Российский технологический университет Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева

π-комплексы металлов. Природа связи металлугиерод в π-комплексах металлов. Отличия в свойствах от обычной σ-связи.
(На примере титана.)

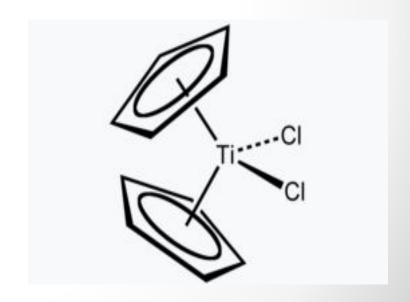
Выполнила: Благушина А.И. Студентка группы ХЕМО-01-17

π -комплексы титана

(титаноцены)

Титан образует циклопентадиенильные, индиенильные и циклогептатриенильные соединения.

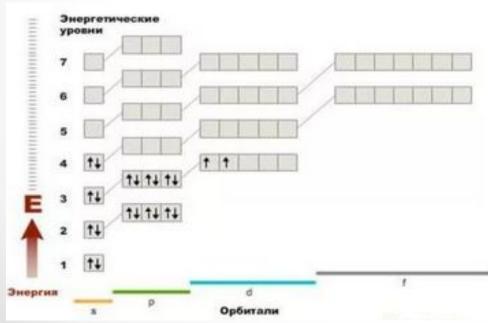
Титаноцен дихлорид — ярко-красное твердое вещество, которое медленно гидролизуется на воздухе.



Титан

Электронная формула $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$. Внешний энергетический уровень атома титана содержит 4 электрона, которые являются валентными.

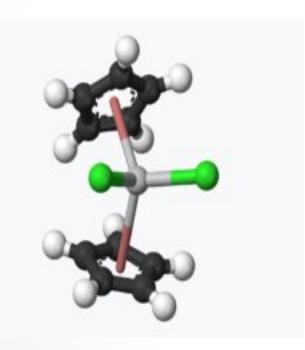




Титан в соединениях проявляет степени окисления +2 и +4 (реже +3).

Строение

Ренттгено-структурные исследования показали, что атом Ті располагается между двумя плоскими циклопентадиенильными кольцами.



В титаноцене циклопентадиенильные заместители расположены друг к другу под углом, отличным от 180°, как показано на рисунке. Циклопентадиенильное кольцо равномерно присоединено к атому титана.

Получение

Стандартным способом получения циклопентадиенильных комплексов является получение из тетрахлорида титана.

2 NaC₅H₅ + TiCl₄
$$\longrightarrow$$
 (C5H₅)2TiCl₂+ 2 NaCl

$$2 \operatorname{NaC_5H_5} \longrightarrow_{\operatorname{HC}}^{\operatorname{HC}} \stackrel{\operatorname{CH}}{\longrightarrow}_{\operatorname{H}}^{\operatorname{H}} + \operatorname{Na^+} \longrightarrow_{\operatorname{HC}}^{\operatorname{HC}} \stackrel{\operatorname{CH}}{\longrightarrow}_{\operatorname{HC}}^{\operatorname{H}} \longrightarrow$$

Титаноцен дихлорид также можно получить, используя свежеперегнанный циклопентадиен, а не его натриевое производное:

$$2 C_5H_6 + TiCl_4 \longrightarrow (C5H5)2TiCl_2 + 2 HCl$$

Получение смешанных бис (циклопентадиенил)-алкоксихлортитаны:

C2H5OTiCl3 + 2C2H5Li
$$\longrightarrow$$
 (C5H5)2TiCl(OC2H5) + 2LiCl

Химические свойства

Трифенилсиланолят натрия реагирует с бис (циклопентадиенил) дихлортитанидом:

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + (C_6H_5)_3SiONa \longrightarrow (C_5H_5)_2Ti[OSi(C_6H_5)_3]_2$$

Получение реагента Петасиса:

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + MeLi \longrightarrow (C_5H_5)_2Ti(Me)_2$$

Реакцию проводят в диэтиловом эфире.

Сравнение π-связи с σ-связью Ti-C

Циклопентадиенильные соединения устойчивее и менее реакционноспособны по сравнению с титанорганическими соединениями с σ-связью Ті-С. Так, циклопентадиенильные группировки в бис (циклопентадиенил)дибромтитане сохраняются при действии кипящей воды. Реакция приводит к замещению атомов брома на гидроксильную группу и последующей конденсации с образованием титанооксановой связи:

$$(C_5H_5)TiBr_2 + H_2O \longrightarrow (C_5H_5)_2Ti(Br)OTi(Br)O(C_5H_5)$$

История открытия

металлоценов

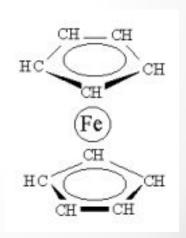
В 1952 г. Т. Кили и П. Посоном случайно получили соединение, которое позже было названо ферроценом.

$$6C_5H_5MgBr + 2FeCl_3 = C_5H_5 - C_5H_5 + 3MgCl_2 + 3MgBr_2 + 2(C_5H_5)_2Fe$$

Это кристаллическое вещество оранжевого цвета. Авторы предложили для него структуру

В том же году Р.Вудворд, проведя ацетилирование этого соединения, установил, что при этом не происходит образования таких возможных изомерных соединений, в которых ацетильные группы расположены на различных расстояниях от атома железа:

Это наблюдение в сочетании с высокой устойчивостью соединения и его магнитными свойствами позволили Вудворду предложить весьма необычную структуру



Применение

- В качестве катализаторов и сокатализаторов в полимеризации олефинов (катализатор Циглера-Натта).
- Как присадки к топливам и маслам.
- В органическом синтезе, как исходные соединения ддля получения других классов соединений.
- Для получения высокочистых металлов, которые используются в радиоэлектронике.