

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 металл-
углерод в π -комплексах металлов. Отличия в
свойствах от обычной σ -связи.
(На примере титана.)**

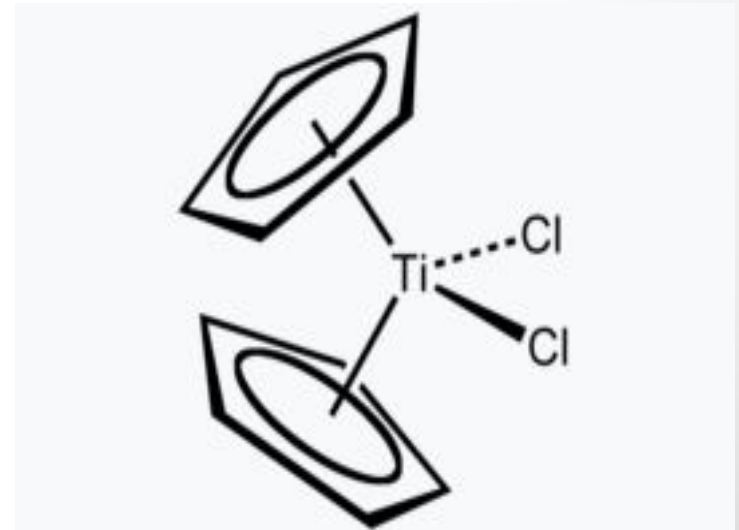
Выполнила: Благушина А.И.
Студентка группы ХЕМО-01-17

Москва, 2018

π -КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА (титаноцены)

Титан образует циклопентадиенильные, инденильные и циклогептатриенильные соединения.

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



Титан

22

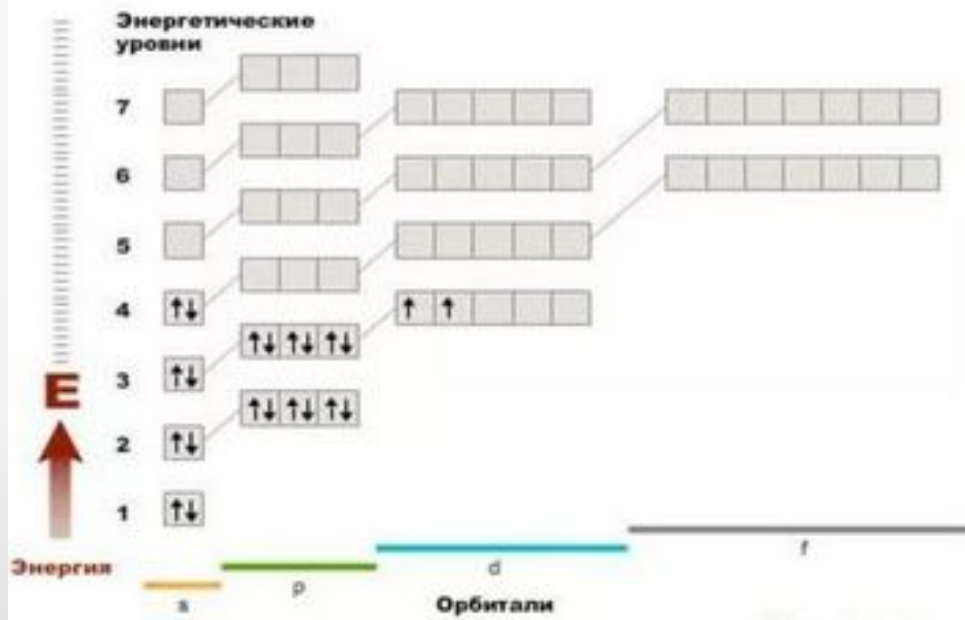


Ti

ТИТАН

47,88

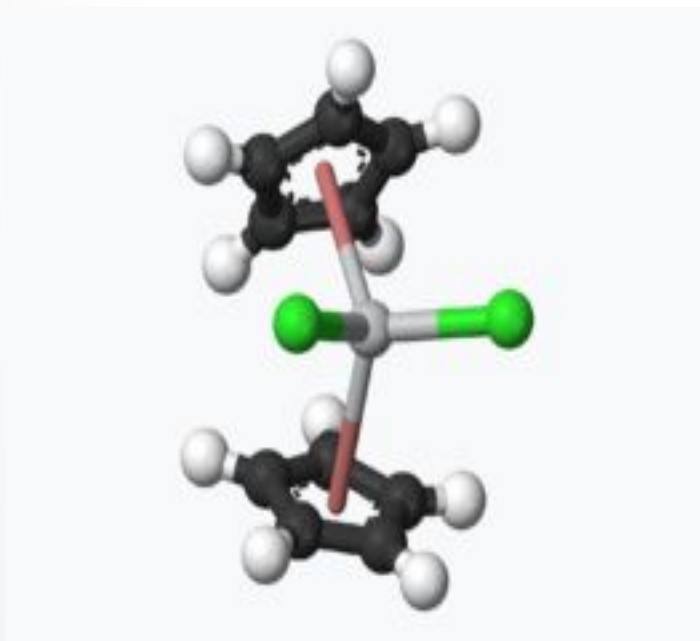
Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Внешний энергетический уровень атома титана содержит 4 электрона, которые являются валентными.



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

Строение

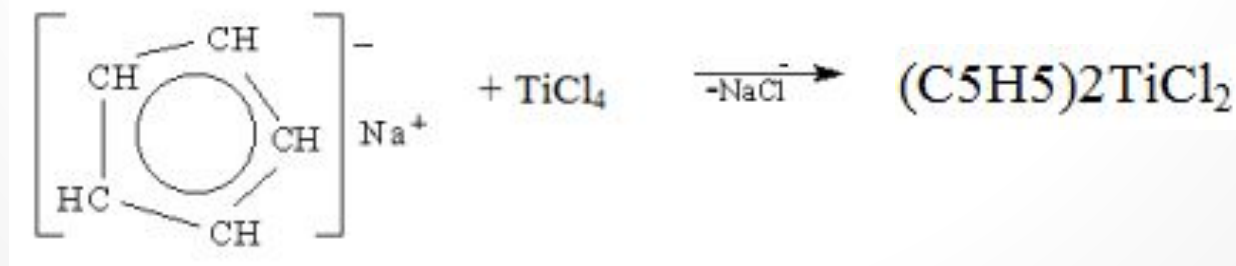
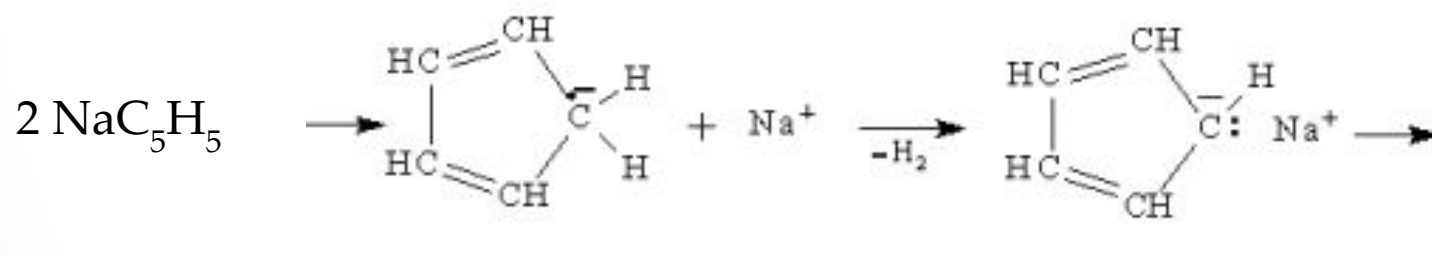
Рентгено-структурные исследования показали, что атом Ti располагается между двумя плоскими циклопентадиенильными кольцами.



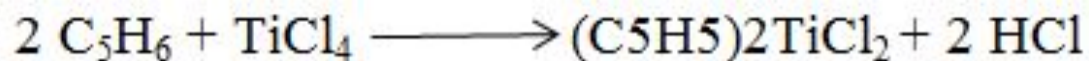
В титаноцене циклопентадиенильные заместители расположены друг к другу под углом, отличным от 180° , как показано на рисунке. Циклопентадиенильное кольцо равномерно присоединено к атому титана.

Получение

Стандартным способом получения циклопентадиенильных комплексов является получение из тетрахлорида титана.



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

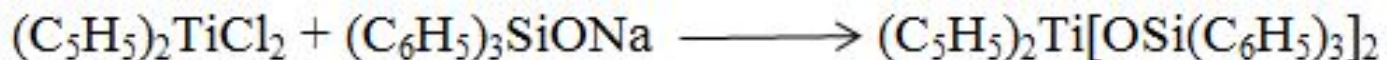


Получение смешанных бис
(циклопентадиенил)-алкоксихлортитаны:

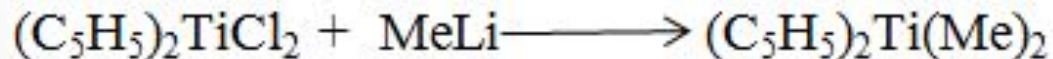


Химические свойства

Трифенилсиланолят натрия реагирует с бис(циклопентадиенил)дихлортитанидом:



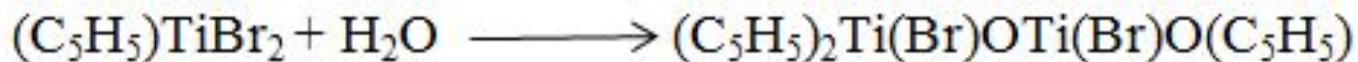
Получение реагента Петасиса:



Реакцию проводят в диэтиловом эфире.

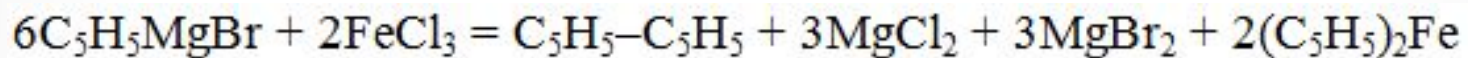
Сравнение π -связи с σ -связью Ti-C

Циклопентадиенильные соединения устойчивее и менее реакционноспособны по сравнению с титанорганическими соединениями с σ -связью Ti-C. 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:

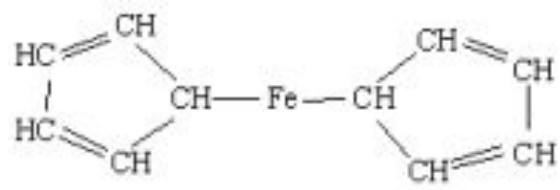


История открытия металлоценов

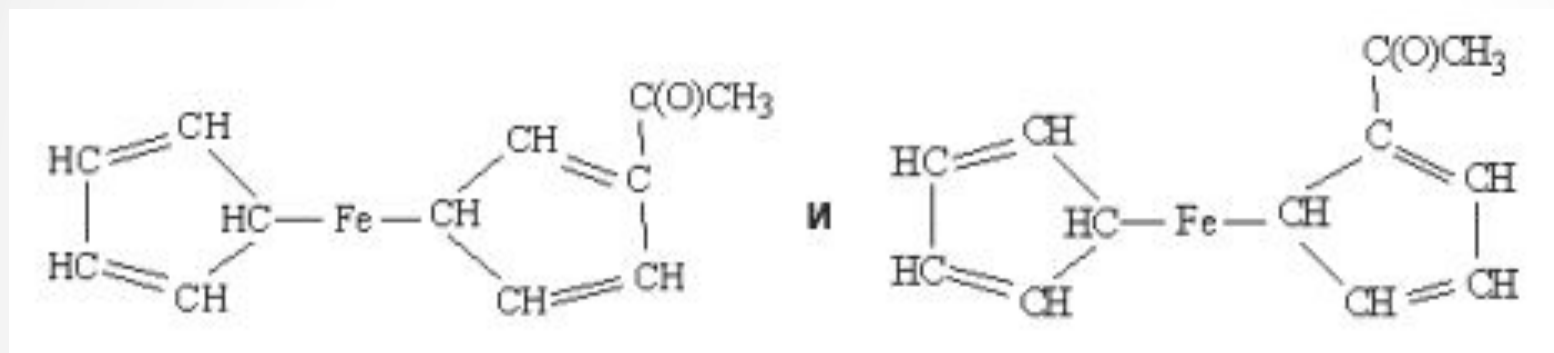
В 1952 г. Т. Кили и П. Посоном случайно получили соединение, которое позже было названо ферроценом.



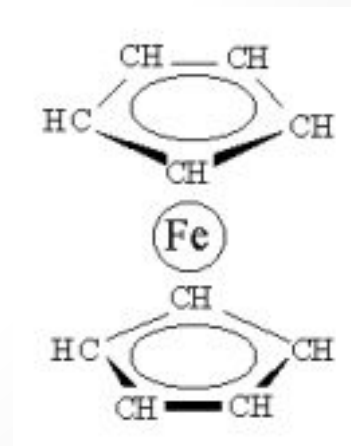
Это кристаллическое вещество оранжевого цвета. Авторы предложили для него структуру



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 для получения других классов соединений.
- Для получения высокочистых металлов, которые используются в радиоэлектронике.