

П

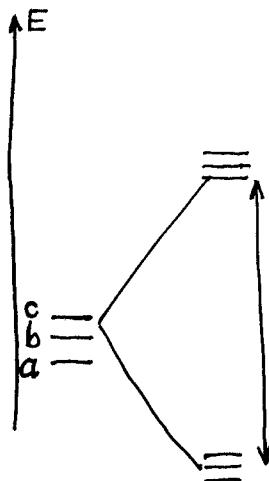
I. КАРБОНИЛЫ

9.09.2005.

1) Пр. все соед. — к-сы, коорд. соед.

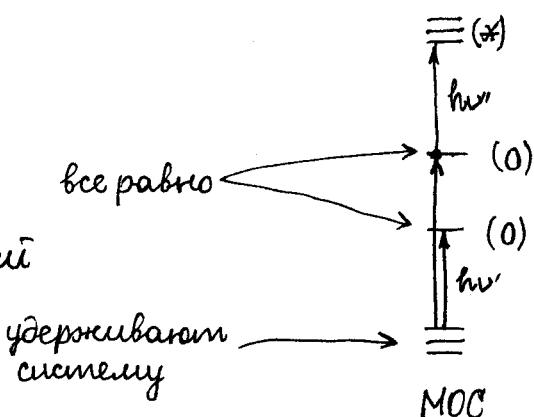
2) Э непр. коорд. соед; и лен-орг. соед. Ор. много соед с несп. e^- .

$\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ — энзодич. радикал в орг. химии. Why?



ΔE почти всегда большая в орг. химии. \Rightarrow
 \Rightarrow Беспр. соед, ~~и~~ нет несп. e^- . Спаривание e^- —
 энергетически невыгодный процесс.

Такие MO связанны с геометрией
 соединений.



появляется цвет

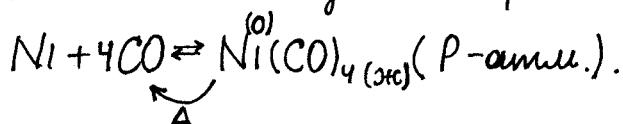
Полная валентность?!

0-валентные к-сы: карбонильное ПМ.

AlX_3 (R_3)

3-вал.

Первые всего получим карбонилы Ni (кинетич.):



Пр. карбонилы: $\text{MCl}_n + \text{CO} \xrightarrow{\text{вакум.}} \text{M}_x(\text{CO})_y$

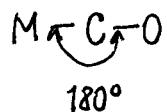
($\text{M}(\text{NO}_3)_x$, $\text{M}(\text{acac})_y$, $\text{M}(\text{AcO})_z$, M_xO_y)

В-тами: H_2 , Zn , Al , Mg , RMgX , LiAlH_4 , RLI , MH и др.

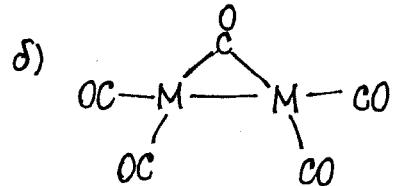
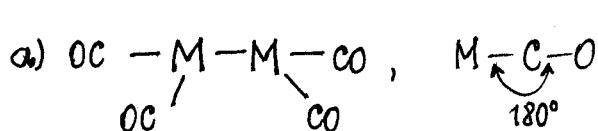
Природа связи

Карбонилы

металлическ.

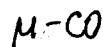
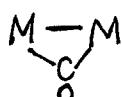


кратность связи?

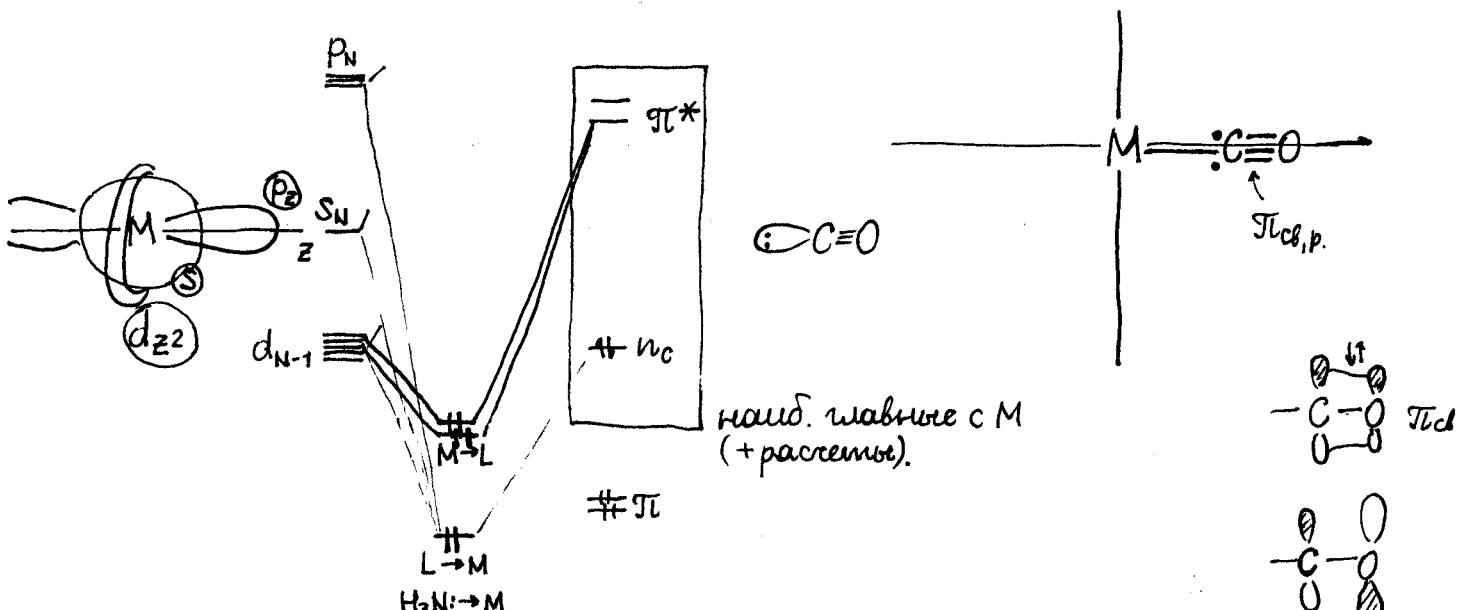
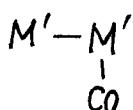


изв. примеров даже μ^5 -карбонилов.

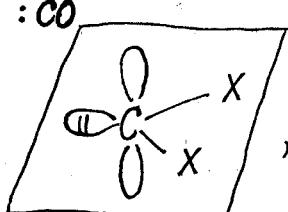
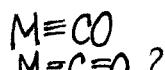
Несовпадение структур с металлическими аналогами:



Мостиковых L у метац. M мало. Спер. фактор.

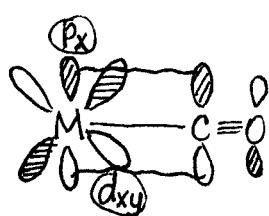


Карбен (S):



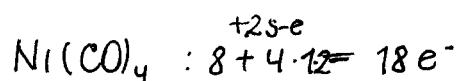
, аналог с др. орбитальными.

$M=C=O?$



Σ : перегораживание связей M-L нем.

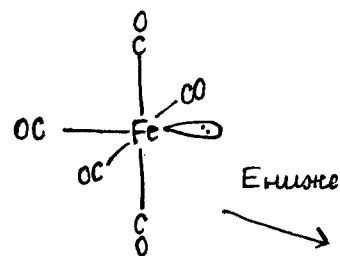
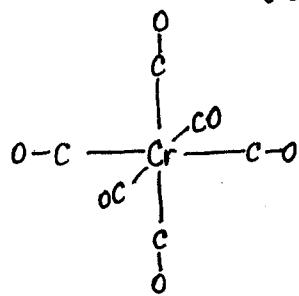
CO: 1 пара e⁻.



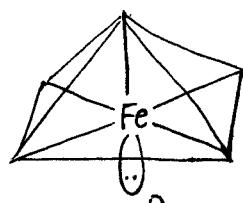
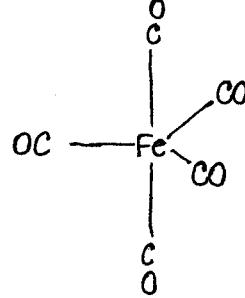
Все простейшие карбонильные подчиняются правилу "18 e⁻".

Sc	Ti нем.	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Σ нем. уст.	Σ к-связь
		$V(CO)_6$ 17e- первый	$Cr(CO)_6$ 18e	$Mn(CO)_5$ I_x	$Fe(CO)_5$ 18e	$Co(CO)_4$ I^*	$Ni(CO)_4$ 18e		
				$Mn(CO)_5$		$Co(CO)_4$			
				M-CO					
				протт.! Mn-Mn - самая слабая					
					X-X, псевдо-тал.				
							имеет 2 изомера:		
							$(CO)_4Co - Co(CO)_4 + (CO)_3Co - Co(CO)_3$		
								18e	
									нем.оский 18e

Технотрия комплексов



реально:

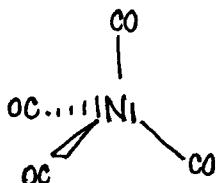


?

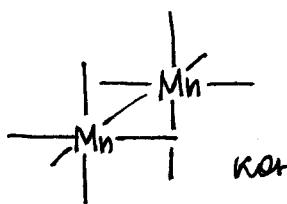
Моногалто-монодентатные L

6 к-сах перех. нем. располагаются
наиб. удобным способом (эмпир.) \Rightarrow

\Rightarrow Своб. пара e⁻ не занимает коорд. места! Отличие переход. M - всегда есть d-орбитали (многоцентрич.), что позв. возможность доп. перекрывания в к-сах.



$V(CO)_6$ — октаздр.



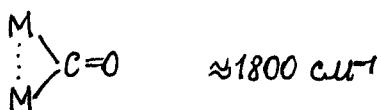
конформация — staggered, в крист.

В МОС нет правил обр. симметрии в р-цах (в силу многогранности), как в орг. хими.

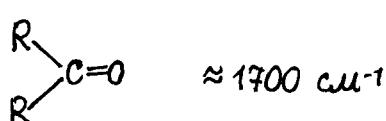
Спектральные характеристики

$C \equiv O$ 2143 см^{-1}

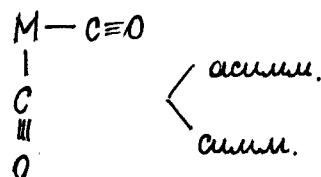
$M-C \equiv O$ удлинение: $0,7 \sim 0,16 \text{ \AA}$ $\approx 2000 \text{ см}^{-1}$



$\approx 1800 \text{ см}^{-1}$



$\approx 1700 \text{ см}^{-1}$



спектр связей с симметрией
K-са.

II. КАРБОНИЛЫ (2)

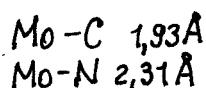
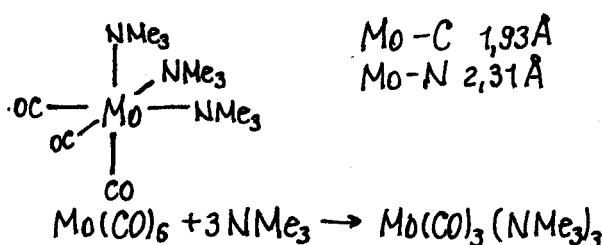
16.09.2005

Методы синтеза (+):

1. $2\text{Mn}(\text{OAc})_2 + 10\text{CO} \xrightarrow{\text{Et}_3\text{Al}} \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} (\Delta, \text{P})$
2. $\text{Re}_2\text{O}_7 + 17\text{CO} \longrightarrow \text{Re}_2(\text{CO})_{10} + 7\text{CO}_2 (\Delta, \text{P})$
3. $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{CO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Ru}_3(\text{CO})_{12} (300 \text{ atm.}, 130^\circ\text{C})$
4. $\text{Co}(\text{CO}_3) + \text{CO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{CO}_2$



$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	2090	↓ большая электронаотдачливый металл
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000	
$\text{V}(\text{CO})_6^-$	1860	



Mo-CH₃ ?! (single bond).

NMe₃ моделирует CH₃.

Mo-CH₃: $2,33 \text{ \AA}$.

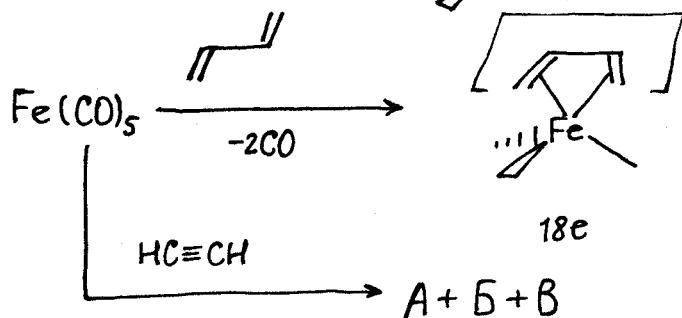
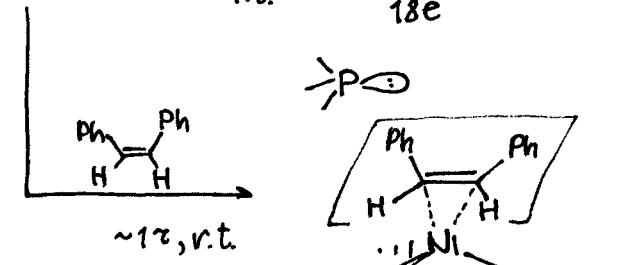
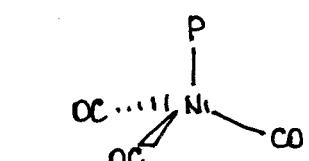
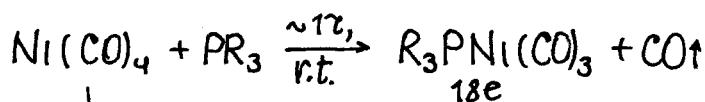
шар.

?!

трехс.

Реакции карбонильных комплексов

Замена лигандов:



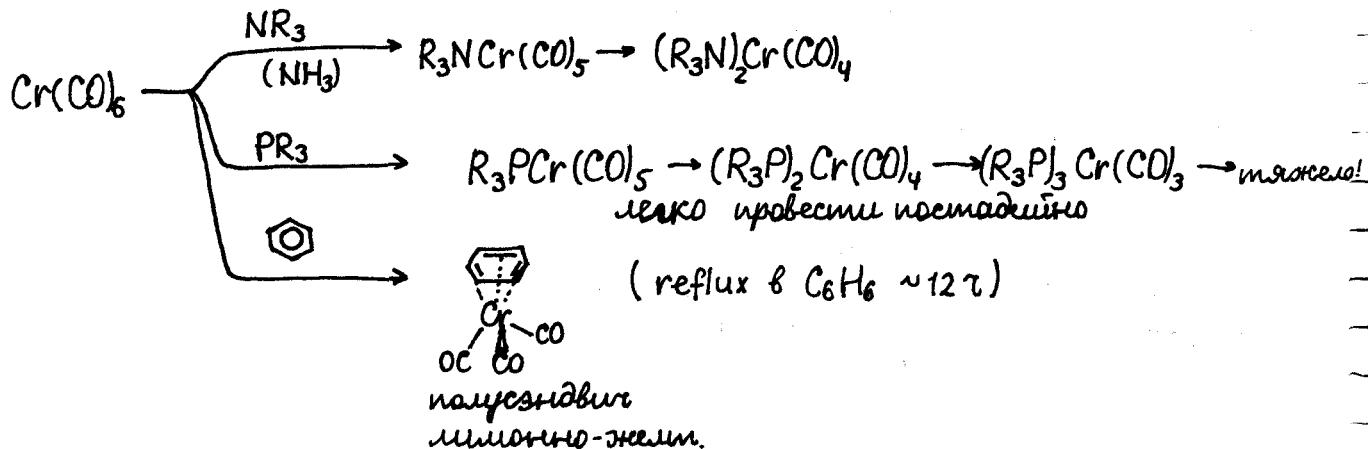
(прав. квадрат)

1) Замещение идет легко!

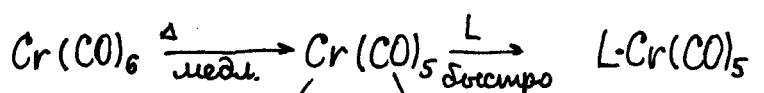
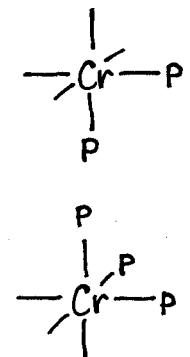
2) Вспоминается "18e".

Причес - расположение лигандов всегда (особенно с сильн. разл. ΔL).

$2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons{?} \text{CH}_4 + \text{CCl}_4$? В мем.-орг. химии - вправо, в неорг. соединения.

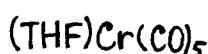


Как происходит замена L ? Ассоц. или диссоц. механизмы? - Для всех металлов механизмы; для легких - и то, и др.

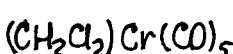


THF

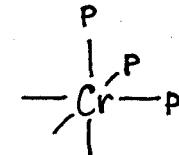
$\xrightarrow{\text{беспр.}}$



(O-Cr \rightarrow слаб.;
сигн. пурпур!)

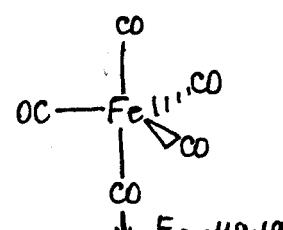
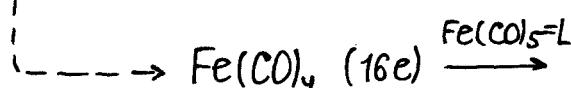
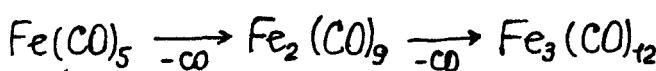


(в Ar-матрице
(лиганд) $\text{Cr}(\text{CO})_5$)



Как из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (желтоватая жидкость) на воздухе получается $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (легком. кр-льв)?

ж. / легком. кр. ?

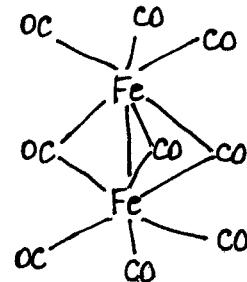
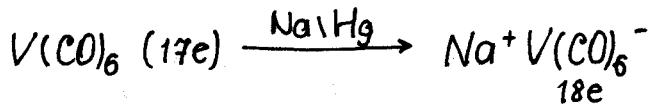


---Fe---
применяют.



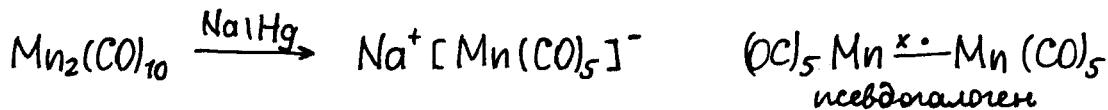
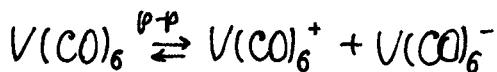
Одни карбонаты можно добывать хоромии
иначе для другого.

Самый простой ион — электролит:

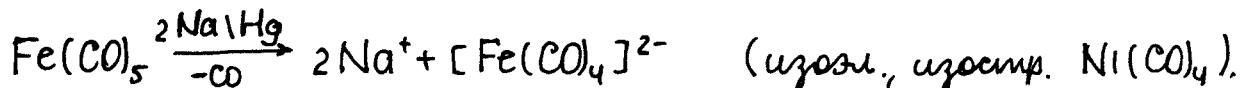


"китайский флагшток"

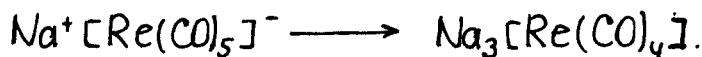
(соль карбонат-аниона).



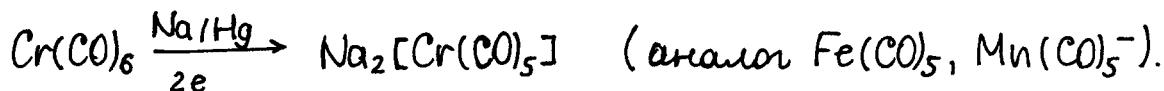
Аналог $\text{Fe}(\text{CO})_5^-$ (изотр., изостр.)



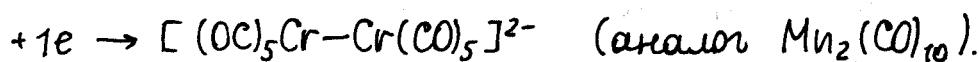
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} \xrightarrow{\text{Na/Hg}} \text{Na}^+ [\text{Re}(\text{CO})_5]^-$. Воздух, этилена свежей
прогрея для более тяжелых M. Далее,



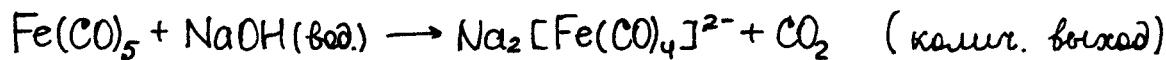
Все эти соли можно выделить; хорошие выходы.



Реакцию можно провести постадийно:

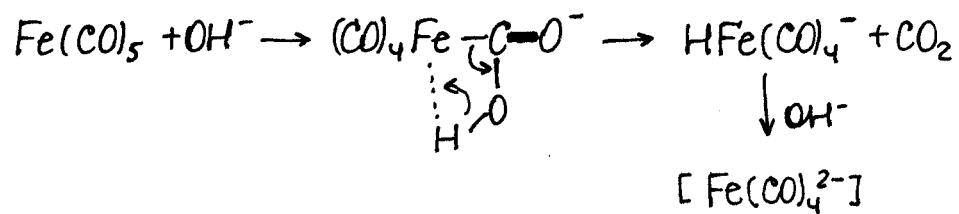


Экзотермические превращения:

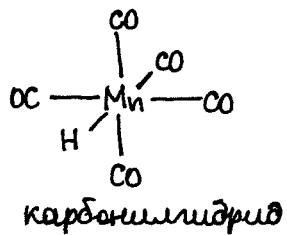
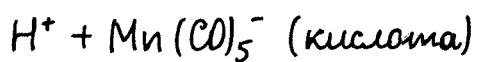
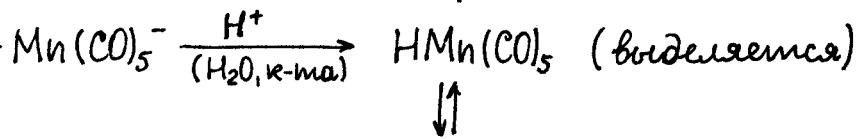


Не разл. в воде, хор. раствор.

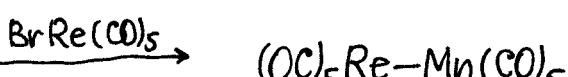
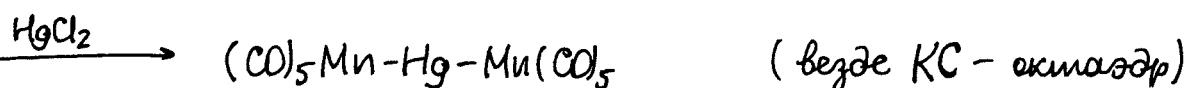
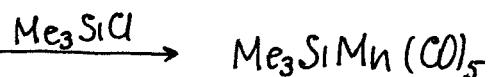
Как идет эта реакция?



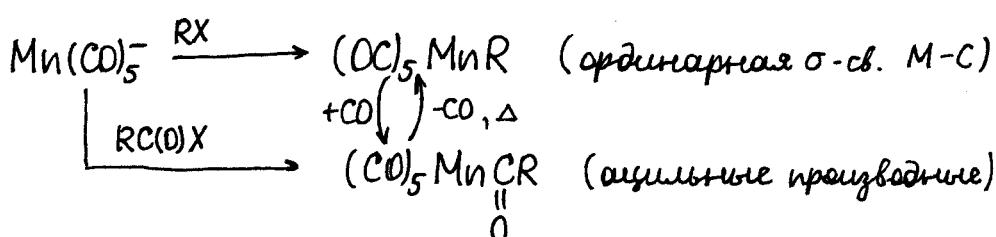
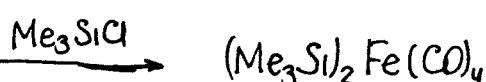
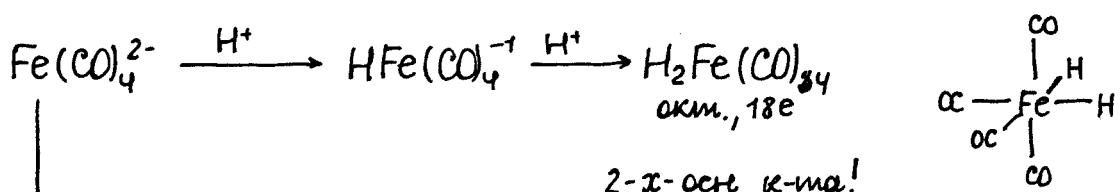
Реакции карбонилам-анионов

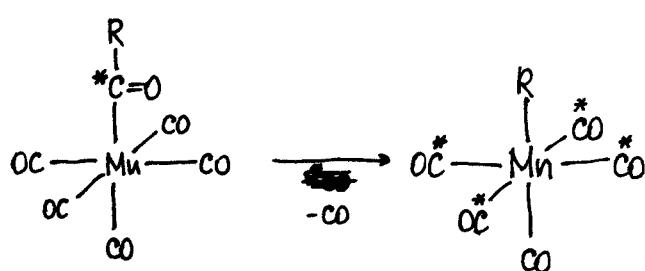


Способен восстанавливать лиг. соед.

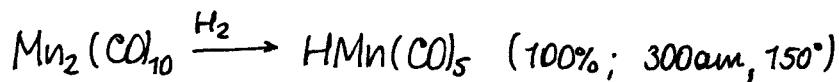


Карбониламы — молекулы с ионич. реагентами.

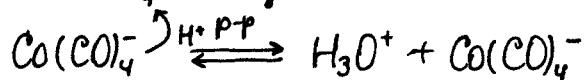




Карбонильмиандриды

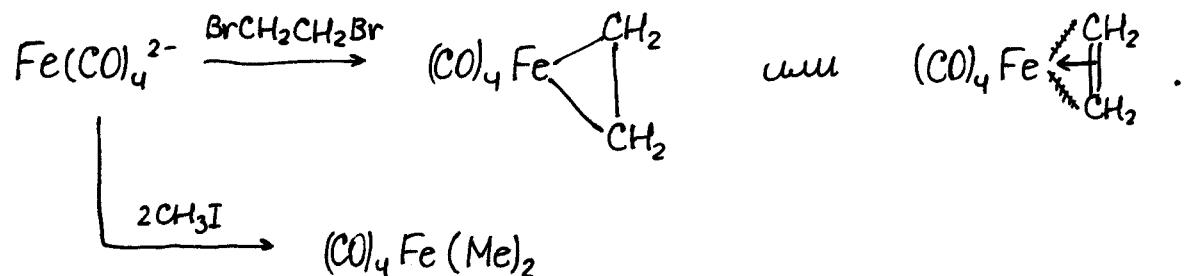


$\text{HC}\text{O}(\text{CO})_4$ получается аналогично.



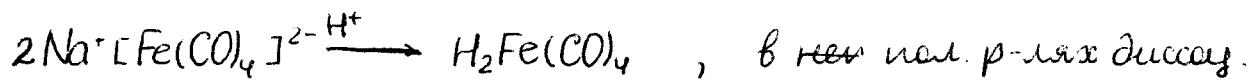
Со — самый эл. элемент III ряда; но силен как HCl, HNO_3 .

$\text{Co}(\text{CO})_4^-$ — ор. промывной анион.

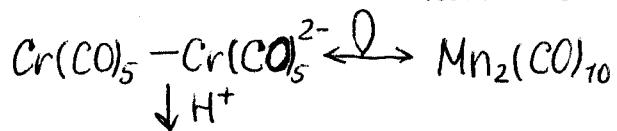


III. КАРБОНИЛЫ (3).

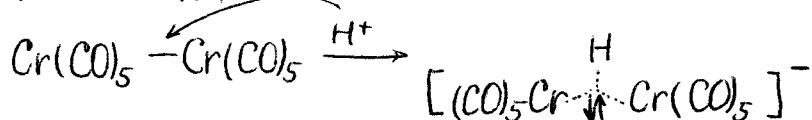
23.09.2005



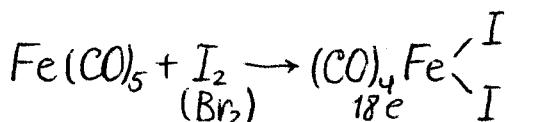
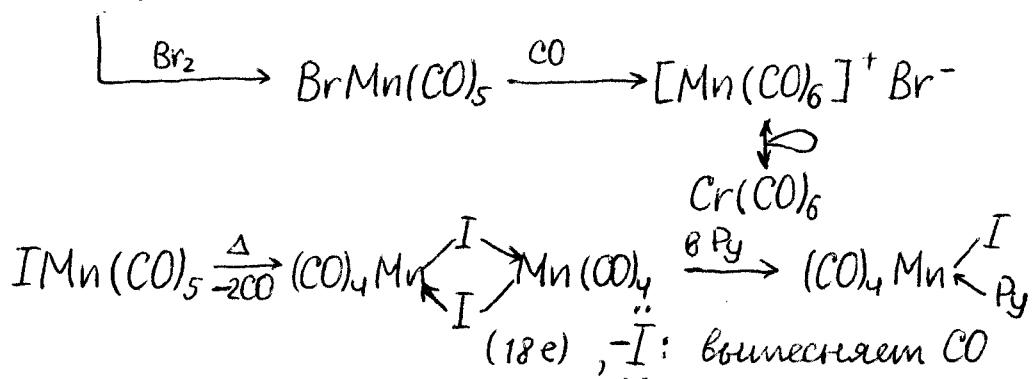
ионн. сочт. ковал. соединение



M-M - ВЗМО.

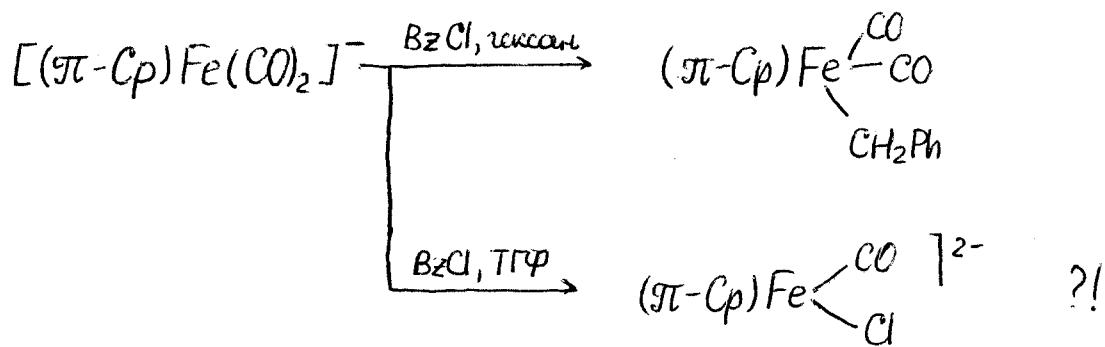


Карбонилгалогениды



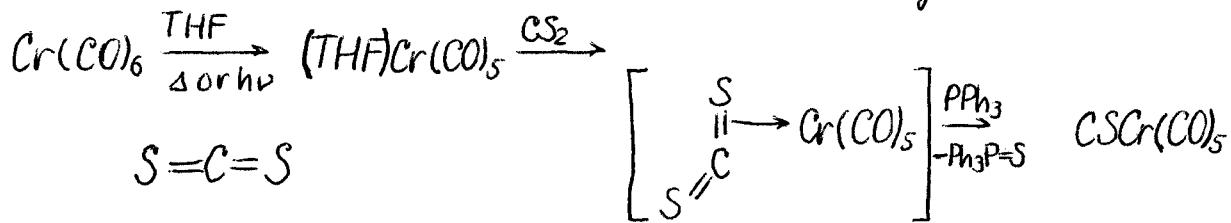
(I - однозн. ион)

Карбонилгалогениды - полезные синтезы.



Пиокарбонильные соединения

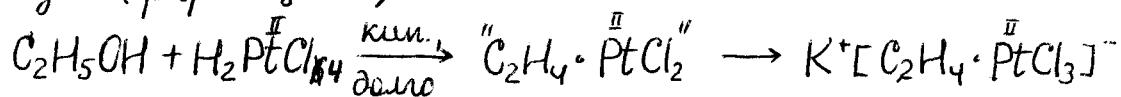
CO аналогичен CS. CS в сыв. виде малодоступен.



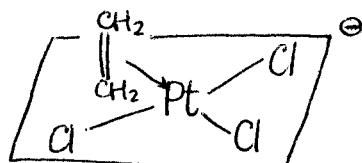
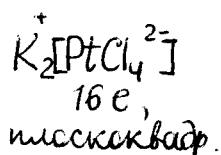
ОЛЕФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

1830 — первое синтетич. МОС, получение гелевое действие.

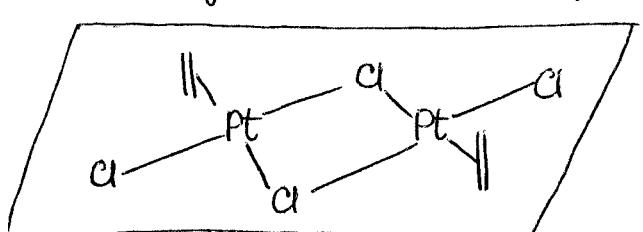
Чейзе (фармацевт).



уст., содержит
при фракционн.
и итогу



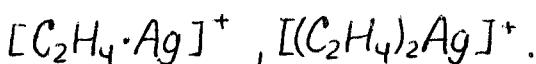
Чейзе введение димера:



KCl, polar solvent

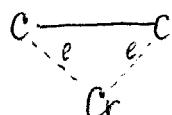
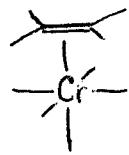
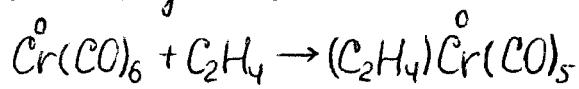
Малорастворимые галогениды: Cu^I, Ag^I, Au^I, Pt^{II}, Pd^{II}, Hg^{II}, Ti^{III}, Ti^I.

Если в суспензии в воде предузвать этилен, взвеси растворяются (откроется ~ через 100 лет):

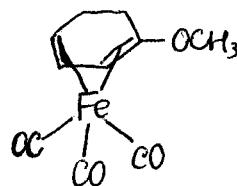
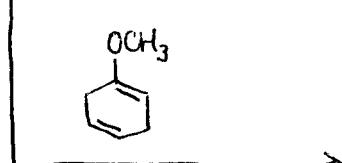
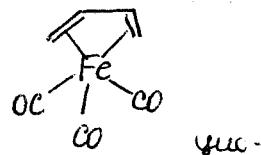
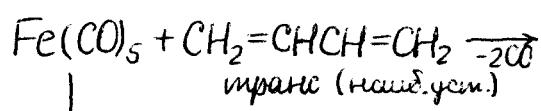


Последовательное время: замещение CO на олефинах в ряду карбонилах.

Как получить?

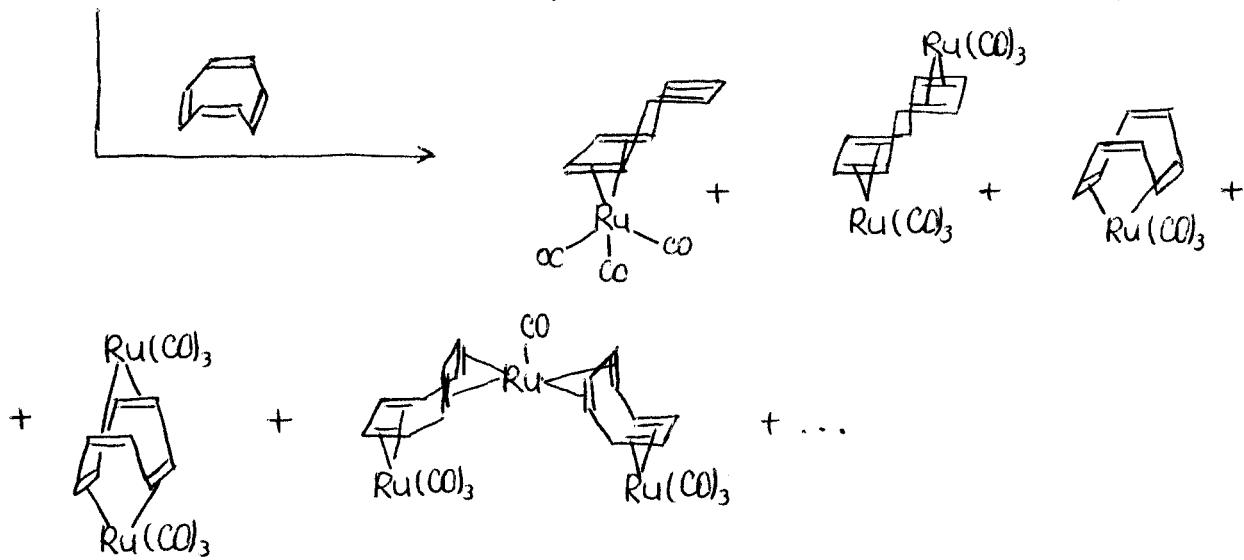


Многие реакции обратимы.

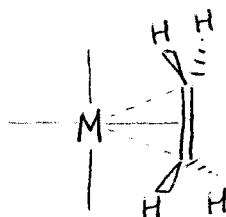


(метанол не добавляется до транс-двойных связей).

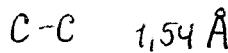
Более крупные метаны: Zr, Hf - получены транс-алкиновые комплексы.



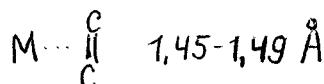
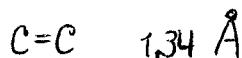
СТРОЕНИЕ И ПРИРОДА СВЯЗИ



В какой-то степени алкины перестают быть молекулами.



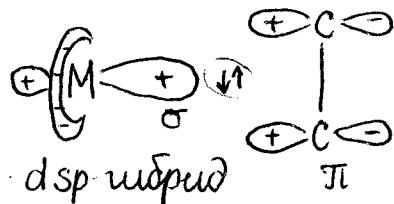
$$\nu_{\text{cf.}} - \nu_{\text{коорд}} \approx 150 \text{ см}^{-1}$$



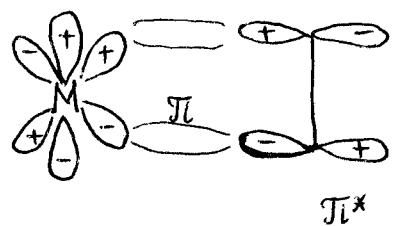
Модель ДЧД (Дьюара-Чарта-Донжонсона).

σ -связи СН, СС — ог. гибкие;

σ^* СС, СН — прегебрелаты.



допускается свободное вращение.



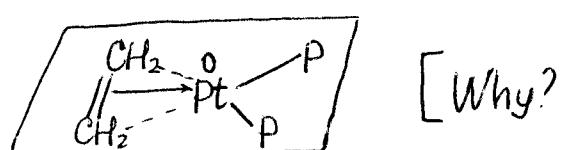
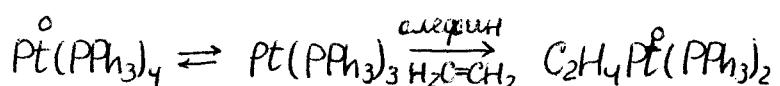
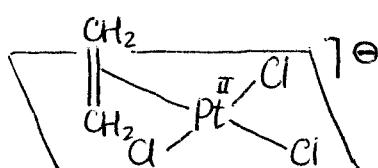
появляется барьер вращения.

С=С дает 2 электрона.

Барьер вращения алкина:

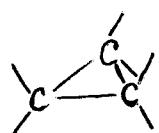
$$M \leftarrow \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \quad \approx 20-25 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Соль Чейзера:

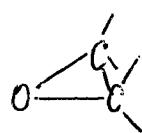


не вращ.

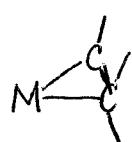
Длинные связи и геометрия:



ч.e

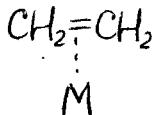
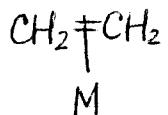
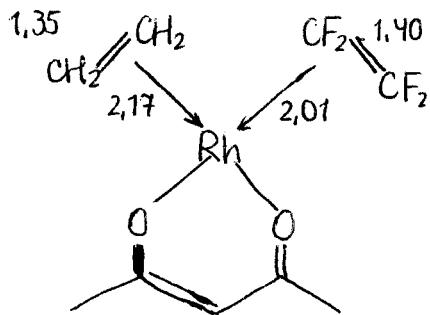
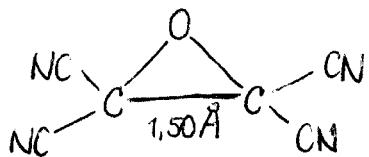
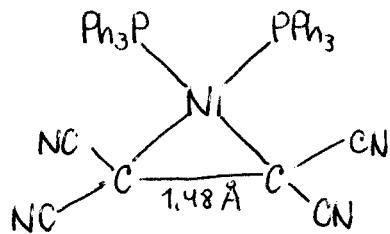


ч.e



слабый связи в тетраэдрическую сторону

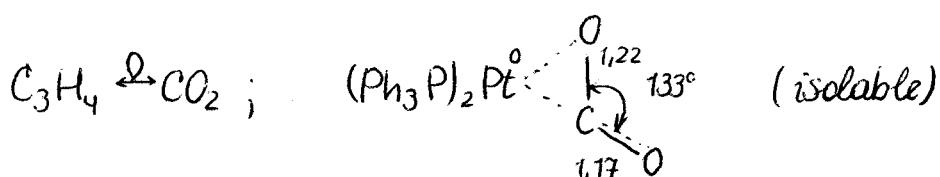
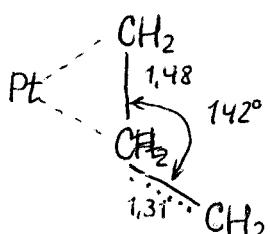
$(CN)_2C=C(CN)_2$ — ор. си. донор; ор. с. акт.



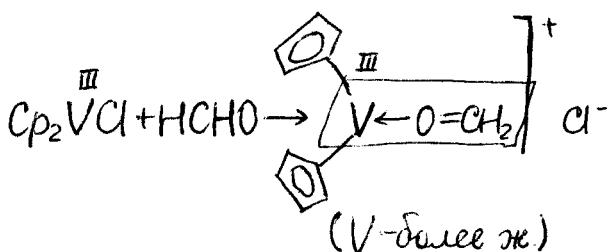
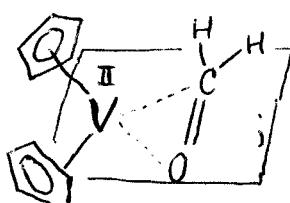
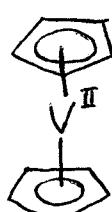
Темперомеханические κ -свр

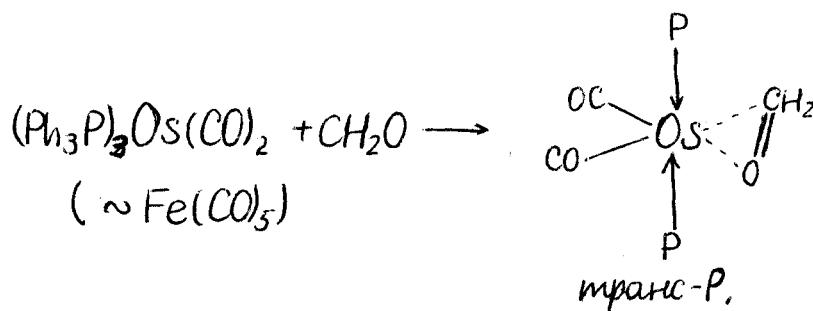
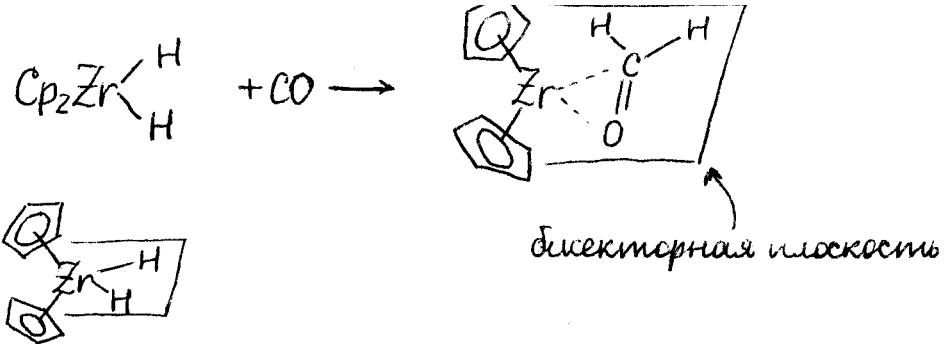
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}^{\bullet}\cdot\text{C}_3\text{H}_4$ (кумульты)

$\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{AgBF}_4$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
$(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PdCl}_2)_2$	1525
$(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_2)_2$	1508
$\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$	1551
$\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{Kp})$	1623
$\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	1493

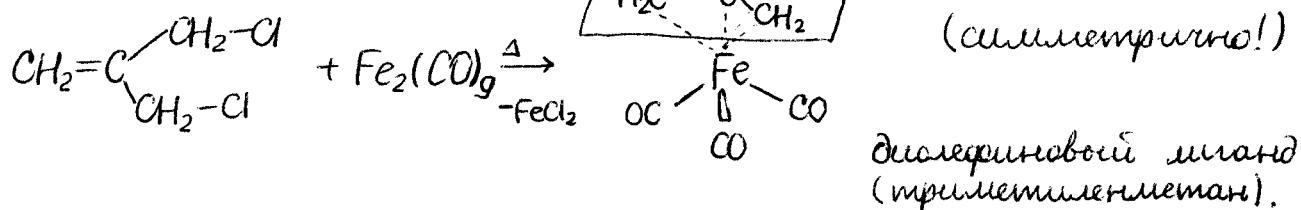
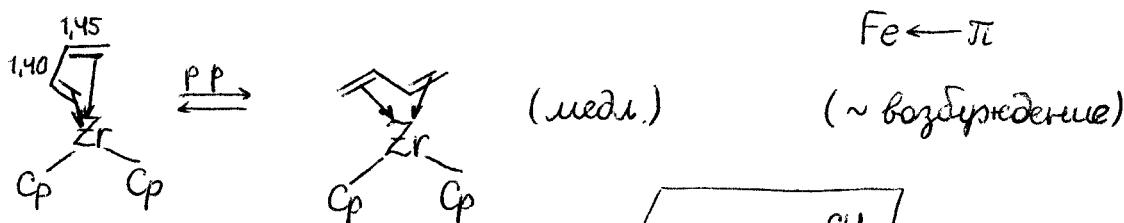
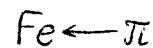
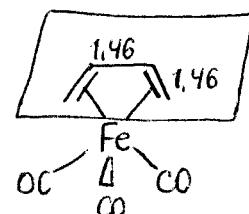
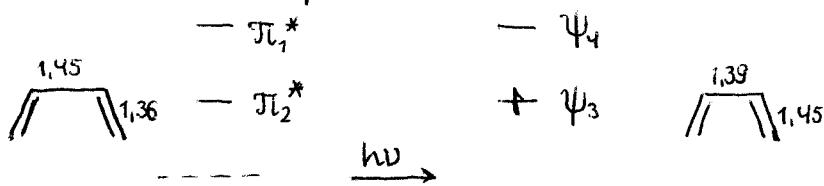


Cp_2V





Сопряженные диэтил

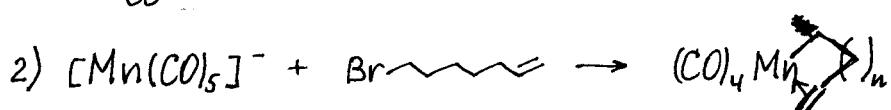
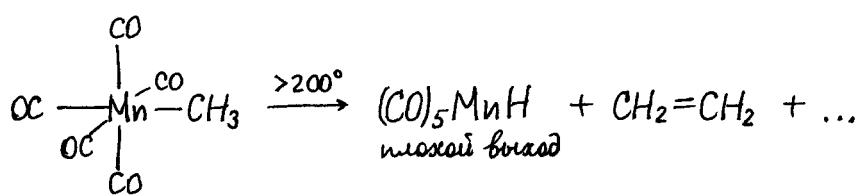
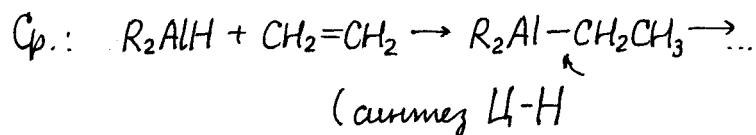
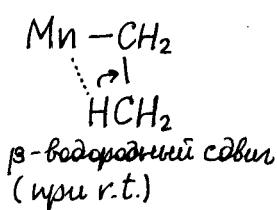
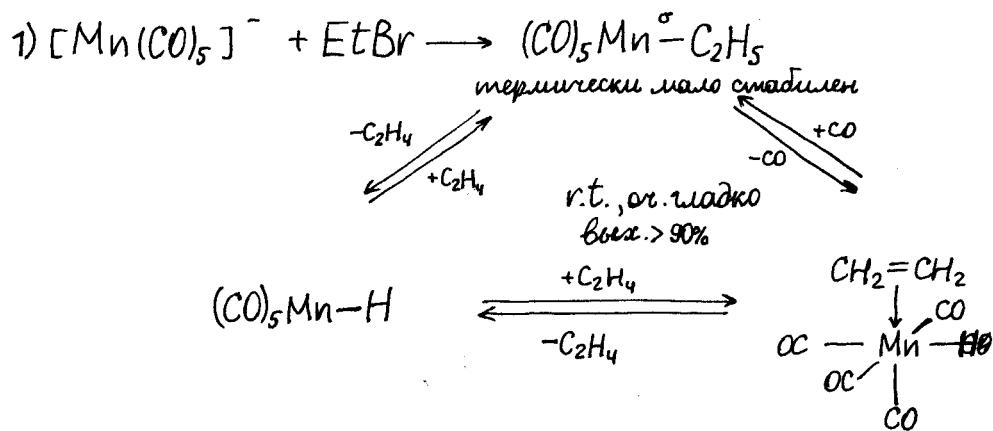


достаточно свободно вращается.

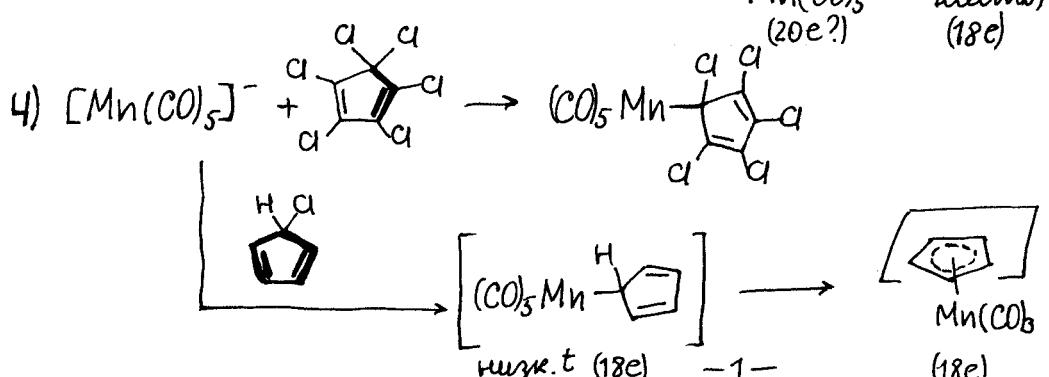
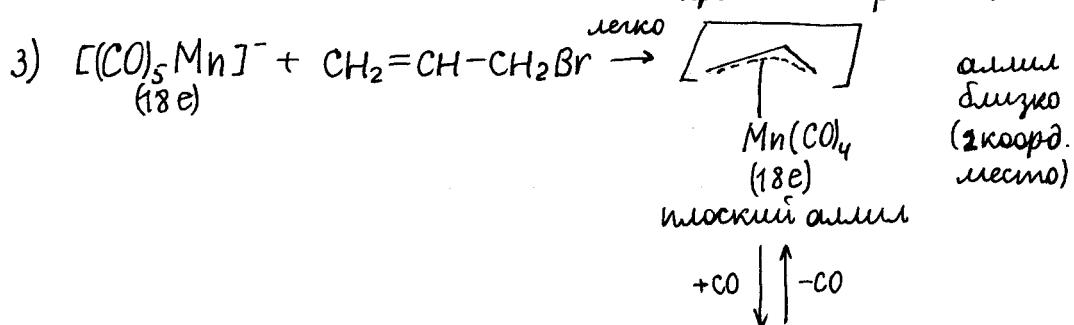
IV. ОЛЕФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ (2)

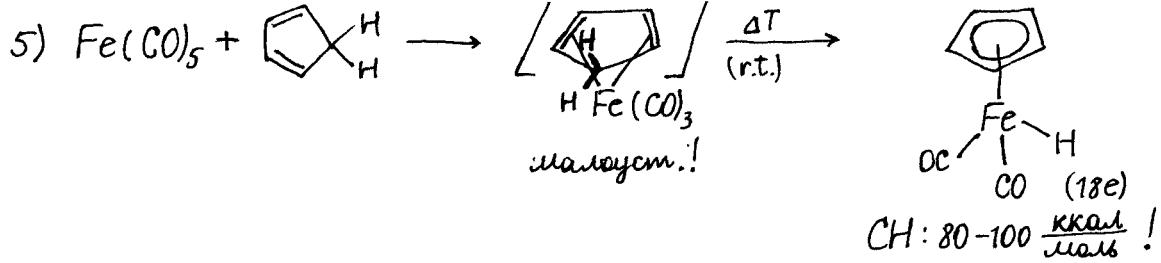
30.09.200

Синтез:

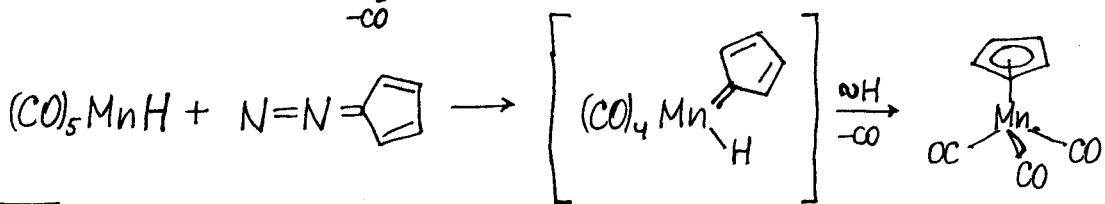
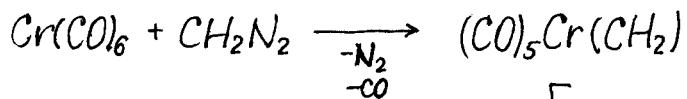


если конформ. удобно, то
происходит β-сдвиг.





6) Взаимодействие карбенами:



$\sim 100\%$

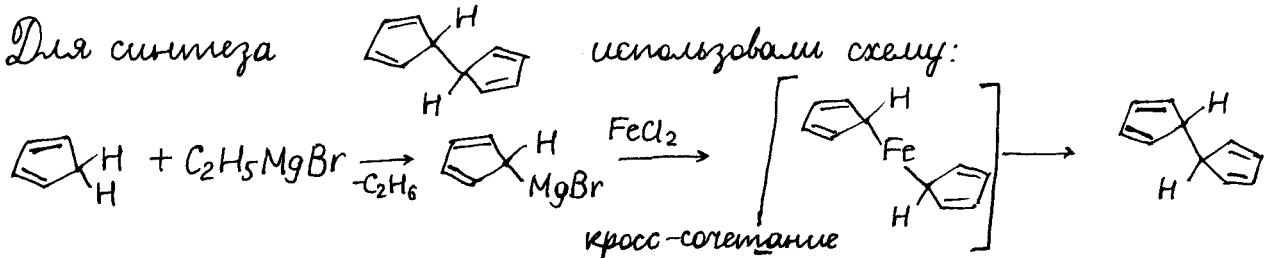
Ог. этил. взрывчат!

СЭНВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

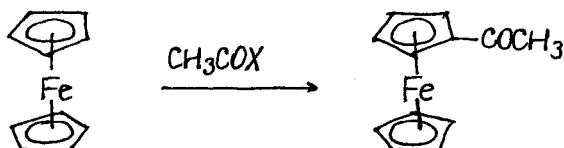
К истории.

1950-51 — первая публикация о ферроцене (*Nature*, Кир и Паснер).

Для синтеза использовали схему:

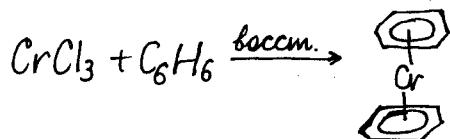
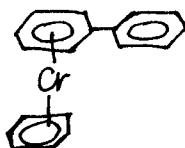
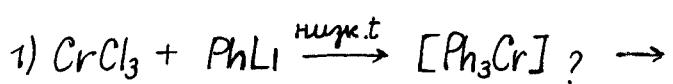


Вместо продукта получили оранжевые кристаллы, очень хим. стабильные:

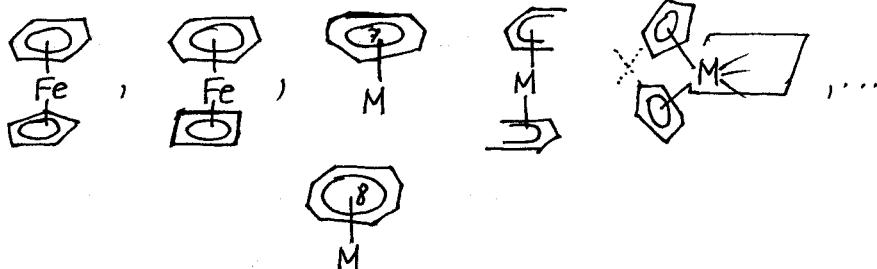


как бензол? — небензидная аром. система.

Получение:



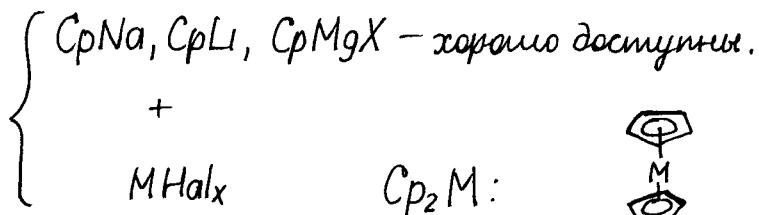
Существуют:



Тианки ("ферроцен"): ферроцен был по кр. мере дважды был получен ~~один~~ до Кимми и Тессена (на немецких заводах случались аварии (ровная ржавчина)); в другой раз — на американских заводах.

Строение комплексов.

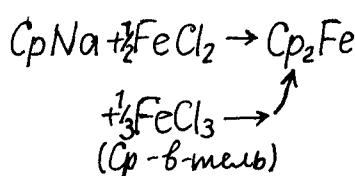
Найд. изучены дибензольные к-сы и Cp-к-сы.



Cp_2M :

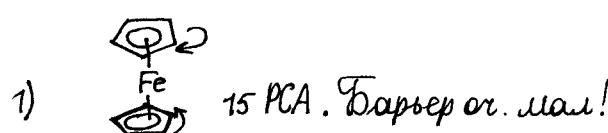


Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Cp_2TlL_n	$d(\text{M}-\text{C})$ A	2,28	2,16 $\frac{2,14 \text{ (low-spin)}}{2,43 \text{ (hi-spin)}}$	2,06 сам. стаб! ΔM (осм.- $\overline{\Delta M}$)	2,10 $\overline{\Delta M}$	2,19 $\overline{\Delta M}$	 $\text{Cp}_2\text{CuPPh}_3$



Cp_2M (не обязательно 18e!)

если PCA

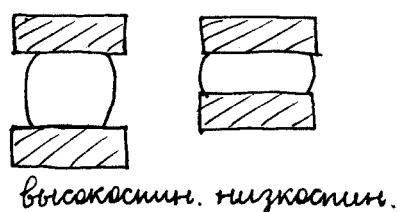
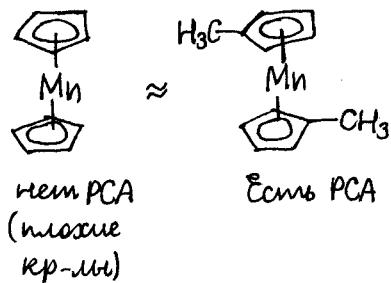
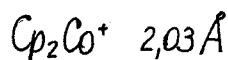
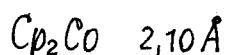
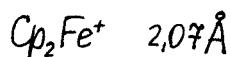
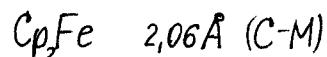


Сэндвичи — нек. энерг. аниа.

Изменение числа e^- :

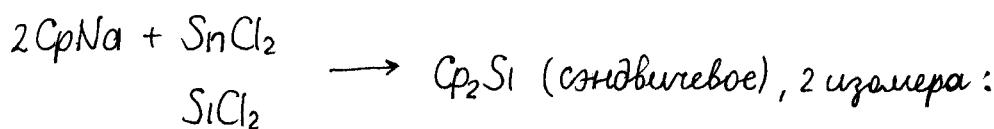


нитрование (как бензол?)



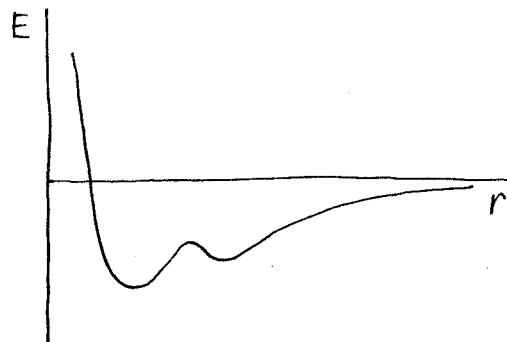
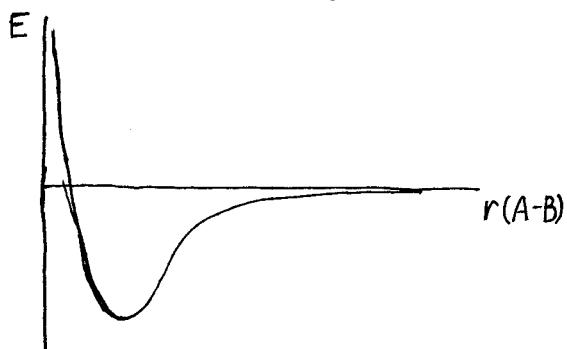
Два изоионена: высокосимметрический ($5e^-$), низкосимметрический ($1e^-$). При получении получают розовые и голубые кристаллы; легко переходят друг в друга.

Аналогия: CH_2 , CH_2^\pm , различные геометр. параметры.



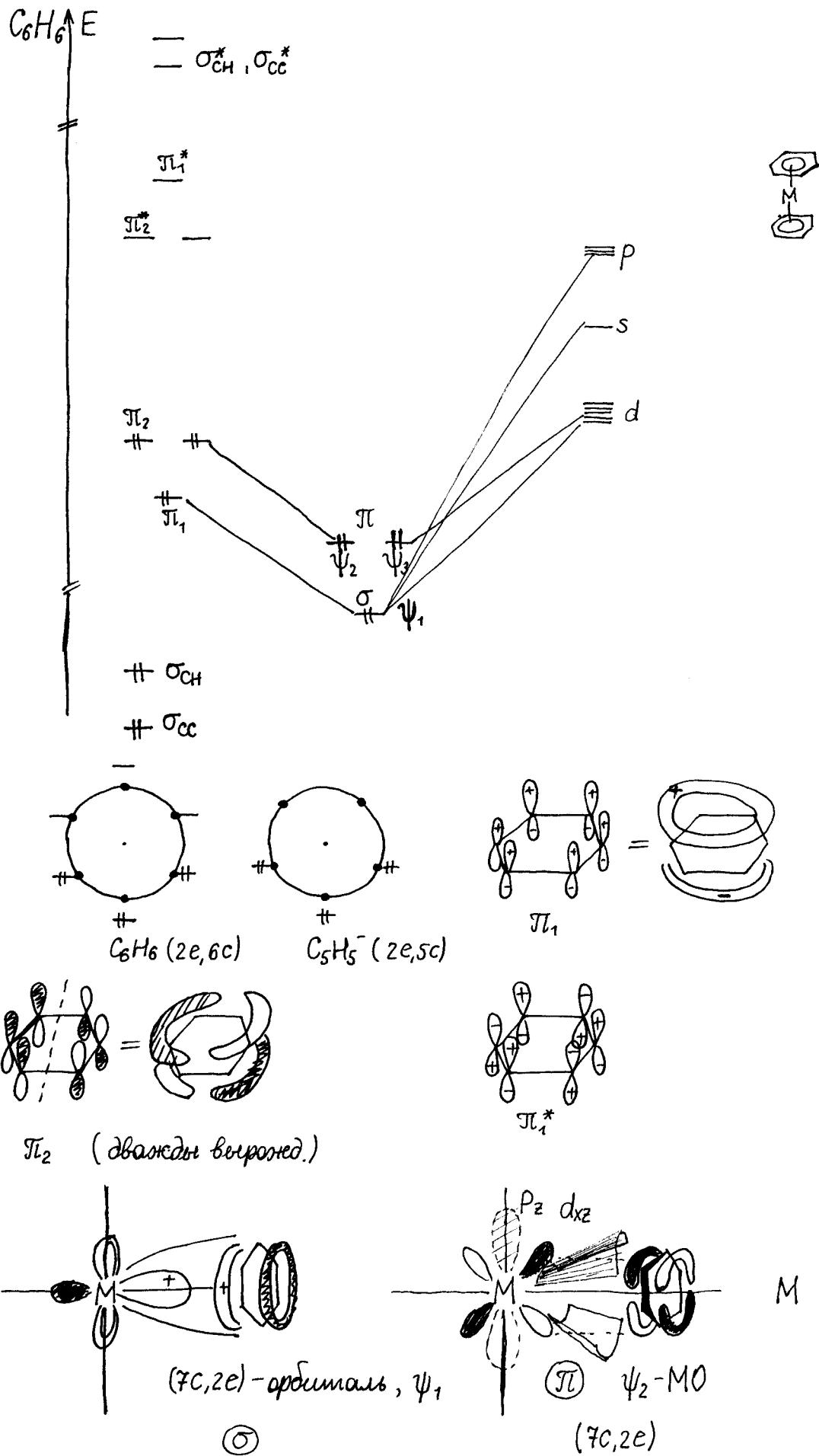
в кристалле.

Ковалент. связь A-B:



есть ли запрет такому в теории - ?

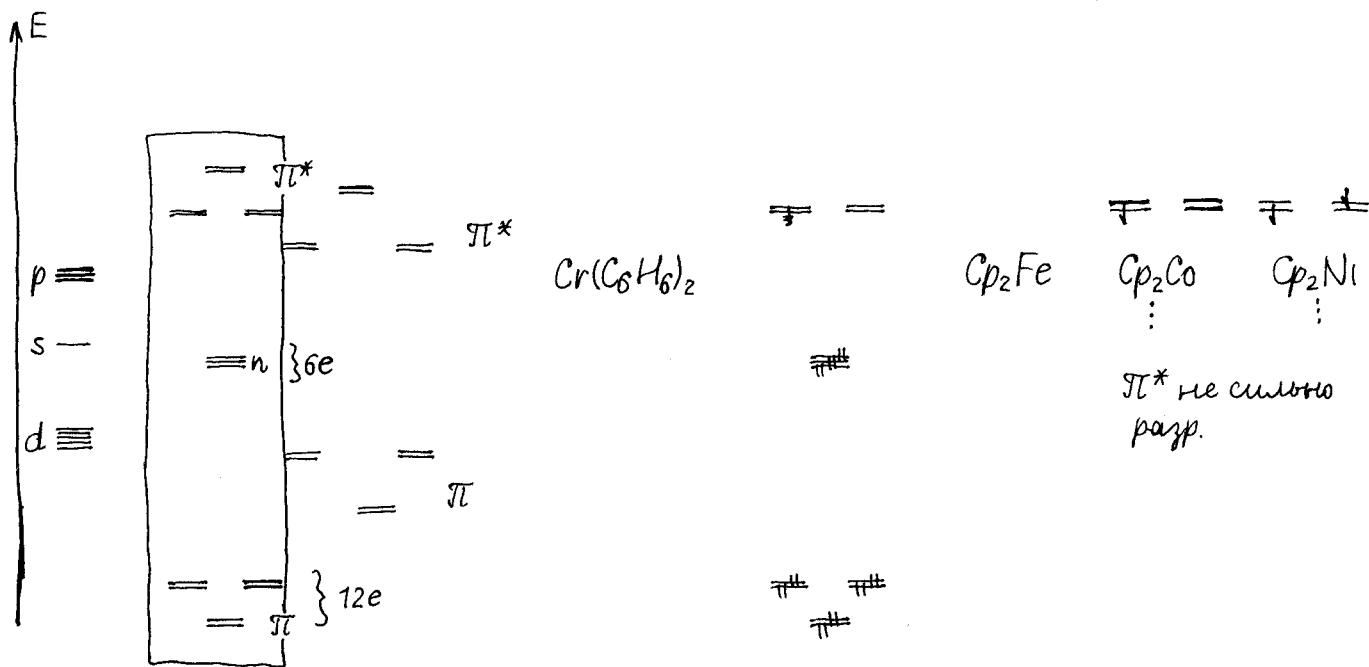
Природа связи в κ -сах



IV. СЭНВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ (2)

7.10.2005

Есть орбитали, взаимод. к-рых с магнитом от. мало (p_x, p_y).



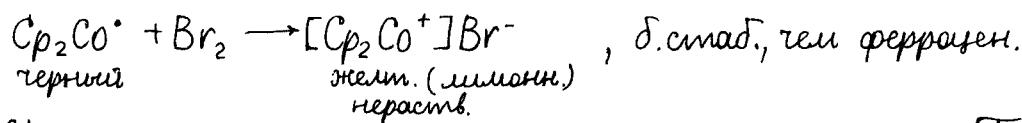
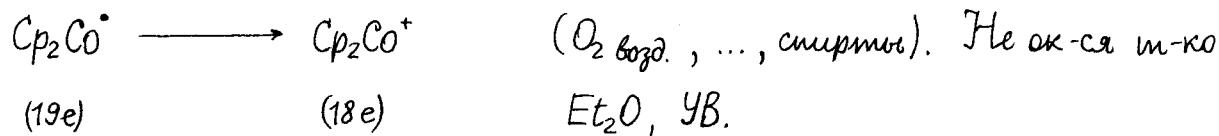
$\sum 18 e^-$, эту конфигурацию имеет ферроцен, дибензокрона.

Ферроцен именно поэтому ~~быть~~ найд. устойчив (+ Ru, Os).

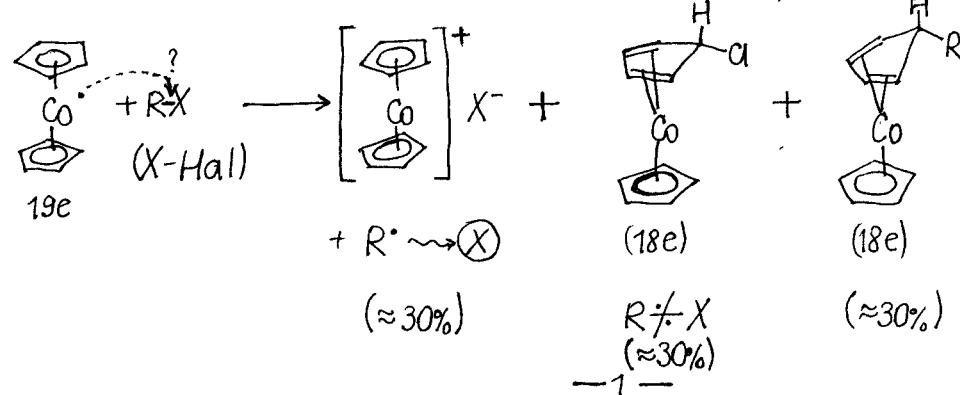
Органич. химия: нет n-уровней \Rightarrow бесцв., ΔM .

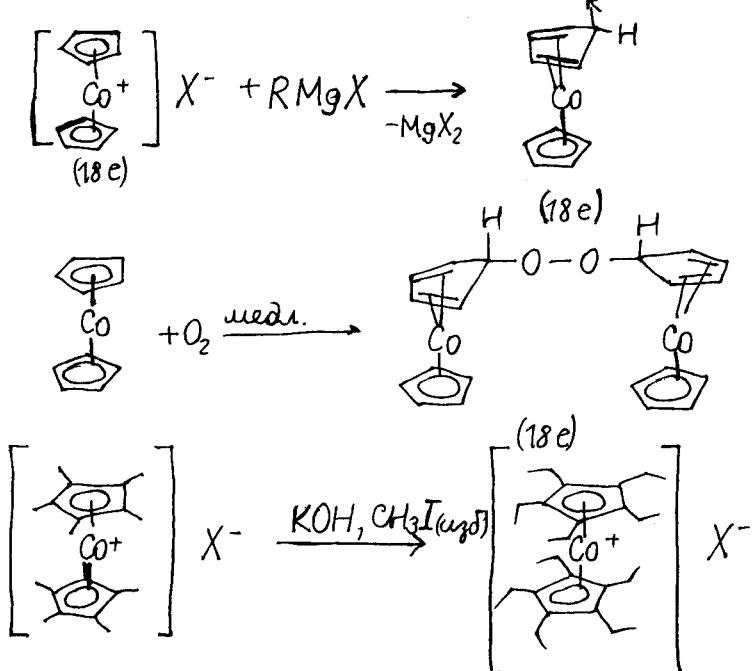
Cp-комплексов: $= = \pi^*$. Для описания строения π^* неважнов.

Химические свойства

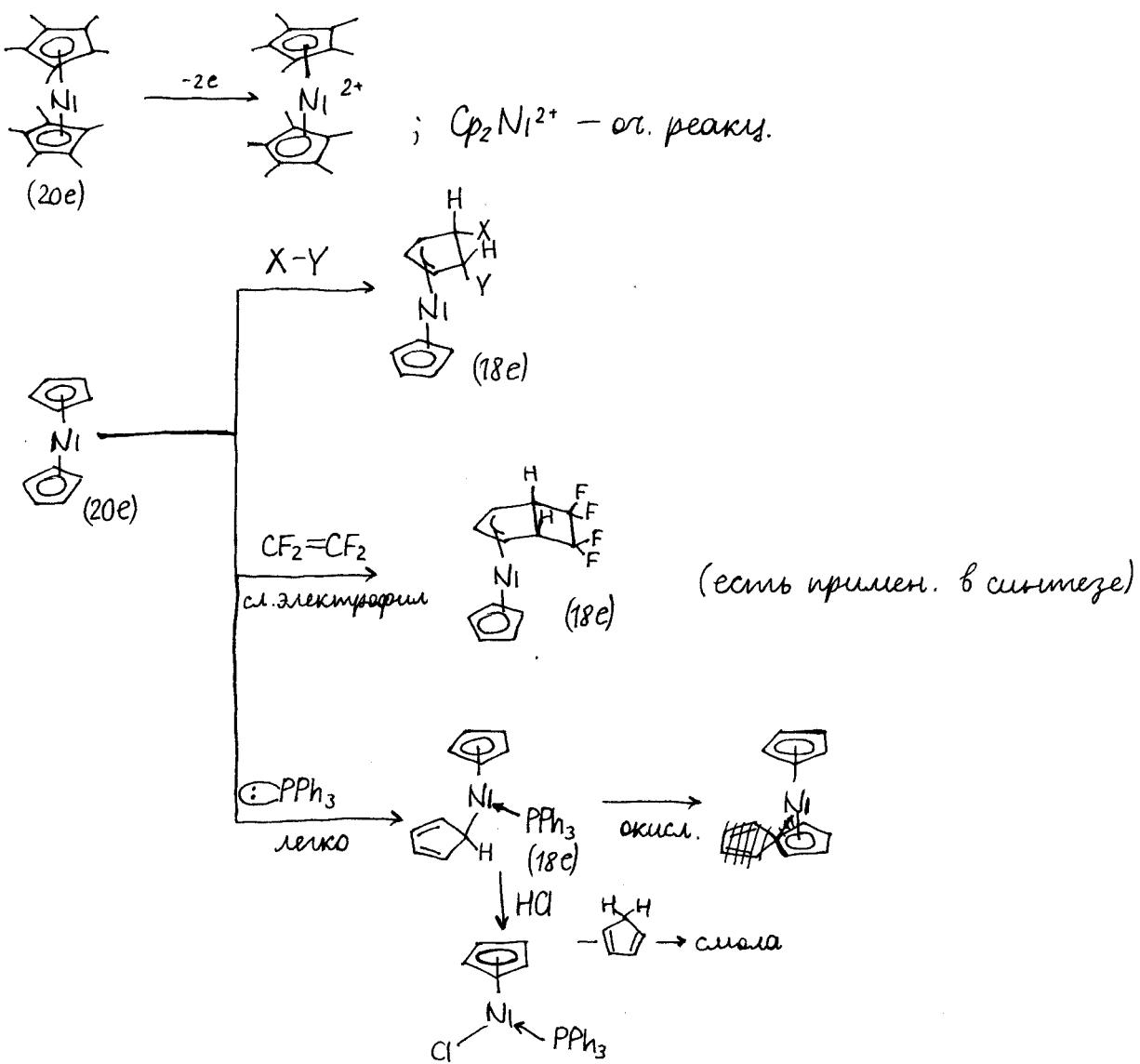


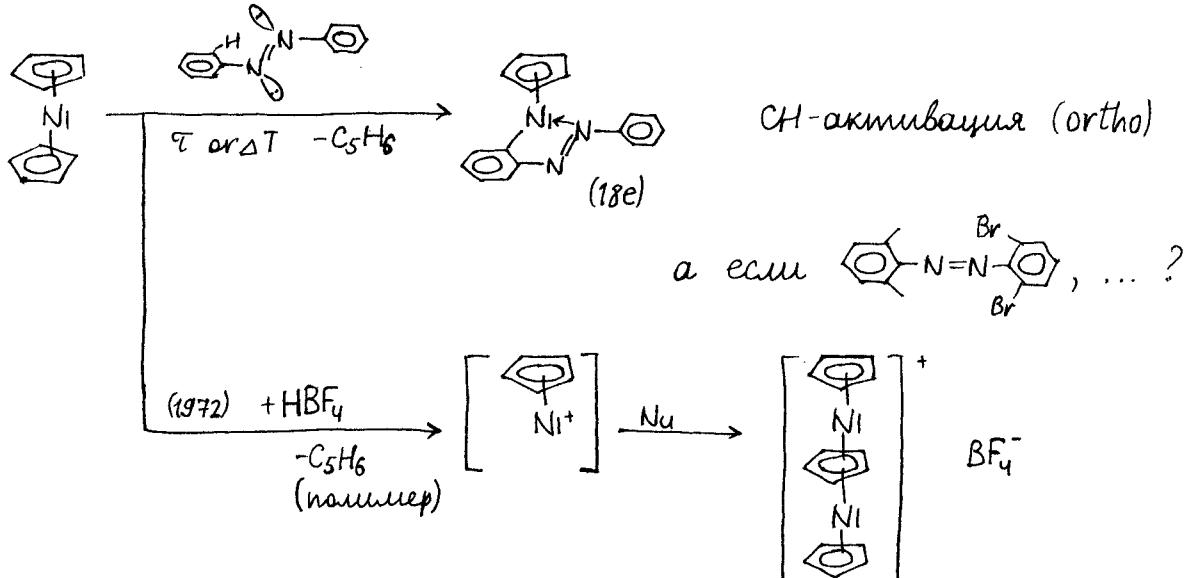
Уникальный 1e- восстановитель для орг. сред. Но e-конфигурации это атом ЦМ! Отдельный электрон, в УВ-среде.



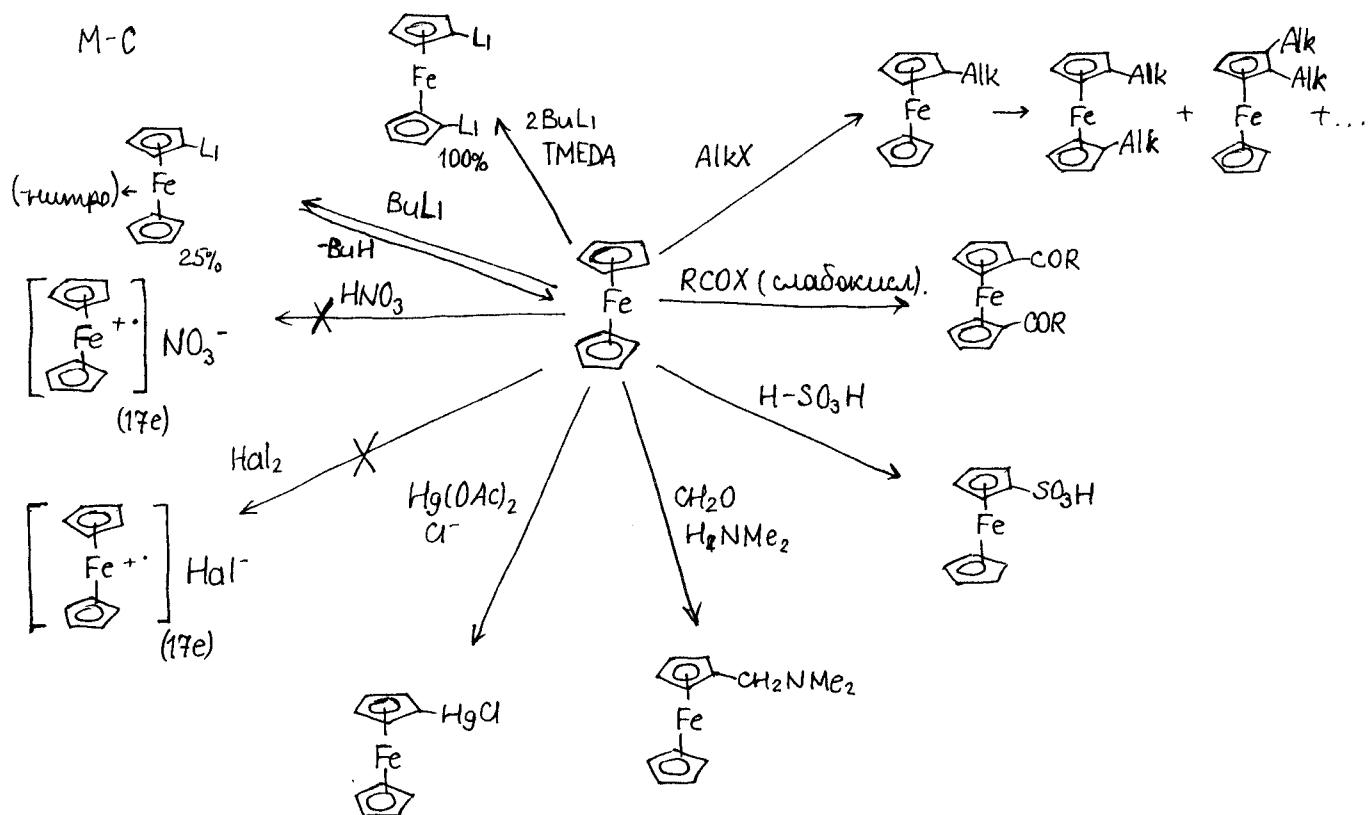
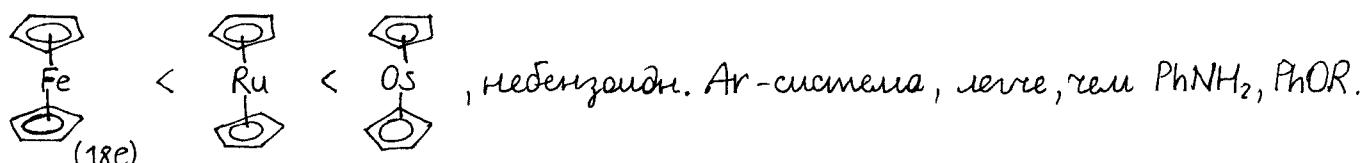


Упак, один из способов реализации 19e-превращения
Ср-комплекса.

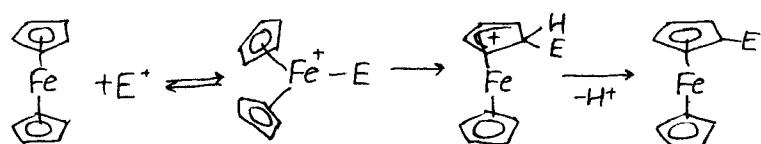


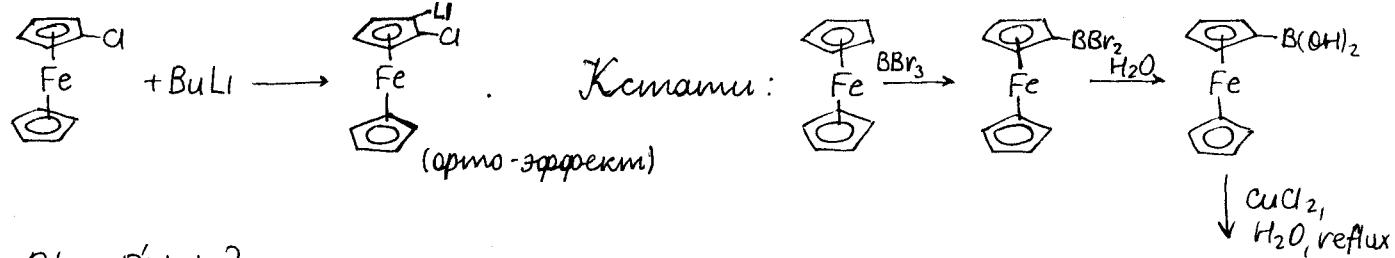


1987-88 - полипалубный палладий!

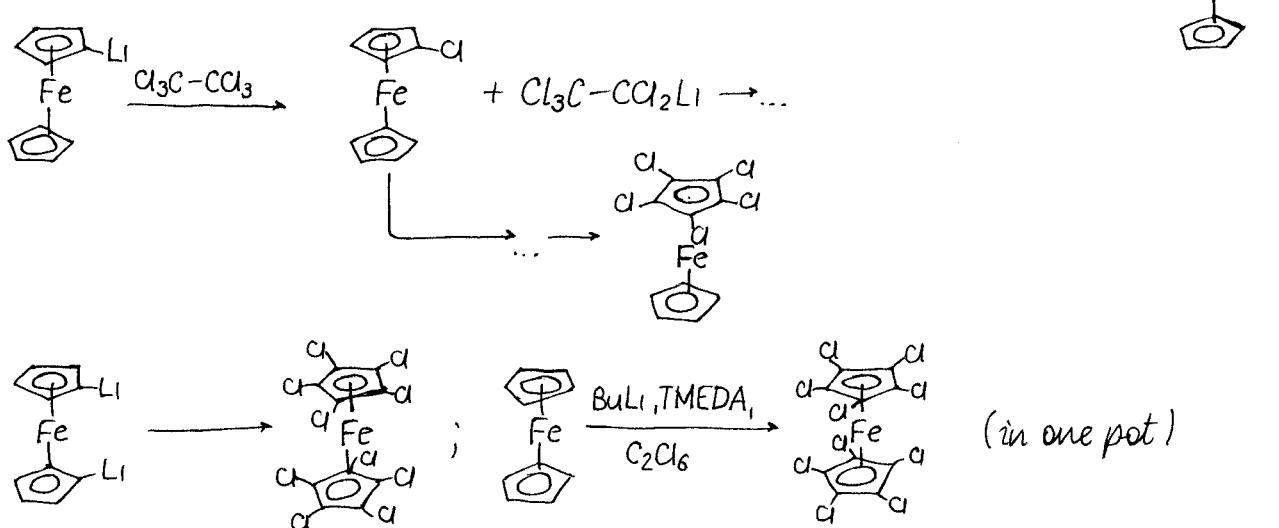


Рекомендованные реакции:

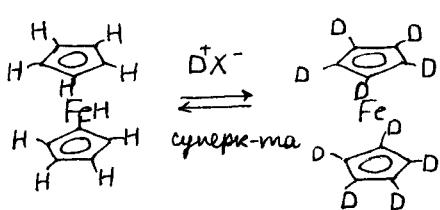
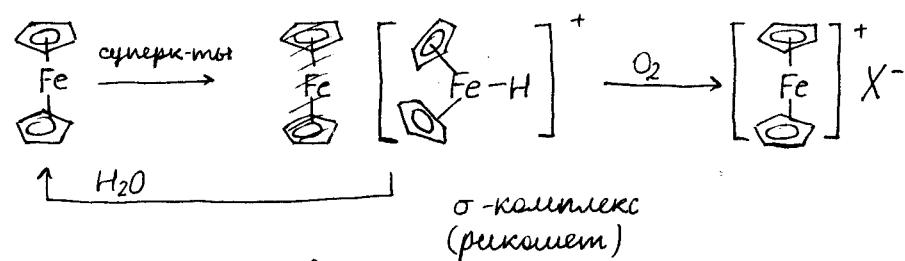
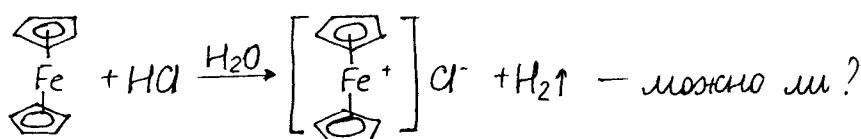




$RLi + R'Hal?$

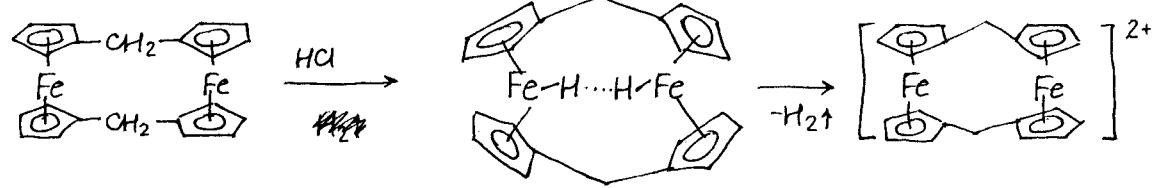


$Cp_2Fe + BuLi$ быстро;
 $C_2Cl_6 + BuLi$ мед.,
 $ClC_5H_4FeC_5H_5$ быстрее, чем Cp_2Fe .

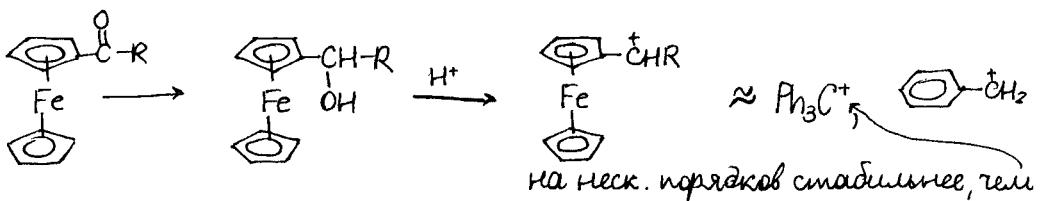


Однако,

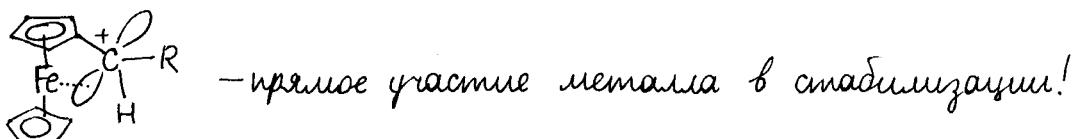
$(Cp_2Fe_2 \text{ не входит в водород})$



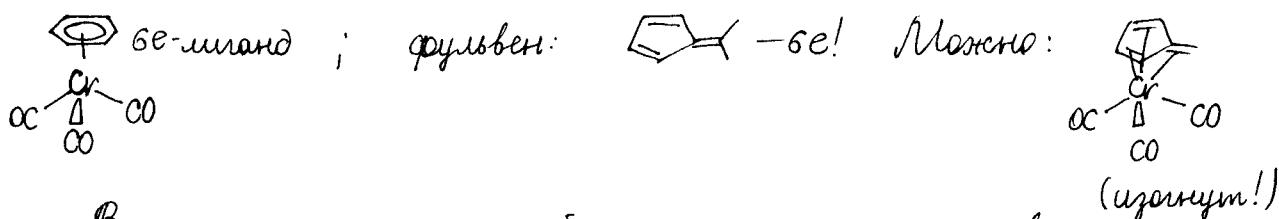
(один-единственный анионферроцен!)



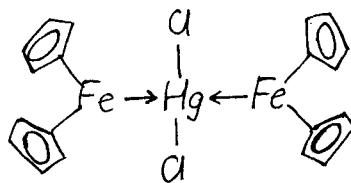
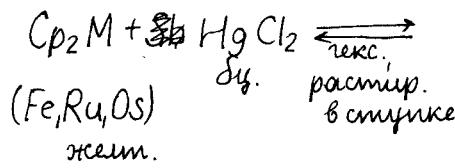
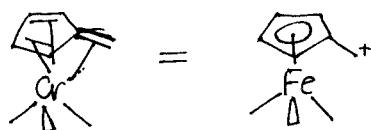
PCA:



(у Ru, Os - членов этого эффекта еще дальше!).

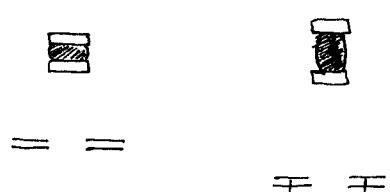


В Cp_2M менилферридиний-карионе — тоже фуловен (диалектика перехода в MOX).

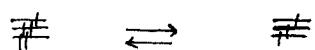


($\approx \text{HgCl}_4^{2-}$)

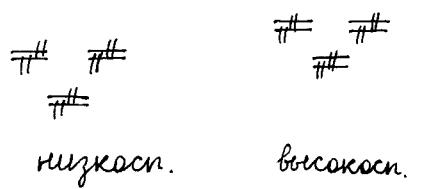
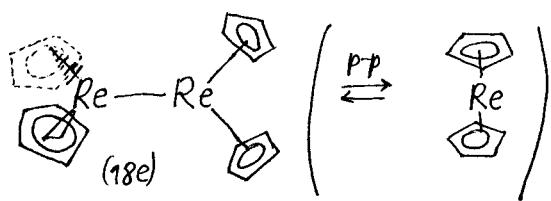
Mn Re



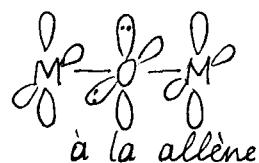
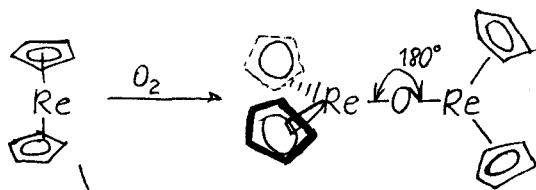
Cp_2Re - 17e, m-ко низкосп.



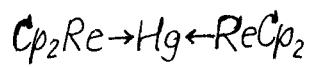
$(\text{Cp}_2\text{Re})_2$ - 8 кристалле:



хар. реагент
для переноса Cp^\ominus



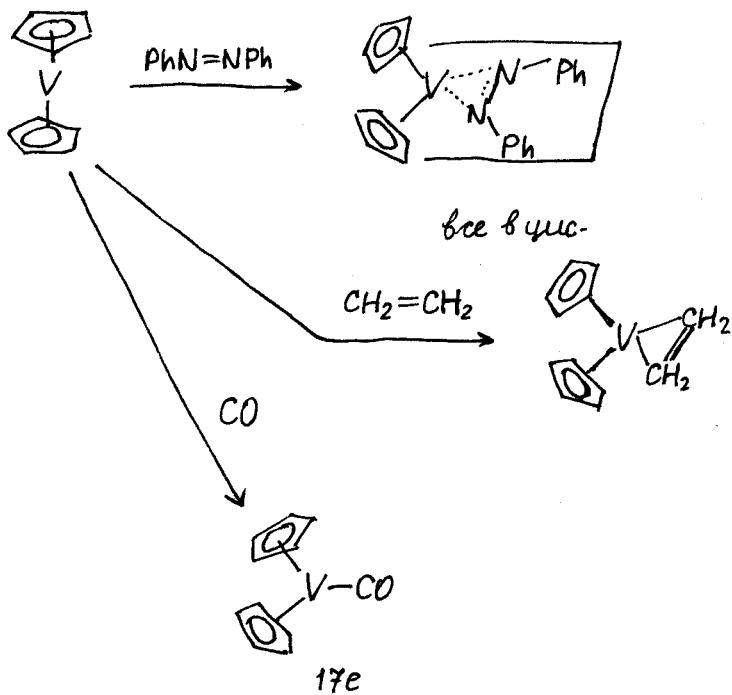
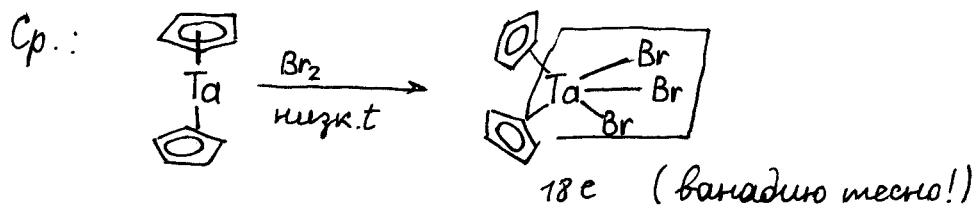
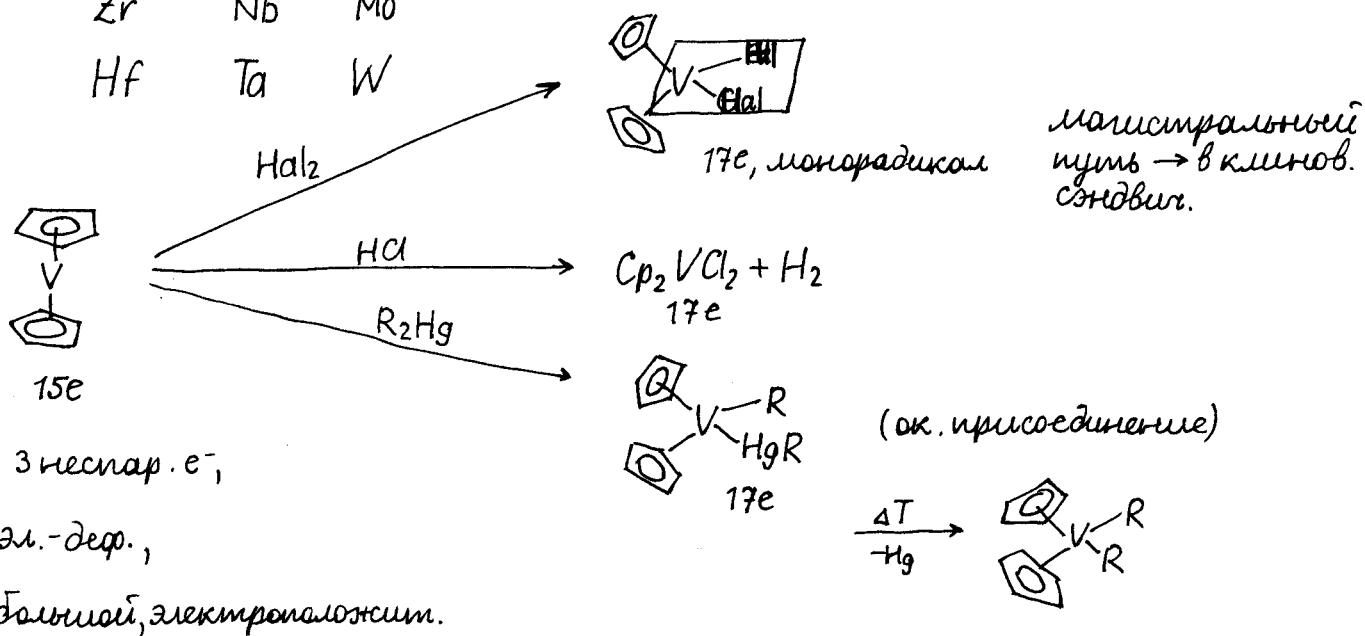
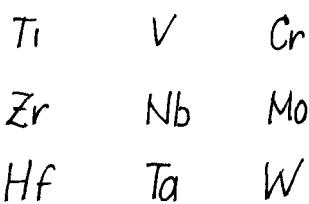
Hg
(hex.)



(Tpupeda bces coed.: Cp_2ReX).

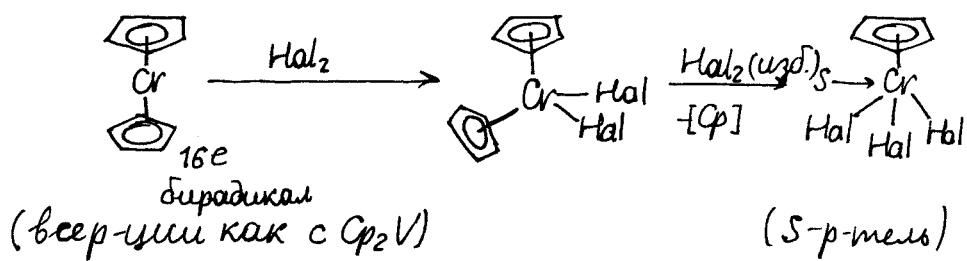
VI. СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

21.10.05



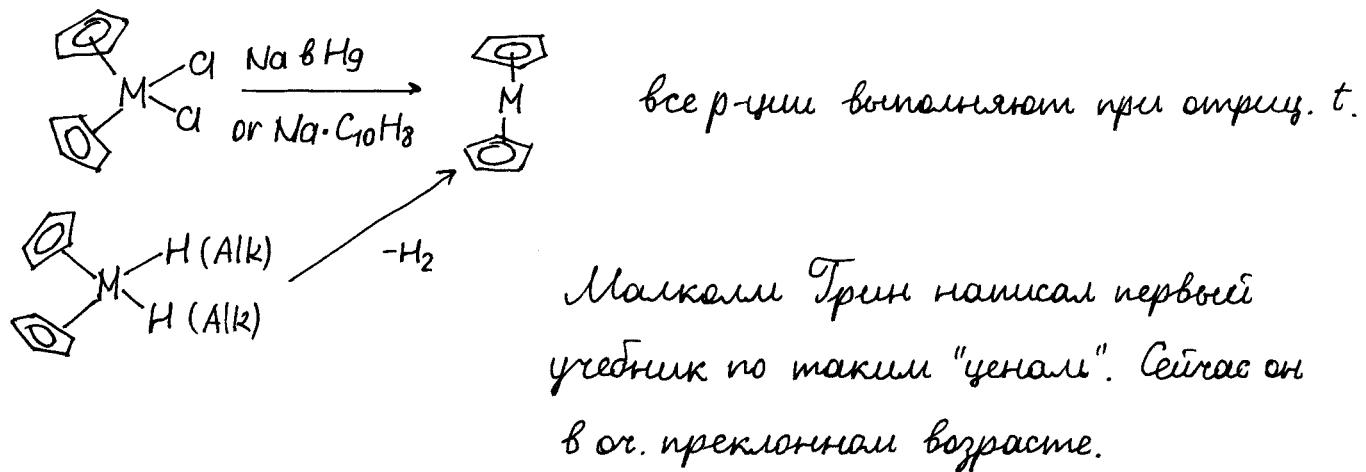
В химии ГМ правила
орбитальной симметрии
нет, из-за многопланности
 d -орбиталей

Мн. реакции Cp_2Nb , Cp_2Ta приводят к 18e-комплексам.



Пятивалентные метамаги: Nb, Mo, Ta, W . Получаются лишь при -70° ; даже Cp_2^*M неустойчивы при r.t!

Получение:



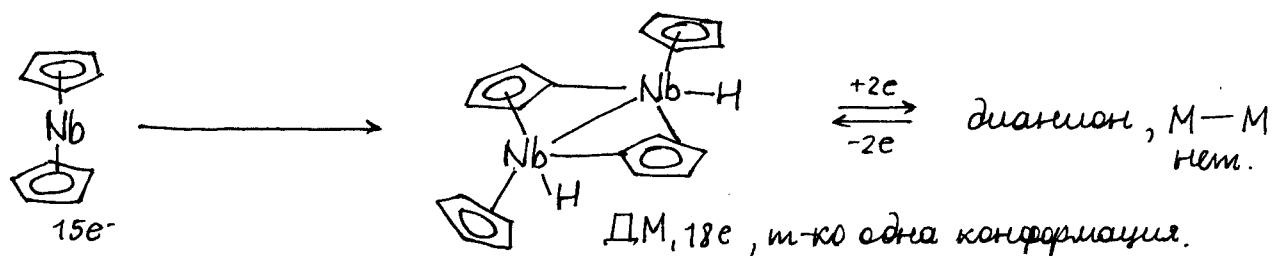
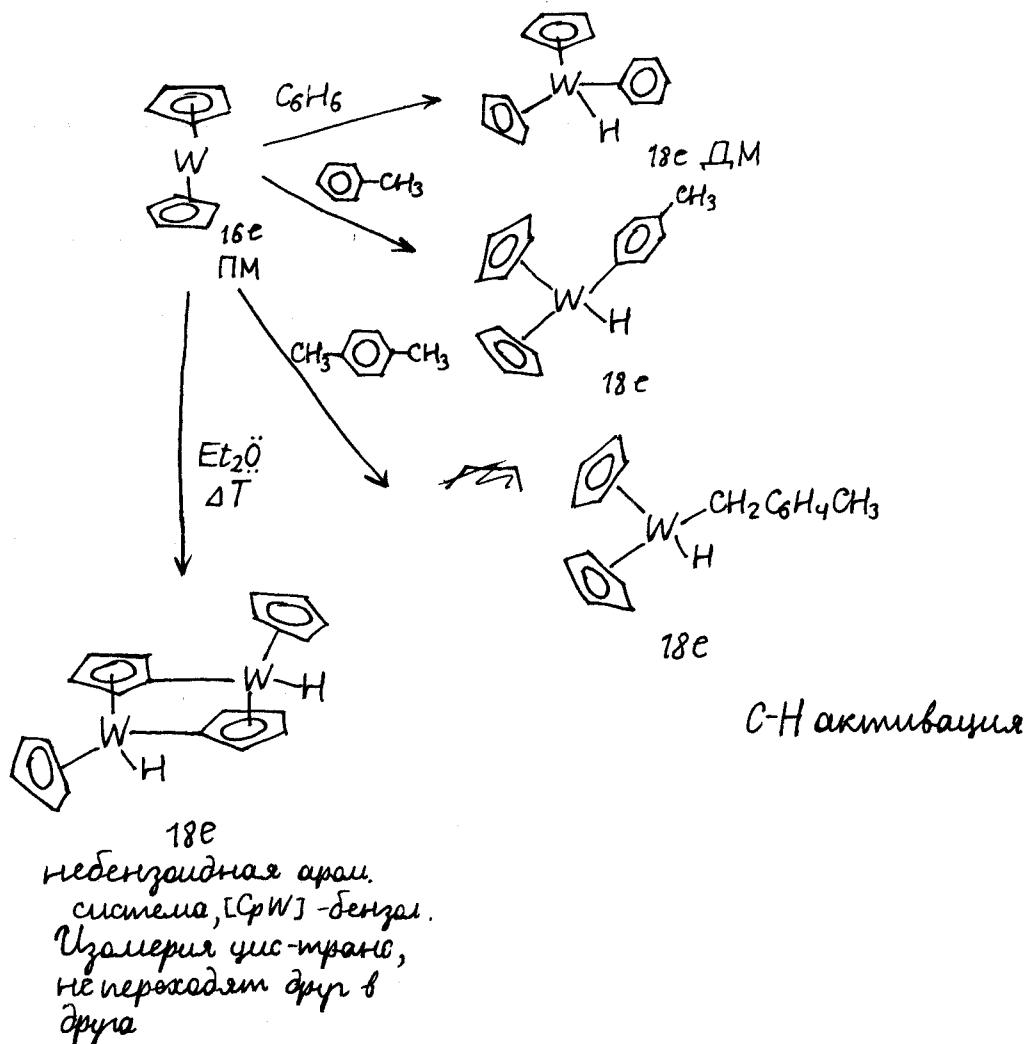
Сейчас занимается фуллеренами и нанотрубками.

Можно ли в нанотрубке сделать

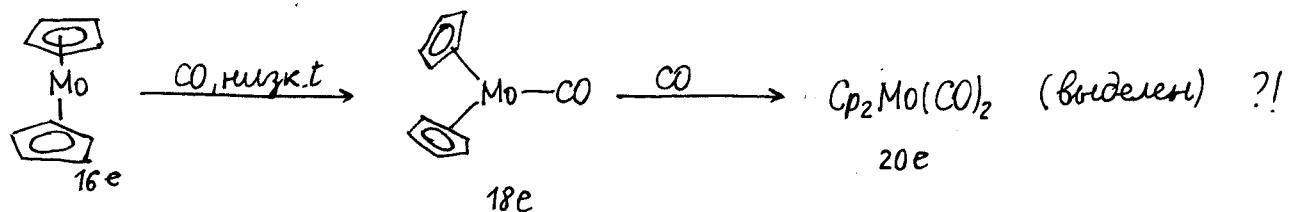
"дырку"? - Можно прошить пятичленное

кольцо HNO_3 . Сделал от. много по Mo, W -ченам.

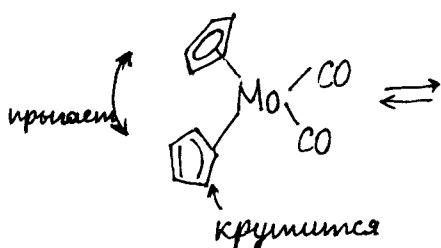


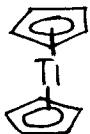


Общая тенденция — расширение коорд. сферы (возможно, с активацией маломол. молекул).



Это флюктуирующее соединение (fluxional):

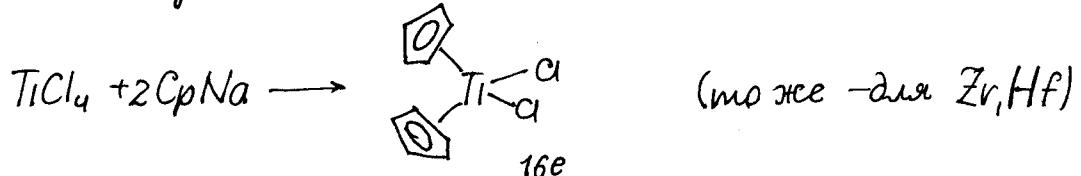




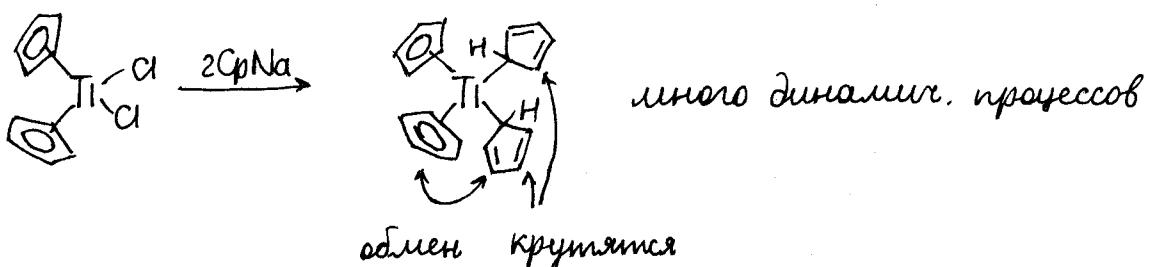
не получают как кинетически стабильная гасима.

Если соед. живет более одного колебания, то оно кинетически стабильно. Это критерий кин. стабильности.

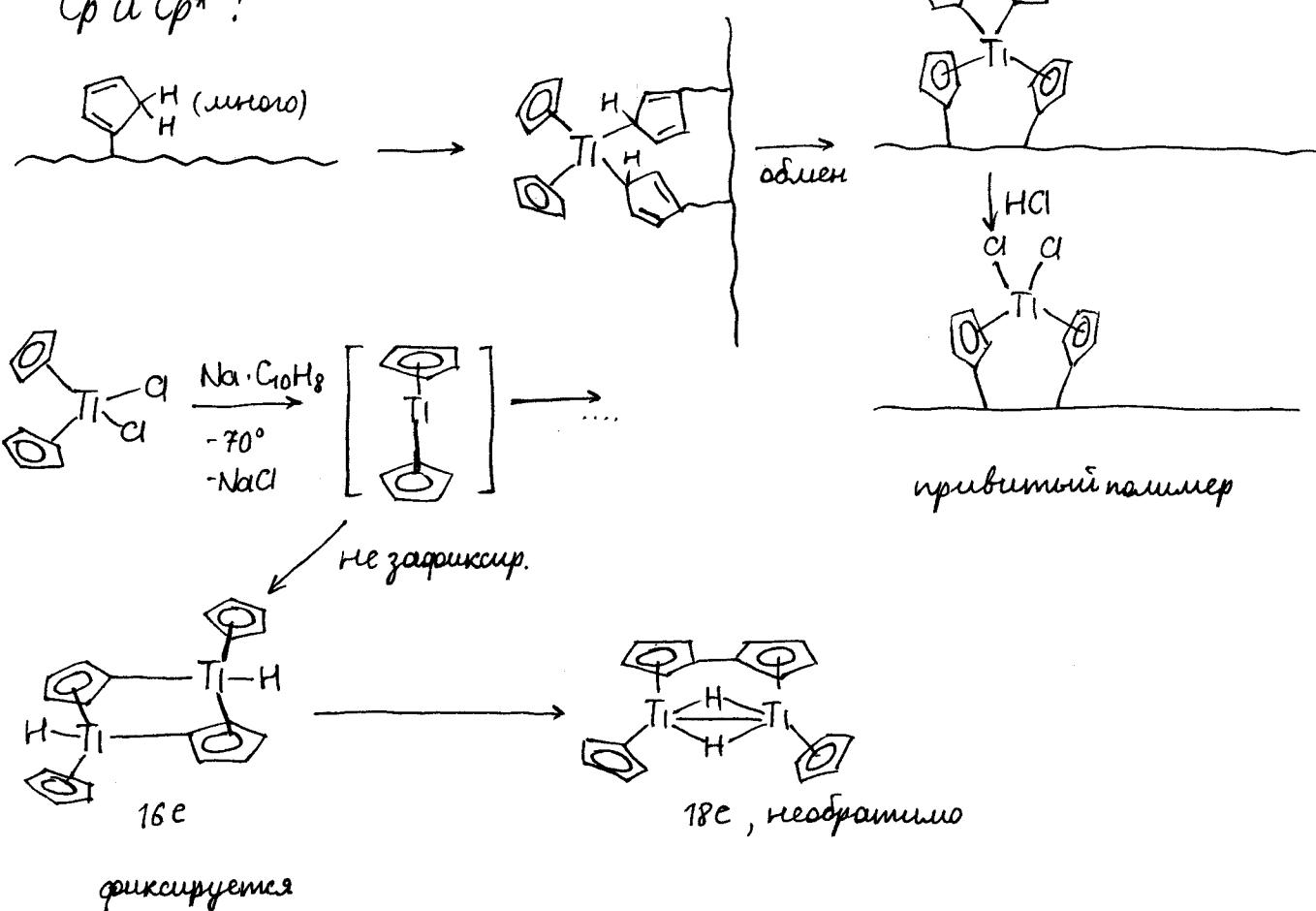
Легко получить:



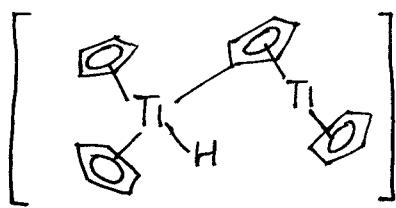
Известно от. мн. р-ций Ni-замещение.



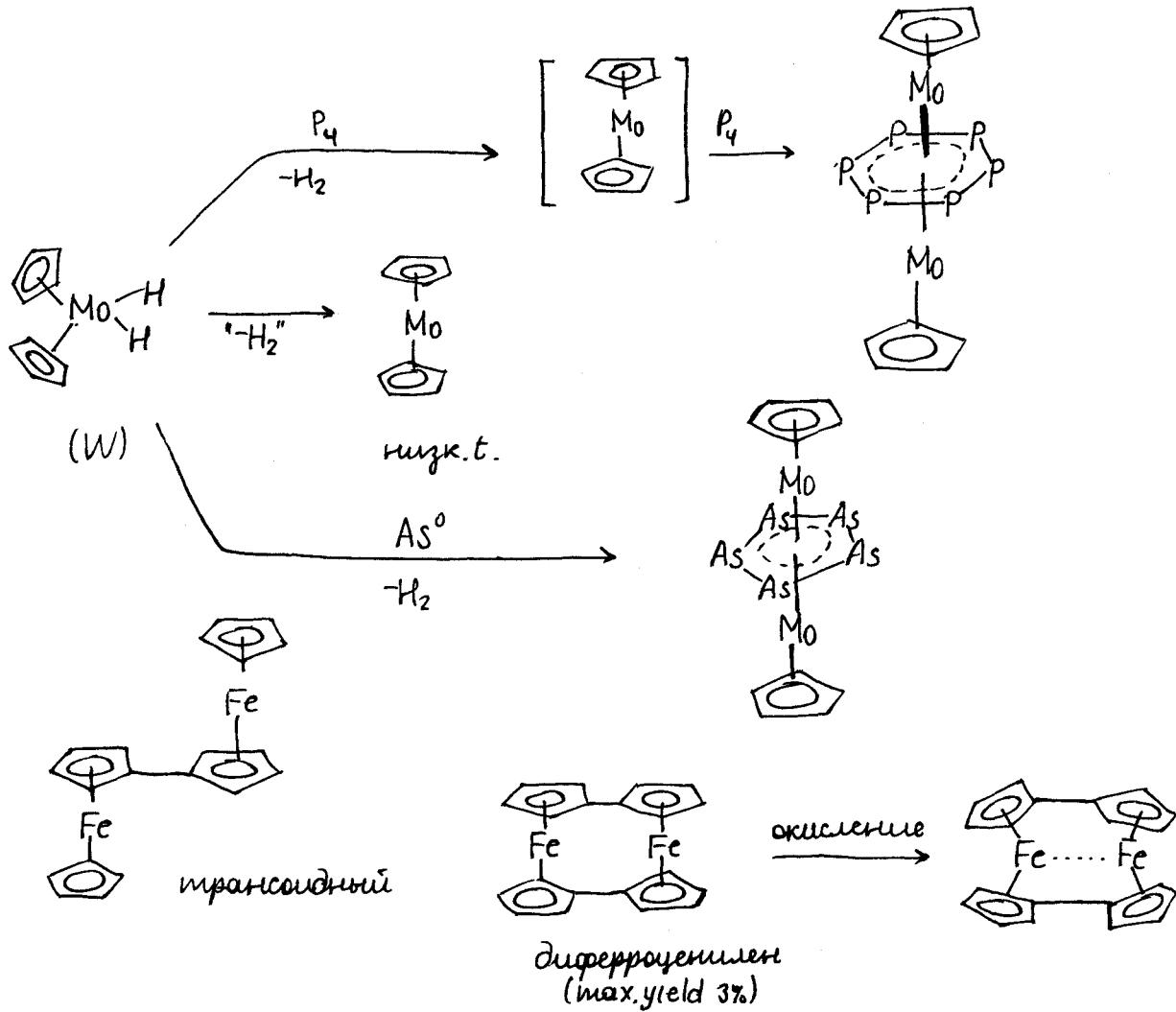
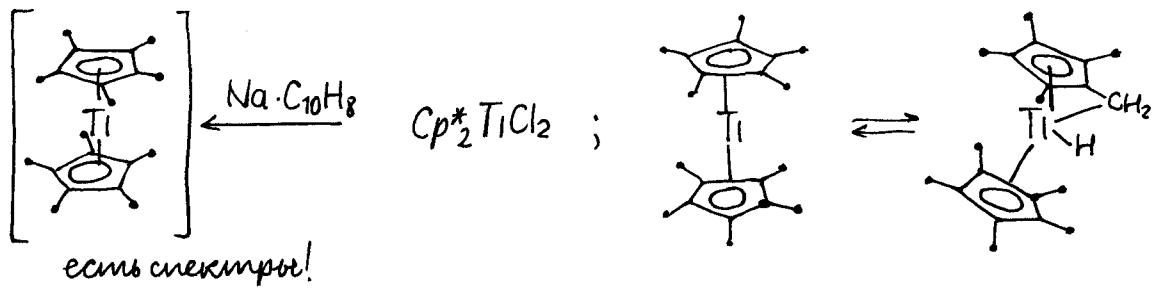
Cp и Cp*?



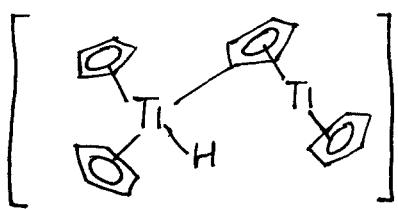
На этапе превращения получается несимметричный продукт:



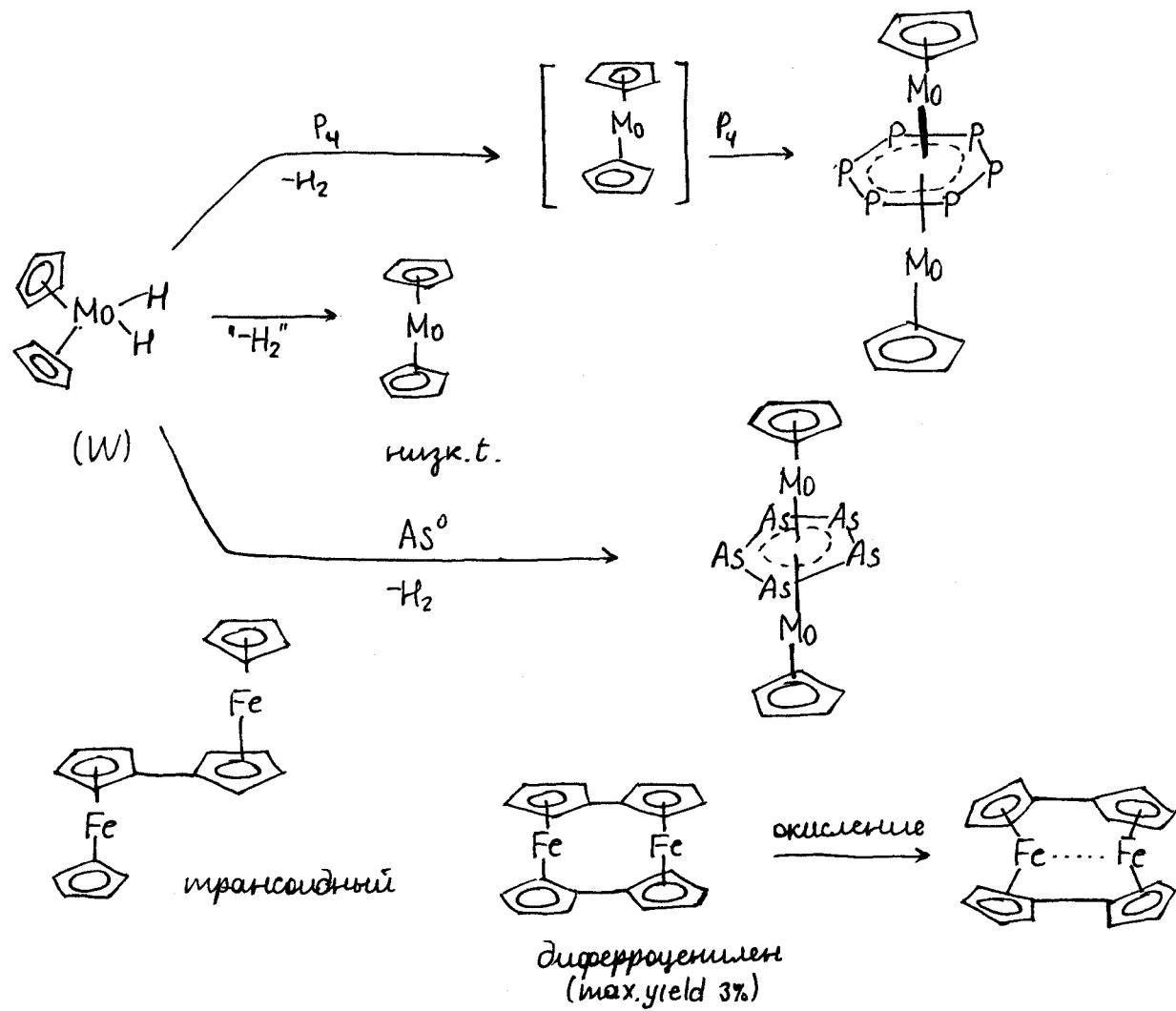
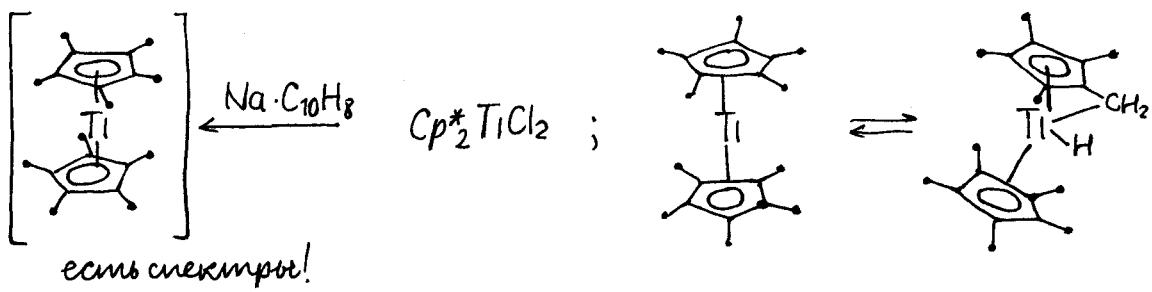
При р-ции $[Cp_2Ti]$ и $[Cp_2Nb]$ получается m-ко смешанный продукт.

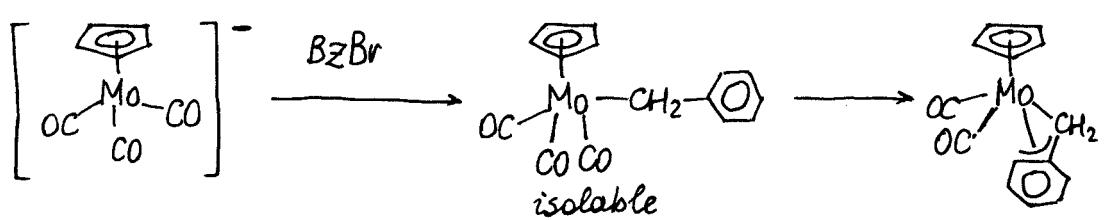


На этапе превращения получается несимметричный продукт:



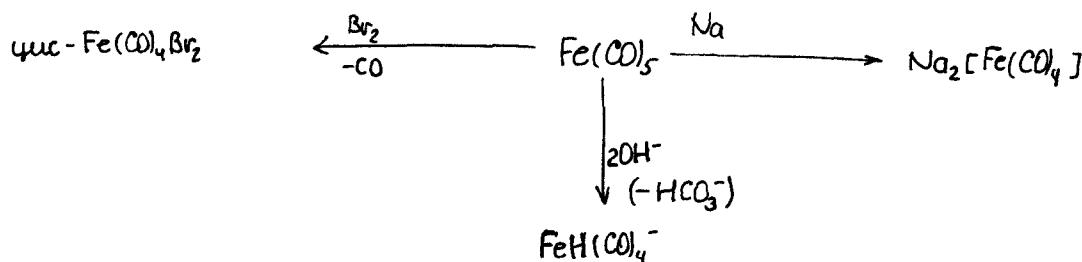
При р-ции $[Cp_2Ti]$ и $[Cp_2Nb]$ получается т-ко смешанный продукт.



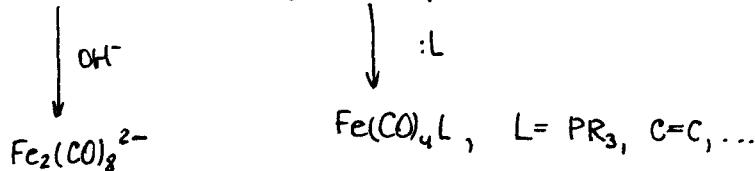
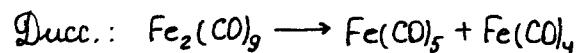


$\boxed{\text{Fe}_n(\text{CO})_x}$

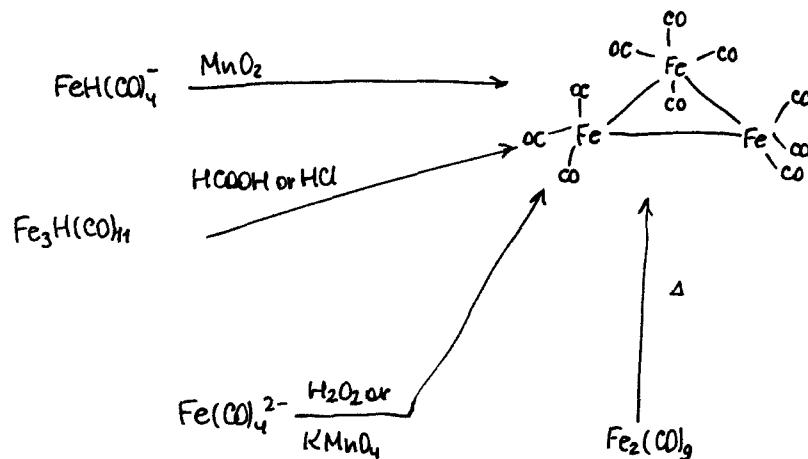
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ $t_{\text{mн}} -20^\circ$, $t_K 102,5^\circ$; желеzистые крист.



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ $t_{\text{разн.}} 100^\circ\text{C}$, зеленисто-жел. крист. Медл. ок. на вогр.

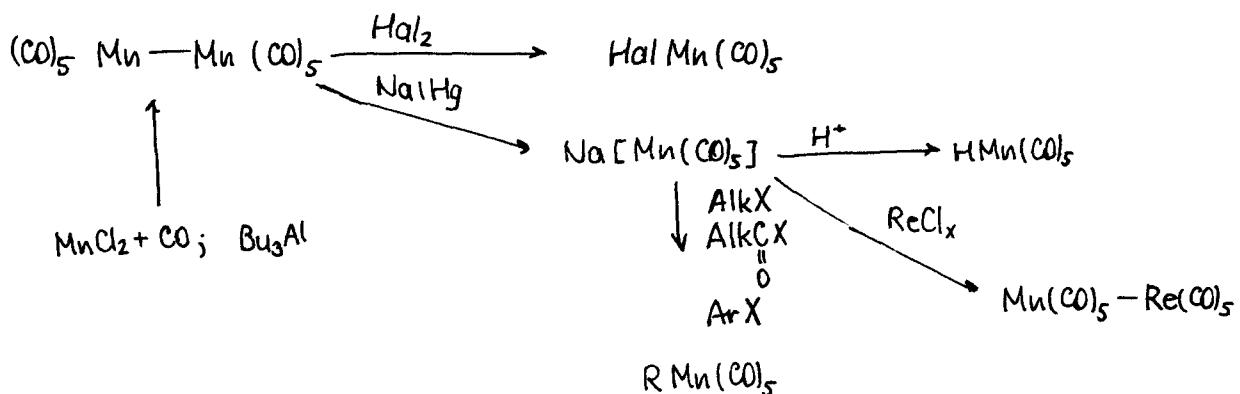


$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ черно-зеленые крист. $t_{\text{разн.}} 140-150^\circ$. Вогр. Медл. разл. на вогр. (\rightarrow ниродорн. Fe).



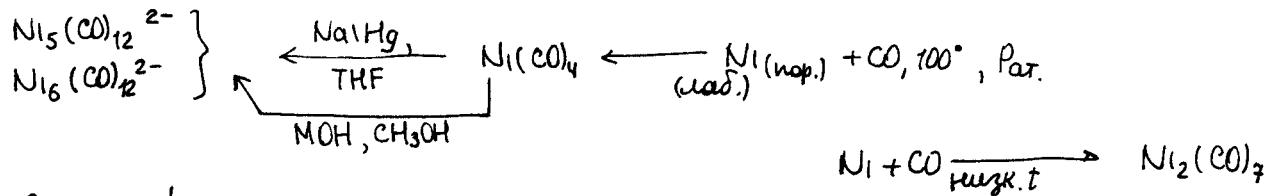
$\boxed{\text{Mn}_n(\text{CO})_x}$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ зеленисто-жел. крист. $t_{\text{мн}} 154^\circ$. Медл. разл. на свечу, на вогр. (110°).



$\boxed{\text{Ni}(\text{CO})_4}$

Тпл. 37°C, $t_K = 42,2^\circ$; $t_{\text{нн}} = -17,2^\circ$. Раст. $> 36^\circ$. Обр. самосв. си. с вог. Медл. раст. Энергично ок-ок
 $\text{Hal}_2, \text{HNO}_3$, в. б. до соед. $\text{Ni}^{(II)}$.

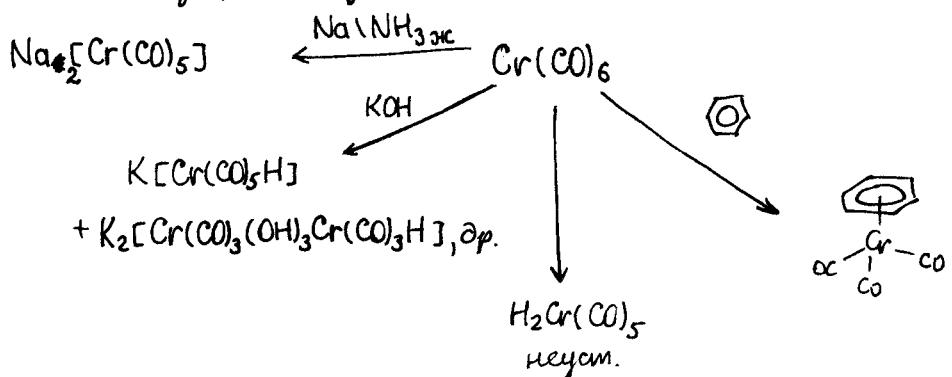


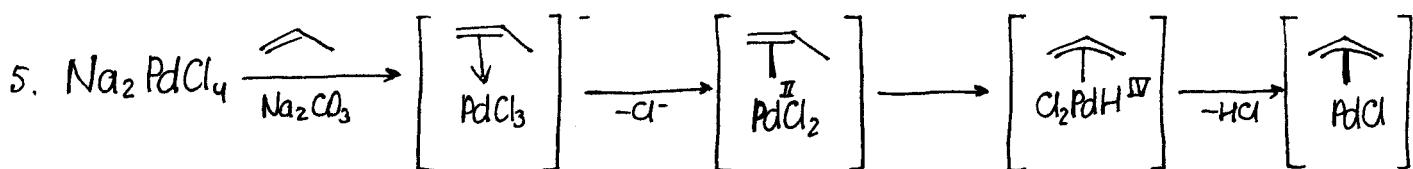
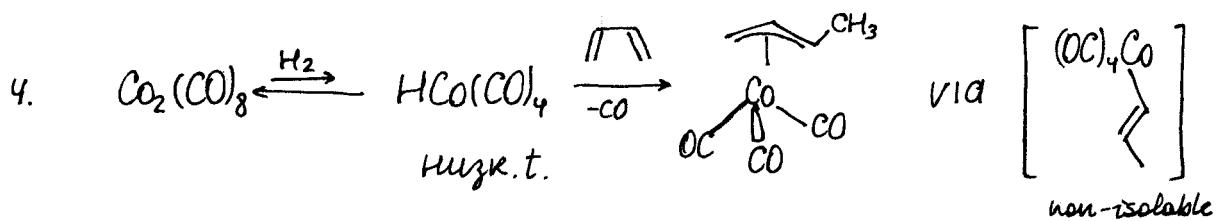
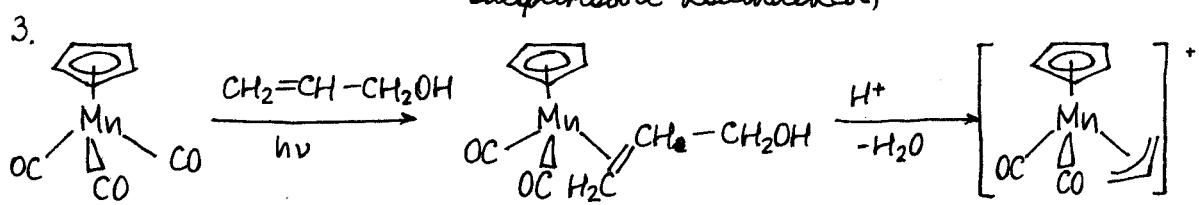
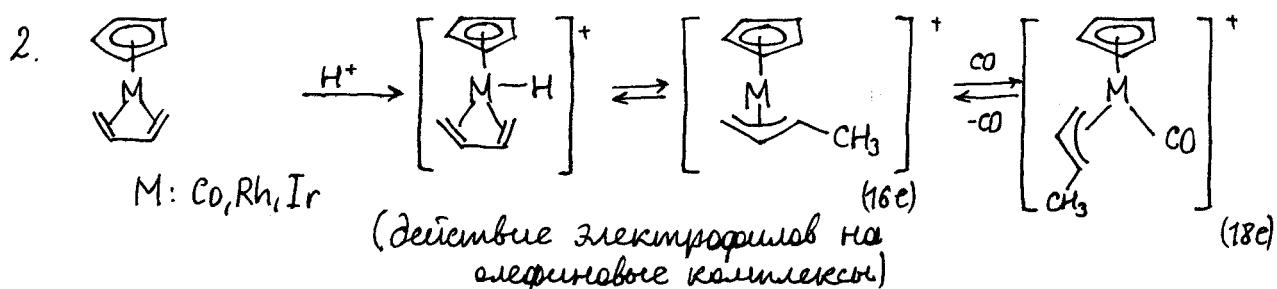
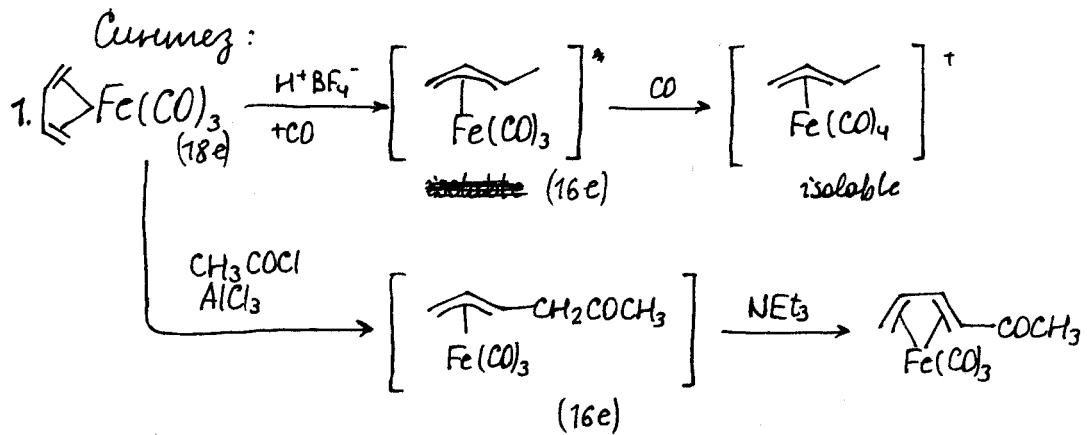
Or. макс!

$\boxed{\text{Cr}_n(\text{CO})_x}$

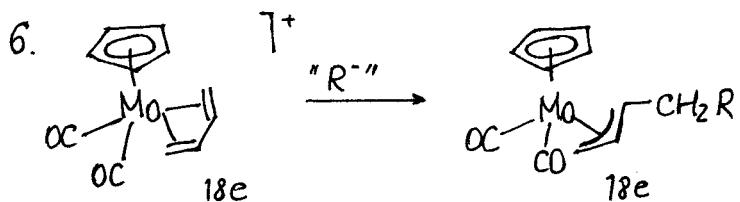
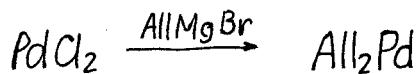
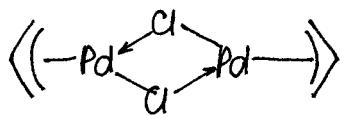
$\text{Cr}(\text{CO})_6$, ды. крист.; $t_{\text{пл.}} = 153^\circ$; $t_{\text{нн. борн.}} = 147^\circ$; искн. при 30° . Раст. $> 90^\circ$; искн. раст. $> 230^\circ$.

Усп. на вогд.; к свету.

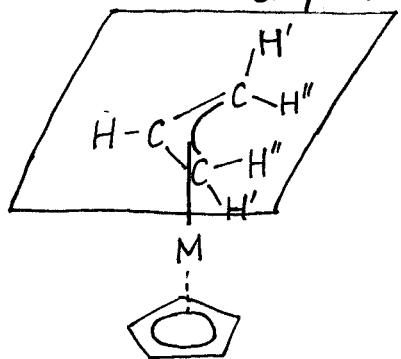




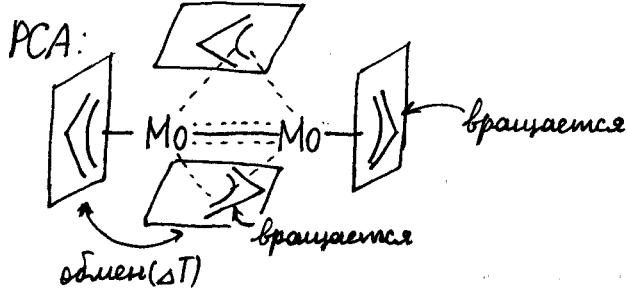
аминопалладийхлорид:



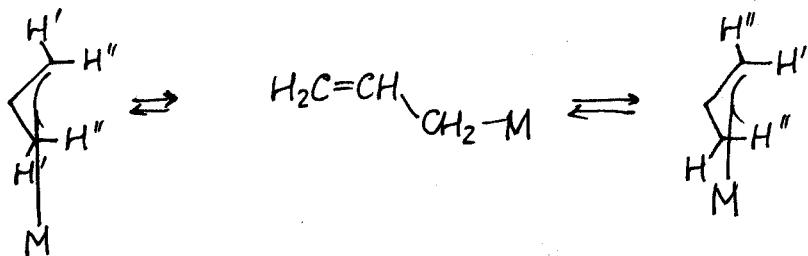
Строение алильных комплексов



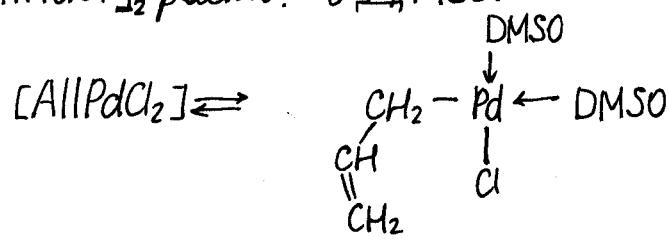
Есть весь набор расстояний M-C и "наклонов" алилена.



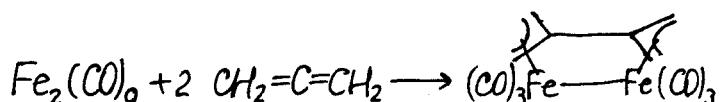
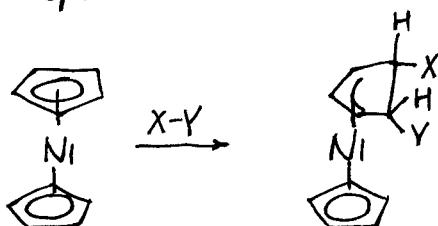
H', H'' (по ЯМР) обмениваются местами:

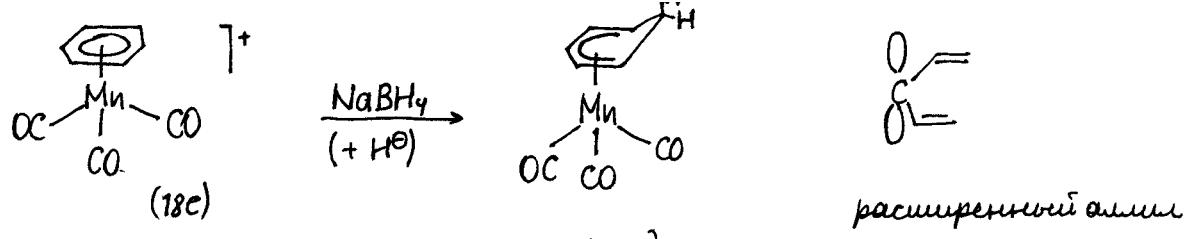


$[Al\text{II}PdCl_2]_2$ раствор в ΔMC_6H_5 :

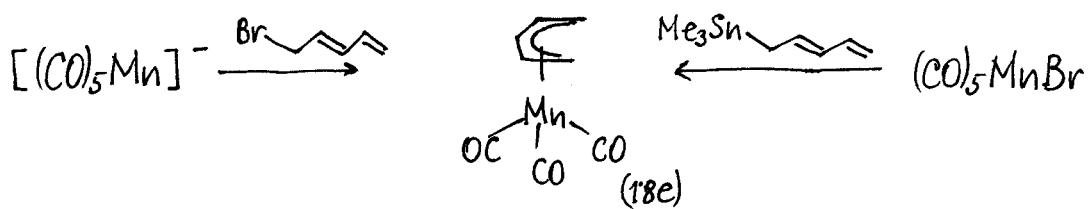
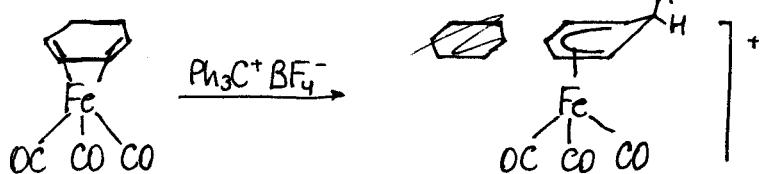


Cp.:

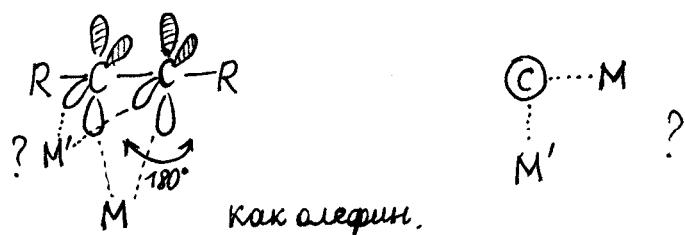




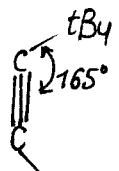
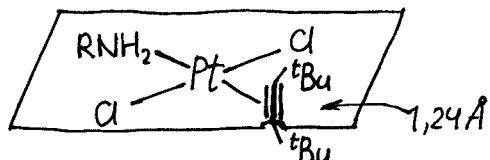
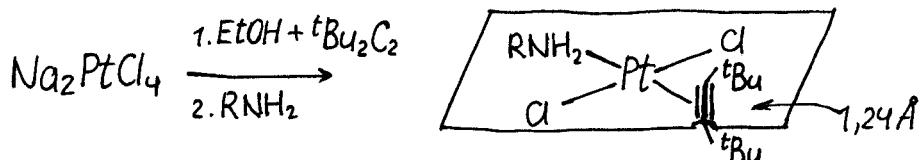
расширенный анион



АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ



1961 - Тарн :

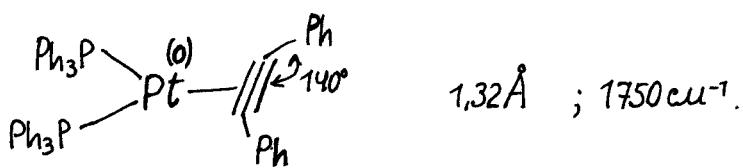


$$v = 2028 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{C}\equiv\text{C} : 1,21 \text{ \AA} \quad (2190-2260 \text{ cm}^{-1})$$

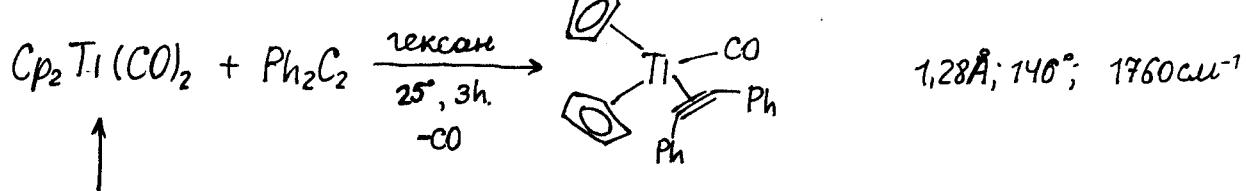
$$\text{C}=\text{C} : 1,34 \text{ \AA}$$

1967 - Трин (Грин):

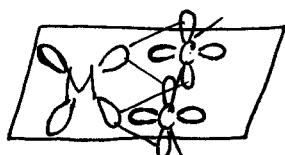
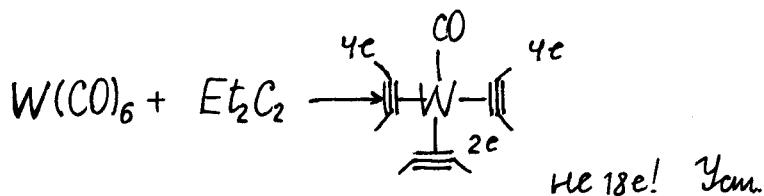


(Ph_2C_2 + κ -с с ацетиленом)

Обычно: 135–165°.

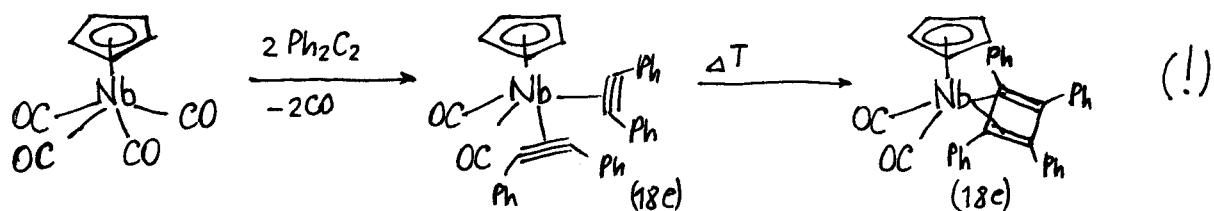
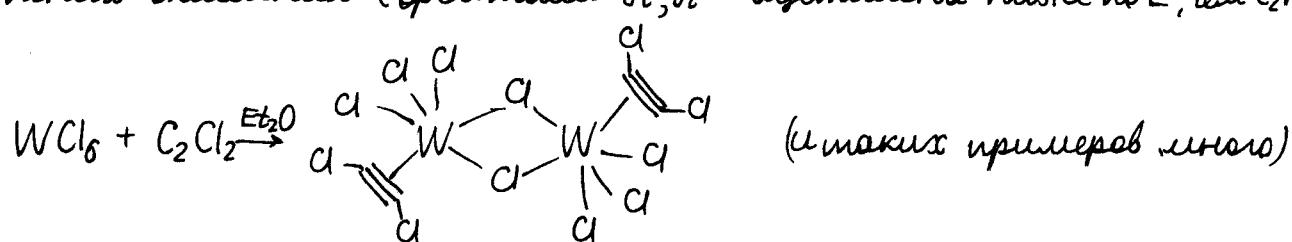


(ацетилен занимает 1 коорд-место)

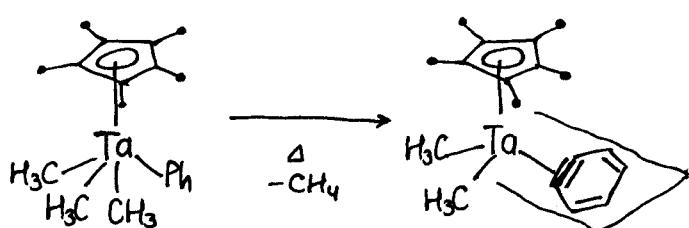
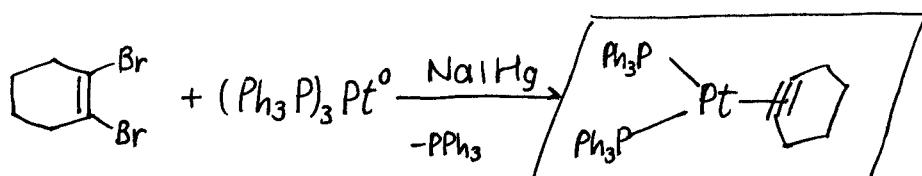


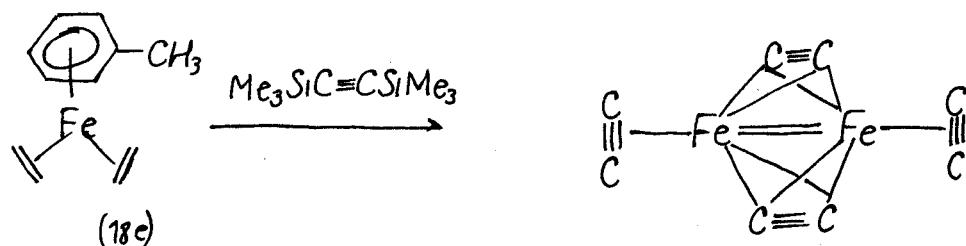
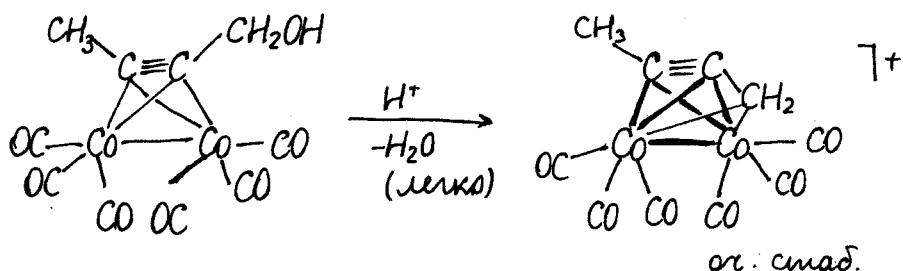
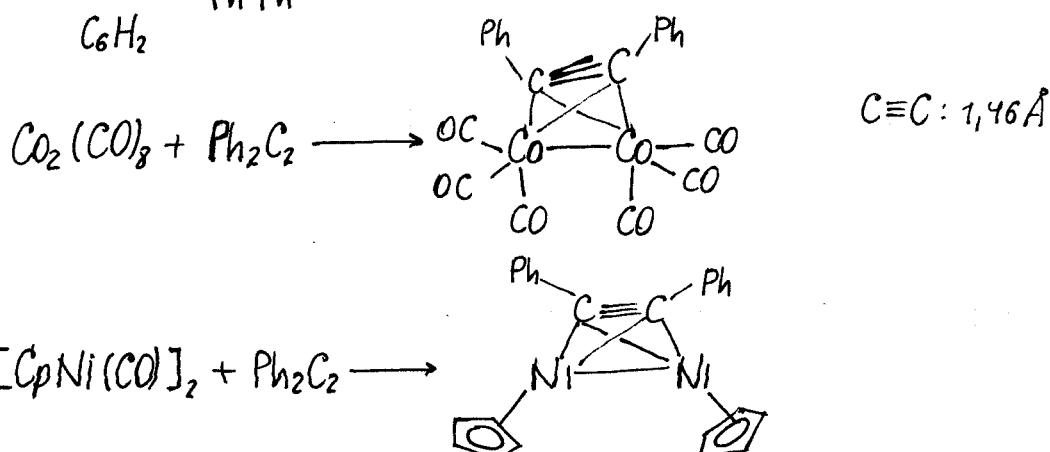
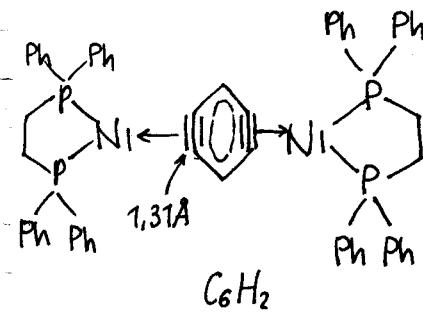
π_1, π_2 — одни орбитали взаимодействуют с металлом.

Ацетилен также окисляется и способен реагир. с М в высоких степенях окисления (орбитали π, π^* ацетиlenaются тоже по E, т.е. C_2H_4)



Несовершенные реакции:

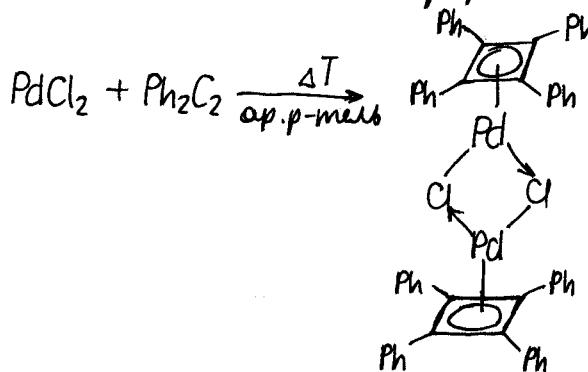


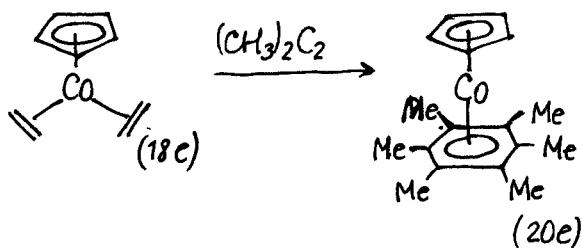


мруднодост.

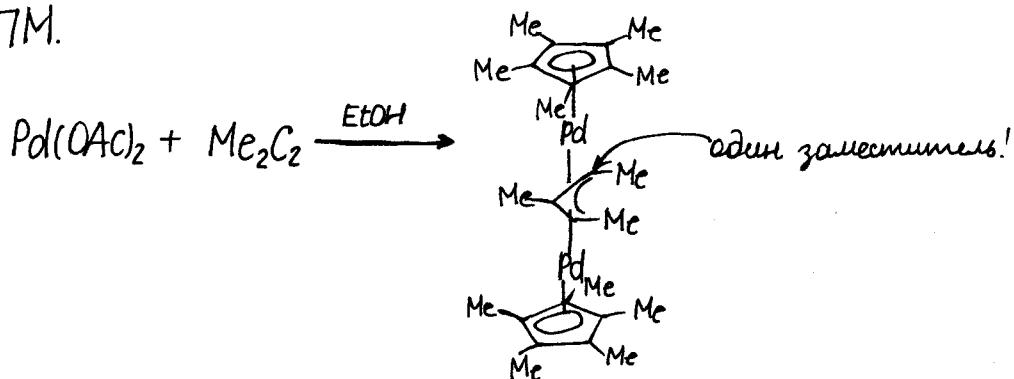
Превращение агентов б коорд.

среде метана

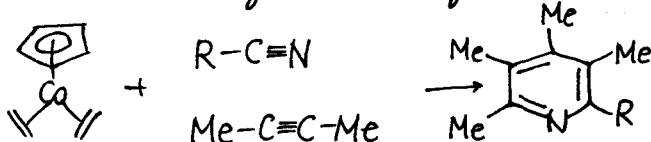




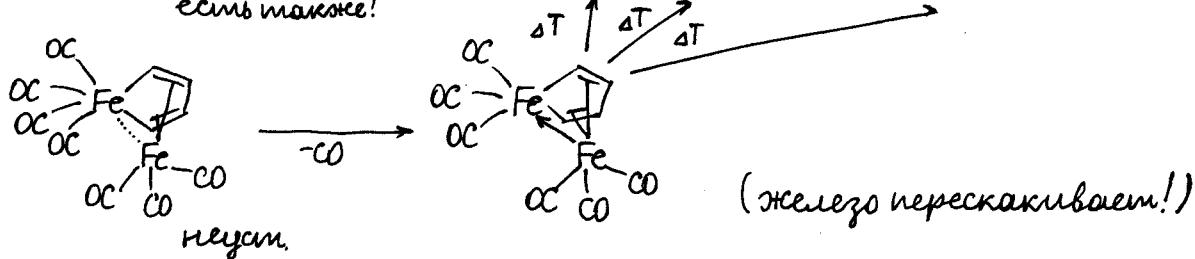
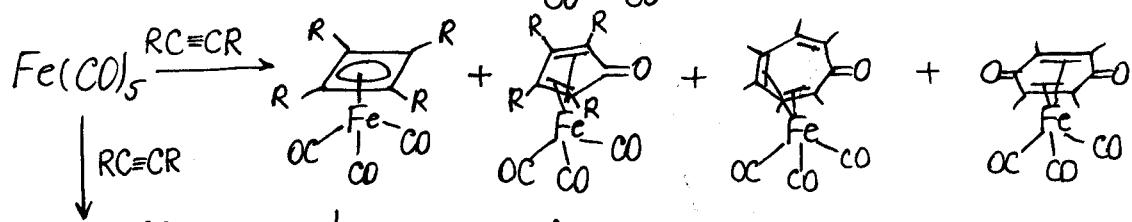
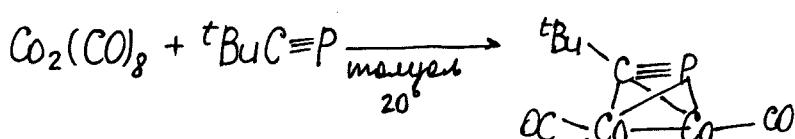
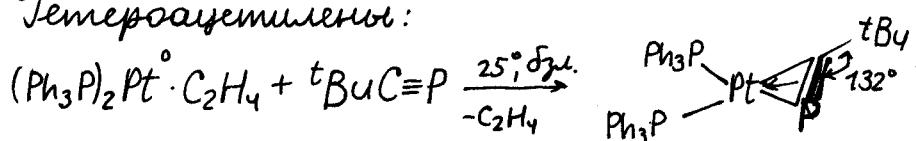
Превращение толана в Ph_3C_6 можно пр. любой способом
ПМ.



Можно создать (и создадут) катионитический цикл:



Темпероизменитель:

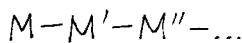
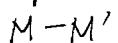


сам катализатор $\text{Fe}-\text{Fe}$ (PCA)

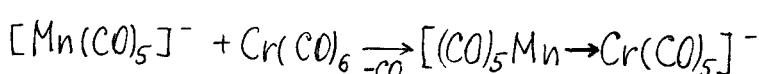
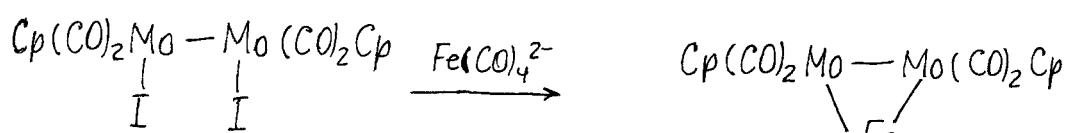
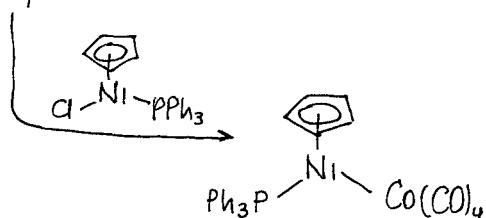
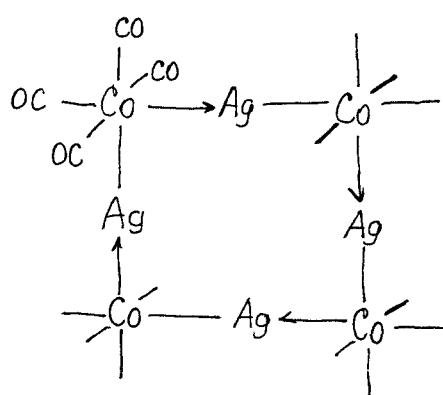
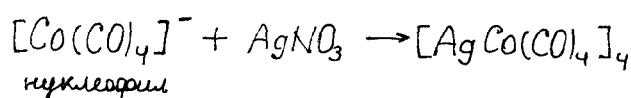
VIII. СВЯЗЬ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ

11.11.2005

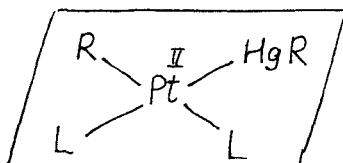
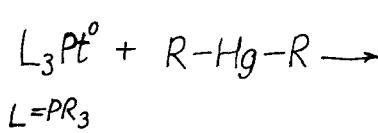
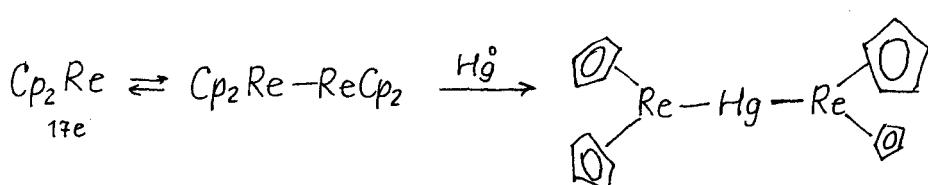
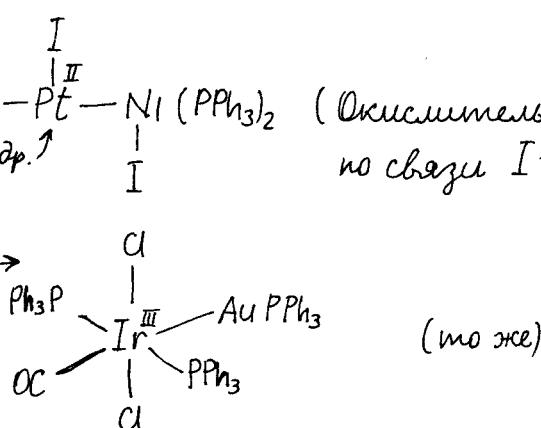
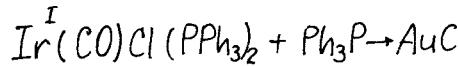
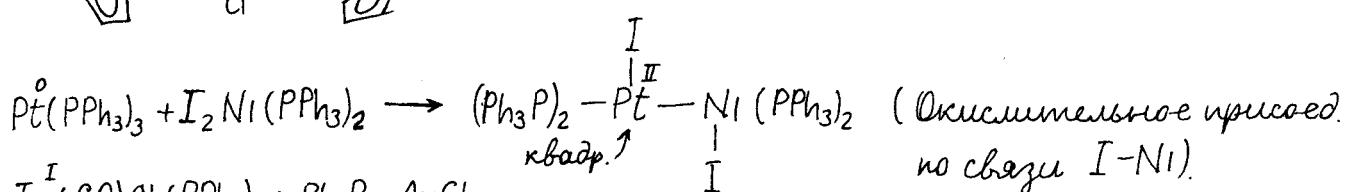
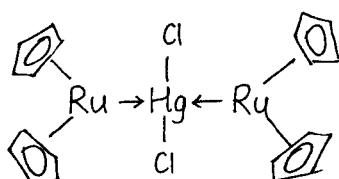
Продукты:



Сущность:

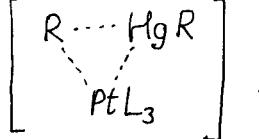


Логика d/d связей:

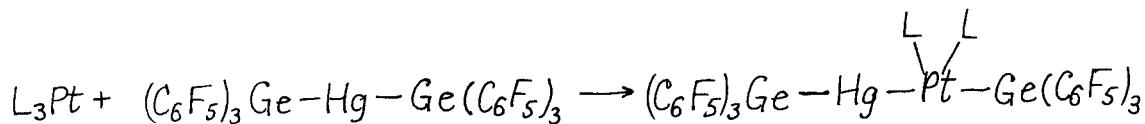


Часто продуктами внедрения образуются через ряд промежуточных с др. окраской.

Триметал. продукт:



В усложнении этой методики сделано о. много:



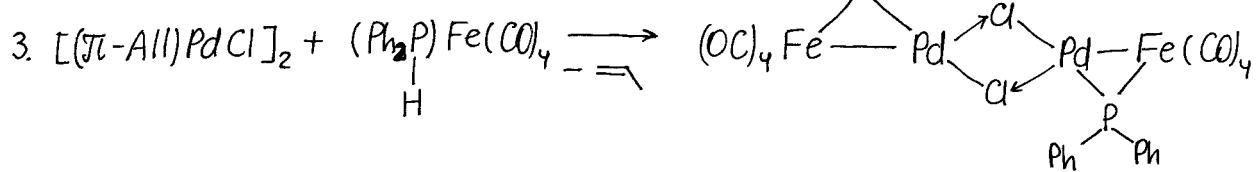
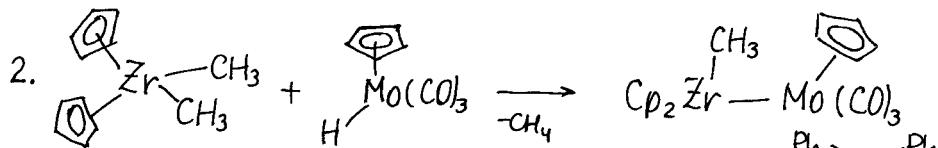
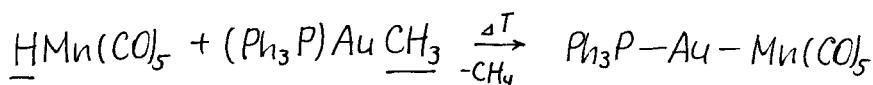
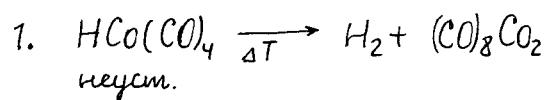
Очень быстро ведущие к гетероцем. цепям (до 12 разных ам. М!).

1. Нем фундаментальных основ

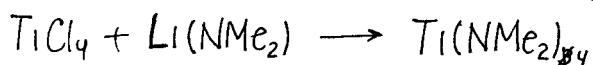
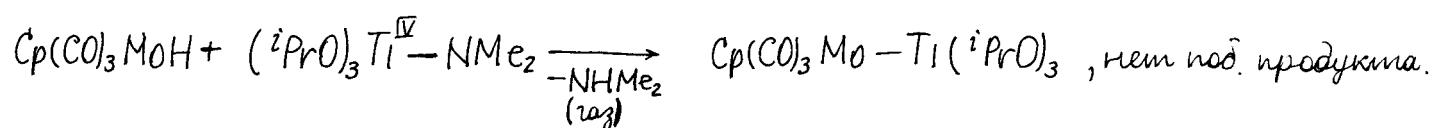
2. Зачем это нужно? (НСК: 1896 — синтез первых соединений).

В лучшем случае: получение новых сплавов.

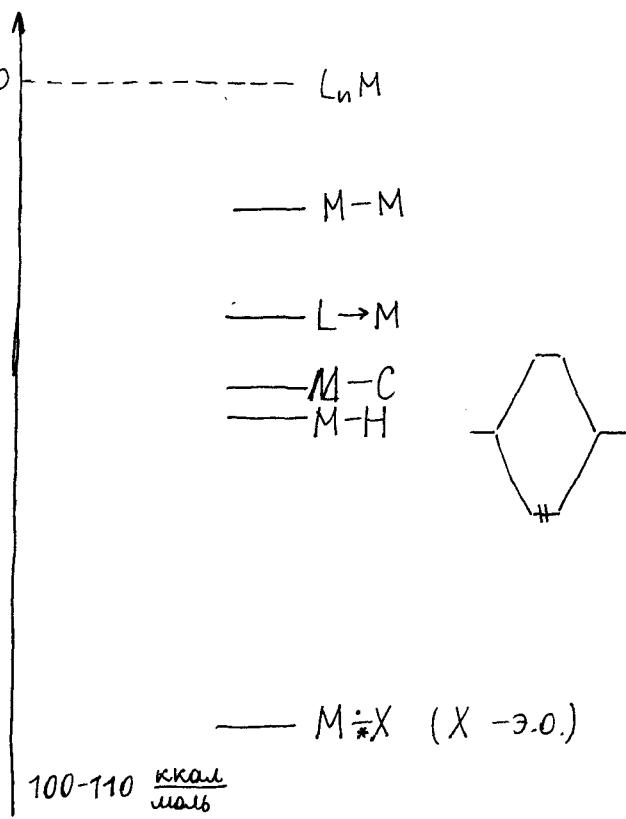
Реакции конденсации:



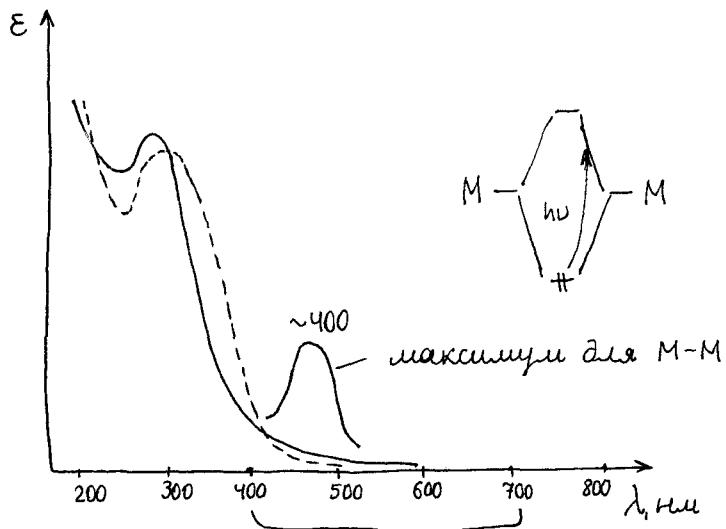
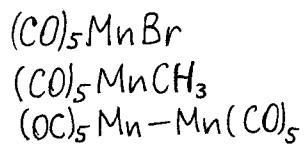
4. Реакции с амидаами (история метода):



Как увидеть связь M-M? — УФ-спектроскоп. Универсальная зависимость:

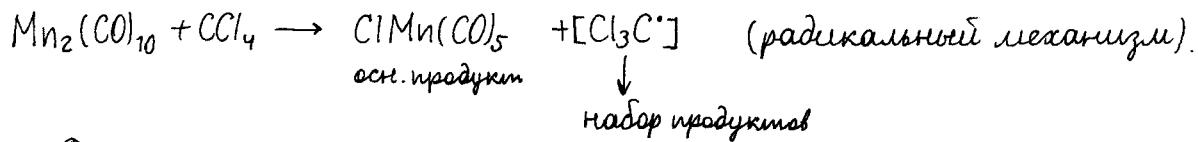
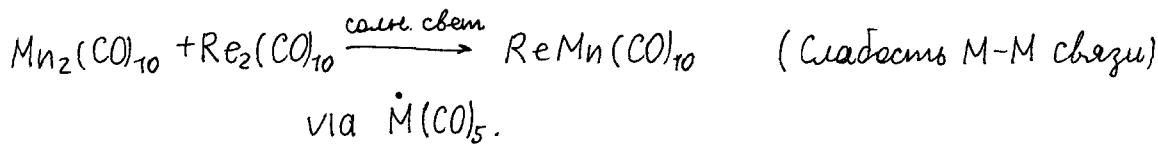


Нем. связи M-Cp, M-CO.

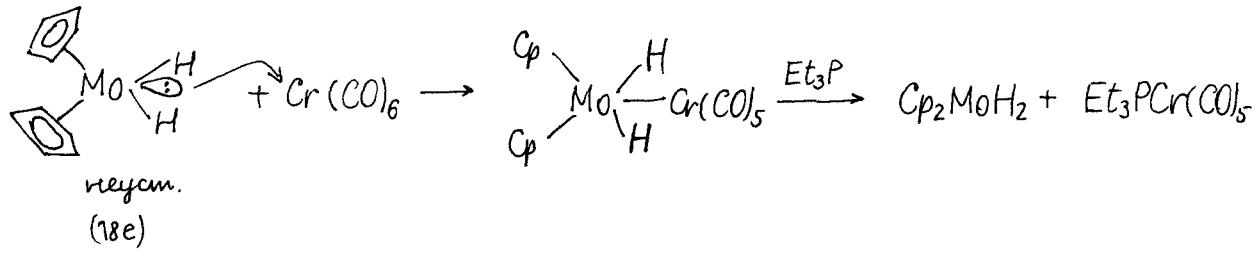


(Одинарные связи)

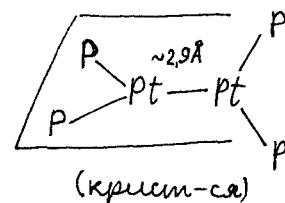
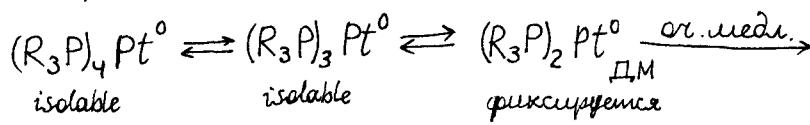
Связь M-M слабая.



Ряд M-M связей от. легко разрушается:

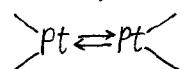


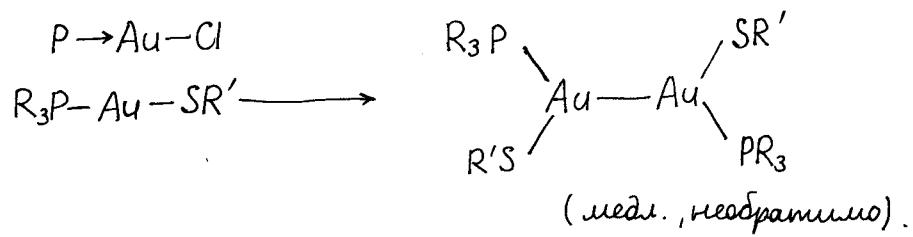
Переведение к-сов в д. низкую степень окисления:



Pt-Pt $\sim 2.88 \text{ \AA}$ (в метане)

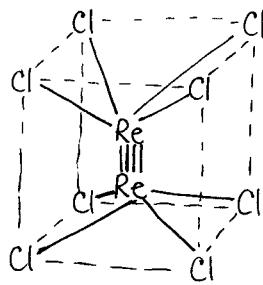
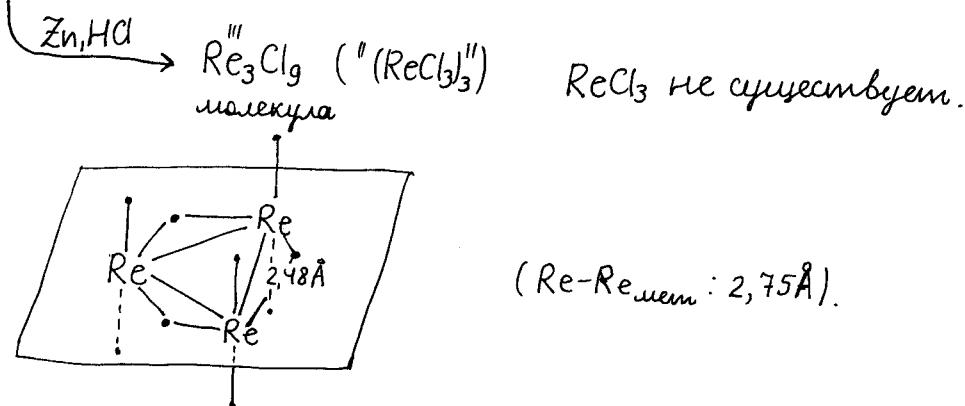
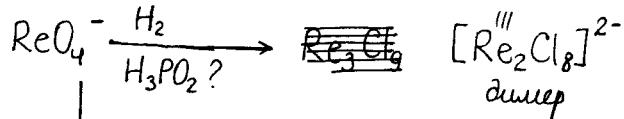
Сколько гермоэл.?!





Это путь к кластеризации.

Кратковременные связи M-M:



$Re-Re: 2,24 \text{\AA}$, заслоняющая конформация
(из-за кр. связи);

$$E(Re-Re) \approx 100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

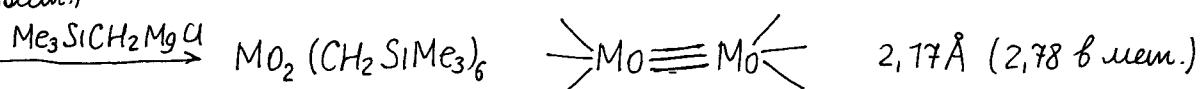
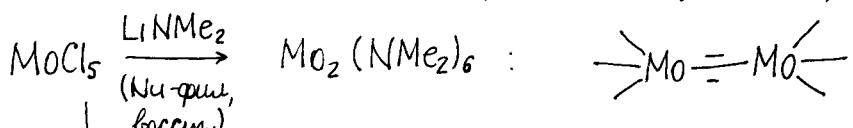
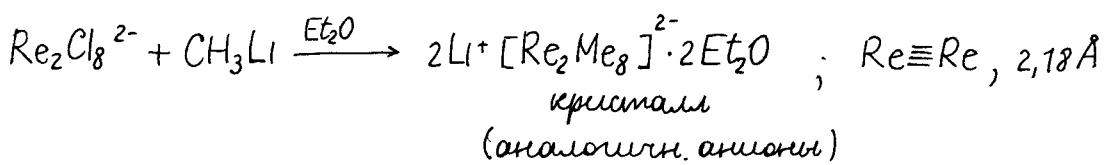
$$Re-Cl: 2,29 \text{\AA}$$

$$Cl-Cl: 3,35 \text{\AA}$$

$$Cl-Cl': 3,32 \text{\AA}$$

Ср.: $Cl-Cl_{(\text{ж. } Cl_2)}$:

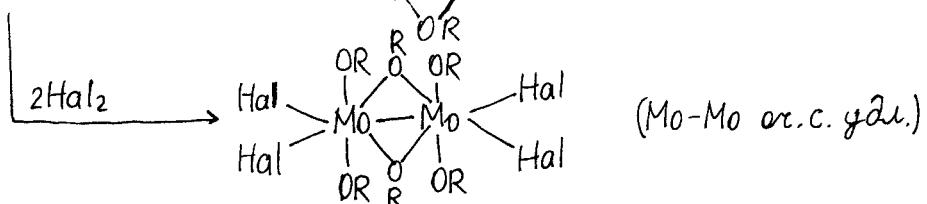
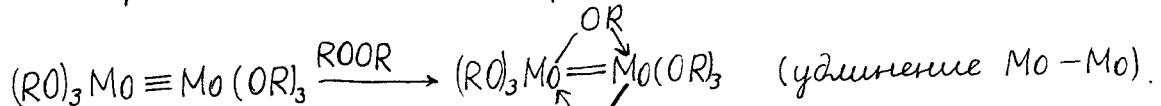
$Cl-Cl'_{(\text{ж. } Cl_2, \text{ вДВ})}: 3,50 \text{\AA}$, Cl вдавливает друг в друга!



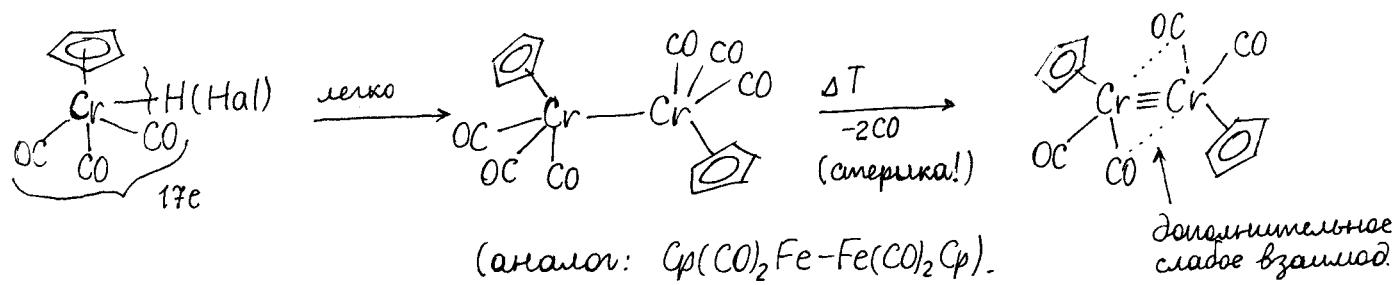
$(RO)_3 Mo \equiv Mo(OR)_3$, $E(M \equiv M) \approx 400-600 \frac{kJ/mol}{жем}$. Таких соед. много.

$N \equiv N: 946 \frac{kJ/mol}{жем}$

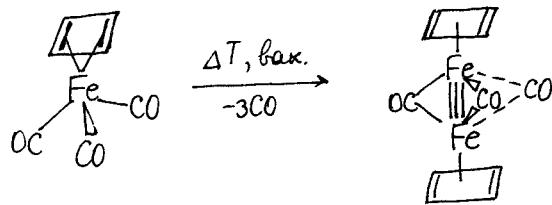
Испарение метаметов: $Mo_2, W_2: W \equiv W$, что обосновано.



(переход к высококислому метамету).



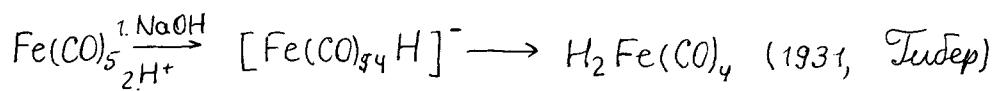
Таких р-ций много.



Сл. лекция: 9.30

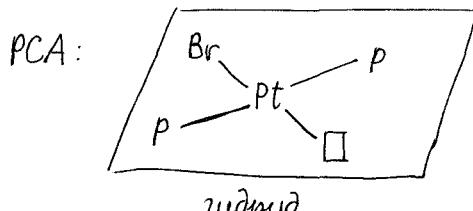
ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

M - H



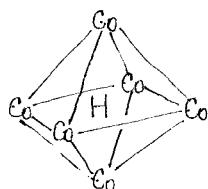
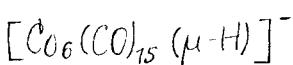
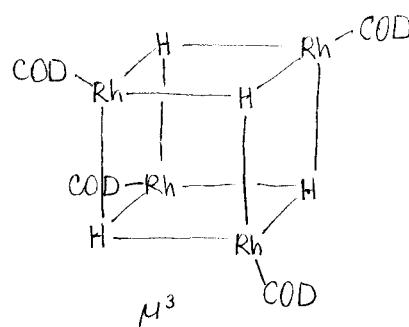
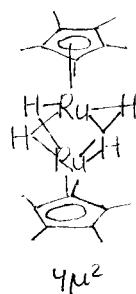
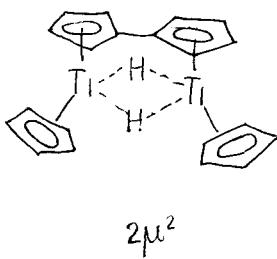
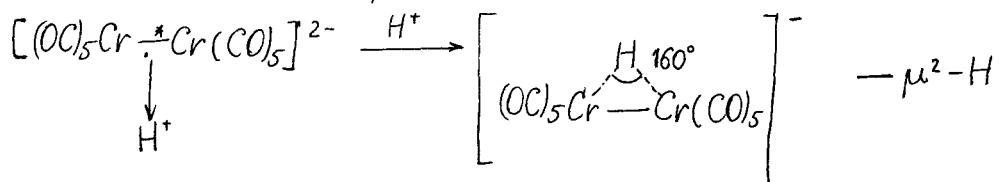
Ор. ии. карбонилы получены в нач. XX в.

Сиджвик: "такого нет и быть не может": $(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{COH})_2$



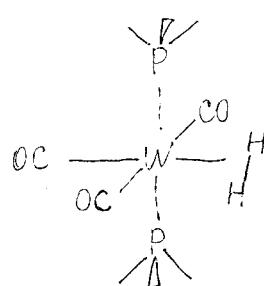
Синтез:

$\text{HMn}(\text{CO})_5, \text{HFeCp}(\text{CO})_2, \dots$ — термин «альянс H»

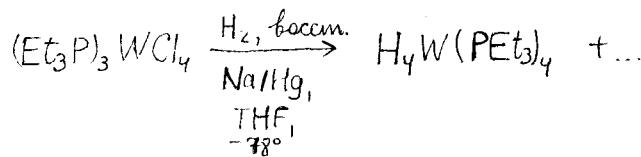
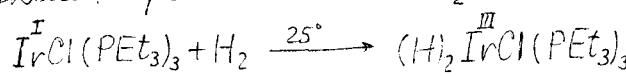


Kubas, 1984 — комплекс диведорса:

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$?

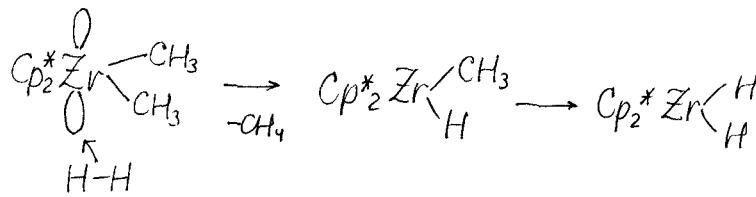
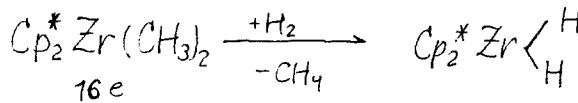
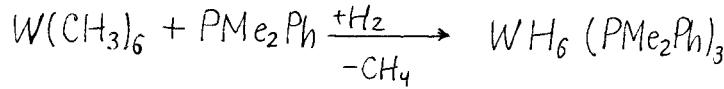


1. Окисл. присоединение H_2 :

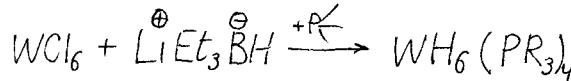
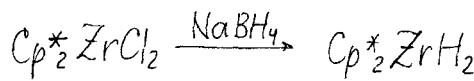


1964: K_2ReH_9 $\text{H}-?$ Каково их распределение? В полидридах часто H , часто (H_2) , и к-сы динамические.

2. Гидрирование:

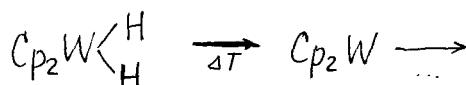
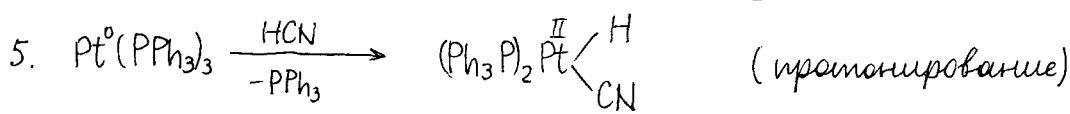
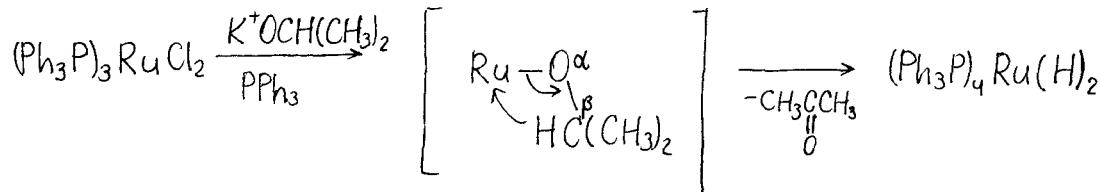
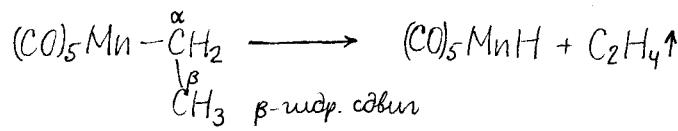


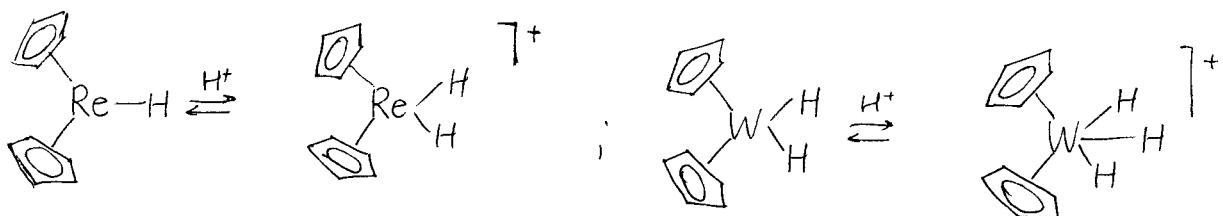
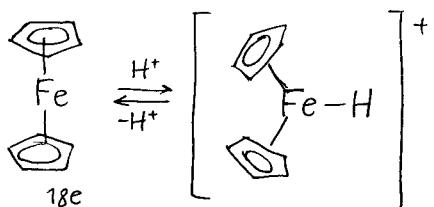
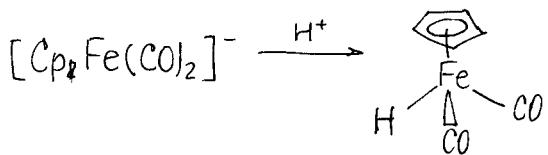
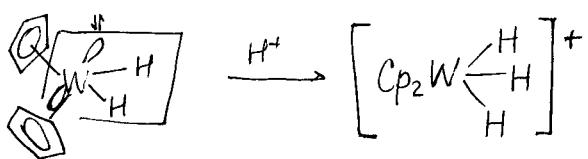
3. Замена галогена на гидрид:



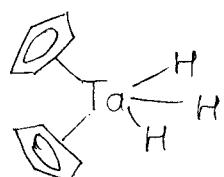
Часто на Zr садится целый боридрид.

4. Внутримолекулярный перенос H на метали:





(Для симметрии сделано все
комбинации).



Структура и физические характеристики

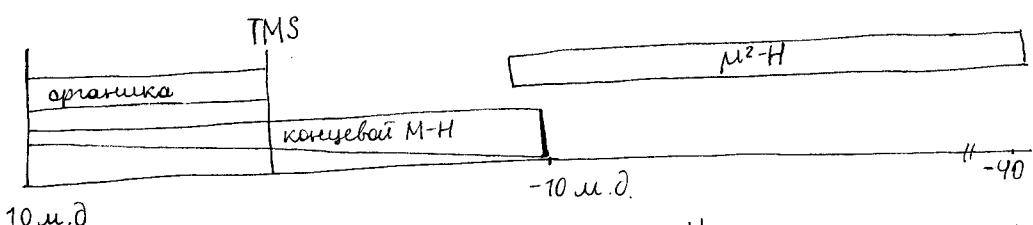
M-H $E = 200 - 280 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\sim 1,55 \text{ \AA}$ (сер. первого перех. ряда)

M-O + OH

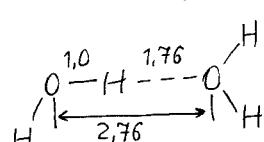
M-CH₃ or. похоже, $E = 140 - 180 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

ИК: M-H 1500 - 2000 см⁻¹

ЯМР:



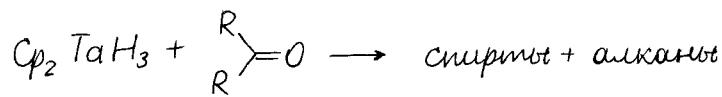
H может в эл. оболочке метана.



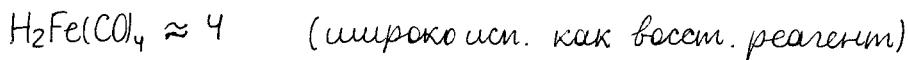
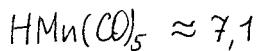
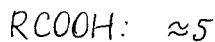
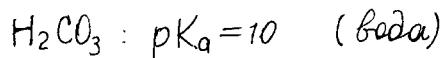
$$2 R_{\text{БДВ}} = 2,8 \text{ \AA}$$



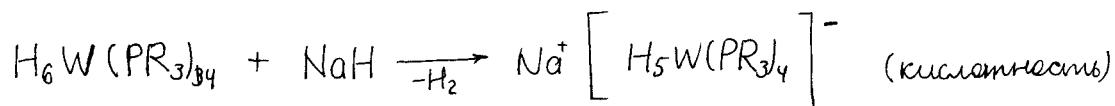
Восстановительные свойства:



Мн. карбиды в полярных средах диссоциируют на протоны и анионы:

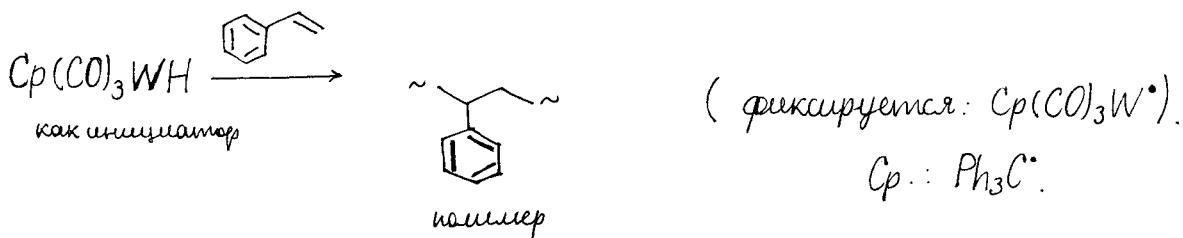
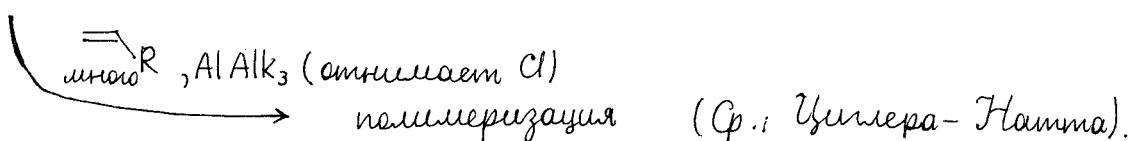
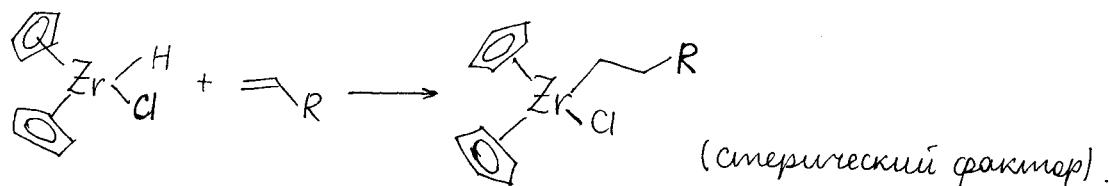


Химические свойства



(мо же: $HMn(CO)_5$).

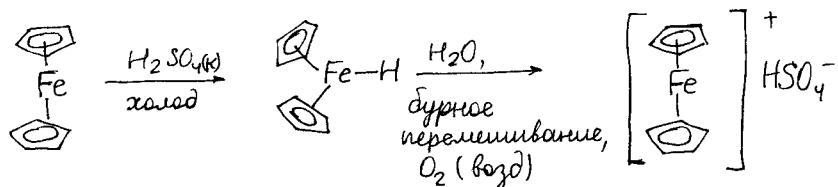
Реакции внедрения по $M-H$:



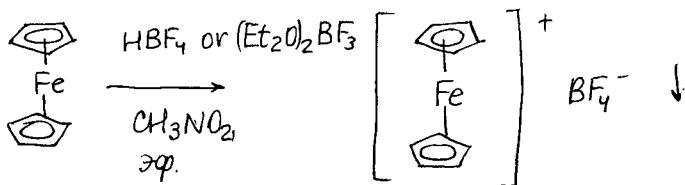
По радикальному механизму идут р-чи M-H с CCl_4 , $CHCl_3$: $\rightarrow M-Cl$.
 $+ CCl_3^\bullet$

(меньше удаленных методик $M-H \rightarrow M-Cl$).

Лучший метод окисления ферроцена — подкисление O_2 :

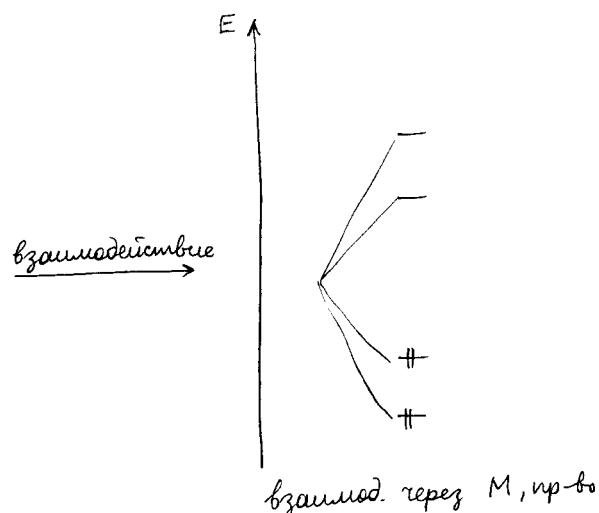
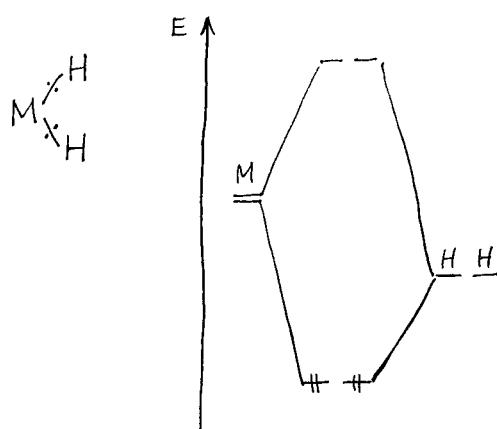
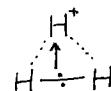
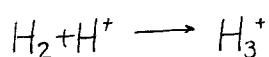
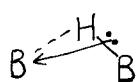


Химии:

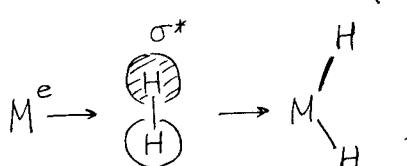
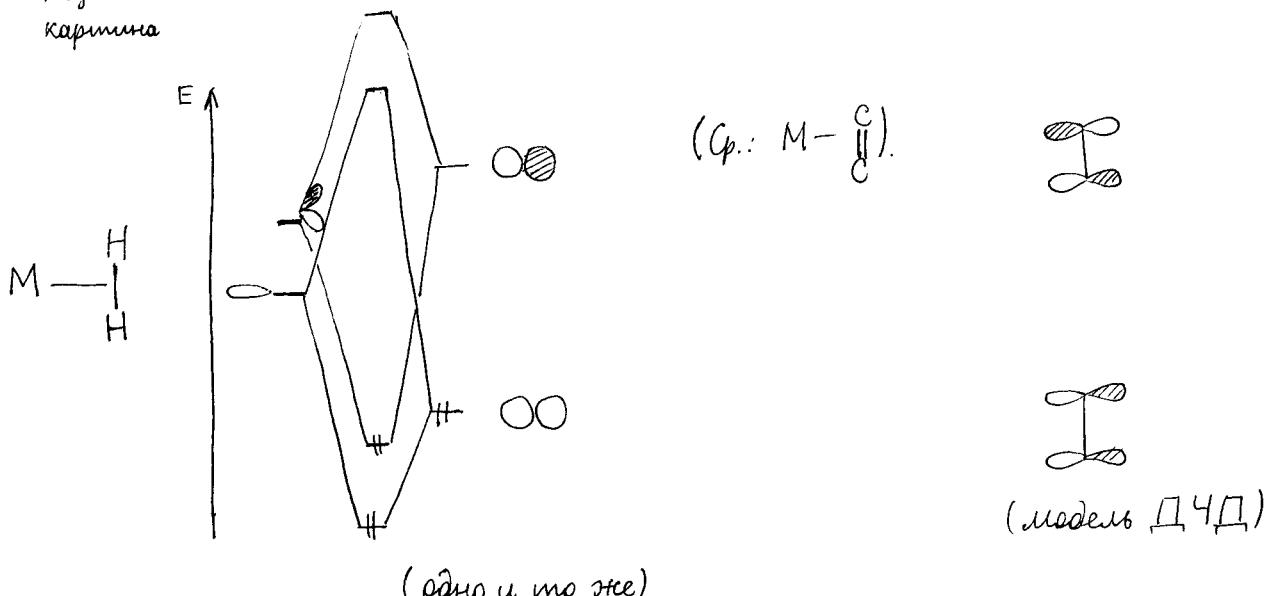


На осн. солей феррицидия готовят эластичные кристаллы.

Диводородные комплексы

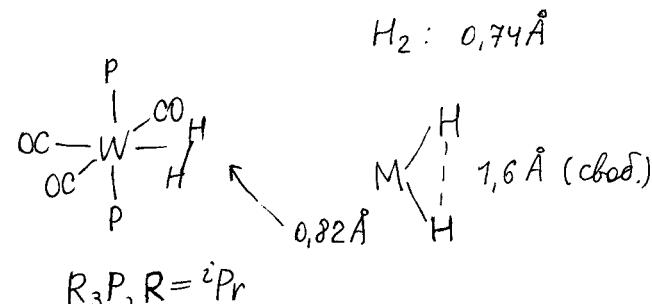


независимые $\text{C}=\text{C}$: такая же картина

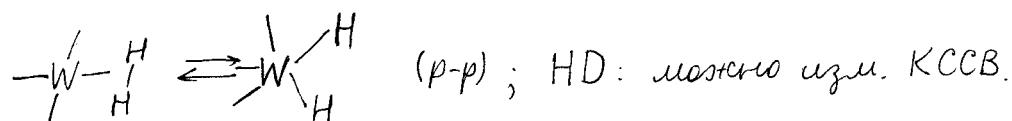


Можно прийти к ситуации, когда $\text{H}-\text{H}$ связь не разорвется.

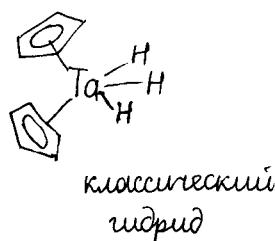
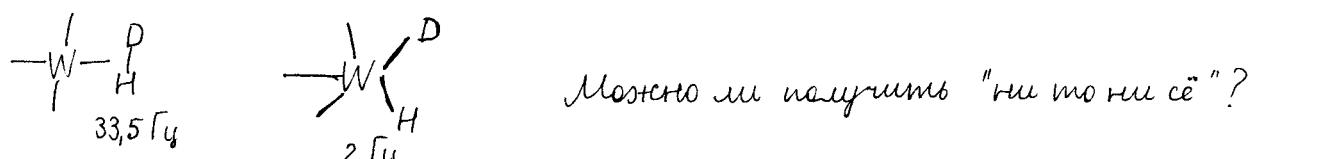
Примеры: 1984, Кубус



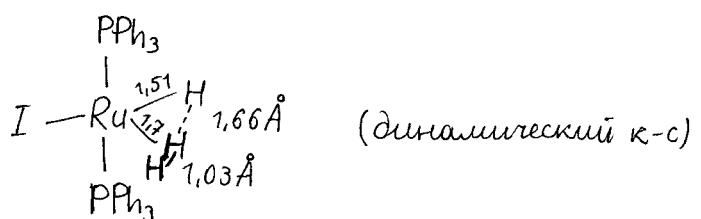
M - недостаточно с. донор.



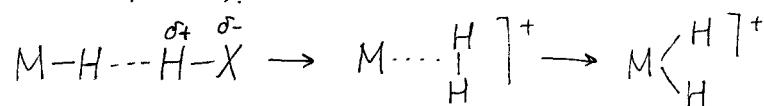
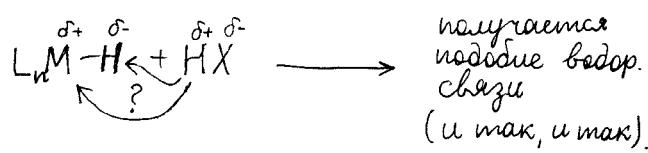
HD: $J = 43,2 \text{ Гц}$



δ-электроакт. М



Есть обиные представления, напр.:



[K 9,30

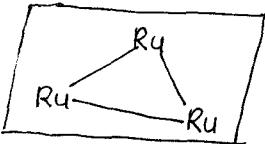
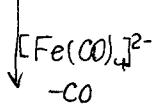
"Cluster" — "рай". Кластер — обобщенное образование. Первым вониел после Hawthorne.

"Такие кластеры" — мелкие гипогаситы, нестабильные.

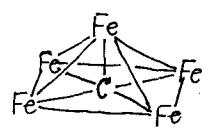
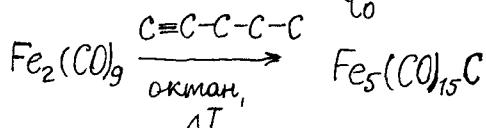
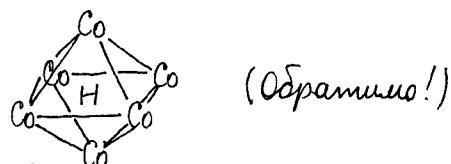
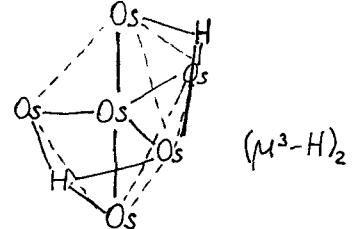
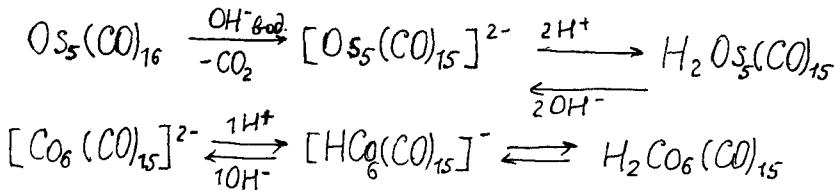
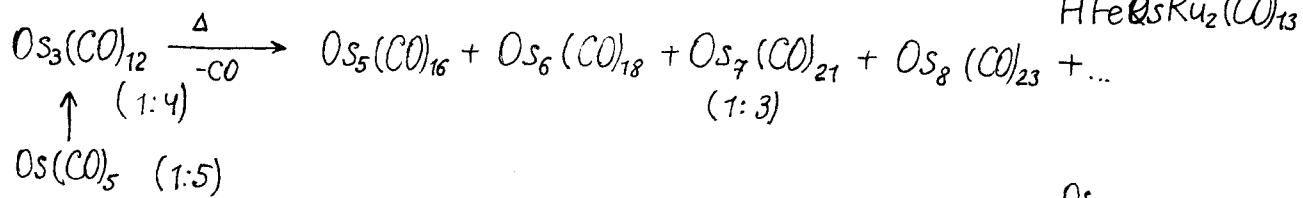
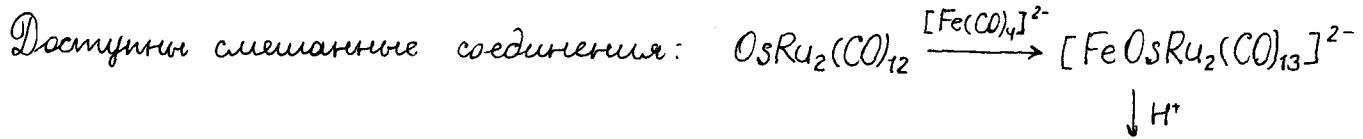
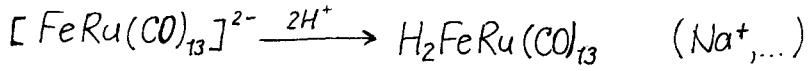
Классификация кластеров:

карборатов	карбонильные кластеры	хиноногенцидные кластеры	кластеры поздних ПМ (Си, Ач)	кластеры переходных металлов
------------	-----------------------	--------------------------	------------------------------	------------------------------

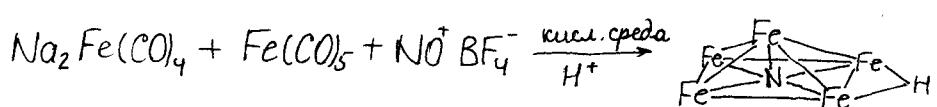
Синтез кластеров



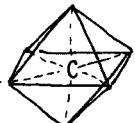
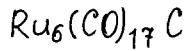
все CO — концевые



Это свидетельствует об от. высокой прочности кластера

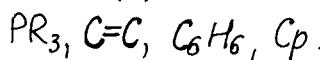


По мере роста кластеров появляются внутренние атомы:



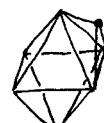
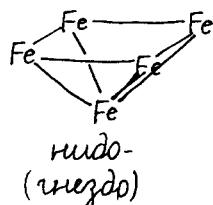
Существует и "C₂" внутри.

Старые кластеры можно сделать все то, что делали с карбонилами:



Была идея ~20 лет назад: предложено использовать кластеры как катализаторы. Этому было броско промеш.

Карборановые кластеры: крупнее; все грани треугольные.



с приращенной вершиной

"Черточки" в кластерах — валентные взаимод. (короткие контакты).

Если заменить на L CO & (OC)₅Mn-Mn(OC)₅, при этом r(Mn-Mn) существенно не изменится.

Есть делокализация электронов.

Строение кластеров

Октаэдрические кластеры от "правильных".

$$[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-} \quad \text{Co}_6(\text{CO})_{16} - 54 \text{d} - \text{e} + 32 (\text{CO}) = 86 \text{e}$$
$$54 \text{d} + 30 \text{e}_0 + 2 = 86$$

CO: пара e⁻.

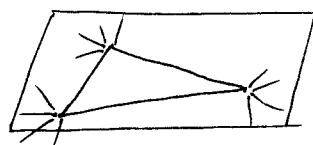
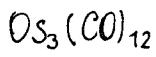
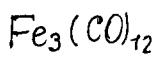
$$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} \quad 54 \text{d} + 32 = 86 \text{e}$$

$$\text{R}_{\text{u}} \text{Ru}_6(\text{CO})_{17} \text{C} \quad 48 \text{d} + 34 \text{e}_0 + 4 \text{e}_c = 86 \text{e}$$

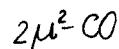
$$\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18} \quad 48 \text{d} + 36 \text{e}_0 + 2 \text{e}_H = 86 \text{e}$$

$$[\text{Fe}_6(\text{CO})_{16} \text{C}]^{2-} \quad 48 \text{d} + 32 \text{e}_0 + 4 \text{e}_c + 2 = 86 \text{e} \quad \dots$$

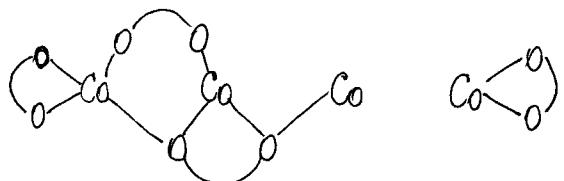
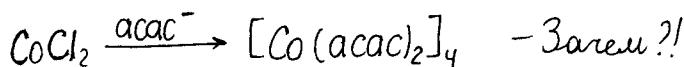
Для всех гексакарбонильных октаэдрических кластеров можно рассчитать 86 электронов; есть жесткое правило связи числа e⁻ и геометрии.



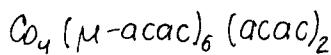
Fe



Уход L в р -позицию снимает стер. напряжение. Стрем к димер-L такой же.

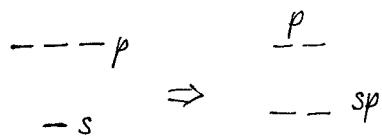
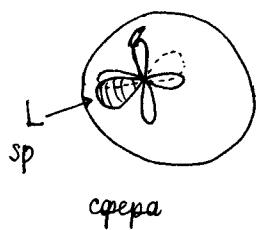


Co, Ni - самые малые
капиллы

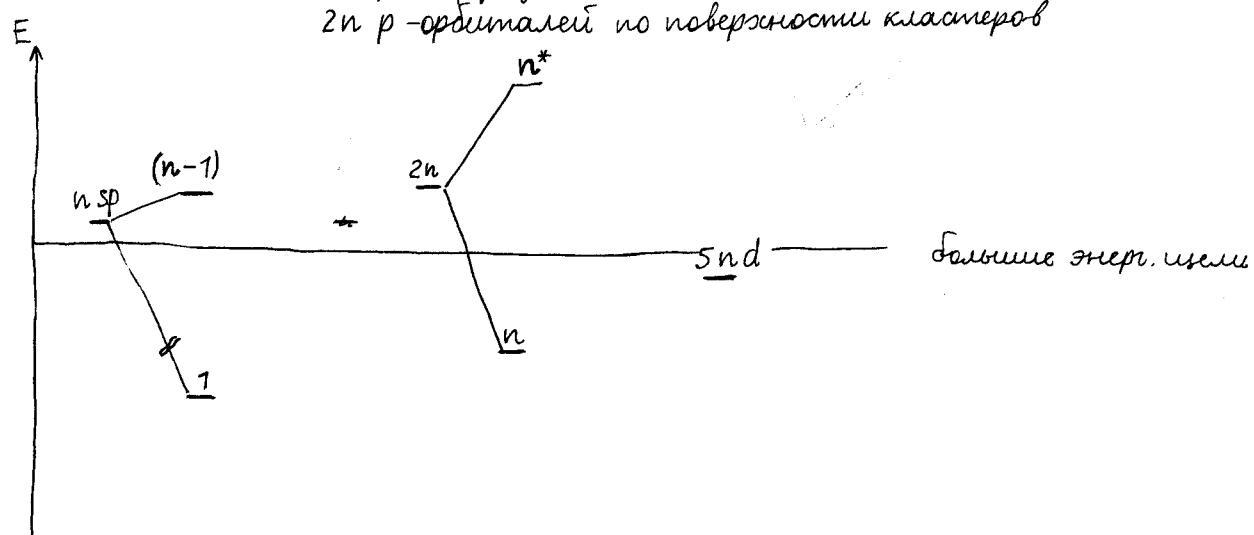


Почему 43 орбитали? (для простейш. октаэдр. кластеров).

86 e. в каркасе.



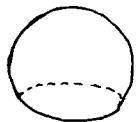
n sp внутрь
 n sp наружу (L)
 $2n$ p-орбитали по поверхности кластеров



$(n+1)$ связ. орбитали — скелет кластера } для карбонатов
 n связ. орбитали M-L }
 $5n$ связывающих d-орбитали .

$$\underline{n+1+n+5n=43.}$$

Внутр. атомов вносят $n - k = e^-$.



нидо-кластер: $n+2+n+5n_d$

арахно-кластер: $n+3+n+5n_d$

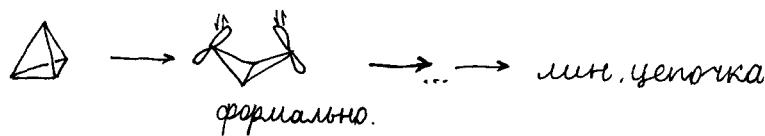
Добавление электронов приводит к всплеску L с сохранением каркаса.

Если L не отскочит — кластер может раскрыться (у нидо-кластера на одну орбиту больше). Раскрытие характерно для карбонатов; $-L$ для метамагн. кластеров.

Раскрытие; + k -та Льюиса — синтез новых кластеров.

$Cp_4(CO)_{12}$ (тетраэдр), 60 е.

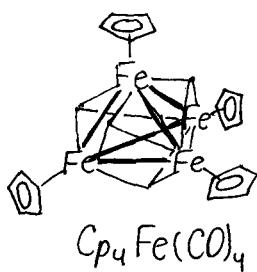
$[Re_4(CO)_{16}]^{2-}$, 62 е., "бабочка".



Кластеру нужно меньше электронов.

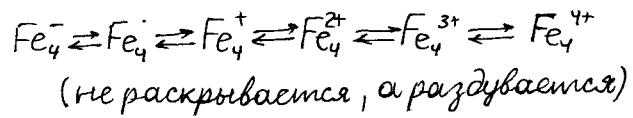
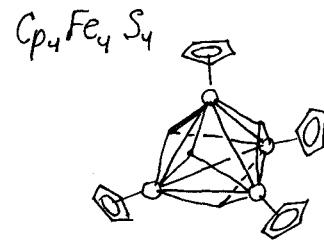
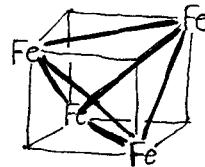
"Правила ароматичности" для кластеров.

Халькогенидные кластеры



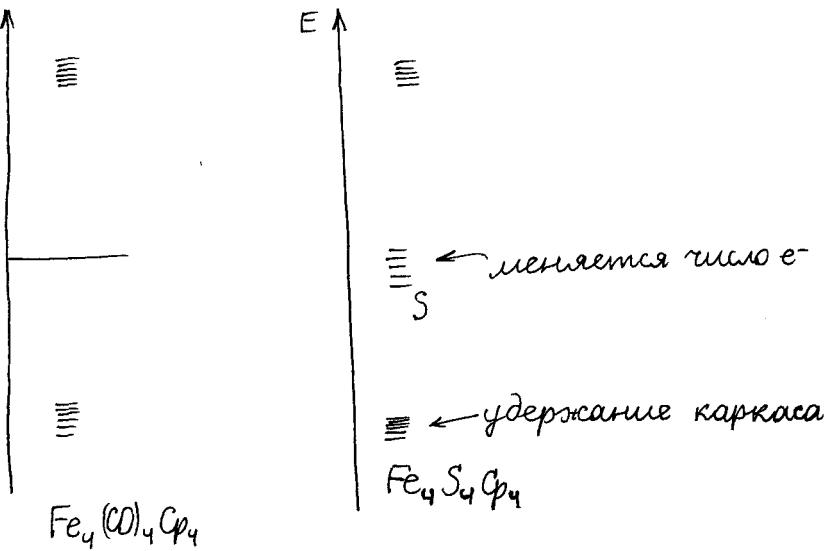
$\text{Cp}_4\text{Fe}(\text{CO})_4$
CO на граних

$+e \Rightarrow$ раскрытие (см.↑)



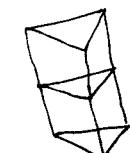
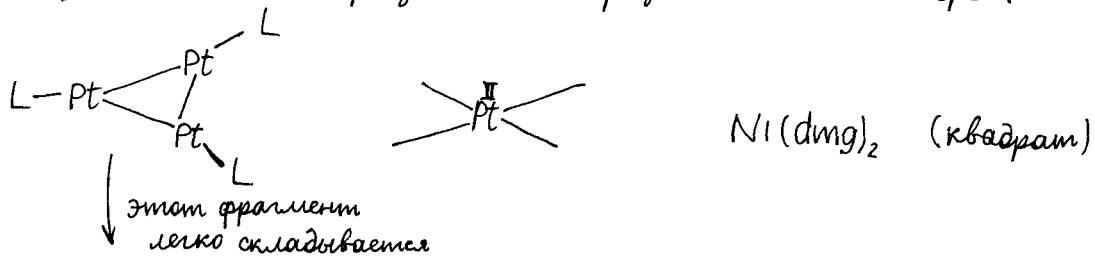
Кластер "дышил".

N_1 -кластеров: 13 переходов!!!



Кластеры поздних ПМ

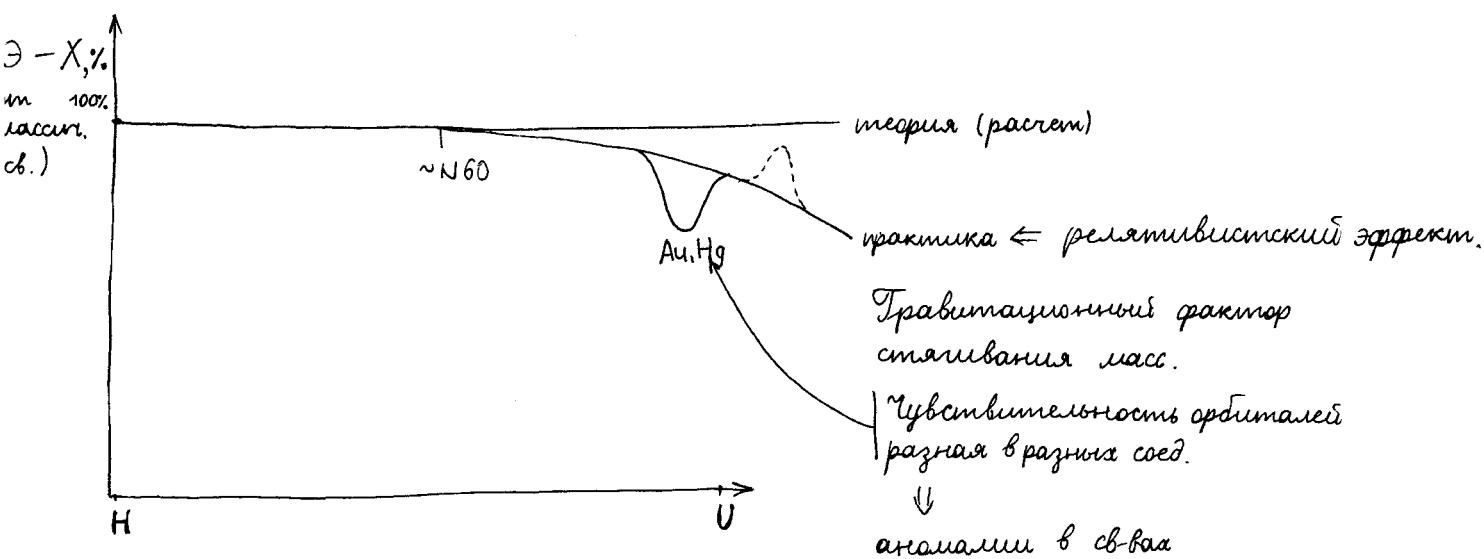
Оч. типично образование треугольных кластеров:



нелинейного сканирования,
слегка повернуто

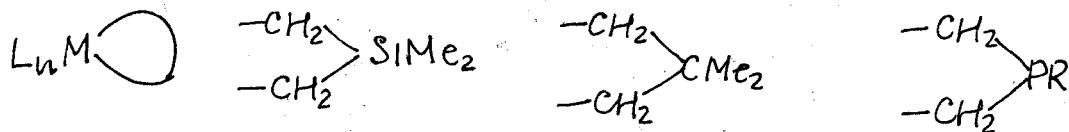
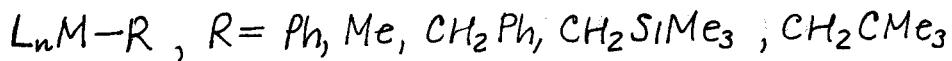
Есть к-св Аи, вк-роях Аи действует
т-ко s-орбиталью и с большими коэффициентами
L (слабосв, слаборазр. орбитали).

Существует эффект релятивистского сжатия атомов
тяжелых металлов.

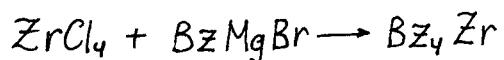
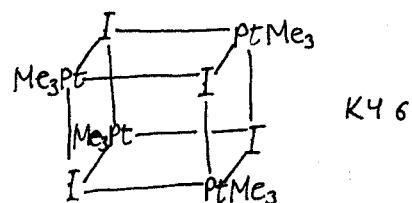
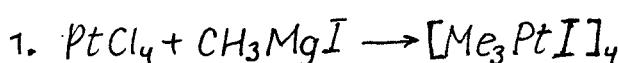


σ -MOC

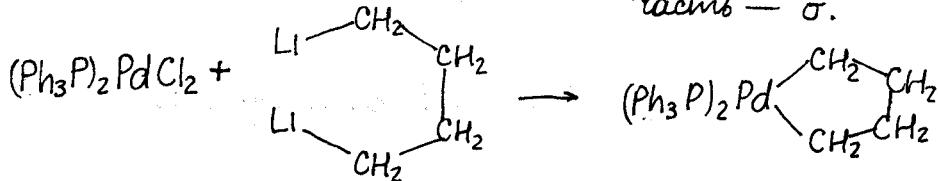
Во временя Неселенова считалось, что σ -MOC нестабильны. Это связано с β -водородным сдвигом. Метод стабилизации: отсутствие β -H: (и Ln забирают коорд. сферу)



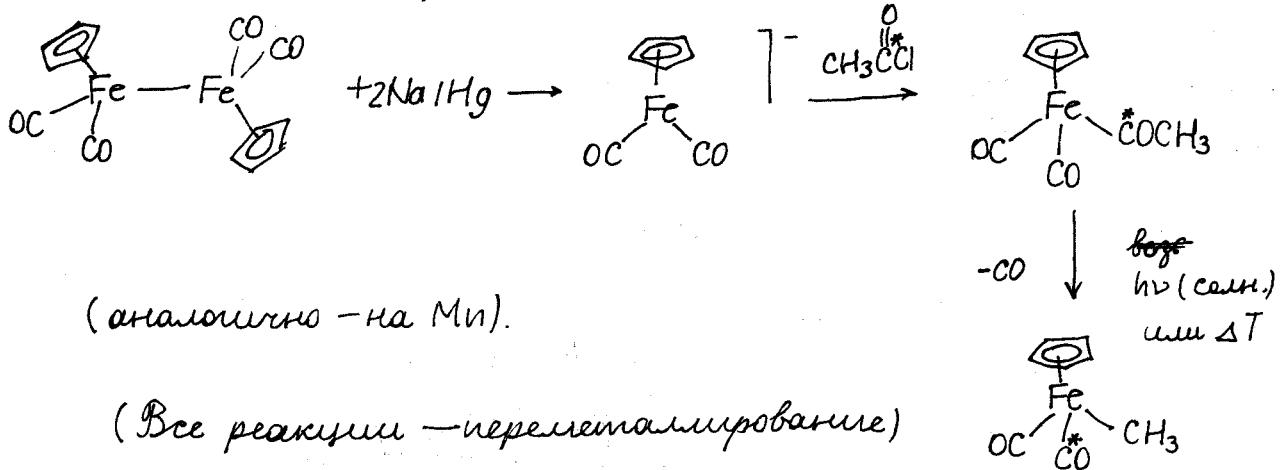
Примеры:



такое Bz сидит по антиперпендикулярному типу,
такое — σ .



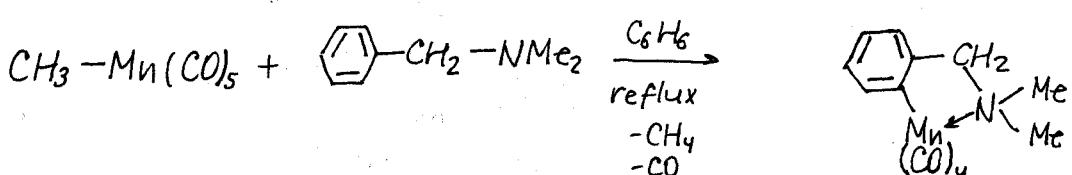
Найд. характ. различия и подобие σ -MOC.



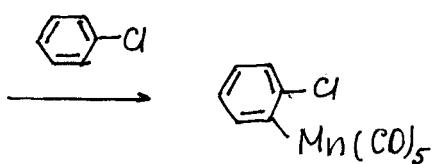
(аналогично — на Mn).

(Все реакции — переносимообразование)

2. Орто-металлизирование.

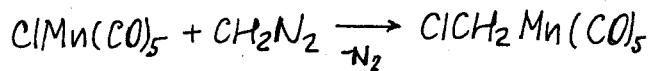
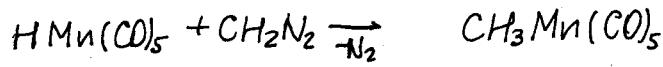


У достороже, и акц. замещение в C6 обесцветят такие розы.

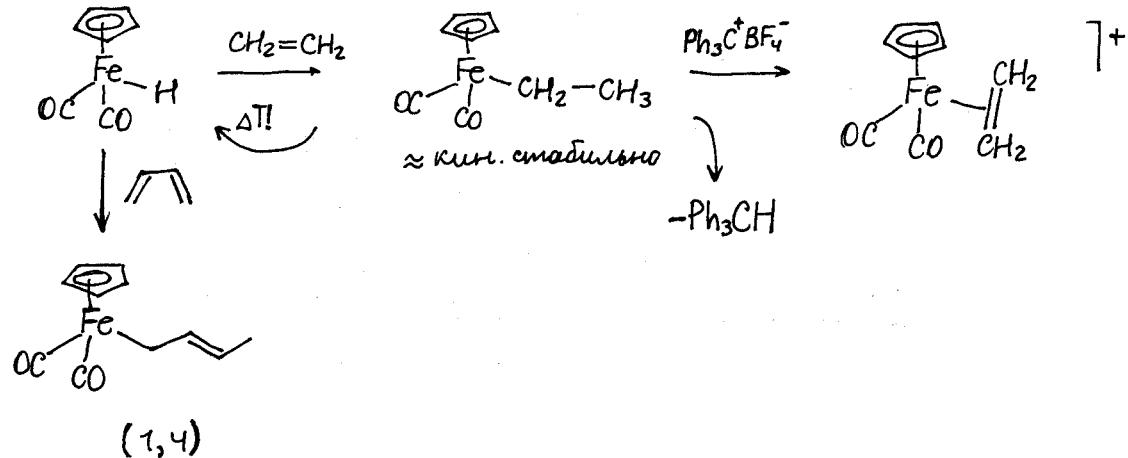


CID — предкоординация M.

3. Взаимодействие с дигалогенами:



4. Обратная р-чина β -водор. связи:

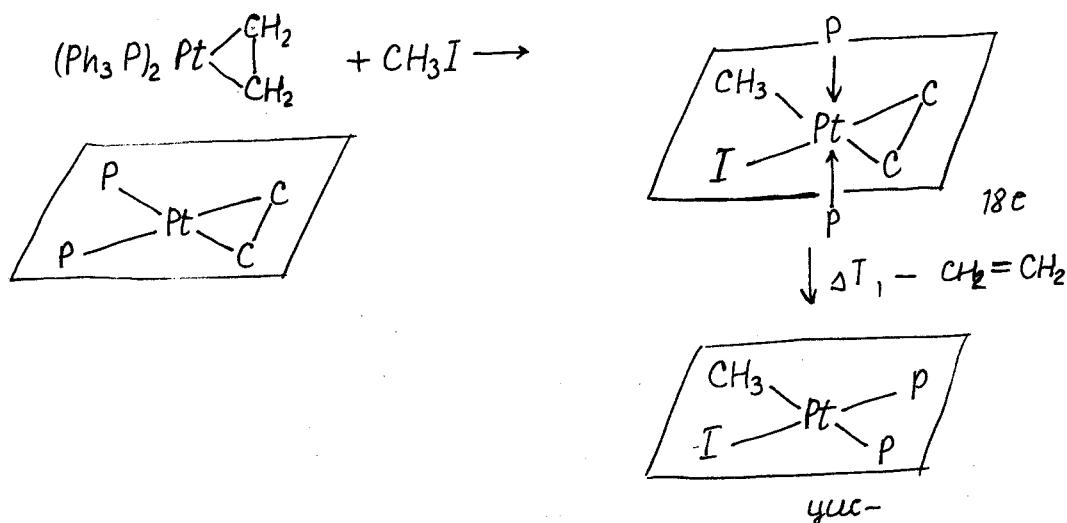


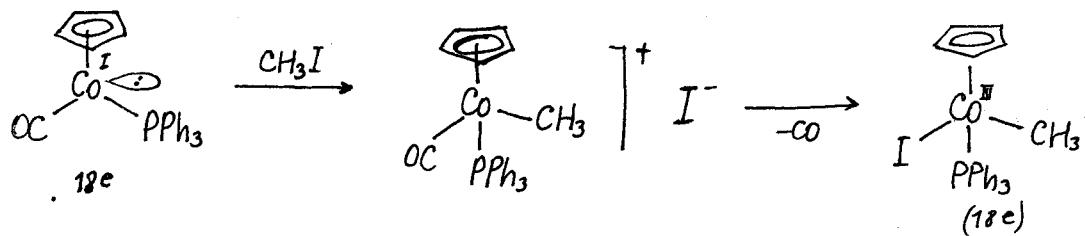
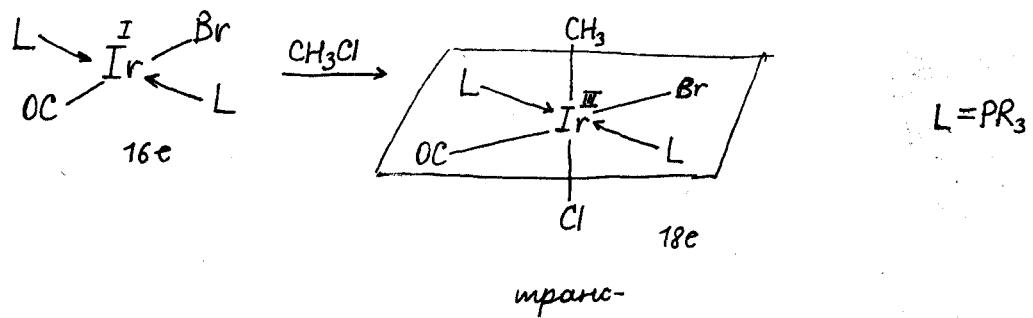
Энергия связей M-C (σ), kJ/m

<u>Cp₂TiPh₂</u>	330
<u>TiBz₄</u>	260
<u>TaMe₅</u>	260
<u>WMe₆</u>	160
<u>(OC)₅MnMe</u>	150
<u>(OC)₅ReMe</u>	220
<u>CpPtMe₃</u>	160

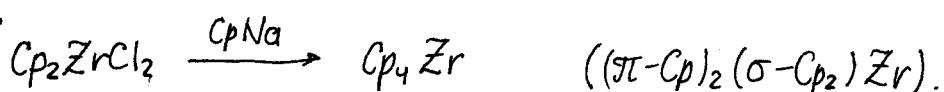
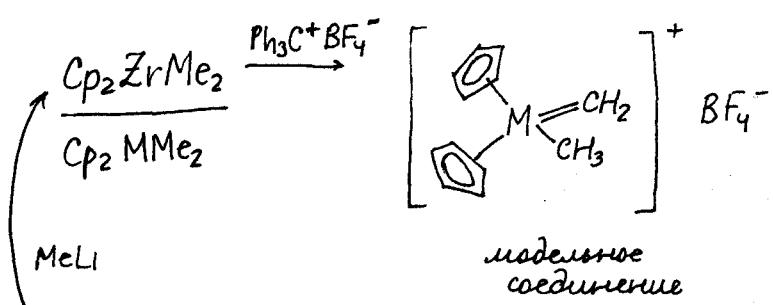
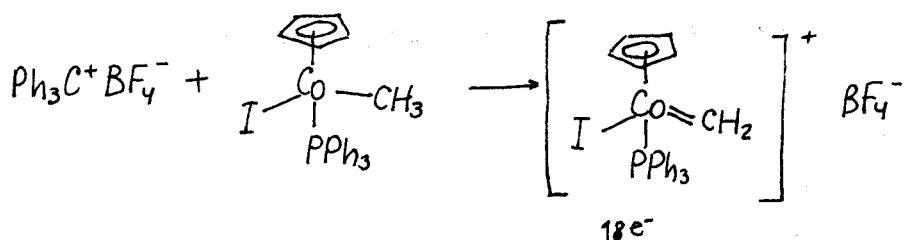
Водород МН неизвестно прошлое MAIk.

5. Реакции окислительного присоединения:

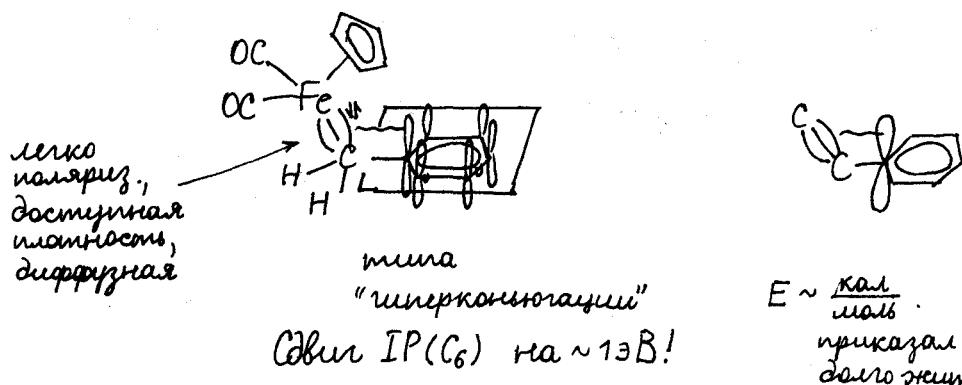
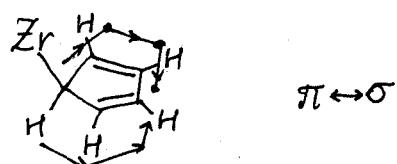


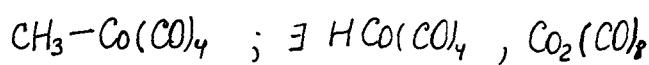
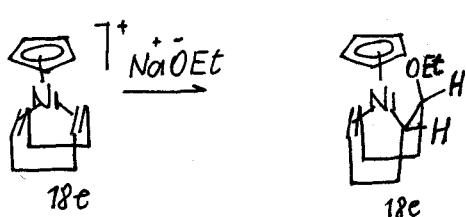


Другое, неопределенное стереохимия

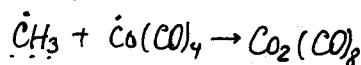


Диганический комплекс (процесс браунинга каталяга идет даже в кристалле).



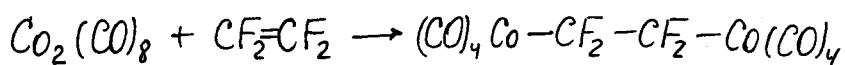
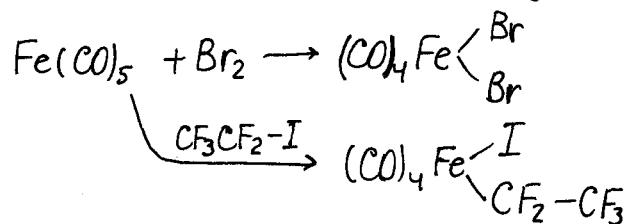
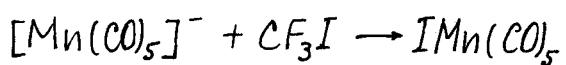


\downarrow
 -30°C
разлагается

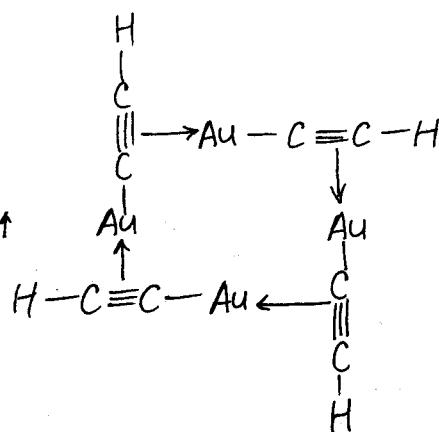
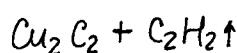
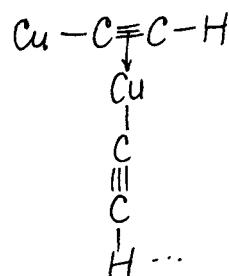
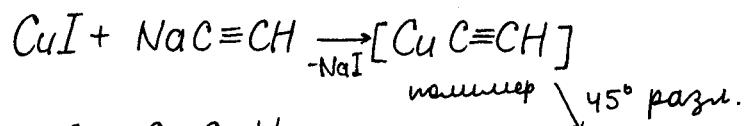
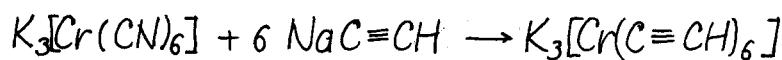


$\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ нест. при Рамм при $+91^\circ\text{C} !!!$

Появилась однократная то же самое перфторир. Моч-о.



Перфтор-о-МОС — химические пертивесы.

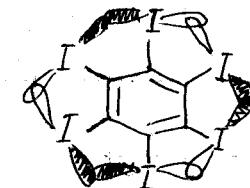
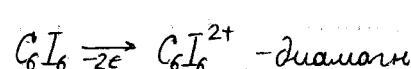
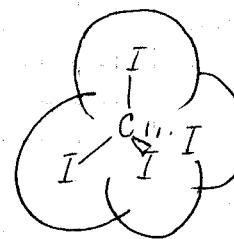


I-I. -фаза.

CI_4 — гепт.

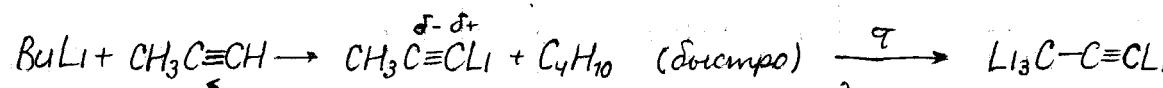
CHal_4 — (Cl, F) — δ_s .

CBr_4 — жест.



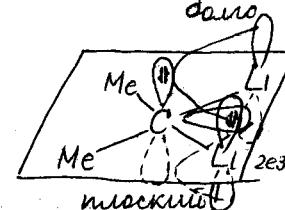
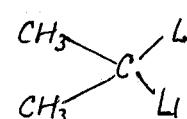
10e δ^+ "Ar" — син-и-на (пр. Ионкина).

окисляется подкислым син-и-на.



4-х-основная к-ма

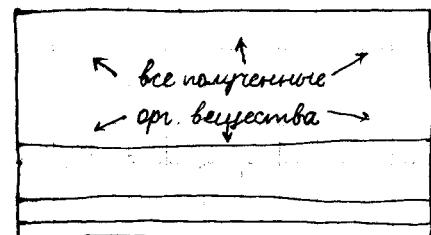
Можно синтезир.:



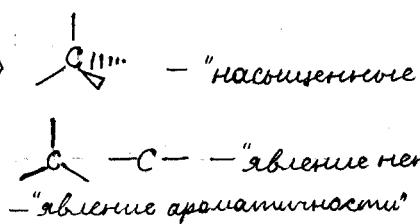
Как только на упороде появляется два сильно электроположительных атома от спариваются тиоский.

"Химическая связь образуется за счет спаривания электронов" — пытая ерес. Спаривание электронов — невозможный процесс. Делокализация — очень возможный процесс. Спаривание — случайность (в орг. химии из-за близких ΔE).

О языке химиков:



объяснять все невозможное — нехватает головы и языка



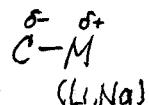
— "явление ненасомненное" — "явление ароматичности"

А если 5,6-координир. С. Э CH_7^{3+} ! Мы оказываемся запутниками терминологии. ГГеринги — это явление в нашей голове.

Li-органические соединения

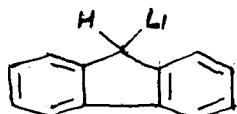
Li ~98%

Na~Cs исследуемая группа



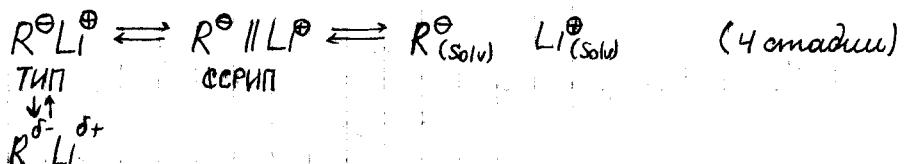
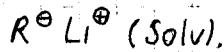
1. через пограничную, ковалентную.
2. спирролибрахи и тв. состояниях сильно различны. Можно варировать T, crowns, р-мн.

R-Li, R - хорошо делокализует Θ :



и др.

- можно довести в р-рах до полностью ионного состояния.



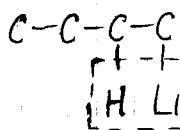
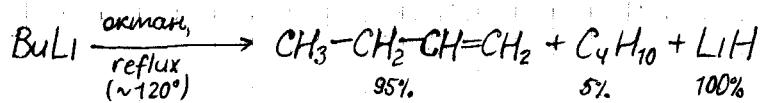
ТИП - исследуют $J(H-Li), J(C-Li)$, пока нет.

СРИП - pp обладает разн. ИК-спектры ($C-sp^3$ и $C-sp^2$), pp не проводят так

Советы - есть эл. проводимость.

При изучении кинетики S_N RLi в галогенипроизводных необходимо учитывать 4 константы скорости.

Одни из самых расп. реаг-тов - BuLi (pp в ПЭ или hex). Может долго храниться.

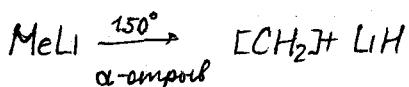
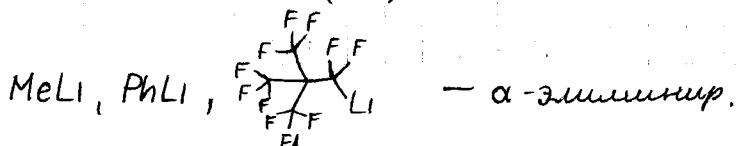
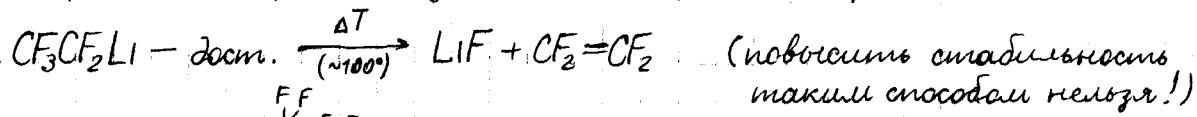


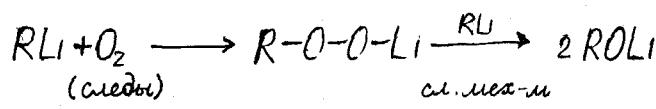
β -водор. отщепление. LiH - гипокореакционноспособен!

Работаем с RLi при низких Т низке, 20+70°C в лучше случае.



β -идр. элиминирование здесь - лягушкальный процесс:





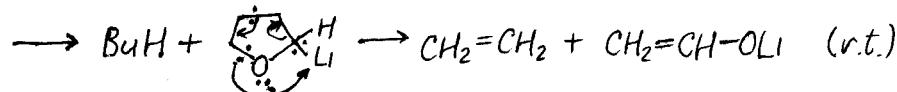
Радикаль в присутствии кислорода генез.

Сильные ограничения в выборе растворителей:

- ацетон

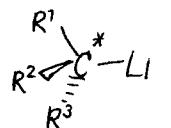
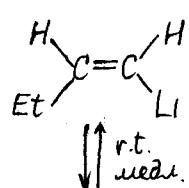
- непримк. Ar-ены

- эфирные растворители: Et_2O , THF (DME).



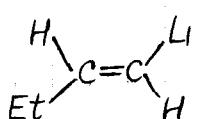
Необходимо, чтобы реакции с субстратами шла достаточно быстро.

$\Delta\vartheta$ разваливает медленнее.

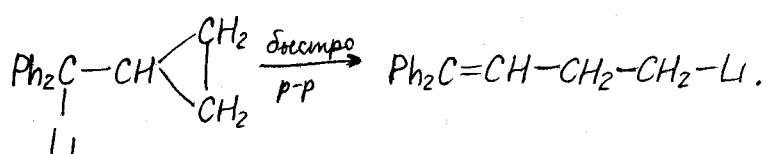
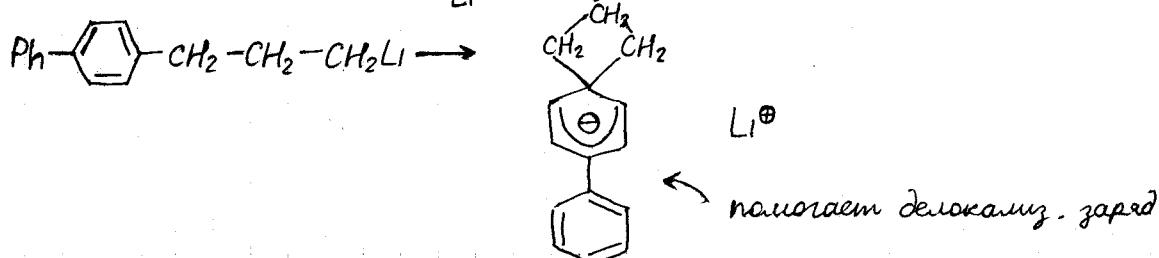
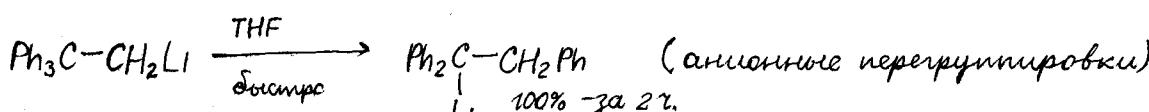


— можно ли жестко задать конфигурацию? —

Можно (через трансметалл.). можно например происходит при 70° .

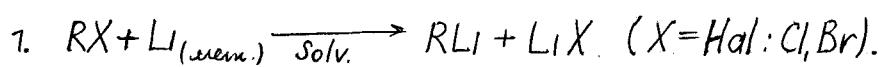


Эти соед. надо использовать как можно быстрее.



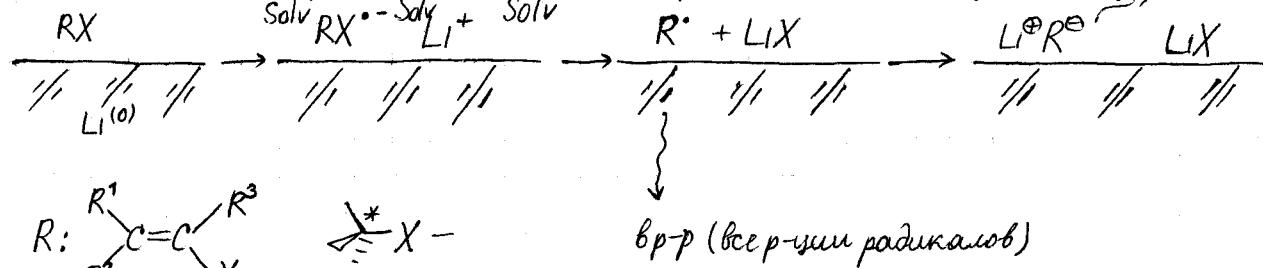
Анионные перегруппировки!

Синтез Li -органических соединений:



($\text{R} = \text{Alk, Ar, C=C-}, \text{C}\equiv\text{C-}, \dots$, нем функци. групп)

Эта реакция широко используется в пр-ии и механизме изучен:

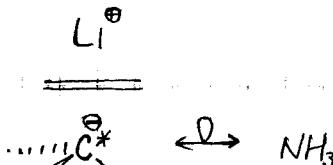
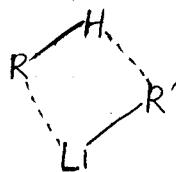


реакция приводит к потере конфигурации.



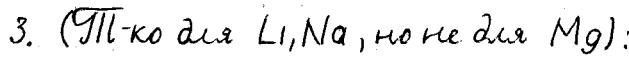
Если разница pK_a ($\text{R}-\text{R}'$) $\geq 4-5$,
то реакция проходит быстро
и пурбоко ($>95\%$).

Механизм: протодоломический:



происходит с потерею конфигурации.

Недоброкачественно получать и быстро использовать.



$\text{RLi} + \text{R}'\text{-Hal} \xrightarrow{95-98\%} \text{R}'\text{Li} + \text{RHal}$. Реакция Вирса (радикальный процесс)
в этих условиях идут крайне медл., и идут ~~в~~ в осн. после р-ши.

$\text{Hal} = \text{Cl}, \text{F}$ — плохо, медленно;

$\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$ — хорошо, быстро. RCl гораздо доступнее, чем RBr, RI .

Растворитель: эфир, $T: -78^\circ$. Обычно р-ция заканчивается за 5 мин.

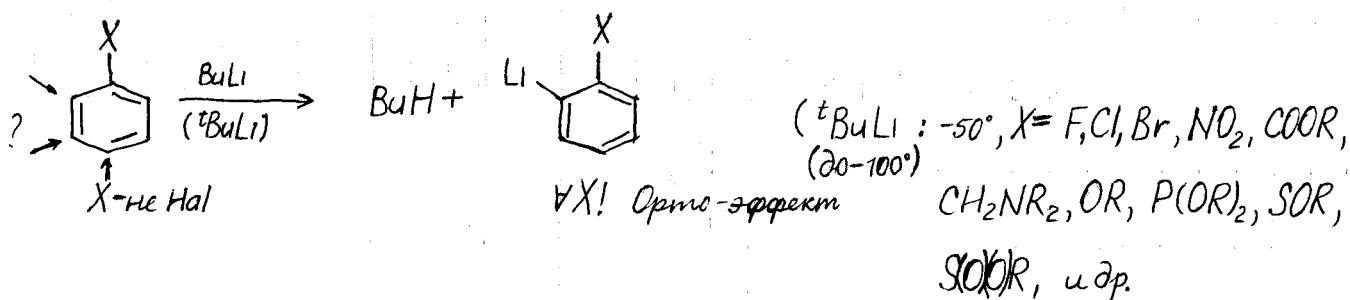
Каково положение равновесия и скорость?

$\text{BuLi} + \text{PhI} \rightarrow \text{PhLi} + \text{BuI}$, р-ция идет в таком направлении, чтобы Li оказалась у более электроположительного атома C ($\text{C}-\text{sp}^2 > \text{C}-\text{sp}^3$).

Если даже нагреть до r.t., LiI не выделяется (согласно пояснению механизму идет плохо).

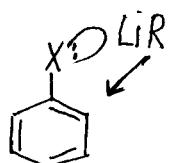
Механизм: $\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{Li} \\ | \\ \text{Hal}-\text{R}' \end{array} \right]^\ddagger$

Примеры:

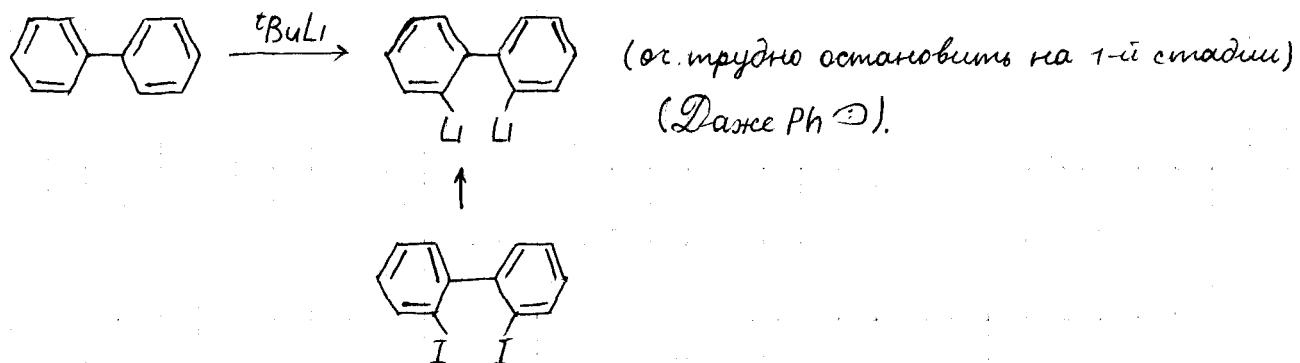


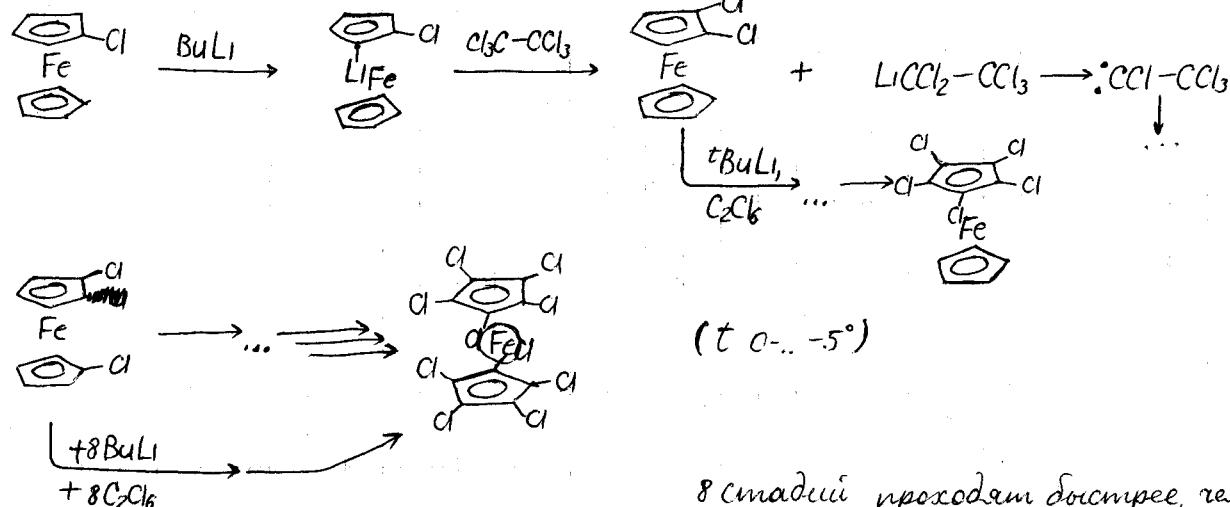
Металлизование идет гор. быстрее, чем р-ция с фруктук. группой.

Эти соед. нельзя венчать из холода.

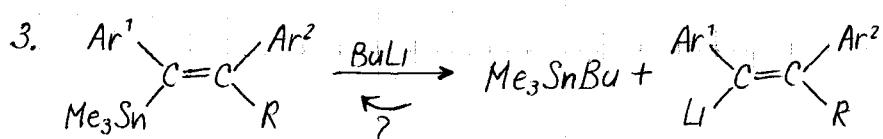


(X ориентирует Li). Орто-эффект — модальная бицю в MOX.





Совершенно разные скорости!

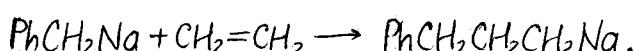
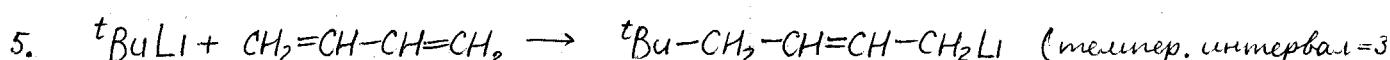
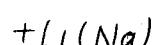


(C Li связывается δ -электроотр. радикал).



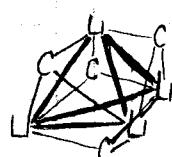
Этот реагент можно проделать в газовой фазе.

4. Реакции расщепления эфиров (исторически важный метод). $\text{RLi}(\text{Na})$



Справление

MeLi , MeNa , EtLi , EtNa — мембранные:

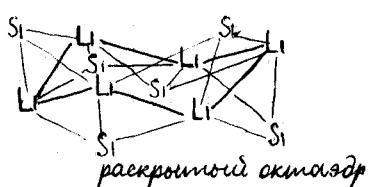


$$\text{Li-Li} = 2,68 \text{\AA}$$

$$\text{Li-C} = 2,31 \text{\AA}$$

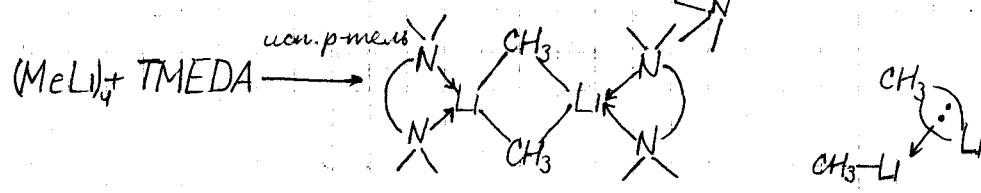
CsLi — гексамер $\xrightarrow{\text{газ}}$ мембранный

Me_3SiLi — гексамер \rightarrow гексамер

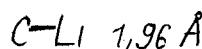
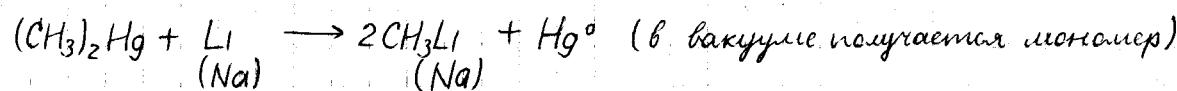


$$\text{Li-Li} \approx 2,9 \text{\AA}$$

TMEDA — нуклеофильная добавка:

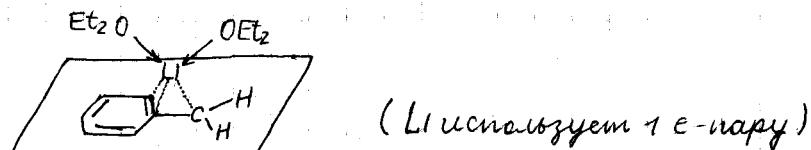


Можна ли вообще не иметь и-цара?

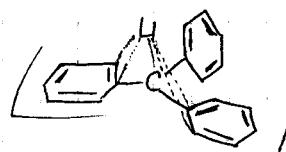


А что, если внутри самого радикала находится донор e?

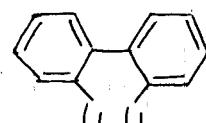
BzLi, BzLi·(Et₂O)₂ — мономер в кристалле:



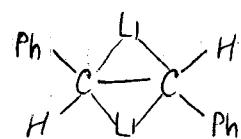
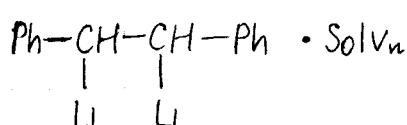
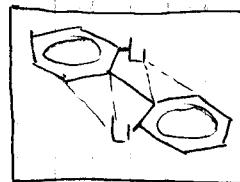
Ph₃CLi — мономерен:



Li координирован с 5 ам. C.



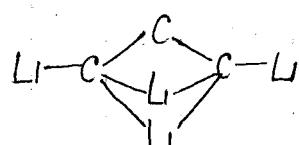
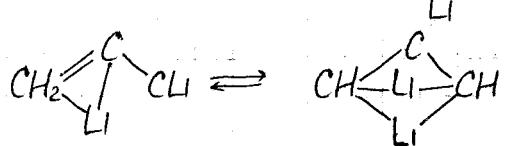
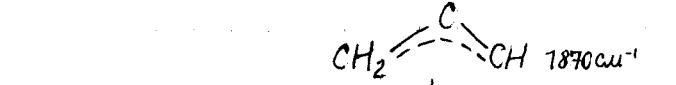
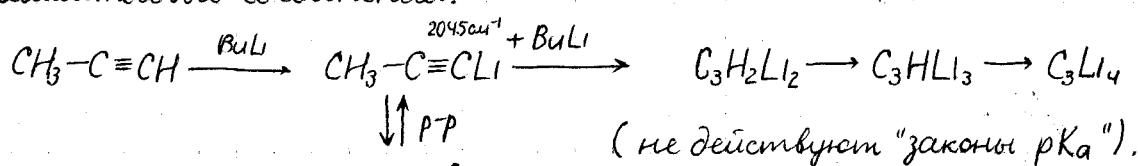
— элиминативная конформация:



Ph сидят лицом

LL C-C-C_{Ph}-C_{Cis} ~ 0°

Пенистые соединения:



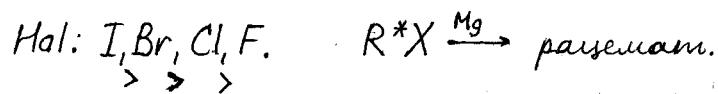
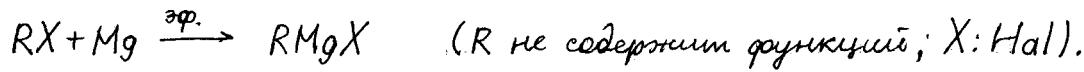
Be — мало, есть необычные строи.

Mg — прорыв соединений и применений.

Ca — мало, есть специфическое применение в системе.

1860-66 гг. — Задиксир. первые соед.

1900 г. — работы Триньера.

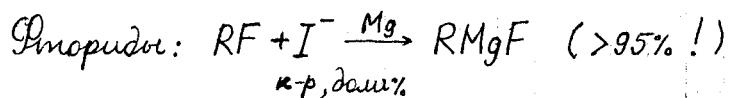


Выходы часто ог. велики: $\text{MeMgBr} > 95\%$

$\text{CyMgBr} > 97\%$

Do 1950-го года в статьях указана марка Mg (примеси перех. метал.).

Подобное р-рии — радикальное. Сегодня эти трудности отпали ($99,8\%$ дост.).



Р-мель: ТГФ, ДЭ, УВ + алкоголяты (следы).

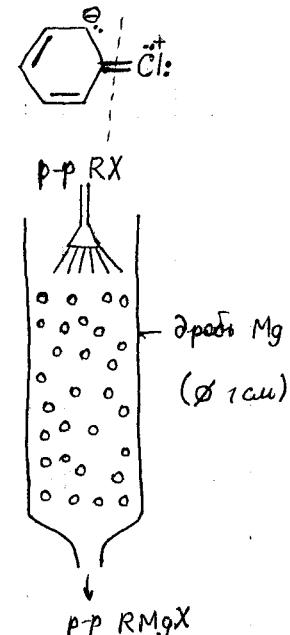
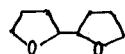
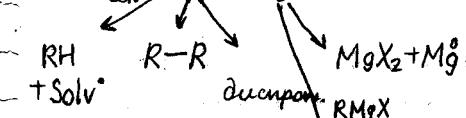
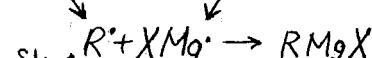
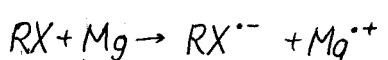
Специальные методики:

1. $\text{ArCl}, \text{C}=\text{CCl}$ — ог. сложно запустить в реакцию.

Приготовление Mg: $\text{MgCl}_2 + \text{K} \rightarrow \text{Mg} + \text{KCl}$

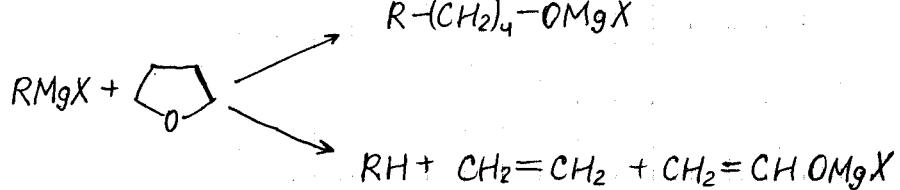
Применимость широко выпускаем Mg-орг. соед.

Механизм р-рии:

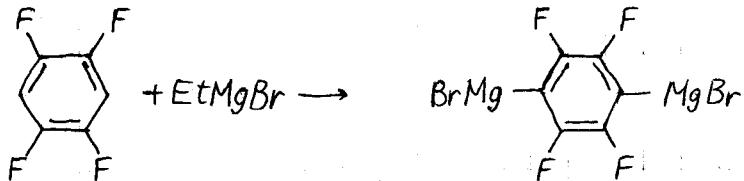
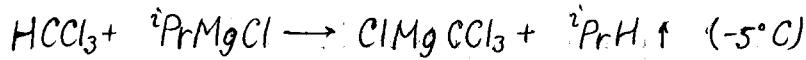
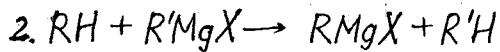


застекливаем в шайбы, (BzMgCl)
крыле заворачиваем в
бумагу и переносим
на воду.

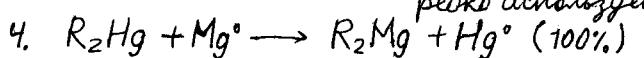
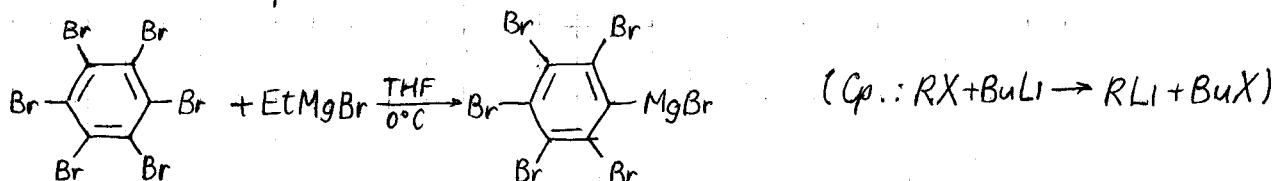
Другие методы синтеза и побочные реакции:



EtMgBr в THF 25% теряется за счет стояния.



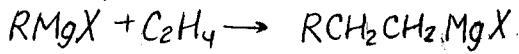
3. Реальный пример:



R^* — потеря хиральности. Метод хороший, когда R о. дорог. Можно ог. легко получить Hg -коэд. (летучий, хар. крист., уст. на возд.).

Синтез $R\text{-Mg}$ и реакции:

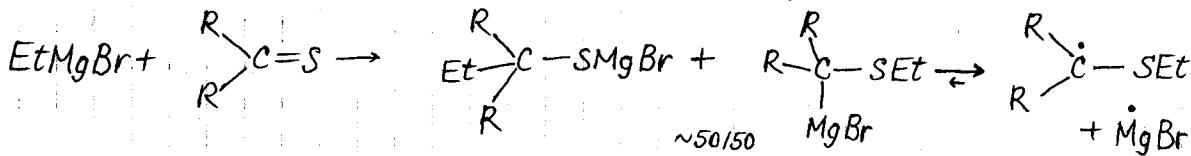
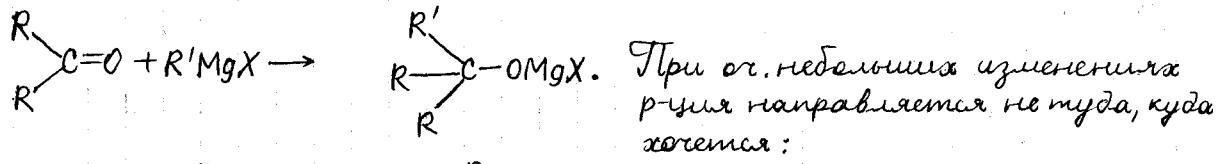
1. Присоединение к алканам:

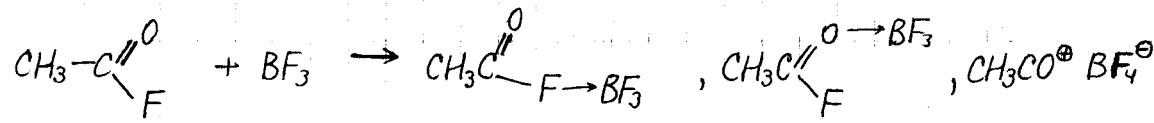


2. Присоед. к алкинам;

3. присоед. к диенам

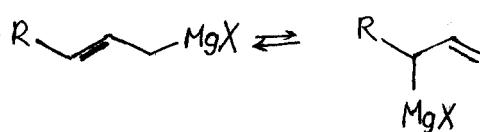
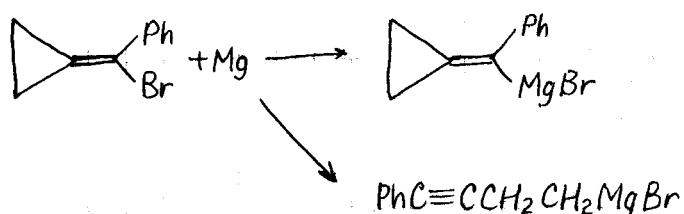
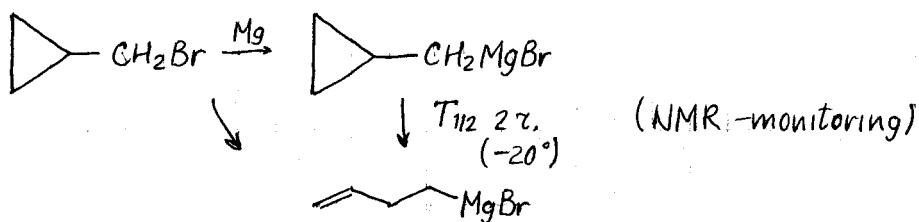
4. присоед. к другим кратившим связям





можно получить
NMR на всех
ядрах, кр. ^{16}O

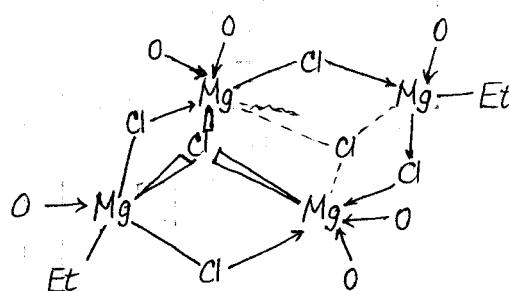
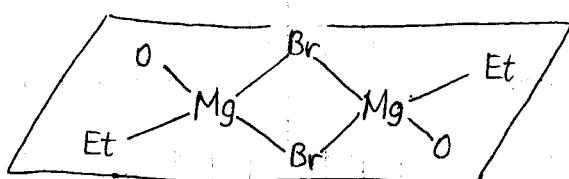
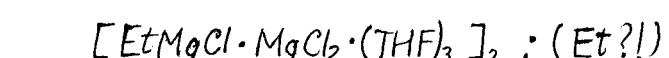
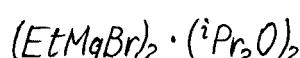
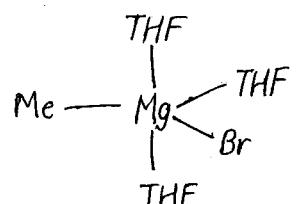
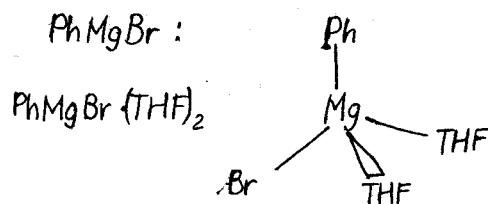
Реакции:



Структура и строение RMgX

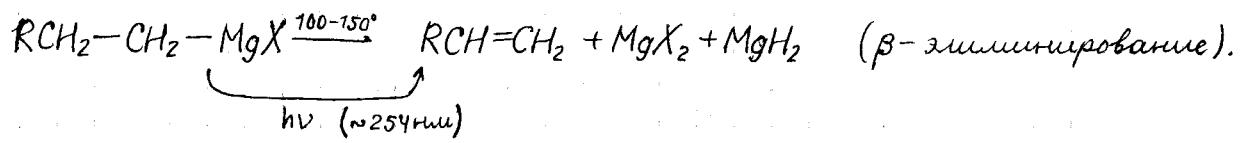
RMgX : $\text{R} : \text{Mg} : \text{X} :$ $\begin{cases} 1:1:1 \\ 1:2:3 \end{cases}$ разные сочтения.
Все должны быть одинаковы.

+ Сolvолизные молекулы.

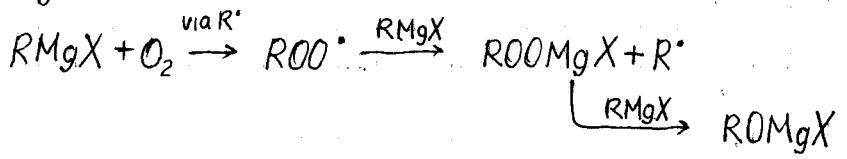


$C-Mg : 2,75 \dots 2,45 \text{ \AA}$; ИК: 480 cm^{-1} (finger print - out of).

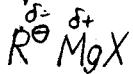
Периодичность:



Взаимодействие с O_2 :



Присоединение к кратным связям: ряд гидрофильности $RMgX$:

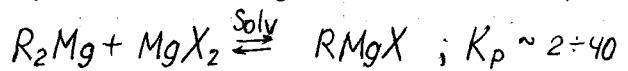


$R = \text{---}^\cdot > C_6H_5^\cdot > Et^\cdot > Pr^\cdot > ^2Pr^\cdot > Bu^\cdot > ^3Bu^\cdot > ^5Bu^\cdot > PhC\equiv C^\cdot \quad ?!$ (Эксп.)

Прического объяснения нет.

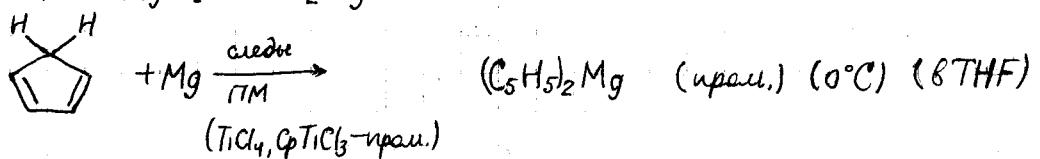
Соединения R_2Mg

При кристаллизации $RMgX$ происходит перераспределение R :

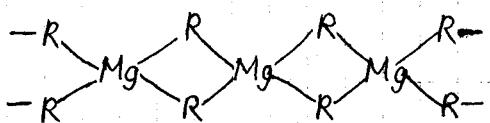


$X: Cl, Br; \text{Solv: } Et_2O, THF. \quad \text{В THF: } K = 4 \sim 500.$

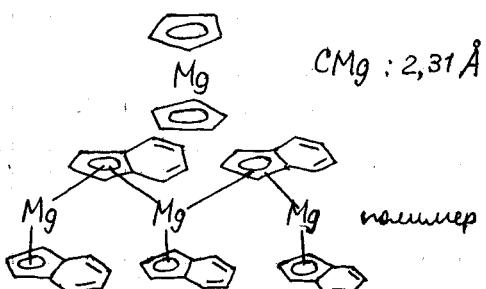
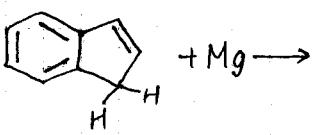
Борьба $MgCl_2$ из равновесия: + (комплексобр.)



Все R_2Mg — палимеры ленточного строения:

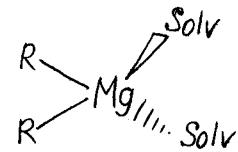


не вогр., не твёрд.



R_2Mg :

1) Сolvатируются бр-мех:



2) Реакции с орг. субстратами

3) Комплексообразование: F^- , N_3^- , CN^- , NCO^- и др.

$[Me_2MgCN]^{4-}$ - юн. (получен ряд солей).

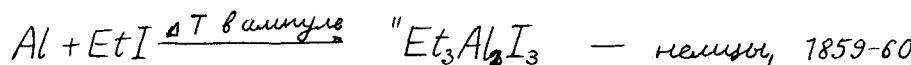
Al $B - \text{орг. ковалентные соед. } (\approx C)$ Ga 3/6 вони, гену
непереходного

In (изза запаха, d)

Al ор. похоже на Mg.

TlИсторияAl⁽⁰⁾ получен в 18²⁵, Грамм

1-е Al-орг. соед.:



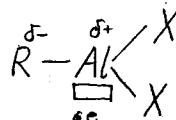
Mg-орг. 1900 Триньер

Li-орг. Чиммер 1930

1950 - Al-орг. (Чиммер). До 1950 в пром. выпускался т-ко Al₄C₃. 20 стампей.

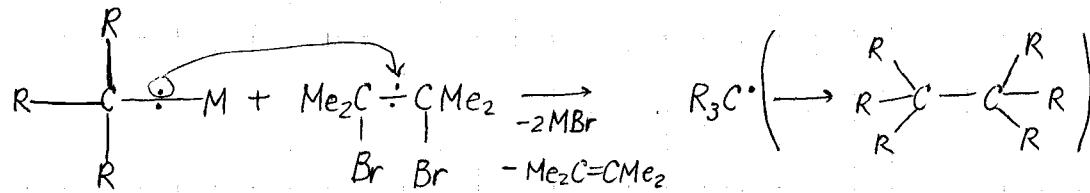
1950~Н.В.: 1500 стампей по Al-орг.

Как здешни об этих соед.:

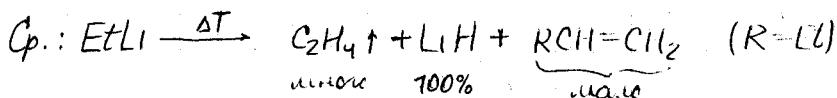
Обнаружили, что R⁺ как Nu слабее, чем Li, Mg-орг. - бело.

До 1950 применений не было.

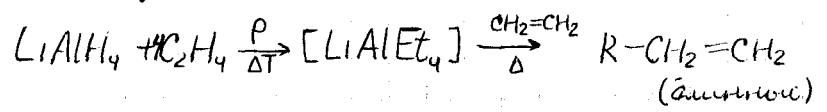
Чиммер: (1950):

Ph₃C⁺ - стаб., устм. Он изучал C⁺-органические гасмины:

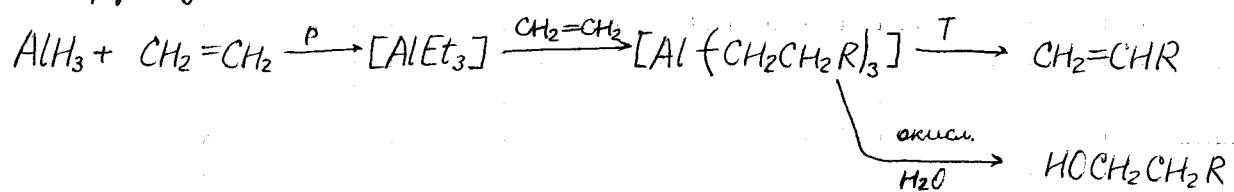
M = Li, Mg, Al.

Площ. продукт в р-цах: R₃C-CMe₂-CMe₂-M

С LiH у Чиммера не вспыхло.



Тк-группы:



Это напр. спос. бензиро разб., см. т. промышленн.

Также способы метода наимущ.: Me_3Al , Ph_3Al , Bz_3Al .



Et_3Al — вспыхивающая фиолет-смесь.

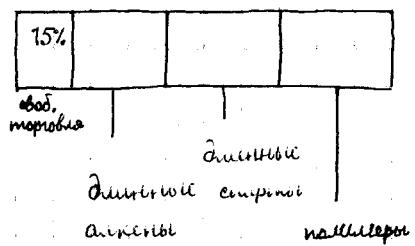
Схема

Et_3Al — ср, непр. при Рамм. При "мягких" R соединения непр. в вак.

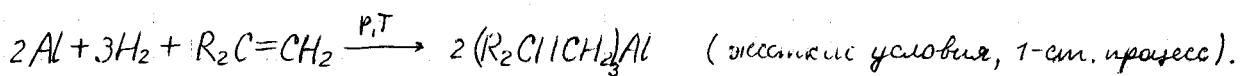
$R_3Al + CH_2=CMe_2 \longrightarrow$ разнообр. соед.

Et_3Al воспламеняется на воздухе; ор. легче воспламеняется.

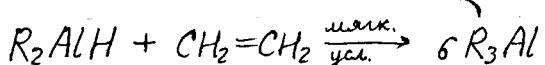
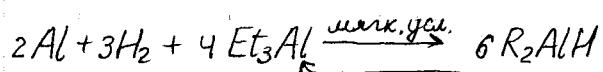
В мире есть 200 воспламеняющихся 150 000 м. р. Al-пр. соединений.



Для насыщенных алканов: (также $CH_2=CMe_2$)



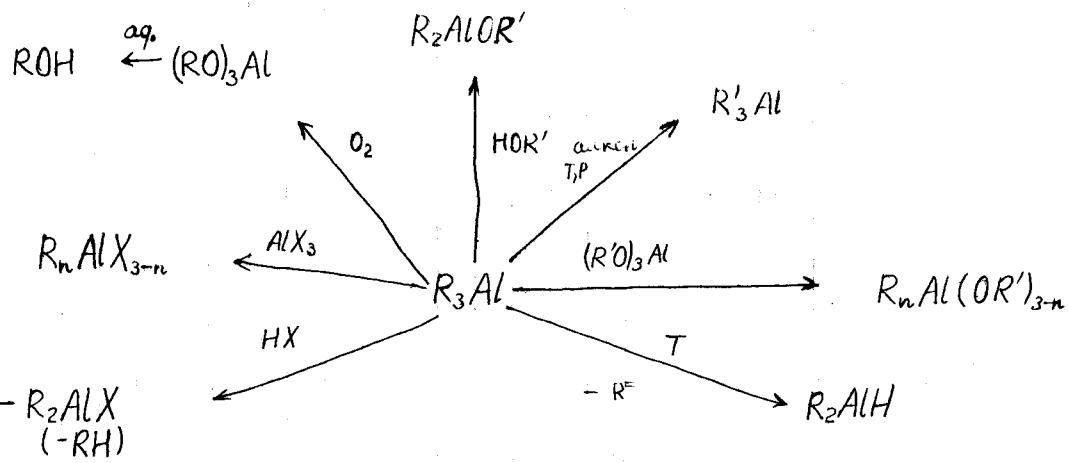
Д.акт. алканов ($CH_2=CH_2$): 2-ст. процесс:



R_2AlH — ор. акт. наст. соед.

Основные реакции

$C^{\delta-} Al^{\delta+}$



X - соли и разности

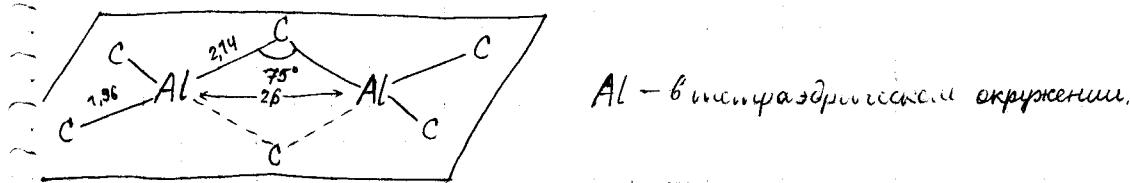
каждая с. с. с. м. идет независимо

Et_2AlCl - available

Строение

R_3Al (пространство) — все анионты. Есть опр. к-во PCN's.

$[Me_3Al]_2$



Al — в ионно-квадратном окружении.

Свойства

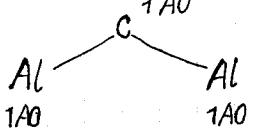
Димеры существуют в т., сж. тв. газе. При r.t. в 1H видят т-ко один сигнал; -50° : 2 сигнала (1:2). Существует \Rightarrow максимум нес. степени полимеризации $Me_3Al + Et_3Al \rightarrow Me_nEt_{3-n}Al$; максимум с $R'R^2R^3Al$. В R_2AlX максимум на $n=1$.

Напряж. восстановл. $PhHgTol$; можно — $PhHgCl$. $ArAlk$ — можно восстановл.

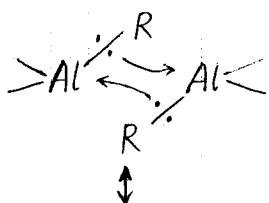
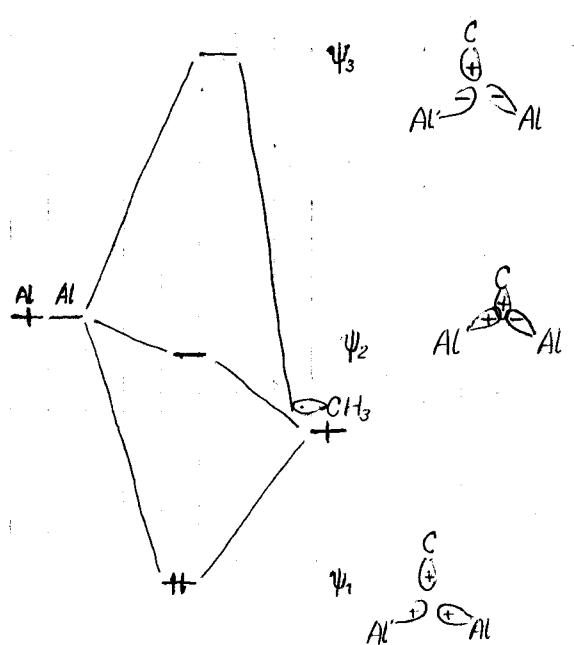
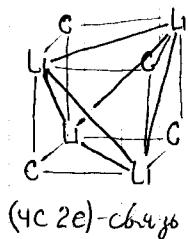
коэф. $E(\text{окиср-р.})$, $\frac{E_{\text{окиср-р.}}}{E_{\text{окиср-р.}}}$

Me	72	$(2n) \rightarrow {}^nR, {}^iR$	$\approx 30 \div 40$
Et	71	Et_2AlOMe	120
nPr	67		

1 AL: 4 AO; sp^3 -устр.; 3e

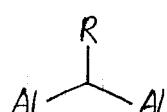
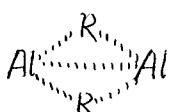
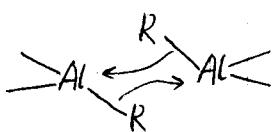


Cp.: $(MeLi)_4$

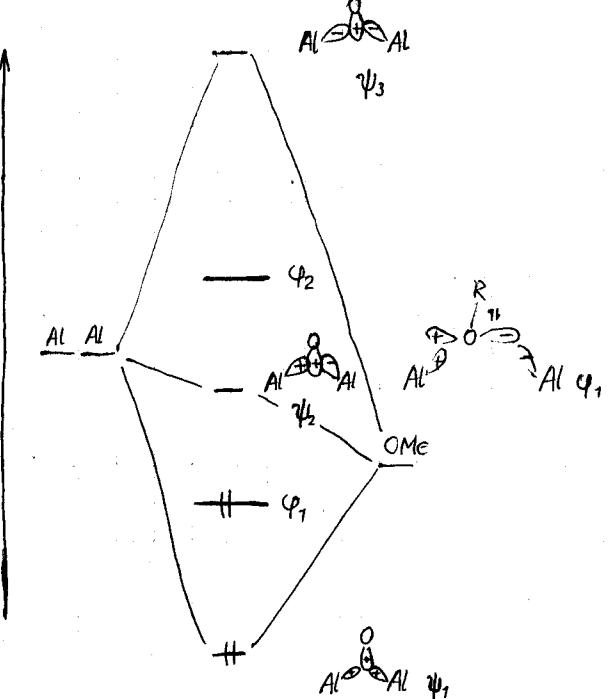
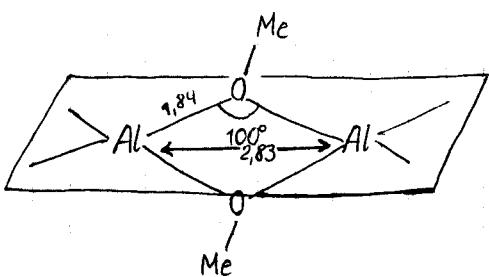


Классический вариант: (2e 3c) - class.

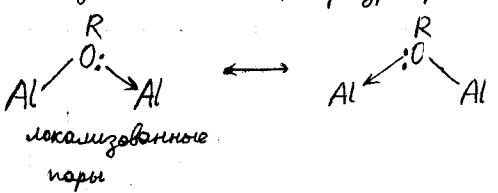
Оригинал, e-дег.



$[Me_2Al(OMe)]_2$



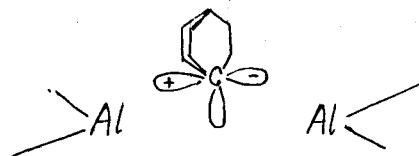
Нес зацепки (φ_1) разр. орбиталей Al-Al.



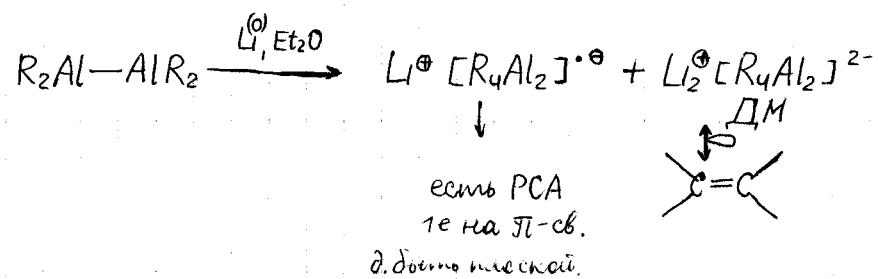
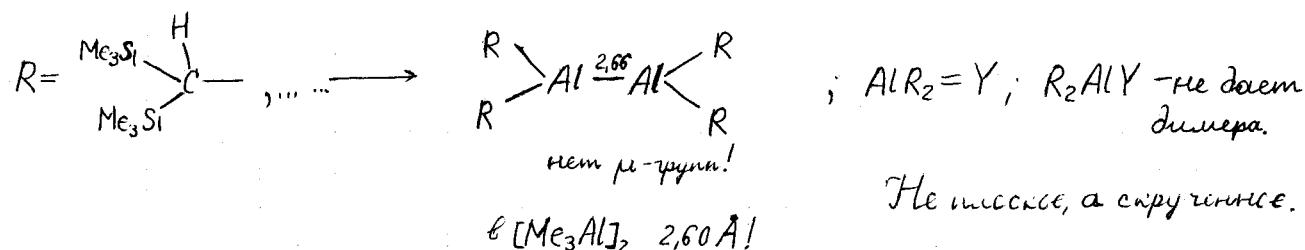
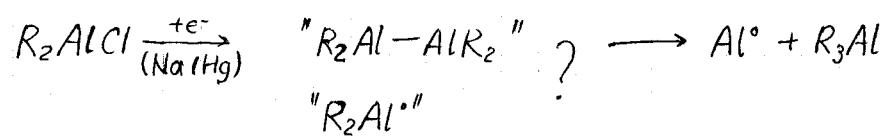
План курса по теме N_{Hal} .

$R_2\text{AlH}$: $\mu^2\text{-H}$, этиерная связь AlH делокализ.

Alk_2AlPh : μ - Ph (но это: vinyl, $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ — как пара C).

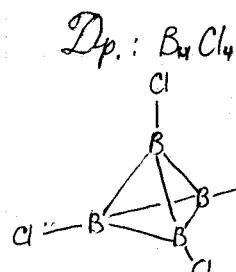
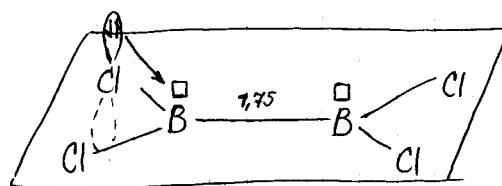


Вопрос: что же $\text{Al}-\text{Al}$ здесь есть? — Есть, м.к., если перекрывание. Но, что это перекрывание возможного C , не важно.



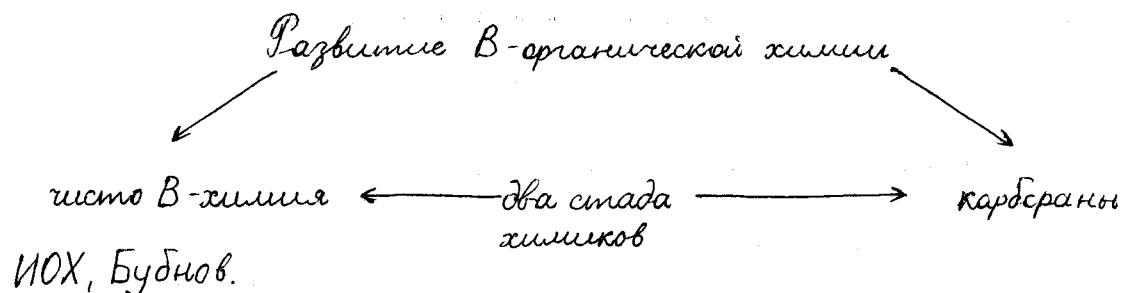
Тиеска; $\text{Al}-\text{Al} \quad 2.53 \text{\AA}$.

Мн. рисун "AlR₂" — гидроактивированное. Ср.: "BH₃", BH₃ — б.р. гидробор.



Книги:

- 1) Методы элементоорганической химии
 - 2) Wilkinson, Stone, Abel "Comprehensive Organometallic Chem." 9 том.
 - 3) Общая органическая химия
 - 4) Elshenbrach, Zaltser "Organometallics."
-



$R^1R^2R^3B - ?$ — многое осталось впереди

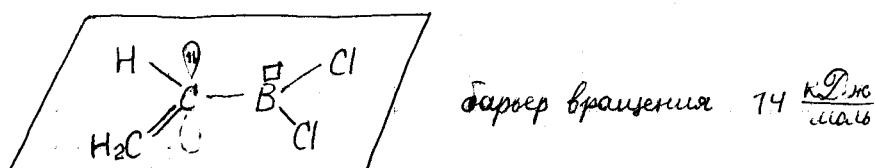
$R_{3-n}^n BX_n$ коб. соед., уст на воде, богоугл. воссп. т.

-100...+200° — ж., уст. Пленочные полимерные соединения.

$R_{3-n}^n BX_n$ — норма все-полимеров (B-орг. полимеры).

Димеры: R_2BH (H-мостики).

$\text{H}_3\text{C}-\text{BF}_2$, $\text{CH} 1,95\text{\AA}$ $1,085\text{\AA}$; $\text{CH}_3\text{NO}_2 : \text{CH} 1,089\text{\AA}$ — акцептор.

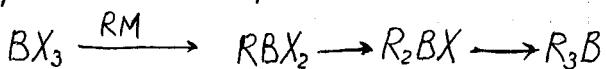


$\text{CB} - \sim 770 \text{--} 1150 \text{ см}^{-1}$ (сильное связь)

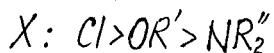
ЯМР: ^{11}B , ^{13}C , ^1H .

Синтез

1) Прис-металлизование



(Hall); M = K, Na, Li > Mg > Al > Zn, Cd > Pb, Hg, Sn.

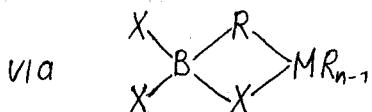


Каждая стадия идет последовательно предыдущей.

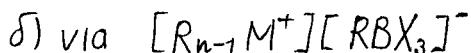
Механизм р-чай:



a)

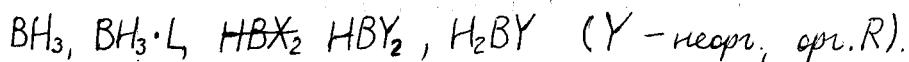


Ср: гетеродимер

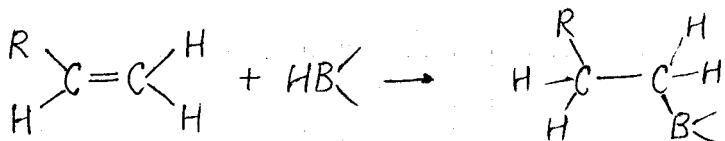


(ср.: $\exists BF_4^-, BH_4^-, BPh_4^-$).

2) Гидроборирование.

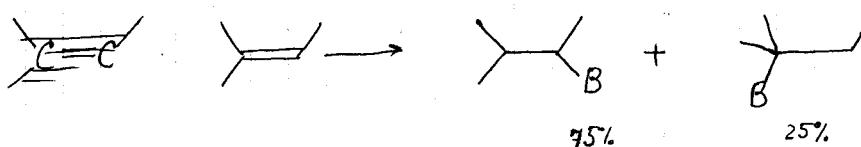
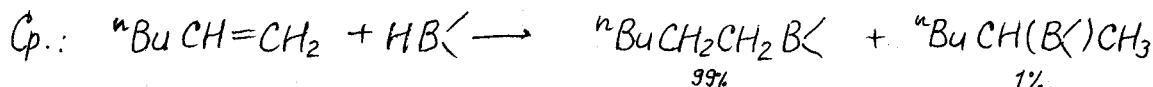


Это мономеры или димеры ($\mu^2\text{-H}$). Очень много реагентов!



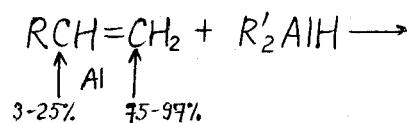
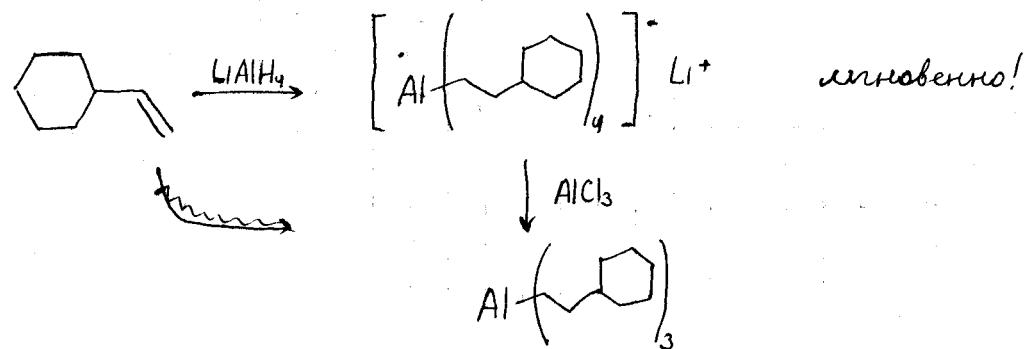
Идет быстро, с хор. выходом (в кип. растворе), r.t. (Квази-4-зб. система)

⊗ Региоселективно.



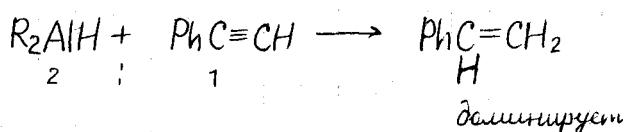
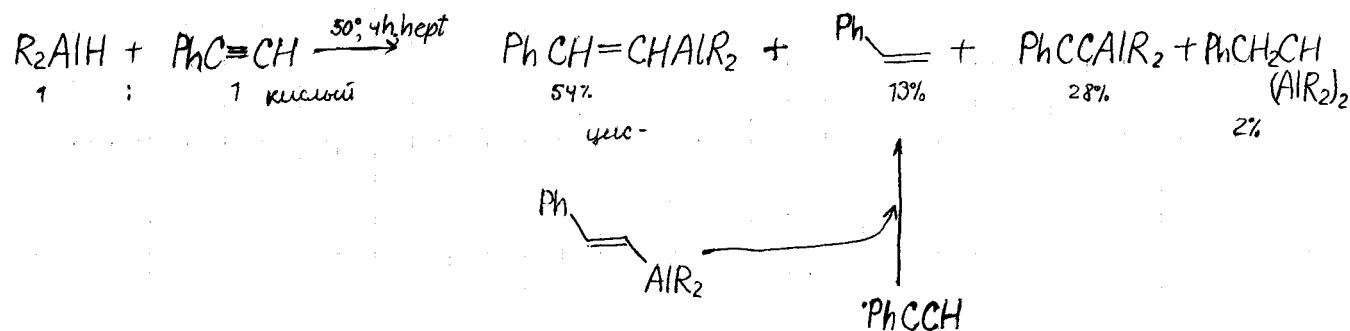
Q: гидраталюминирование:

реактор: LiAlH_4 , R_2AlH (использ. коэф.); дост., высокореакционноспособн.;
чис-присоединение:



На этом основано все закономерности полимеризации ис CH .

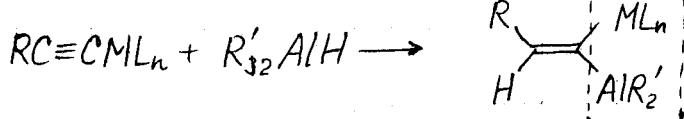
Расширение этого р-ца: синтез с ацилированием:



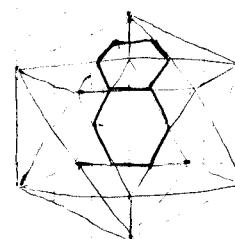
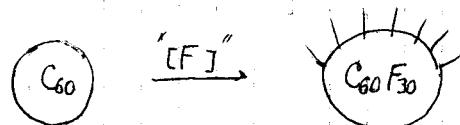
Al можно заменить на $\text{B}, \text{Al}, \text{Hg}, \text{Sn}$.

Перенесение 2-х Al.

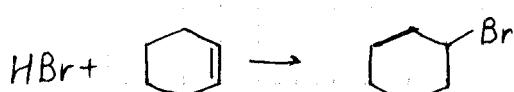
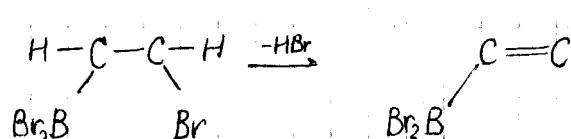
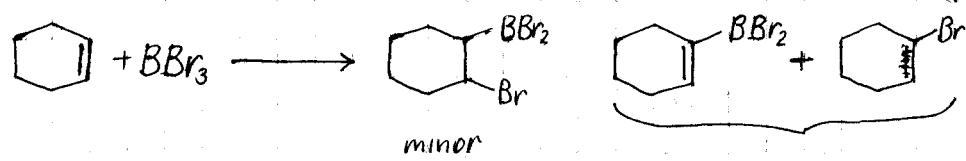
Второй Al всегда оказывается рядом с 1-м. Это весьма общий принцип
в MOX.



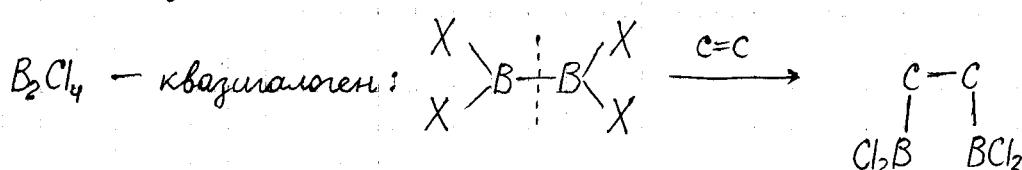
Джеррет: химию напоминаем получение ГХЦГ:



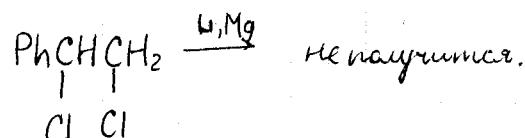
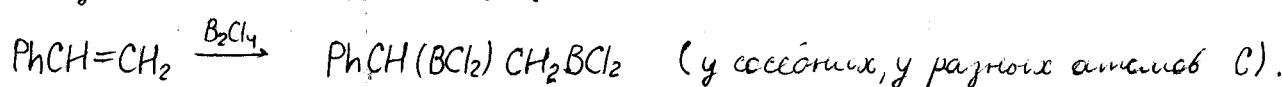
Тандорированиe, дидорированиe:



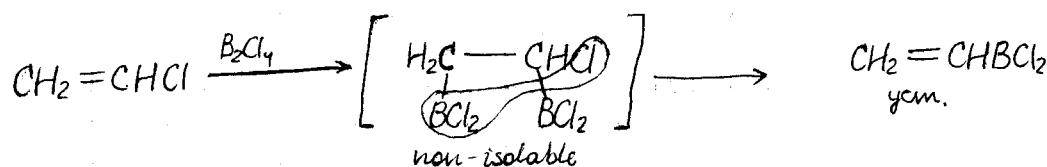
Этот путь хорошо отработан.



С асимметрическим идем также.

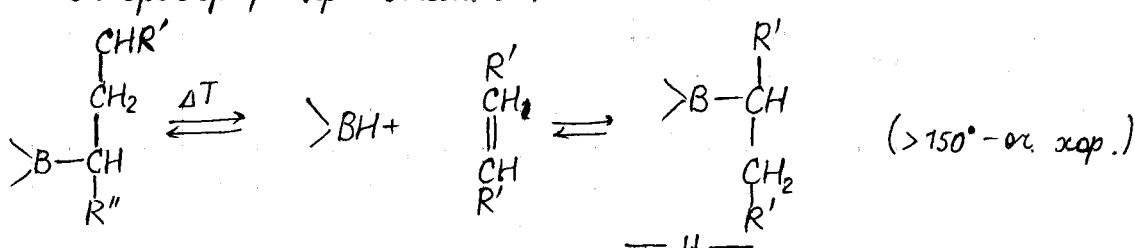


Окисление, cf.:



B-орг. соед. оз. с. недавно получают, можно получить $\text{RR}'\text{B}$. Но их нельзя нагревать.

Гидродорир. при высок. t° :



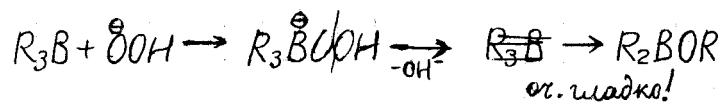
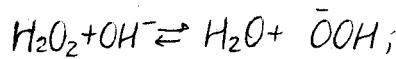
В-орг. соедин., но окисляются на воздухе.

($C=CCl_3B \equiv AlI_3B$ — боятся на воздухе).

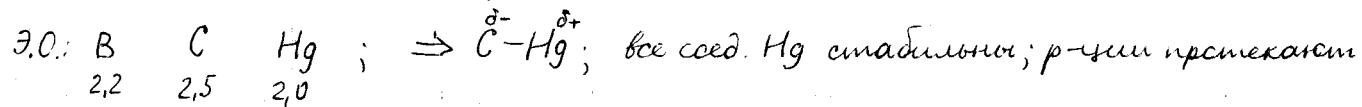
K-Na смесь (жг.) самовоспл. на воздухе.

Радикальный механизм.

Членное окисление (исп. в синтезе):



Hg после 3-го переходного ряда.



быстро и легко. Hg-орг. соед. оказались неустойчивы в сеп. 20 б., бм. т. д. для изучения механизма р-ций.

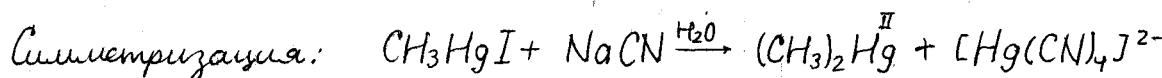
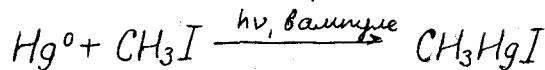
П. Теперь интерес иссяк. П. Токсичность!

Hg ← рентабл. эфирект + "La"-составие.

История

1852 - 1-е соед.

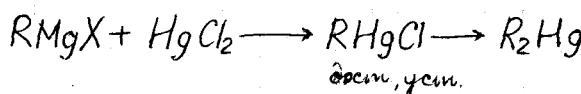
1852-59: простейшие реакции:



Достаточно быстро было понято, что Hg-соед. кр. ядовиты. С Hg-соед. связано много катастроф.

Синтез

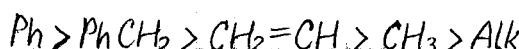
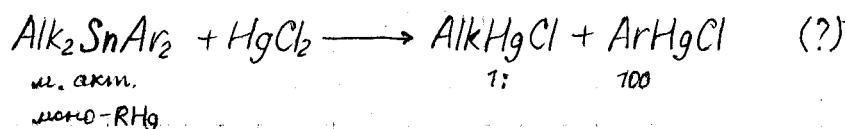
1. Присоединение:

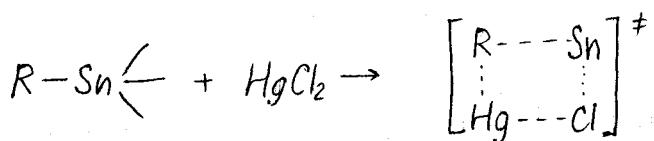


PhHgTol - обмен радикалов.

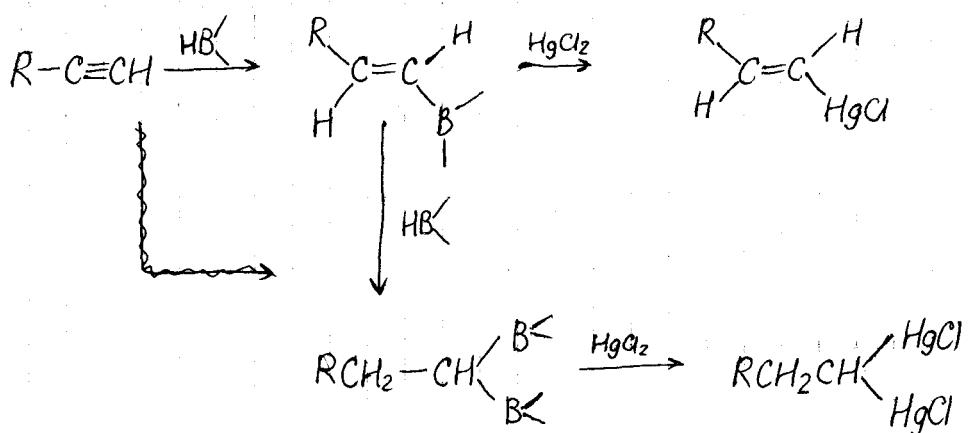
Кристаллические соед. (воскание).

Др. методы:



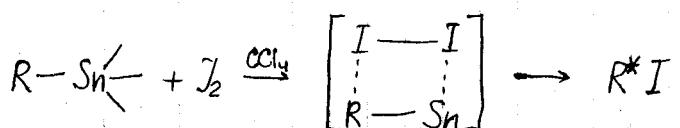


Хиральность в R^*HgCl сохраняется.

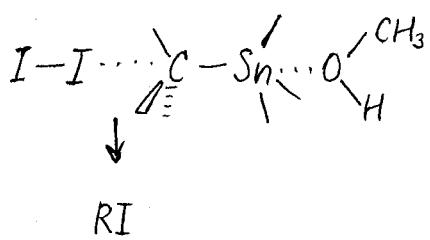


результат не меняет друг другу

$HgCl_2$ — электрофил. Электрофильное замещение у атома С идет с сохранением конфигурации. Ср.:

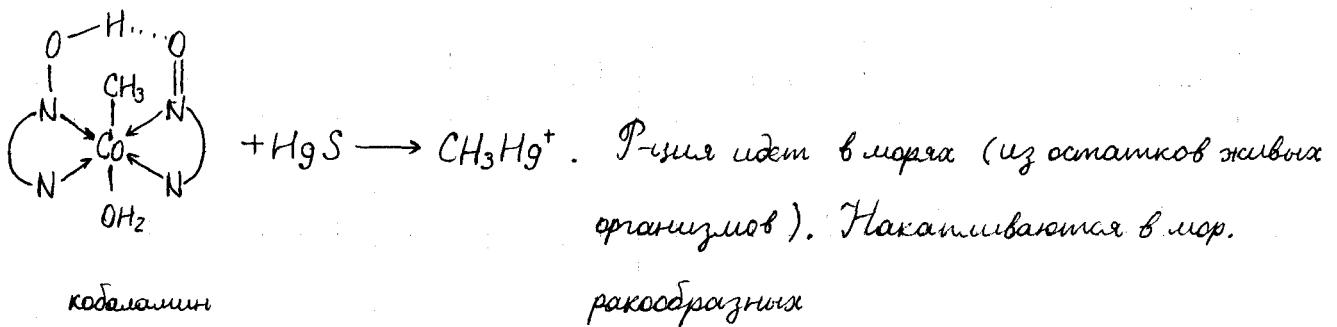


Проведение ряда вспышек приводит к обратению конфигурации (для дест. балочных R^*):



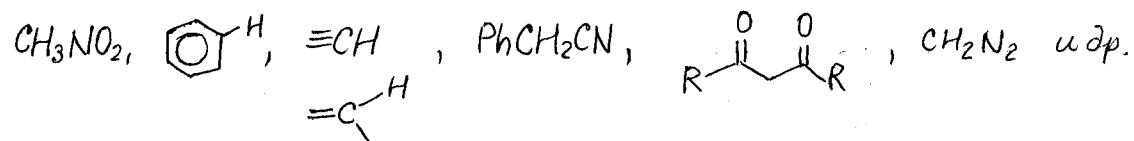
Круговорот Hg в природе

Основной минерал: HgS . Утверждено, что р-ные процессы переноса ионов идет:



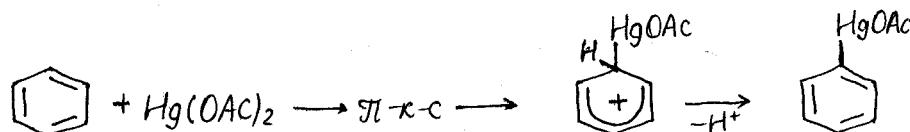
кобаламин

2. Прямое меркурирование. Сост. с подвижными водородами:

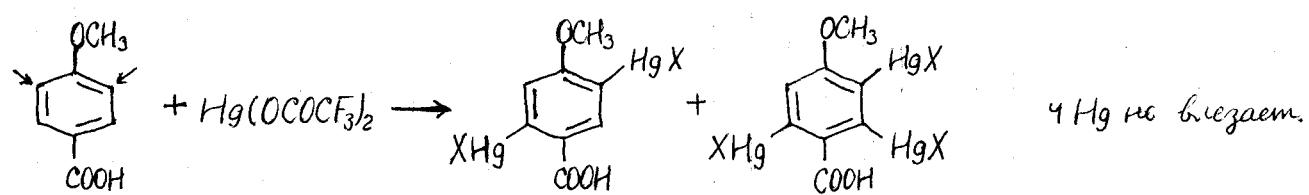


реагируют с Hg^{2+} : $\text{Hg}(\text{BF}_4)_2 > \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 > \text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2 > \text{Hg}(\text{OAc})_2 > \text{HgCl}_2 > \text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

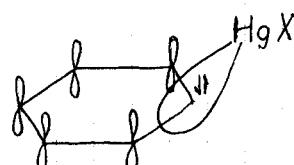
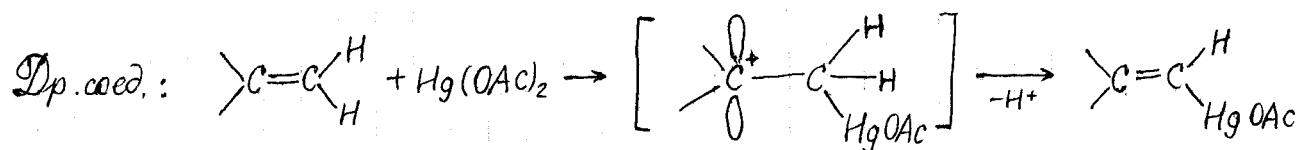
в р-ах: ДМСО, ДМФА, CH_3CN , ТГФ, ..., но не спирты:



Классические правила ориентации действуют от. ионов:

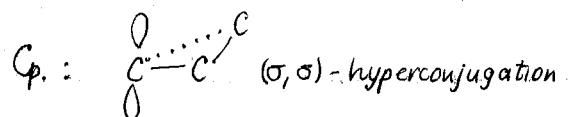


HgX — ядкор; полимеризация!

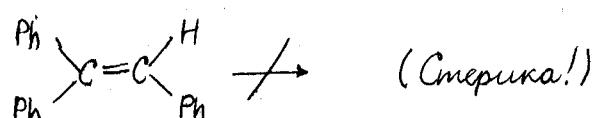
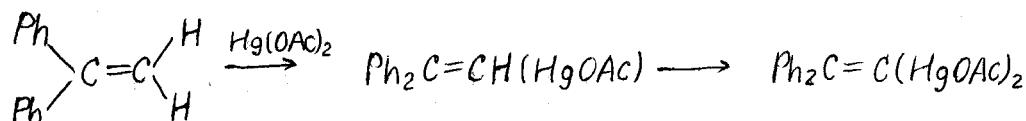


σ, π -сопряжение
hyperconjugation

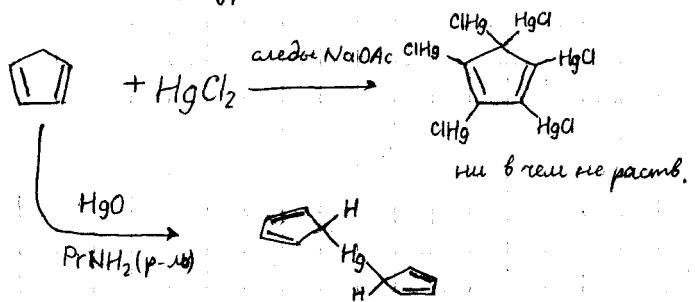
Главный эффект стабилизации — сопряжение диффузной $\sigma(\text{Hg})$ орбитали и π -орбиталей.



Эффект замещителей вторичных по ср. с (σ, π) -сопряж.

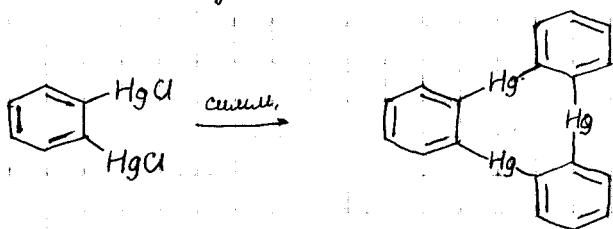


Легкое меркурирование:

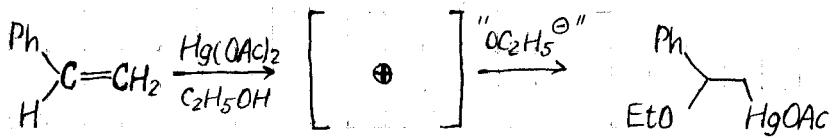


Hg берет по наиму даже в крист. состоянии!

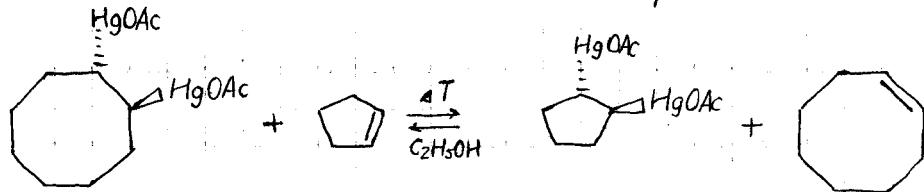
Можно получить:



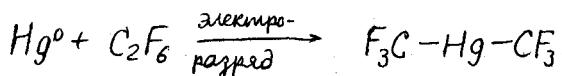
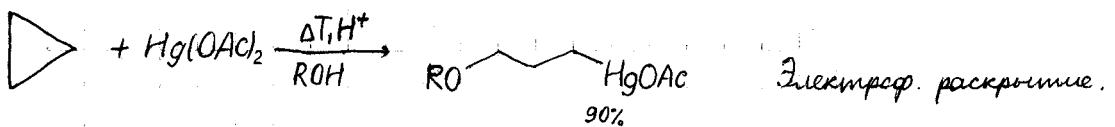
аром-Crown, закрепляясь атомом.



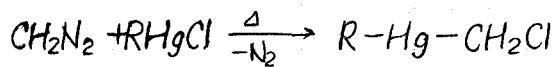
присоед. по C=C.

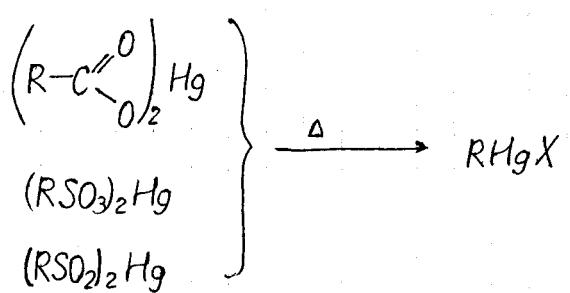


Стабильность и стереоселективность!

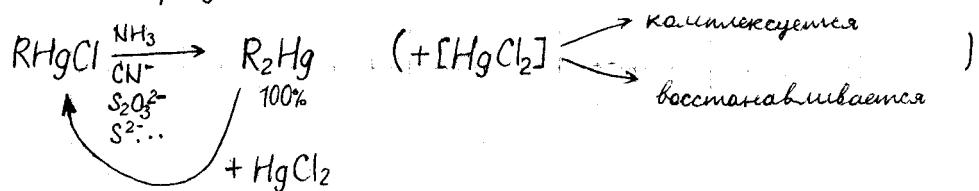


CH₂N₂ можно промеркурировать (но H).





Симметризация:

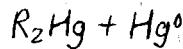
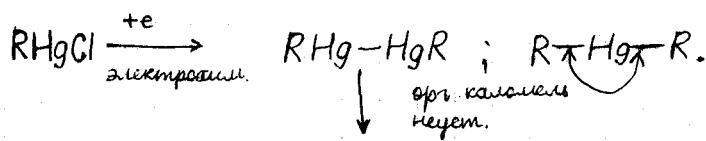
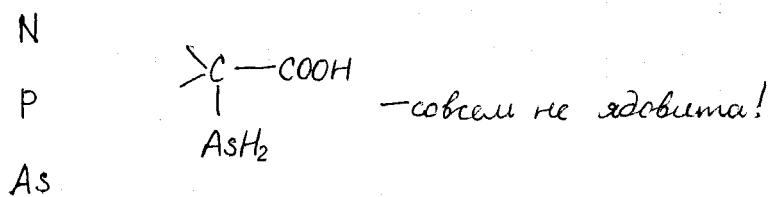


Свойства

Hg_2Cl_2 — неядовита; $HgCl_2$ — ядовита.

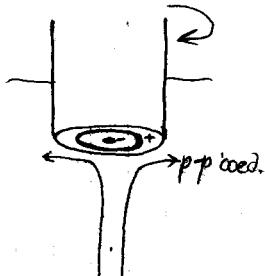
$HgCl_2$ — если попадает в организм, то за 4-5 дней выводится из организма.

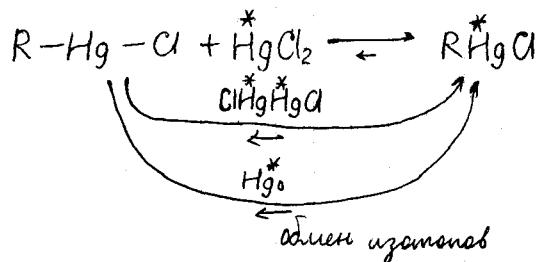
$CH_3HgCl \rightarrow CH_3Hg^+ \cdot Solv$ — ~70 дней! Плавление гораздо выше!



Обладают ли орг. калоны временем жизни — да.

Электрод с калонами называют определяющим временем жизни:

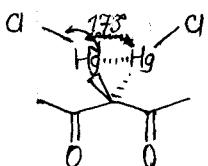
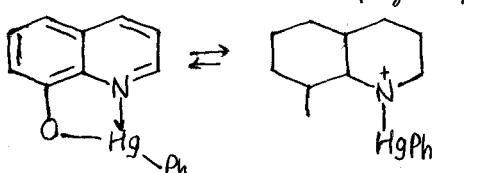
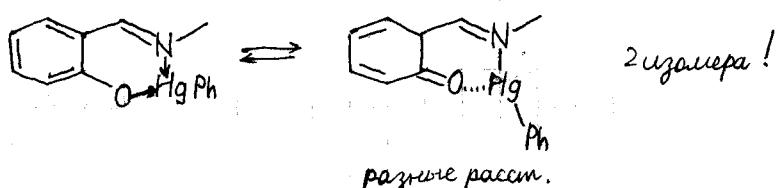
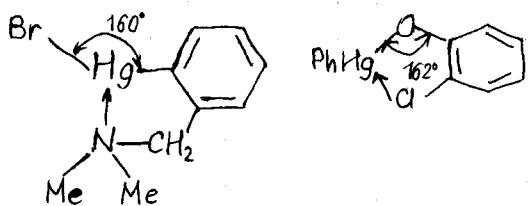




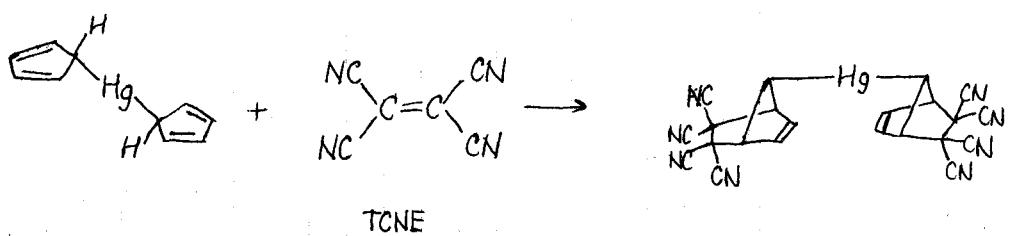
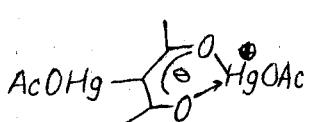
Структура

$R\text{HgR}$. Дан. взаимодействие приведет к исчезновению:

180°



демонстрируя симметрию соединения



31.03.06. Тl-органические соединения.

No обобщённо похоже на Hy.

$Tl^{\delta+} - C^{\delta-}$ R не содержит серебряных
диметилометильных групп

Несколько формул \Rightarrow однозначные формулы \Rightarrow

\Rightarrow либо конъюгаты \Rightarrow необыч. Енз. \Rightarrow

\Rightarrow в первом случае реагирует идет по $H-C$

Tl^0, Tl^I, Tl^{III}

Больше соединений $\neq Tl^{III}$, $\neq Tl^0$ нет соединений

В производимости Тl-органики нет.

$TlR_3, R_2TlX, RTlX_2$

Обычное предположение делают из $TlCl_3$

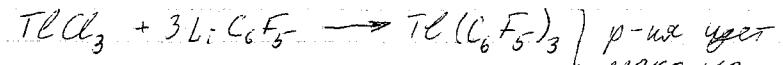
В старых книжках это записывалось как
 $TlCl \cdot Cl_2$, т. е. часто подавалось как окислитель
и галогенирующий реагент.

Tl^{III} растворим также как Al^{III} .

Его можно использовать в микросинтезах
из-за более низкой опасности и легко отпаривать
из-за низкой растворимости.

Получение и свойства.

С металлоорганическими реагентами можно.



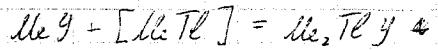
Простые органические реагенты.



Бензин,
Ph, Br,
Hg

Cl
Br
Y

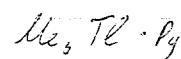
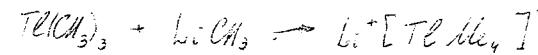
хорошее THF
~3 часа при rt



Ограничение постн. нет.

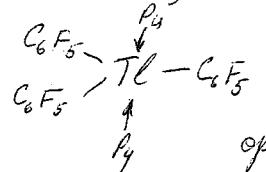
В нейтральном реагенте Tl^+Hal^- можно синтезировать комплексный Tl^0 Тл ион (но через Tl^+Hal^- разделяется как Y^- , и Tl^0 не имеет реагента).

Больше методов синтеза нет



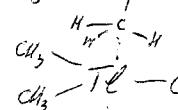
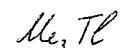
T.e. Tl - кислота Льюиса

Но при кристаллизации $(C_6F_5)_3Tl$ в Py получается $(C_6F_5)_3TlPy_2$.

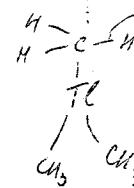


Избыточные C^- на кислоту Льюиса расходятся.

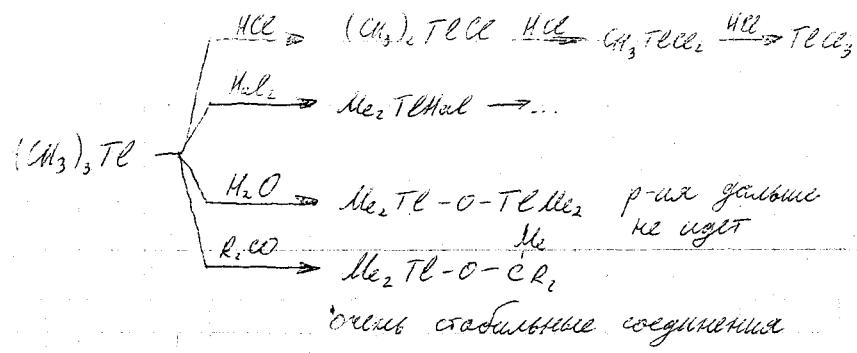
одновалентное дефицитное соединение



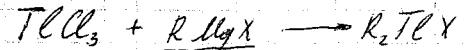
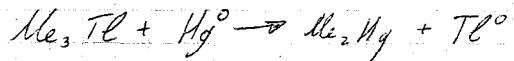
Tl нейтральный



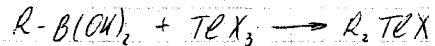
лишь отклоняется от геометрии



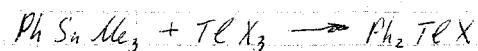
Они хотят узубрить, но б откроют от Hg^0
известно.



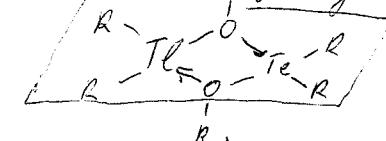
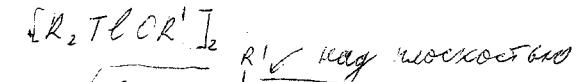
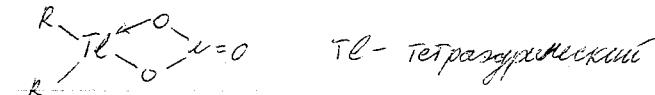
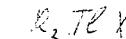
Более сильный восстановитель, чем Rb :



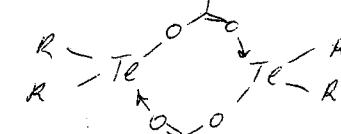
не все R



непроходит, потому что проявляют R



лег восстанов

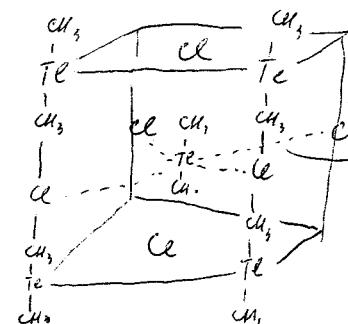
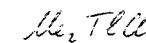


аналогично

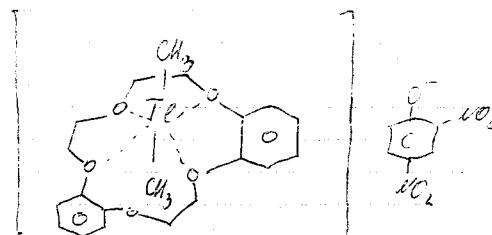


R_2Hg

В спектре наблюдаются также тенденции.

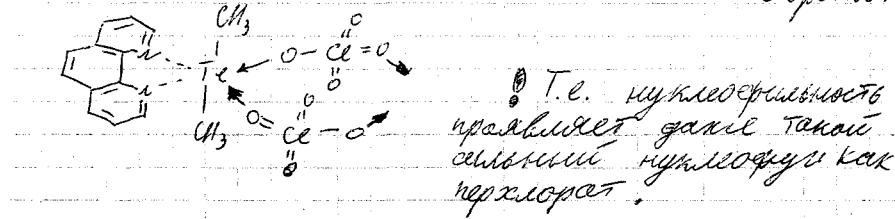


органические производные,
т.е. кислота реагирует!

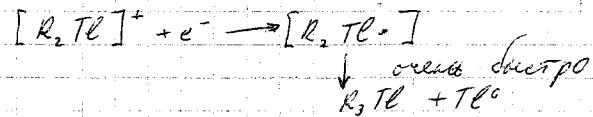


Числительная связь с связью.

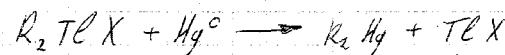
9 ионогенных состояний как корона (с одной стороны)



Можно ли писать R_2Tl .

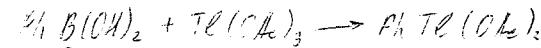


Нумерическое значение - 1 коэффициент.

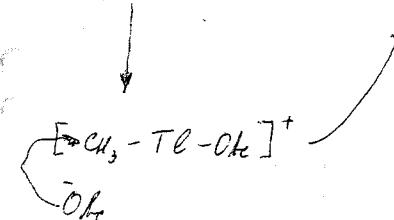
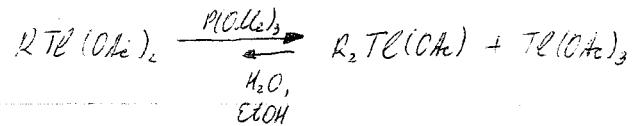


Было бы тако: исходных уксус нет, а продукт
быть нет

hypermonoxemie



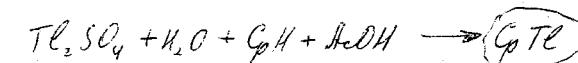
$\frac{5}{4}$



Tl⁺-органическое (но это только 1 соединение)

C_pTl

Tl₂SO₄} предполагаем
TlOAc} реагентов

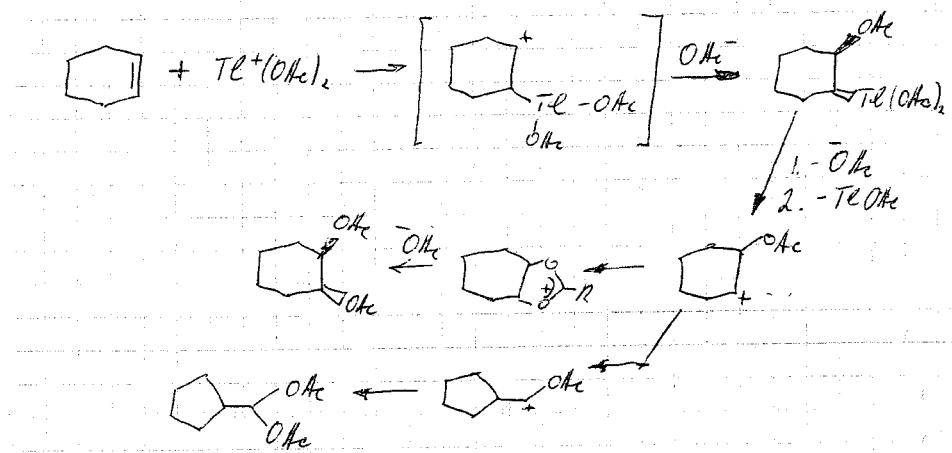
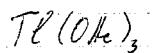
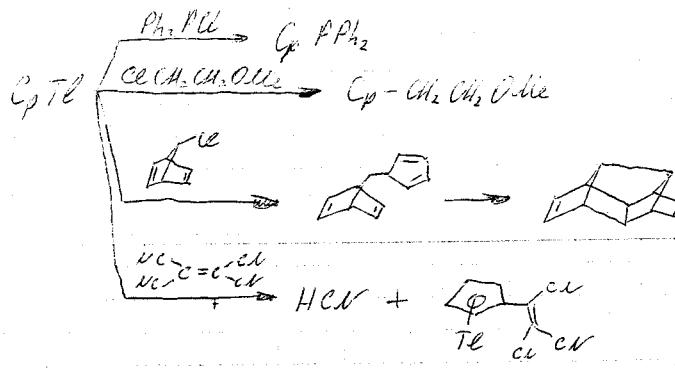


написано

но это ионное соединение, достаточно устойчивое
на воздухе и в воде.

В вакууме легко разрушается.

Хороший донор никеля $b_{1g}, b_{3g}, t_{1g}, t_{2g}$.



Чипрокомплекс - σ -Tl агрегаты.

Для С окислости это обуславливается не чипрокомплексом, а самим танталом в кристалле.

Чипрокомплексы в fase Ph и аморфные
 сплошные кристаллические
 состояния не дают стабильных
 структурных компонент ($\sim 1\text{ мкм}$)
 Для металлов это значение близко

24.06.08

Соединения - гетероатомные металлы

Si, Ge, Sn, Pb

Серые твердые тетраэдрические молекулы.

SiF₄ открыт в 1771г.

SiH₄ 1823г Бернхус

HSiCl₃ 1857г

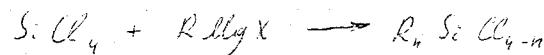
SiEt₄ 1863г Презент в Красногорске $T_{\text{ин}} = -152^\circ\text{C}$

Do 1961г было описано 14000 соединений
 за 1961-1969 получено 22000 соединений
 за 1970-1975 получено 24000 соединений
 сейчас в vog ~8000

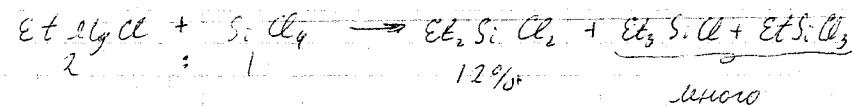
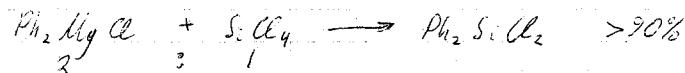
	\AA (ноб. разные)	30°C (в Польшу)
C	0.77	2.5
Si	1.77	1.9
Ge	1.22	2.0
Sn	1.40	1.8
Pb	1.54	1.9

Примерно одинаковые 30 приводят к примерно одинаковым свойствам.

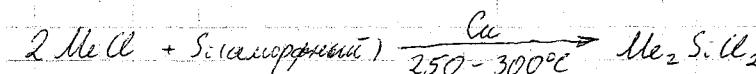
Здесь не берутся account, т.к. соединения достаточно устойчивы и их можно, например, переносить в раствор.



здесь промежуточно



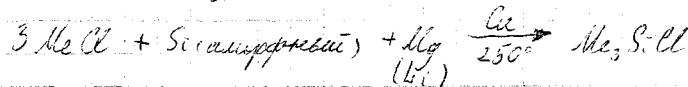
Две красные молекулы делают разные
значения.



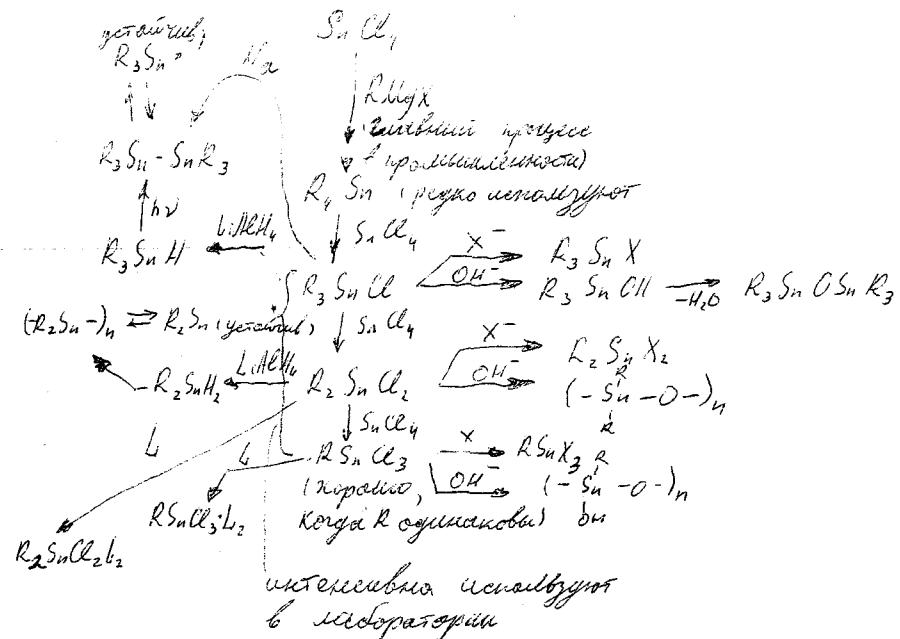
40-90%

+ 30-40 других
соединений, которые
являются вспомогательными
в производительности

из-за которых
получаются соединения
одно на основе базы $Me_2Si^{+}Cl^{-}$, $Me_3SiH_2SiCl_3$
ионного до 70%



Причем ее производство
поэтому способу.



Две Ge и Si все тоже самое

У галогеновых зеленых окраин разнообразие
стремительно возрастает и устойчивость их разнообразна.

Si (кремний и силикана) часто используется в
красках.

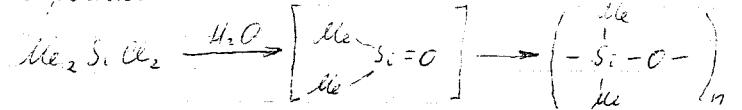
No силиконов не получают органические
(например, разделяют от хлористого рентгена).

Si-органику добавляют в изотопы, чтобы
лучше различать ее.

Также слово используется в краске, водоструе
и морских судов (но там все пропитаны).

На пакистане, если написано "не для хранения
пищи", то значит что: 1) использовалось
Si-органика; 2) или это месторождение.

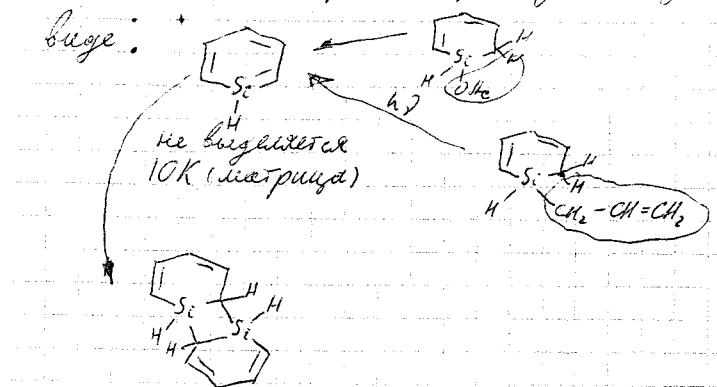
Способ



Хорошее сырье Si не модет.

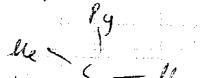
Нормально спекают карбонат сырьё в

буле:



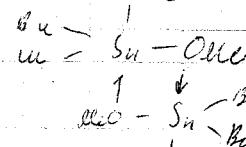
Хорошие углы наклона от 60° Accounts of Chemical Research

$\text{B}_9\text{Me}_2\text{SnCl}$



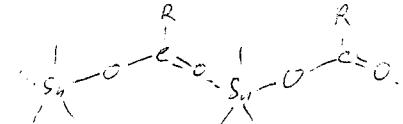
$[\text{Bu}_2\text{Sn(OEt)}_2]_2$

OEt

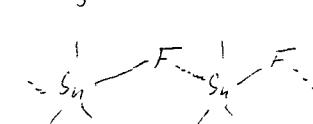


Чем дешевле
злемент, тем
лучше такая
согласованность

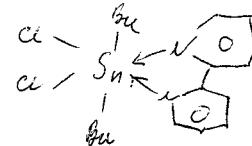
$\text{R}_3\text{Si-OAc}$



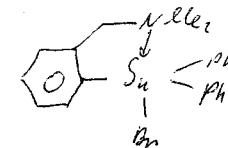
$\text{R}_3\text{Si-F}$



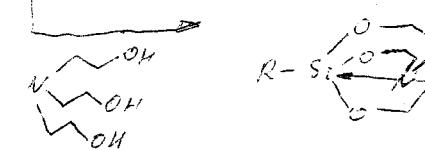
4 таки,



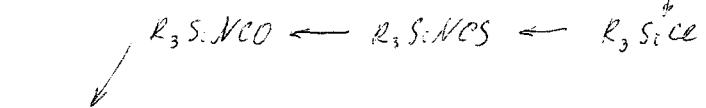
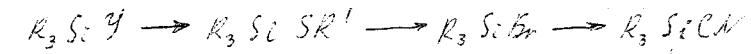
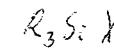
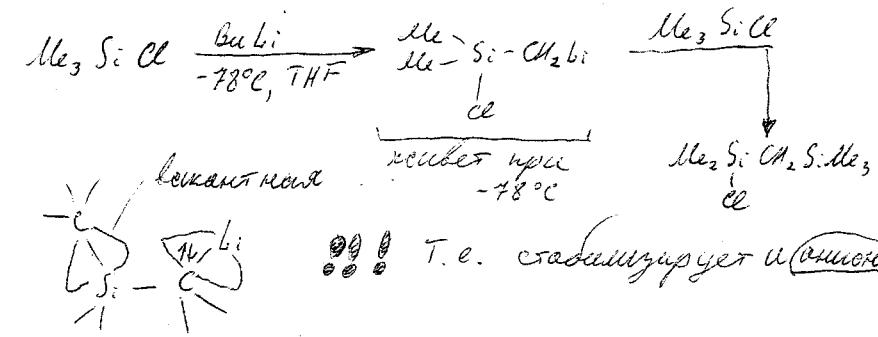
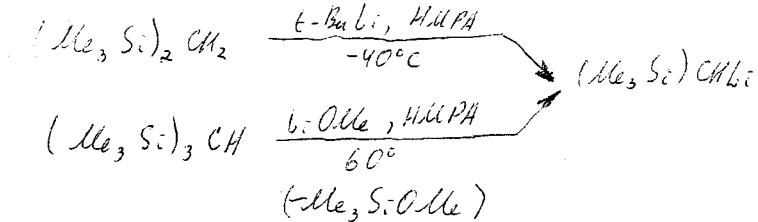
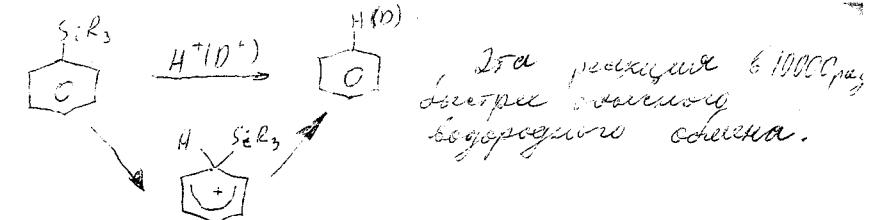
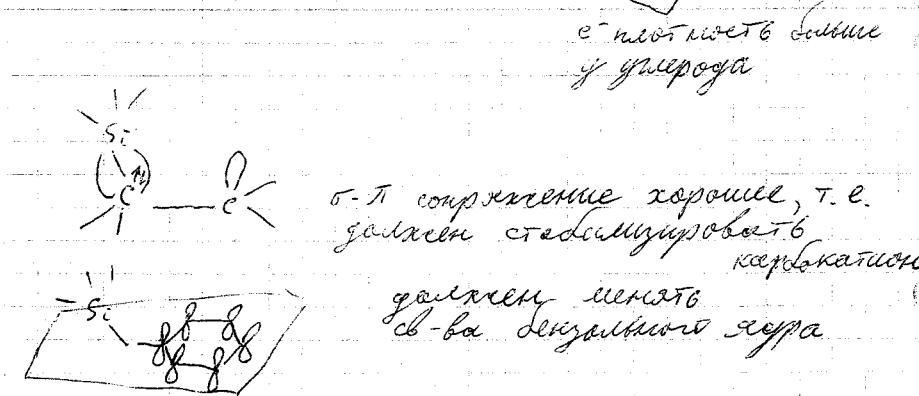
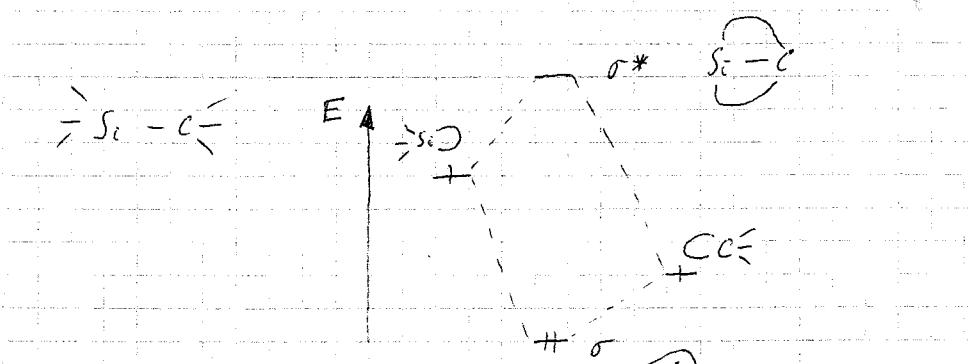
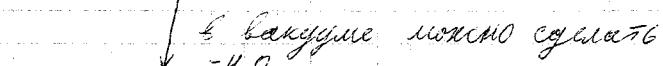
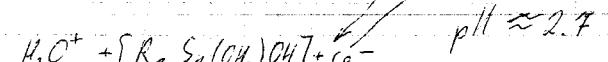
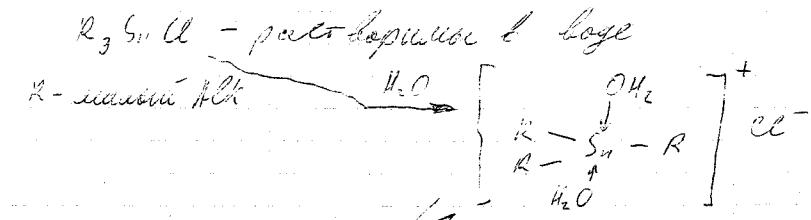
Внушительные



Синтез:



вен. бактерии
использовать для
изменения
гетерогенной
р



кофтор с бигер миграции

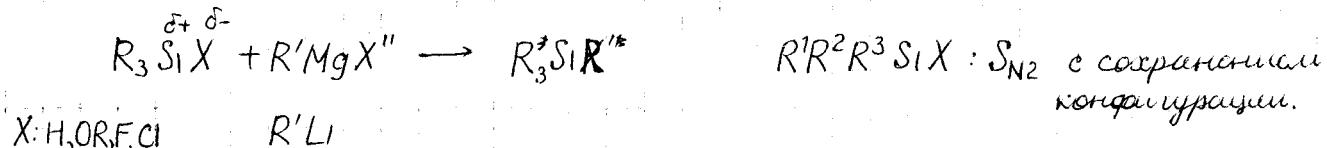
§ IV Группа (C , Si , Ge , Sn , Pb) (продолжение)

21.04.06



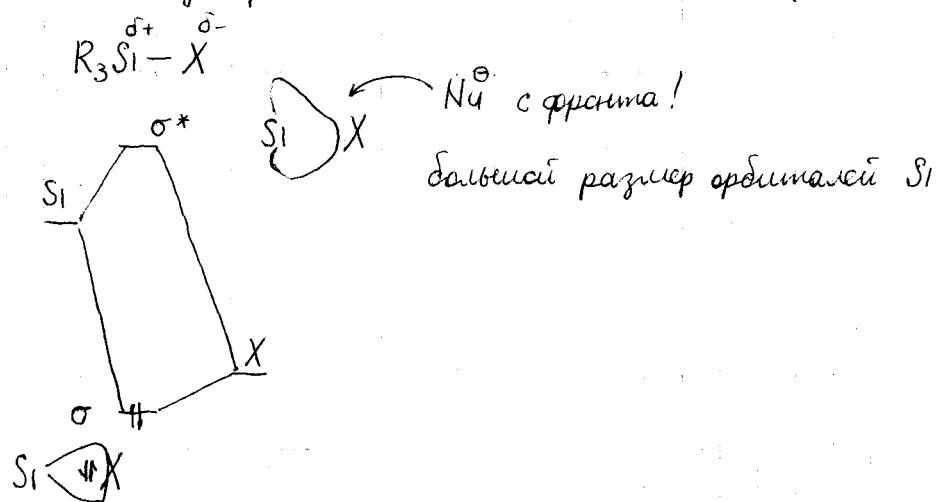
1) Эл. последовательность тяжелородных

2) Механизм всегда S_N2 . Si^+ -тетраэдрический (α -пр-го $\sigma^- Na^-$).

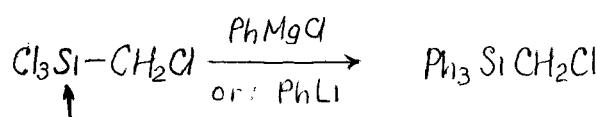


$R-Si$ прямые связи.

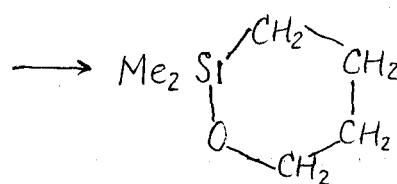
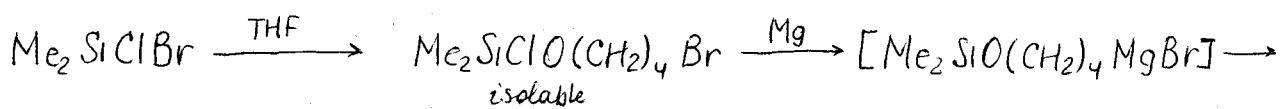
В универсальной химии этого не бывает!

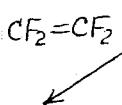
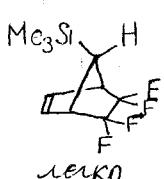
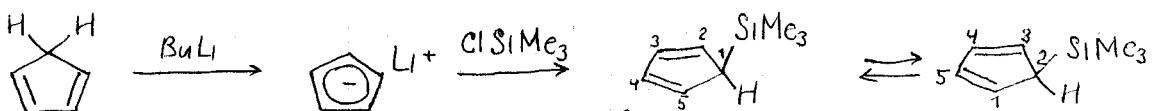
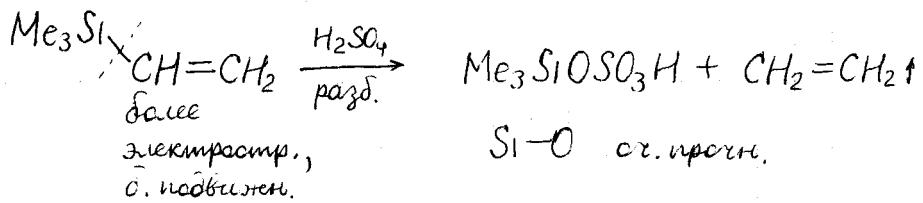
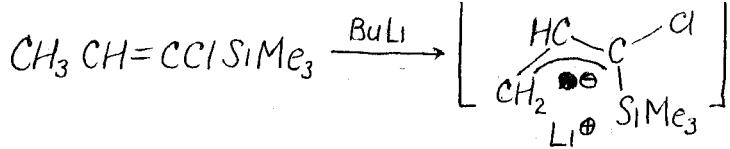


Реакционная способность

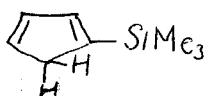


Me_3SiCl взаимодействует





1) сдвои Si по краю, Si в анион. позиц.

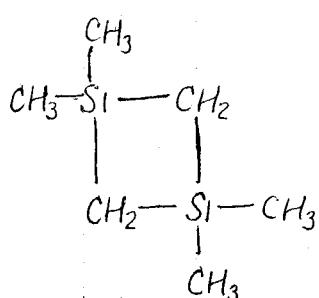
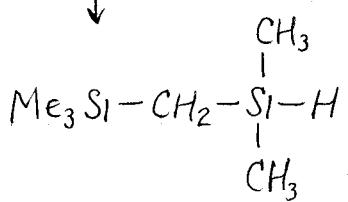
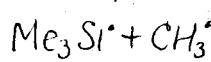
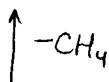
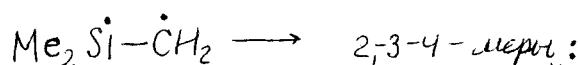
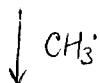
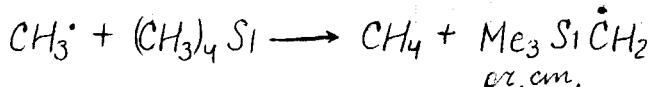
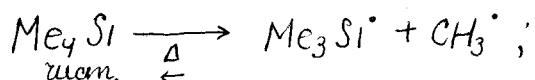


2) сдвои H по краю, Si в винилот. позиц.

Процесс идет даже в кристалле.

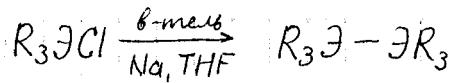
Перманил

- 1) рабоче р-ции идут при деш. темпах т
- 2) ост. метод синтеза — перманил (но Родбиг). Планкация до 40 продуктов.

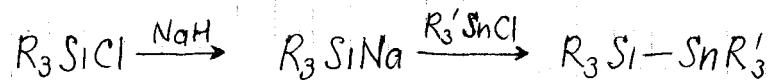


Две анионогенности процессов и. о. еще выше.

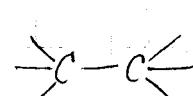
Особенности природы связей Э-Э'



многа р. Вторая, исчезающей меch.



Получено от. ии. соединений.



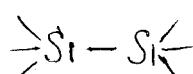
Å

1,54

E, ккал/моль

83

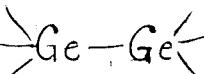
Лин ПМ заменяется



2,35

47

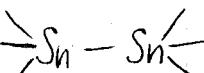
в E право противоположна



2,40

38

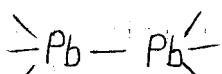
IP сибатны E_{el.} (НН3).
Иные заморки делам
две из Cr.



2,78

35

Et₄Pb - армирующая
Et₃Pb - стабил.



2,88

26

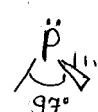
анни.

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ - пирамидально;

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{E} \end{array}$ - пирамидально.



Радикалы становятся более пирамидальными,
более стабильными.



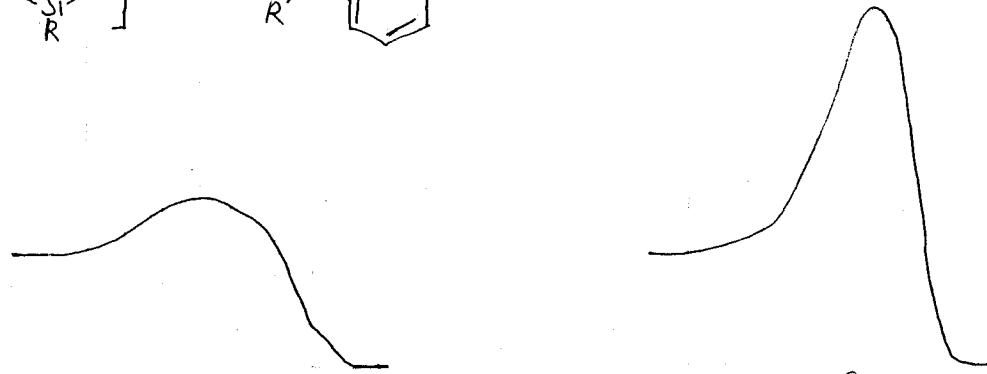
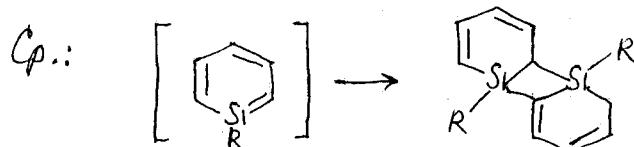
R₃Ge-GeR₃, R₃Sn-SnR₃ - в азоте существуют некие
стационарные конформации радикалов.

Системы соединений с кратными связями

Э - Э

Clues:

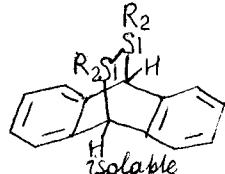
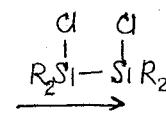
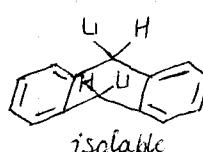
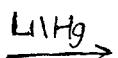
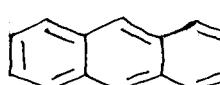
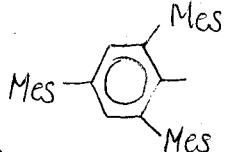
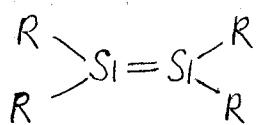
- рассмотреть стабильность газов и создать димеры;
- по аналогии с получением $C=C$, $C\equiv C$.



могут стабилизироваться

Эти могут стабилизироваться
кинетически

использование R: tBu , Mes, 1,3,5-Mes₃C₆H₂ - ...
перилюминен



\downarrow термализ (hv)

A

E, ккал/моль

ΔE

- аримаузен

	A	E, ккал/моль	ΔE	
$>C=C<$	1,34	146	63	$R_2Si=SiR_2$
$>Si=Si<$	2,14	75	28	
$>Ge=Ge<$	2,30	64	26	
$>Sn=Sn<$	2,77	46	11	
$>Pb=Pb<$	3,54	26	0	

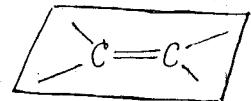
сделано, искаю.

нем

укоротения!

Не совсем шоколад; но все ΔM !

Омкстене в гесиметрии:



θ

$$S_I = S_I$$

$0-18^\circ$

$$Ge = Ge$$

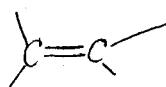
$12-36^\circ$

$$Sn = Sn$$

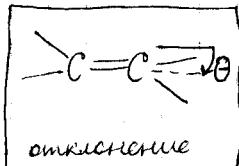
$21-41^\circ$

$$Pb = Pb$$

$40,8^\circ$ (не все сделано)



скручивание



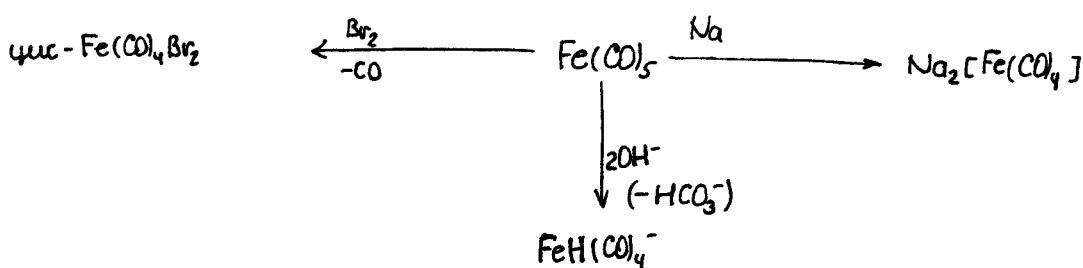
омкстене

N,P... (vyp.) — $\exists = \exists$ ма же закономерности.

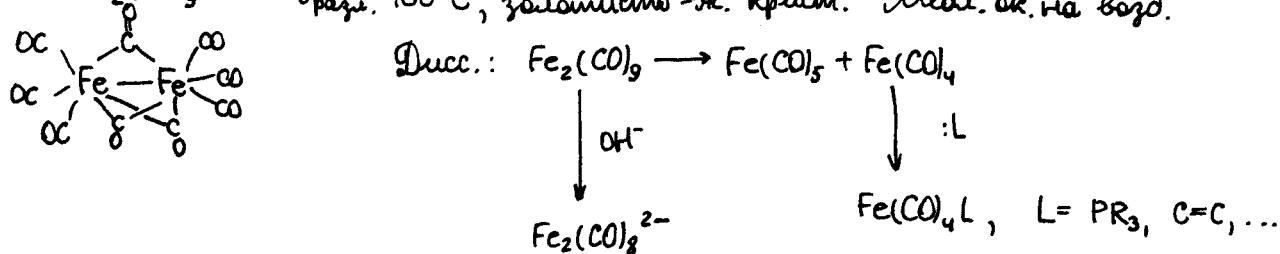
[след: 5 мае]

$\boxed{\text{Fe}_n(\text{CO})_x}$

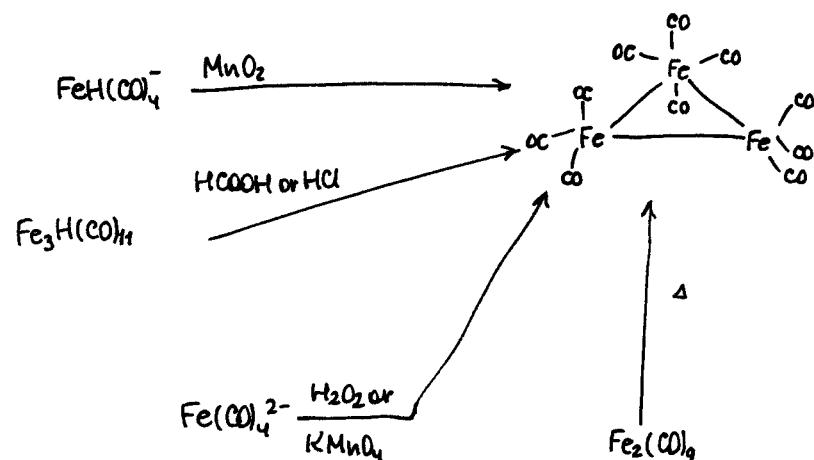
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ $t_{\text{m.p.}} -20^\circ$, $t_{\text{k}} 102,5^\circ$; желтковат. кс.



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ $t_{\text{разн.}} 100^\circ\text{C}$, зеленисто-ж. крист. Медл. ок. на вогр.

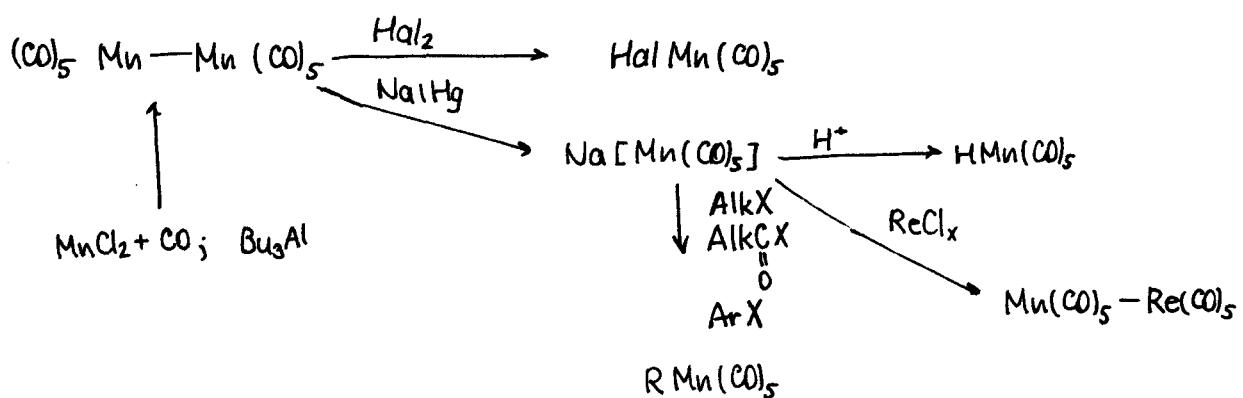


$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ черно-зеленые крист. $t_{\text{разн.}} 140-150^\circ$. Вогр. Медл. разл. на вогр. (\rightarrow неподврт. Fe).



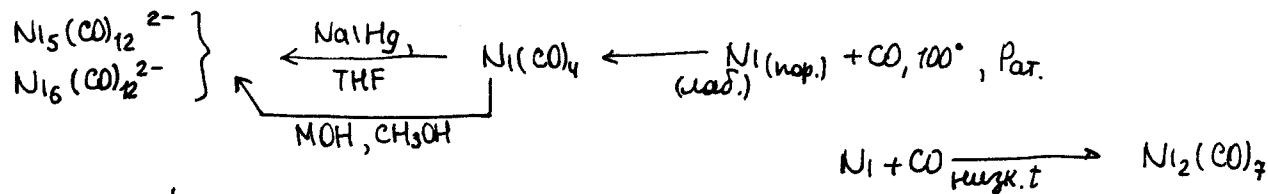
$\boxed{\text{Mn}_n(\text{CO})_x}$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ зеленисто-желт. крист. $t_{\text{m.p.}} 154^\circ$. Медл. разл. на свечу, на вогр. (110°).



$\text{Ni}(\text{CO})_4$

Дис. эл., t_g 42,2°; t_m -17,2°. Раст. >36°. Одобр. самовоспл. при с взр. Медл. раст. Этеритно ок-сл
 $\text{Hal}_2, \text{HNO}_3$, в. б. до соед. $\text{Ni}^{(II)}$.



Or. more!

$\text{Cr}_n(\text{CO})_x$

$\text{Cr}(\text{CO})_6$, дис. крист.; t_m 153°; t_g всп. 147°; учн. при 30°. Раст. >90°; итог. раст. >230°.
 Уст. на взр.; к свету.

