группировку  $\text{KC}_2$  путем координации атомов углерода, несущих отрицательный заряд в бис(триметилсилил)(диметилфенилсилил)карбиде.

**Рубидийорганические соединения.** Циклопентадиенид рубидия кристаллизуется в ромбической сингонии  $Pnma$ . Структура  $\text{RbCp}$  построена из цепочек, образованных чередованием циклопентадиенид-анионов и атомов рубидия. Как и в случае структуры циклопентадиенида калия  $\text{Sr}$ -кольца в  $\text{KCp}$  не параллельны и располагаются под углом  $46.9^\circ$ .

Тетраэтилцинкат рубидия образует тетрагональные кристаллы (пространственная группа  $I4_1/a$ ), в которых атомы щелочного металла координируют  $\pi$ -электронную плотность тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  ацетиленового фрагмента трех тетраэтилцинкат-анионов (рис. 5), в результате чего КЧ атомов рубидия равно 12.

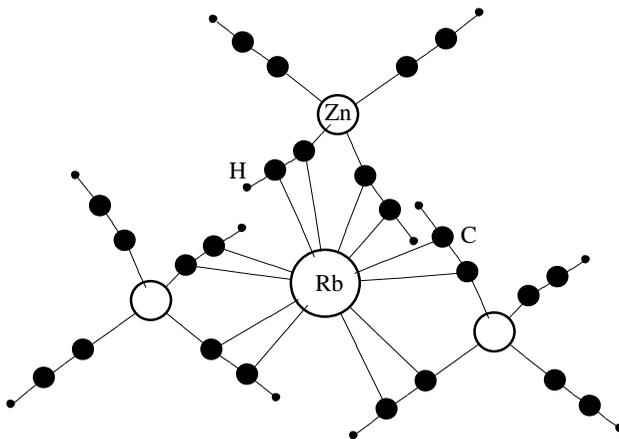


Рис. 5. Фрагмент структуры тетраэтилцинката рубидия

Для рубидия, как и для калия, характерна координация ароматических лигандов посредством взаимодействия с циклическим  $\pi$ -электронным облаком. При этом могут образовываться комплексы

рубидия с незаряженными лигандами. Например, в структуре толуол сольвата 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазанмагната рубидия атом щелочного металла координирует три молекулы толуола. Координационное число атомов рубидия в данном случае равно 18. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/n$ . Длины связей  $d(\text{Rb}-\text{C})$  лежат в диапазоне 3.23–3.50 Å.

Низкие КЧ для крупных катионов мало характерны, однако атом Rb образует КЧ 2 в случае координации стерически громоздких лигандов. Так, структура трис(триметилсилил)метанида рубидия содержит двухкоординированный атом рубидия, связанный с достаточно крупным анионом. Структура представляет собой цепочечный комплекс, в котором происходит чередование катионов рубидия и трис(триметилсилил)метанид-анионов. Длина связей  $d(\text{Rb}-\text{C})$  равна 3.29 Å. Структура кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой  $P-1$ .

Трехмерная структура образуется в случае 1,2-дифенил-1,4-диен-5-ида рубидия. Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой  $R-3$  В этом случае атом рубидия проявляет КЧ 14 и координирует два фенильный фрагмента, проявляющих по отношению к атому Rb  $\eta^2$ - и  $\eta^6$ -тип координации, а также шесть атомов углерода двух диеновых систем.

**Цезийорганические соединения.** Циклопентадиенид цезия кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой  $Pnma$ , образуя полипалубное соединение, как и все циклопентадиениды щелочных металлов. Плоскости органических анионов располагаются под углом  $48.5^\circ$  по отношению друг к другу.

Структура бензол сольвата трис(триметилсилил)метанида трибензолцезия построена из островных группировок, в которых атом цезия координирован 15 атомами углерода (рис. 6). В обсуждаемой

структуре атомы цезия координируют один атом углерода трис(триметилсилил)метанид-аниона и три молекулы бензола, две из которых связаны  $\eta^6$ -типом, а одна молекула  $\eta^2$ -типом координации. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/c$ . Длины связей  $d(\text{Cs}-\text{C})$  лежат в диапазоне 3.24–3.83 Å. Между молекулами цезийорганического соединения располагаются молекулы бензола. Каждая молекула трис(триметилсилил)метанида трибензолцезия окружена 13 такими же молекулами, а также четырьмя молекулами бензола.

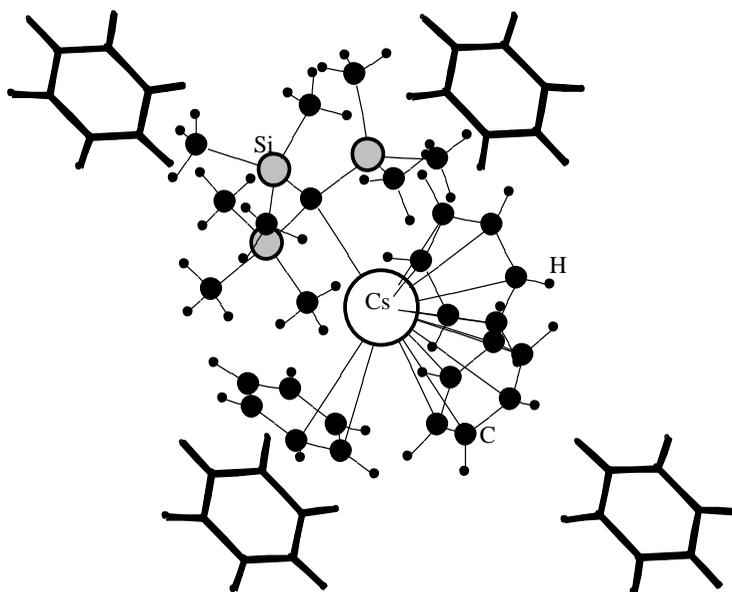


Рис. 6. Фрагмент структуры бензол сольвата трис(триметилсилил)метанида трибензолцезия

Структура дигидрата бромида гексакис(этинил)-трис(этинил)-трис( $N,N',N''$ -триметил-1,4,7-триазациклононан- $N,N',N''$ )-три-хромата цезия содержит щелочной металл, проявляющий КЧ 15. Атом цезия координирует 12 атомов углерода 6 ацетиленовых фрагментов за счет связывания  $\pi$ -электронной плотности тройных связей

$C\equiv C$ . Увеличение КЧ до 15 происходит за счет дополнительного связывания трех атомов углерода триметил-1,4,7-триазациклононанового фрагмента. Соединение координируется в гексагональной сингонии с пространственной группой  $P6_3/m$ . Длины связей  $d(Cs-C)$  лежат в диапазоне 3.38–3.80 Å.

**Бериллийорганические соединения.** Циклопентадиенид бериллия в отличие от рассмотренных ранее циклопентадиенидов щелочных металлов претерпевает гаптотропную перегруппировку даже в кристаллическом состоянии. Перегруппировка заключается в обратимом изменении типа координации атома бериллия. Атомы Be в структуре  $BeCp_2$  статистически разупорядочены, что не позволяет точно определить геометрические характеристики комплекса, в частности КЧ металла и длины связей  $d(Be-C)$ . Обсуждаемое соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/n$ .

В отличие от незамещенного циклопентадиенида бериллия его производные (рис. 7) не обладают статистической разупорядоченностью атомов металла.

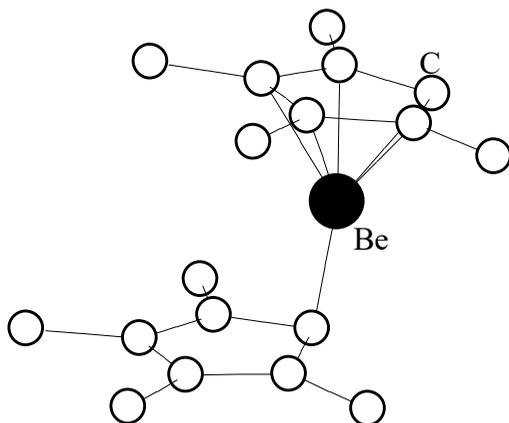


Рис. 7. Структура тетраметилциклопентадиенида бериллия.  
Атомы водорода не показаны

В частности, структура тетраметилциклопентадиенида бериллия представлена полусэндвичевым комплексом, в котором атом бериллия координирует два тетраметилциклопентадиенидных аниона двумя разными способами. Один  $C_5HMe_4$ -анион атом металла координирует по  $\eta^5$ -типу, а другой – по  $\eta^1$ -типу. Таким образом КЧ атомов Be равно 6. Координационный полиэдр атома бериллия в этом случае будет представлять пентагональную пирамиду. Тетраметилциклопентадиенид бериллия кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой  $Pnma$ . Длины связей  $d(Be-C)$  лежат в диапазоне 1.76–1.91 Å. Плоскости лигандов расположены под углом  $8.1^\circ$  по отношению друг к другу.

В том случае, если бериллий координирует полностью замещенный циклопентадиенид-анион, образуется сэндвичевое соединение, в котором КЧ атома бериллия равно 10. Например, структура пентаметилциклопентадиенида бериллия содержит декакоординированный атом металла. Оба пентаметилциклопентадиенид-аниона проявляют по отношению к атому Be  $\eta^5$ -тип координации. Структура  $Be(C_5Me_5)_2$  кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/c$ . Длины связей  $d(Be-C)$  лежат в диапазоне 1.97–2.11 Å. Плоскости лигандов располагаются параллельно друг другу в заторможенной конформации. Каждая молекула пентаметилциклопентадиенида бериллия в структуре кристалла окружена 14 такими же молекулами. Расстояния между атомами бериллия, входящих в состав соседствующих молекул, в структуре  $Be(C_5Me_5)_2$  лежат в диапазоне 7.65–9.57 Å.

Помимо  $\eta$ -координации за счет  $\pi$ -электронной плотности для атомов бериллия характерна и  $\mu$ -тип координации по средством  $\sigma$ -электронной плотности органических лигандов. Например, структура (1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден)-дифенилбериллия содержит трехкоординированный атом металла, связанный с двумя фенильными радикалами и одним корбеноидным

лигандом. Координационным полиэдром атома бериллия в этом случае является плоский треугольник. В обсуждаемой структуре атом бериллия проявляет  $sp^2$ -тип гибридизации, образуя три  $\sigma$ -связи с тремя лигандами. Вакантная  $p$ -орбиталь, располагающаяся перпендикулярно плоскости трех  $sp^2$ -орбиталей принимает участие в делокализации  $\pi$ -электронной плотности двух фенильных радикалов. Структура (1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден)-дифенилбериллия кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1$ . Длины связей  $d(Be-C)$  лежат в диапазоне 1.75–1.81 Å.

**Магнийорганические соединения.** Магнийорганические соединения, содержащие объемные заместители – такие как триметилсилильные – кристаллизуются в виде мономеров. Структура бис(бис(триметилсилил)метил)магния имеет молекулярную кристаллическую решетку. Атом магния проявляет координационное число 2, угол  $C-Mg-C$  равен  $140^\circ$ . Обсуждаемое соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1$ . Межатомные расстояния  $d(Mg-C)$  равны 2.12 и 2.10 Å.

Структура трис(триметилсилилметил)магната натрия имеет ионную кристаллическую решетку, в которой анионом служит сложный молекулярный ион трис(триметилсилилметил)магнат состава  $[Mg(CH_2SiMe_3)_3]^-$ . В этом ионе атом магния имеет координационное число 3, образуя координационный полиэдр в виде практически плоского треугольника, что указывает на  $sp^2$ -гибридное состояние атома металла. Межатомные расстояния  $d(Mg-C)$  лежат в диапазоне 2.15–2.17 Å. Атом магния выходит из плоскости треугольника, образованного координированными атомами углерода, на 0.08 Å. Структура  $Na[Mg(CH_2SiMe_3)_3]$  кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа  $Pbca$ . Атомы натрия располагаются в пустотах между трис(триметилсилилметил)маг-

нат-анионами. Каждый комплексный анион  $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^-$  в обсуждаемой структуре окружен 14 такими же ионами, расстояния между атомами магния, входящими в состав этих 14 анионов лежат в диапазоне 7.38–12.08 Å.

Трехкоординированное состояние магния наблюдается не только в анионах, но и в случае координации С-донорного электронейтрального лиганда (рис. 8).

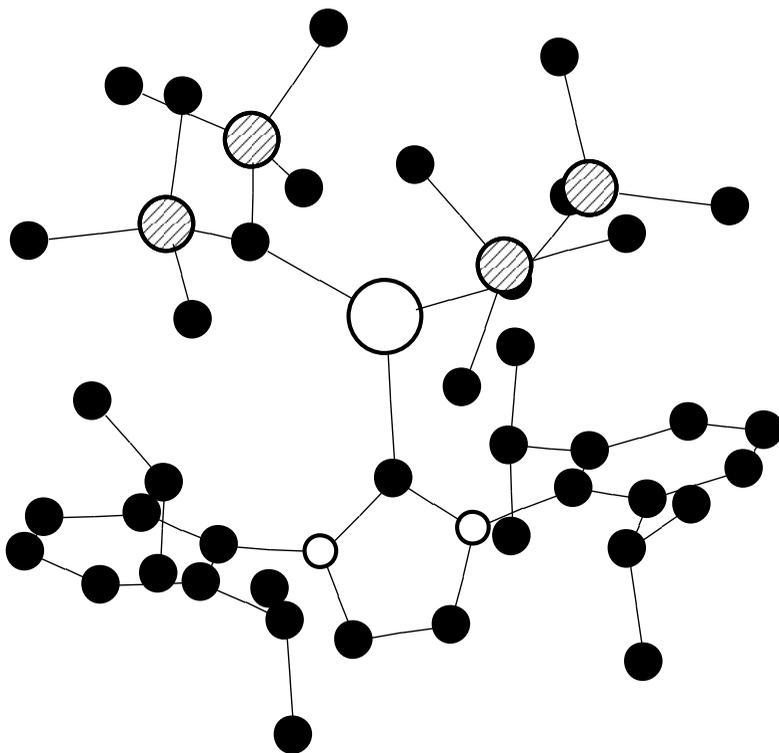


Рис. 8. Молекула  $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{MgN}_2\text{Si}_4$ :  
Заштрихованными кружками показаны атомы Si, большими белыми – атомы Mg,  
маленькими белыми – атомы N, черными – атомы С.  
Для упрощения рисунка атомы Н не показаны

Например, структура (1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-дигидро-1H-имидазол-2-илиден)-бис(бис(триметилсилил)метил)-магния  $C_{41}H_{74}MgN_2Si_4$ , содержит атом Mg, координирующий три лиганда, одним из которых является карбен – производное имидазола, связанное с атомом магния посредством атома углерода, располагающегося во втором положении имидазольного ядра. Структура  $C_{41}H_{74}MgN_2Si_4$  кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе  $C2/c$ , длины связей  $d(Mg-C)$  лежат в диапазоне 2.155–2.288 Å.

Перейдем к рассмотрению кристаллической структуры магниоцена – циклопентадиенида магния  $MgCp_2$  (рис. 9).

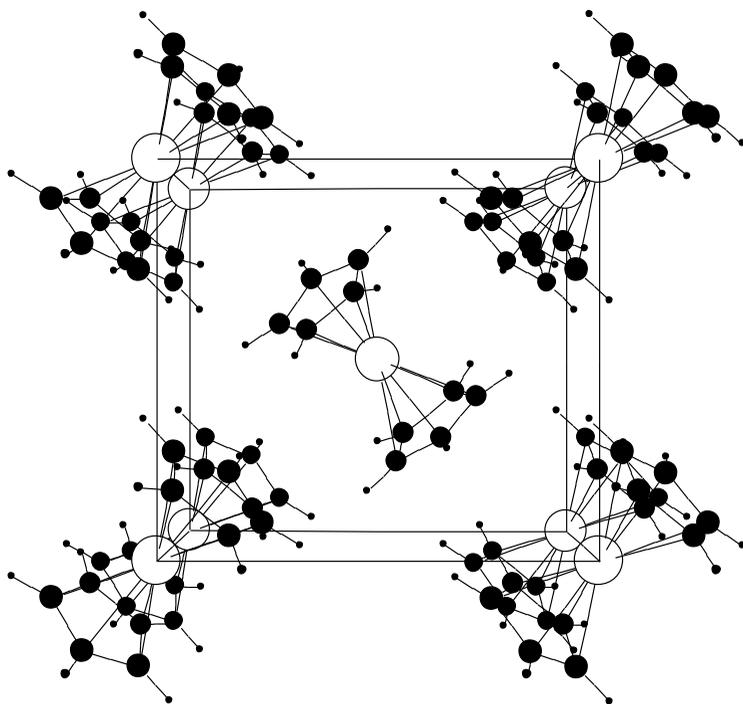


Рис. 9. Элементарная ячейка магниоцена структуры  $MgCp_2$   
Белыми кружками обозначены атомы магния, черными большими – атомы углерода, а черными маленькими – атомы водорода

Магниоцен кристаллизуется в моноклинной сингонии, с пространственной группой  $P2_1/n$ . Магниоцен имеет молекулярную структуру, молекулы  $MgCr_2$  располагаются по углам элементарной ячейке и в ее центре.

Межатомные расстояния  $d(Mg-C)$  лежат в диапазоне 2.307–2.340 Å. Циклопентадиенильные фрагменты располагаются параллельно друг другу в заторможенной конформации. Молекула  $MgCr_2$  имеет точечную группу  $D_{5d}$  в заторможенной и  $D_{5h}$  в заслощенной конформации. Поскольку оси пятого порядка не являются кристаллографически разрешенными, симметрия молекулы  $MgCr_2$  в структуре кристалла понижается за счет межмолекулярных взаимодействий, а также за счет воздействия кристаллического поля в результате чего атомы магния занимают позиции с симметрией  $C_1$ . Каждая молекула магниоцена в структуре окружена 14 другими молекулами. Расстояния  $d(Mg-Mg)$  лежат в диапазоне 5.815–9.051 Å.

Декаоординированное состояние магния встречается и в случае его трет-бутилциклопентадиенида, кристаллизующегося в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/n$ . Циклопентадиенильные кольца повернуты таким образом, чтобы объемные трет-бутильные группировки располагались максимально далеко друг от друга и испытывали наименьшее ван-дер-ваальсово отталкивание. Молекула  $Mg(t-BuC_5H_4)_2$  находится в заторможенной конформации. Расстояния  $d(Mg-C)$  лежат в диапазоне 2.33–2.35 Å. Как и в случае незамещенного циклопентадиенида магния атом металла в обсуждаемой структуре занимает centrosymmetric позиции.

Введение заместителей в циклопентадиенильное кольцо приводит к небольшому увеличению расстояний  $d(Mg-Mg)$ . Так в структуре бис(трет-бутилциклопентадиенил)магния расстояния  $d(Mg-Mg)$  лежат в диапазоне 6.270 – 11.932 Å. Ситуация изменяется, если в циклопентадиенильное кольцо ввести очень объемный

заместитель. Рассмотрим молекулу экзо, экзо-бис( $\eta^5$ -трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дека-2,4-диенил)-магния. В структуре экзо, экзо-бис( $\eta^5$ -трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дека-2,4-диенил)-магния атом магния координирует циклопентадиенид-анион, конденсированный с молекулой бицикло[2.2.1]гептана. Соединение, по-прежнему, кристаллизуется в моноклинной сингонии, однако пространственная группа отличается от рассмотренных ранее магниоценов –  $C2/c$ . Атом магния в структуре экзо, экзо-бис( $\eta^5$ -трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дека-2,4-диенил)-магния занимает позиции с симметрией  $C_2$  и проявляет координационное число 10.

Циклопентадиенильные фрагменты располагаются в заслоненной конформации относительно друг друга. Межатомные расстояния  $d(\text{Mg}-\text{C})$  лежат в диапазоне 2.31–2.35 Å. Каждая молекула экзо, экзо-бис( $\eta^5$ -трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дека-2,4-диенил)-магния окружена 14 соседними молекулами. Расстояния  $d(\text{Mg}-\text{Mg})$  укладываются в диапазон значений 5.74–11.03 Å.

Ситуация меняется кардинальным образом при введении в циклопентадиенид-анион дициклопропилметильного фрагмента. Структура 1,1'-бис(дициклопропилметил)магниоцена кристаллизуется в триклинной сингонии, с пространственной группой  $P-1$ . Атом магния координирует два лиганда за счет  $\pi$ -электронных облаков, в результате чего координационное число Mg равно 10. Циклопентадиенильные фрагменты расположены в заслоненной конформации по отношению друг к другу. Атом металла занимает позиции с симметрией  $C_1$ .

Межатомные расстояния  $d(\text{Mg}-\text{C})$  в обсуждаемой структуре лежат в диапазоне 2.31 – 2.36 Å. Каждая молекула 1,1'-бис(дициклопропилметил)магниоцена окружена 14 соседними молекулами. Расстояния  $d(\text{Mg}-\text{Mg})$  укладываются в диапазон значений 5.83–11.74 Å. Следует отметить, что атом магния, связанный с двумя та-

кими объемными заместителями как пентаметилциклопентадиенид-анионы все еще способен к дальнейшей координации дополнительных лигандов. Однако в этом случае часть эндоциклических атомов углерода, входящих в состав циклопентадиенильного фрагмента оказываются химически несвязанными с атомом магния. Так в структуре (1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илиден)-(η<sup>5</sup>-пентаметилциклопентадиенил)-(η<sup>3</sup>-пентаметилциклопентадиенил)-магния атом магния проявляет координационное число 9, при этом он координирует три лиганда: два пентаметилциклопентадиенид-аниона и карбен 1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илиден. Внедрение дополнительного третьего лиганда в координационную сферу атома магния приводит к искажению сэндвичевой структуры, характерной для металлоценов. Плоскости ароматических лигандов располагаются под углом 71.9°. Такое искажение приводит к тому, что только один пентаметилциклопентадиенид-анион связан всеми пятью донорными атомами с атомом магния. Второй пентаметилциклопентадиенид-анион задействует только три донорных атома углерода из пяти имеющихся. Обсуждаемое соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой *P2<sub>1</sub>/n*. Атомы магния занимают позиции с симметрией C<sub>1</sub>. Межатомные расстояния d(Mg–C) лежат в диапазоне 2.23–2.57 Å. Каждая молекула (1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илиден)-(η<sup>5</sup>-пентаметилциклопентадиенил)-(η<sup>3</sup>-пентаметилциклопентадиенил)-магния окружена 14 соседними молекулами. Расстояния d(Mg–Mg) укладываются в диапазон значений 9.23–13.38 Å.

Атомы магния способны к координации атомов углерода посредством π-электронной плотности тройных C≡C-связей (рис. 10). Например, в структуре тетракис((μ<sub>3</sub>-2-фенилэтинил)-(η<sup>5</sup>-циклопентадиенида)-магния) C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>Mg<sub>4</sub> атомы Mg проявляют КЧ 8 и координируют ацетиленовые фрагменты за счет связывания с π-электронной плотностью тройной связи C≡C.

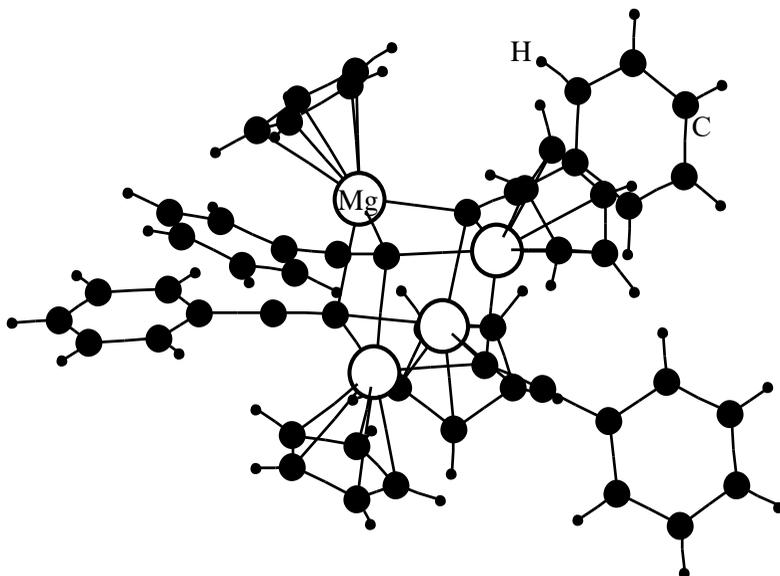


Рис. 10. Структура тетракис(( $\mu_3$ -2-фенилэтинил)( $\eta^5$ -циклопентадиенид)магния)

Ядро структуры  $C_{52}H_{40}Mg_4$  представлено гетерокубановым кластером, строение которого показано на рис. 10 и может быть описано как куб, вершины в котором попеременно заняты атомами С и Mg.

Интересным примером магнийорганических соединений, относящихся к цепочным структурам, является инденид магния  $C_{18}H_{14}Mg$ . Структура содержит два кристаллографически неэквивалентных атома магния. Атом Mg(1) имеет КЧ 9, координируя три инденид-иона, один из которых проявляет по отношению к атому Mg(1)  $\eta^5$ -тип координации, а два других –  $\eta^2$ -тип связывания. Атом Mg(2) имеет КЧ 10. Его первая координационная сфера, как и в случае атома Mg(1), образована тремя инденид-ионами, проявляющими типы координации  $\eta^5$ ,  $\eta^3$  и  $\eta^2$ . Два из трех инденид-ионов связывают одновременно атомы Mg(1) и Mg(2), в результате

чего образуются бесконечные цепи, закрученные вокруг винтовых осей  $2_1$ .

Межатомные расстояния  $d(\text{Mg}-\text{C})$  в структуре инденида магния лежат в диапазоне 2.26–2.67 Å. Структура инденида магния кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой  $P2_12_12_1$ .

**Кальцийорганические соединения.** Циклопентадиенид кальция кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/c$ . Структура циклопентадиенида кальция содержит статистически разупорядоченное циклопентадиенильное кольцо, что не позволяет однозначно определить КЧ атома металла, его координационный полиэдр и межатомные расстояния  $d(\text{Ca}-\text{C})$ . В то же время пентаметилциклопентадиенид кальция не содержит статистического разупорядочения каких-либо атомов, входящих в состав кристаллической структуры. Соединение  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/n$ .

Структура  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  содержит два кристаллографически неэквивалентных атома кальция, проявляющих координационное число равное 10 и образующих сэндвичивые комплексы, координируя два ароматических аниона (рис. 11). Пентаметилциклопентадиенид-анионы в структуре  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  располагаются в заторможенной конформации по отношению друг к другу, как это видно из рисунка. Длины связей  $d(\text{Ca}-\text{C})$  лежат в диапазоне 2.597–2.680 Å. Плоскости ароматических лигандов ориентированы под углом  $33.5^\circ$  для комплекса  $\text{Ca}(1)\text{C}_{10}$  и  $36.0^\circ$  для комплекса  $\text{Ca}(2)\text{C}_{10}$ , благодаря чему атомы кальция помимо десяти сильных химических связей  $\text{Ca}-\text{C}$  дополнительно образуют слабые межмолекулярные взаимодействия с атомами водорода пентаметилциклопентадиенид-анионов, принадлежащих соседним комплексам. Ван-дер-ваальсовым связям  $\text{Ca}-\text{H}$  соответствует диапазон длин равный 2.625–3.070 Å.

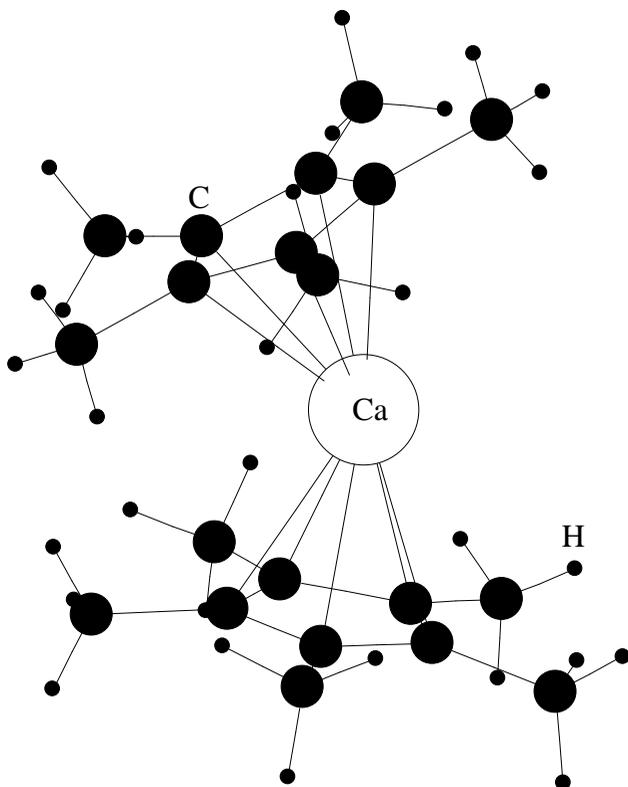


Рис. 11. Комплекс  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$

Склонность к дополнительной координации у атомов кальция в подобных сэндвичевых структурах наблюдается и для (3-бутенил)тетрамethylциклопентадиенида кальция, кристаллизующегося в ромбической сингонии с пространственной группой  $P2_12_12_1$ . Структура  $\text{Ca}(\text{C}_5(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Me}_4)_2$  содержит один кристаллографический сорт атомов кальция, проявляющих КЧ равное 14, и образующего координационный полиэдр  $\text{CaC}_{14}$ .

Десять атомов углерода из четырнадцати принадлежат двум замещенным циклопентадиен-анионам. Последние в качестве заместителей содержат в своем составе четыре метильные группы и 3-бутенильную группу. Как и в случае пентаметилциклопентадиенида кальция плоскости ароматических колец в молекуле  $\text{Ca}(\text{C}_5(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2)\text{Me}_4)_2$  не параллельны, а располагаются под углом  $41.2^\circ$ , благодаря чему становится возможным образование дополнительного связывания с участием атомов кальция. В обсуждаемой структуре атомы кальция повышают свое КЧ до 14 за счет координации кратных  $\text{C}=\text{C}$ -связей, принадлежащих 3-бутенильным заместителям. Таким образом комплекс  $\text{CaC}_{14}$  можно охарактеризовать следующими динами связей:  $d(\text{Ca}-\text{C}_{\text{цикл}}) = 2.643\text{--}2.735 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ca}-\text{C}_{\text{C}=\text{C}}) = 2.735\text{--}3.078 \text{ \AA}$ .

Структура тетраизопропилциклопентадиенида кальция, кристаллизующегося в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/c$ , напоминает структуры сэндвичевых соединений кальция, описанных выше.

**Стронцийорганические соединения.** Структура бис(1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илиден)-пентаметилциклопентадиенида стронция содержит в своем составе додекакоординированный атом металла (рис. 12). Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой  $P-1$ . Структура имеет молекулярную кристаллическую решетку. Атомы стронция образуют 10 химических связей с двумя ароматическими пентаметилциклопентадиенид-анионами, плоскости которых располагаются под углом в  $49.5^\circ$ . Помимо этих связей атомы Sr координируют две молекулы 1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илидена. Длины связей  $d(\text{Sr}-\text{C})$  лежат в диапазоне  $2.85\text{--}2.97 \text{ \AA}$ .

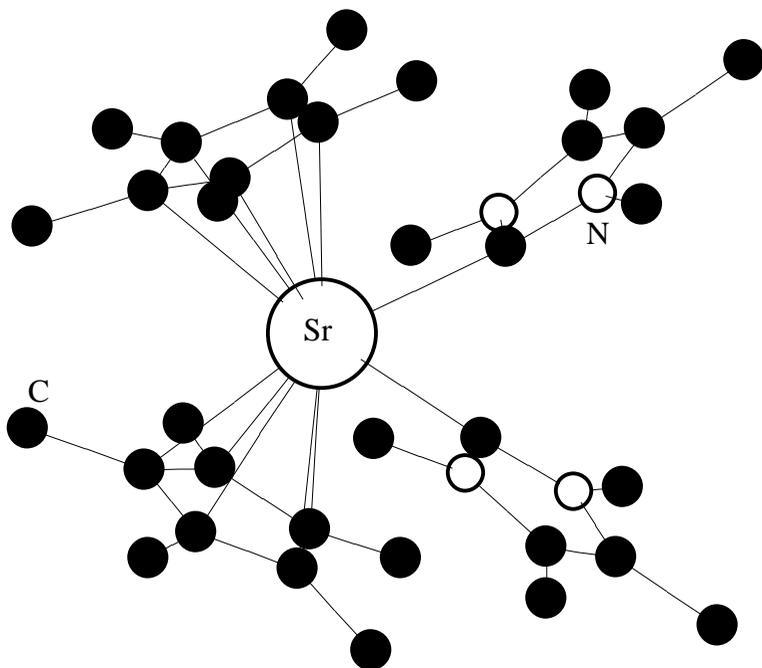


Рис. 12. Молекула бис(1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илиден)-пентаметилциклопентадиенида стронция. Атомы водорода не показаны

Структура 1,2,4-трис(триметилсилил)циклопентадиенида стронция кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/c$  и содержит декаординированный атом металла. Межъядерное расстояние  $d(\text{Sr}-\text{C})$  лежит в диапазоне 2.77–2.85 Å. Угол между плоскостями ароматических лигандов, находящихся в заторможенной конформации по отношению, друг к другу, составляет  $19.1^\circ$ . Не параллельность 1,2,4-трис(триметилсилил)циклопентадиенид-анионов обусловлена громоздкостью триметилсилильных групп.

Структура 1,2,3,4,5-пентакис(4-*n*-бутилфенил)циклопентадиенида стронция содержит атомы металла, образующие 10 связей

Sr–C, длина которых лежит в диапазоне 2.78–2.80 Å. Обсуждаемое соединение кристаллизуется в триклинной сингонии *P-1*. При этом атомы стронция занимают центросимметричные позиции, благодаря чему ароматические лиганды оказываются в заторможенной конформации по отношению друг к другу и располагаются, а их плоскости располагаются параллельно друг другу.

**Барийорганические соединения.** Органические соединения бария построены аналогично соединениям, описанным выше. Так, структура 1,2,4-трис(*t*-бутил)-циклопентадиенида бария, кристаллизующаяся в моноклинной сингонии с пространственной группой *P2<sub>1</sub>/c*, представляет из себя типичный сэндвичевый комплекс, в котором атом бария реализует 10 химических связей Ba–C, лежащих в диапазоне 2.93–2.98 Å. Плоскости циклопентадиенид-анионов располагаются под углом в 18.5° по отношению друг к другу.

Структура толуол-сольвата третраэтилалюмината бария представляет пример координации незаряженной молекулы толуола ионом бария посредством катион-π-взаимодействия. Структура кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой *Pc*. Атом бария проявляет координационное число 6 и связывает молекулу толуола благодаря π-электронной плотности последней. Длины связей Ba–C лежат в диапазоне 3.21–3.45 Å.

Таким образом в кристаллическом состоянии органические соединения *s*-элементов содержат атомы металлов, проявляющие координационные числа от 2 до 24, за исключением КЧ 17, 20, 21 и 23. С ростом радиуса металла происходит увеличение его координационных возможностей. Так атомы лития в обсуждаемых структурах не реализуют координационные числа выше 12, в то время как атомы тяжелых щелочных металлов способны увеличить свое КЧ до 24. Отметим, что в соединениях бериллия и его аналогов атомы металла не проявляют координационные числа выше 15.

Наиболее характерным координационным числом атомов большинства (Li, Na, Ca, Sr и Ba) *s*-металлов является КЧ = 10, которое реализуется в комплексах  $MC_{10}$ . Катионы щелочных и щелочноземельных металлов в таких комплексах чаще всего входят в состав сэндвичевых структур, высокая устойчивость которых обуславливает широкое распространение КЧ 10. В таких структурах атомы *s*-металлов координируют два полигаптических ароматических лиганда (производные бензола и циклопентадиенид-анионов). Координационные числа 5, 15 и 16 реализуются крайне редко, а КЧ 7, проявляясь исключительно в случае щелочных металлов, представлено всего двумя структурами –  $[Li(2,4,6-i-Pr_3C_6H_2)]_4$ , в которой атом лития координирует две молекулы 1,3,5-триизопропилбензола, выступающие по отношению к Li в качестве  $\eta^6$ - и  $\eta^1$ -лигандов, и  $KC_7H_9$ , где атом K(1) координирует  $\eta^3$ - и  $\eta^4$ -циклогептадиенид-2,4-ионы. Единственной структурой, в которой атом *s*-металла проявляет КЧ 19 является  $RbC(SiMe_2Ph)_3$ . Данная структура включает в свой состав атом рубидия, координирующий три  $\eta^6$ -бензольных ядра и атом углерода трисиллилметиленового фрагмента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 т. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. Т.1. 607 с.
2. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. КДУ. М., 2005. 592 с.
3. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 746 с.
4. Реутов О.А., Курц А. Л., К. П. Бутин К. П. Органическая химия: учебник в 4 ч. – 7-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017.
5. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза: учебное пособие. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2020. 753 с.
6. Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. Координационные полиэдры  $MS_n$  (M – атом s-металла) в структурах кристаллов // Журн. неорганической химии, 2018. Т. 63. № 3. С. 307.
7. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2023).

Учебное издание

*Карасев Максим Олегович*  
*Пушкин Денис Валериевич*

**ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
S-ЭЛЕМЕНТОВ С С-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

*Учебное пособие*

Редакционно-издательская обработка  
издательства Самарского университета

Подписано в печать 20.05.2024. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,0.

Тираж 27 экз. Заказ № . Арт. – 10(Р1УП)/2024.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

---

Издательство Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

