

# ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

## Программа

### 1 Введение

**1.1** Основные этапы развития и достижения металлоорганической химии переходных металлов. Техника проведения эксперимента в химии органических соединений переходных металлов (методы синтеза, выделения и установление структуры).

**1.2 Номенклатура, химическая связь и структура комплексов переходных металлов.**

Основные положения номенклатуры металлоорганических соединений переходных элементов (рекомендации ИЮПАК 1999 г.). Бинарная, заместительная и координационная номенклатуры. Электронная конфигурация d-подуровня и степень окисления переходных металлов. Формальные заряды лигандов и число донируемых электронов. Правило Сиджвика (ковалентная и ионная модели подсчета электронов), исключения из него. Образование связи в  $\sigma$ -комплексах: теория валентных связей, кристаллического поля, поля лигандов. Мостиковые ( $\mu$ ) связи. Соединения со связью металл-металл (кластеры). Образование связи металл –  $\pi$ -донорный/ $\pi$ -акцепторный лиганд.  $\pi$ -Дативное взаимодействие в комплексах переходных металлов. Координационное число атома металла. Гомо- и гетеролептические комплексы. Геометрия металлоорганических комплексов, границы применимости теории Гиллеспи для предсказания их структуры. Спектральные и магнитные свойства комплексов. Принцип изолобальной аналогии. Отношения изолобальности. Аналогия депротонирования.

**1.3 Основные типы лигандов в металлоорганической химии.**

Классификация лигандов по заряду (катионные, анионные, нейтральные) и донорно-акцепторным свойствам.

Лиганды, связанные с атомом металла  $\sigma$ -связью. Галогениды. Кислородсодержащие и серосодержащие лиганды. Азотсодержащие лиганды. Дентантность лиганда. Фосфиновые лиганды. Стерические свойства фосфинов, понятие конического угла Толмана. Особенности связи в фосфиновых комплексах. Другие фосфорсодержащие лиганды. Гидриды. Углеродсодержащие  $\sigma$ -лиганды. Моногапто-лиганды.

Лиганды, связанные с атомом металла  $\sigma$ - и  $\pi$ -связью. Оксид углерода(II), карбеновые и карбиноевые лиганды.

Лиганды, связанные более чем одним атомом (полигапто-лиганды).  $\eta^2$ -Олефиновые и ацетиленовые лиганды.  $\eta^4$ -1,4-Диеновые лиганды.  $\eta^3$ -Аллильные лиганды и их винилоги.  $\eta^5$ -Диенильные лиганды.  $\eta^6$ -Ареновые лиганды. Ненасыщенные азотсодержащие лиганды. Молекулярный азот, кислород, углекислый газ в роли лиганда.

**1.4 Основные типы реакций органических производных переходных металлов.**

Процессы обмена координированных лигандов. Ассоциативный (A), диссоциативный (D) и активационные ( $I_a$   $I_d$ ) механизмы лигандного обмена. Лигандный обмен в 16-, 17- и 18-электронных

металлоорганических соединениях. Обмен полигапто-лигандов. Способы ускорения реакций лигандного обмена. Понятие о фотохимии металлоорганических соединений.

Окислительное присоединение. Двухэлектронное и одноэлектронное окислительное присоединение. Особенности окислительного присоединения в зависимости от типа присоединяющихся частиц. Внутримолекулярное и межмолекулярное окислительное присоединение. Основные пути переноса электрона при окислительном присоединении полярных частиц.

Восстановительное элиминирование. Типы восстановительного элиминирования. Методы ускорения восстановительного элиминирования.

Процессы  $\alpha$ -элиминирования и  $\alpha$ -отрыва.

Процессы  $\beta$ -элиминирования и  $\beta$ -отрыва.

Понятие об агостическом взаимодействии.

Процессы  $\gamma$  и  $\delta$ -элиминирования.

Реакции окислительной циклизации.

Внутримолекулярные реакции внедрения. Механизм процесса внедрения. Факторы, влияющие на процесс внедрения. Ускорения процесса внедрения. Внедрение моногапто-лигандов. Внедрение оксида углерода(II). Внедрение групп, отличных от CO. Миграционное внедрение алкильных групп.

## **2 Реакции комплексов переходных металлов с $\sigma$ -связанными лигандами**

### ***2.1 Алкилпроизводные переходных металлов.***

Основные способы получения алкилметаллов. Присоединение гидридов металлов к алканам и алкинам. Переметаллирование. Окислительное присоединение. Нуклеофильное замещение комплексными анионами переходных металлов. Декарбонилирование.

Структура и связь в алкилпроизводных переходных металлов. Агостическое взаимодействие. Разложение диалкильных производных.

Основное синтетическое применение алкилпроизводных переходных металлов. Реакции сочетания, катализируемые комплексами палладия(0) и никеля(0). Алкилциркониевые комплексы. Реагент Шварца. Активация алкилциркониевых комплексов (переметаллирование, отрыв лиганда). Реакции окислительного присоединения и переметаллирования.

### ***2.2 Винильные и арильные производные переходных металлов.***

Способы получения  $\sigma$ -винильных комплексов. Реакции присоединения к координированным алкиновым лигандам. Синтетическое использование  $\sigma$ -винильных и арильных комплексов. Реакции сочетания, катализируемые комплексами палладия и никеля. Реакции Кумада, Негиши, Сузуки, Стилла, Соногашира. Реакция Хека. Комбинированные синтетические методы на основе реакции Хека. Винилаланы. Винилцирконоцины. Реакционная способность и активация. Цирконий как переносчик винильных групп к другим металлам.

### ***2.3 Ацилпроизводные переходных металлов.***

Способы получения и строение. Металлкарбоновые кислоты. Свойства карбонильной группы в ацильных комплексах.

#### **2.4 Гидридные производные переходных металлов.**

Методы получения гидридов переходных металлов и основные направления их использования в органическом синтезе.

### **3 Реакции комплексов переходных металлов с органическими лигандами, связанными более, чем одним атомом**

#### **3.1 Алkenовые комплексы переходных металлов.**

Способы получения и строение. Обмен координированных лигандов. Восстановление соединений переходных металлов в присутствии олефинов. Разложение алкилпроизводных металлов.

Строение алкеновых комплексов. Модель Дьюара-Чатта-Данкансона. Граничные структуры алкеновых комплексов.

Основные пути превращения олеиновых комплексов и их использование в органическом синтезе. Нуклеофильная атака на  $\eta^2$ -олеиновые комплексы Fe(II) и Pd(II). Нуклеофильная атака на  $\eta^4$ -1,3-диеновые комплексы железа. Стереоконтроль в реакциях.

Кatalитическая полимеризация олефинов и ацетиленов на катализаторах Циглера – Натта. Механизмы кatalитической полимеризации с точки зрения химии переходных металлов (механизмы Коссе и Грина). Стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Полиэтилен, катализаторы полимеризации этилена. Полипропилен, катализаторы полимеризации пропилена. Получение стереорегулярного полипропилена. Полимеризация диенов и алкинов.

Олигомеризация олефинов. Процесс получения высших олефинов концерна Shell. Димеризация олефинов через металлациклы. Линейная и циклоолигомеризация алкинов.

#### **3.2 Алкиновые комплексы переходных металлов.**

Особенности строения алкиновых комплексов. Типы связывания ацетиленовых лигандов.

Химические свойства ацетиленовых комплексов. Отличие от алкеновых комплексов. Синтетическое применение ацетиленовых комплексов кобальта. Защита ацетиленовой функции (Николос). Стабилизация пропаргил-катионов. Реакция Посона-Хана (Pauson-Khand).

Циклотримеризация алкинов. Циклоолигомеризации алкинов в присутствии CO, CO<sub>2</sub> и изоцианатов.

#### **3.3 $\eta^3$ -Аллильные комплексы переходных металлов.**

Основные методы получения. Нуклеофильное замещение у атома металла. Окислительное присоединение аллильных субстратов. Другие методы.

Структурные особенности  $\eta^3$ -аллильных комплексов переходных металлов.

Синтетическое применение аллильных комплексов. Реакции с нуклеофильными реагентами. Направление нуклеофильной атаки. Стереохимические особенности процесса.

Синтетическое использование предварительно полученных  $\eta^3$ -аллильных комплексов Pd(II).

Реакции с нуклеофильными реагентами, катализируемые соединениями Pd(II). Реакции с аминами и фосфинами. Алкилирование карбанионных реагентов и енолятов. Реакции восстановительного расщепления аллильных производных. Механизм восстановления в зависимости от источника гидрида. Восстановление производных 1-алкенилциклогексанола. Факторы, влияющие на региоселективность. Эффект напряжения. Влияние фосфинового лиганда.

Реакции производных 1-алкенилциклогексанола с другими нуклеофилами. Региоселективность реакции в случае мягких и жестких нуклеофилов.

Реакция бифункциональных аллилацетатов. Реакции 1,2- и 1,3-диенов через  $\eta^3$ -аллилпалладиевые(II) интермедиаты.

$\eta^3$ -Аллильные комплексы Ni(II). Реакционная способность в сравнении с комплексами Pd(II).  $\eta^3$ -Аллильные комплексы Co(II).

$\eta^3$ -Аллилтитановые комплексы как нуклеофильные алкилирующие реагенты.

Винилоги аллильных комплексов переходных металлов (енильные комплексы). Строение, методы получения, основные реакции.

### **3.4 Металлациклические соединения.**

Синтез металлациклогексанов. Аналогии с олефиновыми комплексами. Методы получения металлациклогексанов и металлациклогептана. Геометрия металлациклических соединений.

Синтетическое применение титана- и цирконациклогексанов и циклогептана. Реакции титанацисициклогексановых реагентов с производными карбоновых кислот, аллильными и пропаргильными производными.

### **3.5 Диенильные комплексы переходных металлов.**

$\eta^5$ -Цисплатинадиенильные комплексы. Классификация моноядерных комплексов. Особенности электронного строения металлаценов. Методы получения  $\eta^5$ -циклогептадиенильных комплексов.

Основные направления синтетического применения. Химические свойства. Ароматичность.

### **3.6 Ареновые комплексы переходных металлов.**

Изменение свойств ароматической системы при комплексообразовании. Обращение реакционной способности ароматических систем. Основные типы ареновых комплексов:  $\eta^6$ -,  $\eta^4$ - и  $\eta^2$ -ареновые комплексы.

Основные методы получения ареновых комплексов переходных металлов.

Химические свойства арентрикарбонильных комплексов Cr(0). Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Сравнение реакционной способности ареновых лигандов в комплексах со свободными аренами. Металлирование арентрикарбонильных комплексов хрома. Реакции нуклеофильного замещения галогенов в ароматическом кольце. Активация бензильных положений. Стерические эффекты в реакциях ареновых комплексов. Ареновые комплексы других металлов.

## **4. Реакции комплексов переходных металлов с $\sigma$ - и $\pi$ -связанными углеродсодержащими лигандами**

### ***4.1 Карбонильные комплексы металлов.***

Методы получения и строение карбонилов металлов.

Основные типы стехиометрических реакций карбонилов переходных металлов и их использование в органическом синтезе.

Реакции сочетания. Циклизация  $\alpha,\alpha'$ -бис-аллилгалогенидов. Восстановительное сочетание  $\alpha,\alpha'$ -дигалогенкетонов. Реакции циклопросоединения. Синтез семичленных циклических соединений. Реакции с енолятами металлов и енаминами.

Реакции карбонилирования с участием нейтральных карбонилов металлов. Внутримолекулярная атака на координированный CO. Синтез амидов  $\alpha$ -кетокарбоновых кислот.

Реакции карбонилирования с участием анионных карбонилов металлов. Реакции анионных карбонилов железа(II) и кобальта(II). Взаимодействие с галогенуглеводородами и эпоксидами.

Методы получения ацильных "ат"-комплексов. Обращение реакционной способности карбонильного атома углерода. Реакции с электрофилами.

Реакции декарбонилирования. Стереохимические особенности процесса декарбонилирования альдегидов. Реакции декарбонилирования галогенангидридов кислот.

### ***4.2 Каталитические процессы с участием оксида углерода(II).***

Гидрокарбонилирование олефинов (оксо-синтез). Механизмы процессов оксо-синтеза, катализируемых комплексами различных металлов. Катализ карбонилами Co(0). Родиевые катализаторы в процессе оксо-синтеза. Карбонилирование алкинов.

Каталитическое карбоалкоксилирование олефинов. Синтез эфиров жирных кислот из олефинов и CO.

Карбонилирование спиртов (процесс Monsanto). Каталитическая система Rh(I) и Г. Родственные процессы карбонилирования. Синтез гликолевой кислоты, терагидрофурана и винилацетата (Tennessee Eastman).

Каталитические реакции CO и H<sub>2</sub>. Каталитическое гидрирование CO.

Гетерогенно катализируемые реакции CO и H<sub>2</sub>. Реакция Фишера-Тропша. Предполагаемые механизмы процесса.

### ***4.3 Карбеновые и карбиноевые комплексы переходных металлов.***

Типы карбеновых комплексов. Электрофильные и нуклеофильные карбены, сравнительная характеристика.

Орбитальное строение электрофильных карбенов (комплексов Фишера). Методы получения (*O*-алкилирование ацильных комплексов, синтез из комплексов алкинов и изонитрилов). Основные реакции комплексов Фишера (замена гетероатома, термолиз, реакции [2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения).

Орбитальное строение нуклеофильных карбенов (комpleксы Шрока). Основные методы получения (изомеризация алкиновых

комплексов, присоединение диазосоединений и карбенов Ардуэнго, депротонирование алкилметаллов, отщепление гидрид-иона от алкилметаллов и др). Реакции карбеновых нуклеофильных комплексов. Сходства и отличия в сравнении с классическими илидами (реагентами Виттига). Реагент Теббе. Реакции диметил- и дициклопропилтитанаценов с карбонильными соединениями.

Карбиновые комплексы переходных металлов. Орбитальное строение, основные методы получения и химические свойства.

Реакции метатезиса. Классификация, основные катализаторы метатезиса олефинов. Применение реакций метатезиса олефинов в органическом синтезе. Реакции макроциклизации. Метатезис с участием электрофильных карбенов. Конкуренция процесса циклопропанирования. Понятие о метатезисе енинов и ацетиленов.

Полимеризация, включающая метатезис олефинов с раскрытием цикла. (ROMP-ring opening metathesis polymerization). Стадии процесса ROMP. Обрыв цепи в процессе ROMP.

## **5. Реакции гомогенного гидрирования, гидросилилирования и гидроцианирования, катализируемые комплексами переходных металлов**

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов. Основные механизмы каталитического гидрирования олефинов. Способы активации водорода.

Типы гомогенных катализаторов гидрирования. Катализаторы, образующие моногидрид ( $M-H$ ). Катализаторы, образующие дигидрид ( $MH_2$ ). Катализаторы Уилкинсона. Методы получения катализаторов Уилкинсона. Механизм реакций восстановления с их участием. Гидрирование в присутствии катионных родиевых катализаторов. Катализаторы Крэбтри, Шрока-Осборна, Пфальца. Асимметрическое гидрирование по Найори. Природа асимметрической индукции.

Гомогенное гидрирование диенов. Гомогенный катализ в реакциях с переносом водорода. Общее представление о механизмах каталитического гидросилирования и гидроцианирования.

## **ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

### **ЛИТЕРАТУРА**

#### **Основная**

1. Коллмен, Дж. Металлоорганическая химия переходных металлов / Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. М.: Мир, 1989. Ч.1. 564 с. Ч.2. 650 с.
2. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 567 с.
3. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. Т.7: Металлоорганические соединения. М.: Химия, 1984. 567 с.
4. Колхаун, Х.М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов / Х.М. Колхаун, Д. Холтон, Д. Томпсон, М. Твигг. М.: Химия, 1989. 564 с.

#### **Дополнительная**

5. Crabtree, R. H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals / R. H. Crabtree. USA: John Wiley & Sons, 2014. 504 p.
6. Bates, R. Organic Synthesis Using Transition Metals / R. Bates. USA: John Wiley & Sons, 2012. 454 p.
7. Spessard, G. O. Organometallic chemistry / G. O. Spessard, G. L. Miessler. Oxford: Oxford University Press; 2<sup>nd</sup> Ed., 2010. 752 p.
8. Tsuji, J. Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis / J. Tsuji. New York: John Wiley & Sons, 2000. 754 p.
9. Astruc, D. Organometallic Chemistry and Catalysis / D. Astruc, Berlin: Springer, 2007. 456 p.
10. Comprehensive Organometallic Chemistry III. London: Elsevier, 2007. 834 p.
11. Tsuji, J. Palladium Reagents and Catalysts – New Perspectives for the 21st Century / J. Tsuji. New York: John Wiley & Sons, 2004. 754 p.
12. Катализ в С<sub>1</sub>-химии / под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987. 734 с.
13. Катализ в промышленности / под ред. Б. Лич. Т. 1,2, М.: Мир, 1986. Т.1. 455 с. Т.2. 854 с.
14. Фельдблюм, В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов / В.Ш. Фельдблюм. М.: Химия, 1978. 754 с.