

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 σ -комплексах: теория валентных связей, кристаллического поля, поля лигандов. Мостиковые (μ) связи. Соединения со связью металл-металл (кластеры). Образование связи металл – π -донорный/ π -акцепторный лиганд. π -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 изоlobalной аналогии. Отношения изоlobalности. 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 σ -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 σ -лиганды. Моногапто-лиганды.

Лиганды, связанные с атомом металла σ - и π -связью. Оксид углерода(II), карбеновые и карбиновые лиганды.

Лиганды, связанные более чем одним атомом (полигапто-лиганды). η^2 -Олефиновые и ацетиленовые лиганды. η^4 -1,4-Диеновые лиганды. η^3 -Аллильные лиганды и их винилоги. η^5 -Диенильные лиганды. η^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 α -элиминирования и α -отрыва.

Процессы β -элиминирования и β -отрыва.

Понятие об агостическом взаимодействии.

Процессы γ и δ -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 σ -связанными лигандами

2.1 Алкилпроизводные переходных металлов.

Основные способы получения алкилметаллов. Присоединение гидридов металлов к алкенам 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 σ -винильных комплексов. Реакции присоединения к координированным алкиновым лигандам. Синтетическое использование σ -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. Винилцирконоцены. 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 Алкеновые 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 олефиновых комплексов и их использование в органическом синтезе. Нуклеофильная атака на η^2 -олефиновые комплексы Fe(II) и Pd(II). Нуклеофильная атака на η^4 -1,3-диеновые комплексы железа. Стереоконтроль в реакциях.

Каталитическая полимеризация олефинов и ацетиленов на катализаторах Циглера – Натта. Механизмы каталитической 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 металациклы. 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, CO₂ и изоцианатов.

3.3 η^3 -Аллильные комплексы переходных металлов.

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

Структурные особенности η^3 -аллильных комплексов переходных металлов.

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

Синтетическое использование предварительно полученных η^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-алкенилциклопропанола. Факторы, влияющие на региоселективность. Эффект напряжения. Влияние фосфинового лиганда.

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

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

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

η^3 -Аллилтитановые комплексы как нуклеофильные алкилирующие реагенты.

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

3.4 Металлациклические соединения.

Синтез металлациклопропанов. Аналогии с олефиновыми комплексами. Методы получения металлациклобутанов и металлациклопентанов. Геометрия металлациклических соединений.

Синтетическое применение титана- и цирконациклопропанов и циклопентанов. Реакции титанациклопропановых реагентов с производными карбоновых кислот, аллильными и пропаргильными производными.

3.5 Диенильные комплексы переходных металлов.

η^5 -Циклопентадиенильные комплексы. Классификация моноядерных комплексов. Особенности электронного строения металлаценов. Методы получения η^5 -циклопентадиенильных 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: η^6 -, η^4 - и η^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 σ - и π -связанными углеродсодержащими лигандами

4.1 Карбонильные комплексы металлов.

Методы получения и строение карбониллов металлов.

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

Реакции сочетания. Циклизация α, α' -бис-аллилгалогенидов. Восстановительное сочетание α, α' -дигалогенкетонов. Реакции циклоприсоединения. Синтез семичленных циклических соединений. Реакции с енолятами металлов и енаминами.

Реакции карбонилирования с участием нейтральных карбониллов металлов. Внутримолекулярная атака на координированный СО. Синтез амидов α -кетокислот.

Реакции карбонилирования с участием анионных карбониллов металлов. Реакции анионных карбониллов 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 СО.

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

Каталитические реакции СО и H₂. Каталитическое гидрирование СО.

Гетерогенно катализируемые реакции СО и H₂. Реакция Фишера-Тропша. Предполагаемые механизмы процесса.

4.3 Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов.

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

Орбитальное строение электрофильных карбенов (комплексов Фишера). Методы получения (О-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 (комплексы 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 (MH₂). Катализаторы Уилкинсона. Методы получения катализаторов Уилкинсона. Механизм реакций восстановления с их участием. Гидрирование в присутствии катионных родиевых катализаторов. Катализаторы Крэбтри, Шрока-Осборна, Пфальтца. Асимметрическое гидрирование по Найори. Природа асимметрической индукции.

Гомогенное гидрирование диенов. Гомогенный катализ в реакциях с переносом водорода. Общее представление о механизмах каталитического гидросилилирования 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.: Бинوم. 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; 2nd 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 C₁-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.