

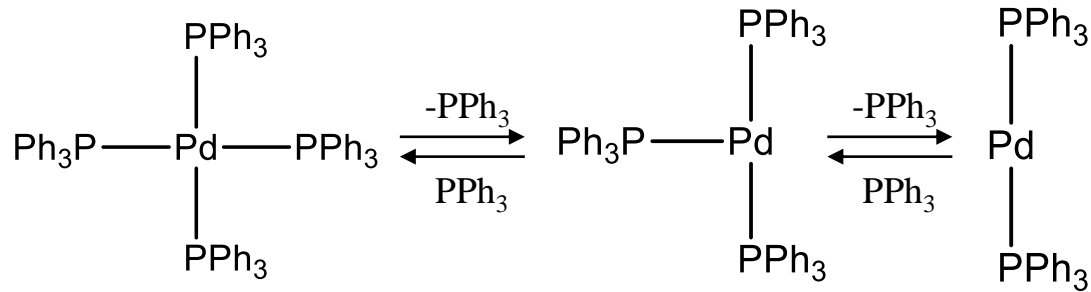
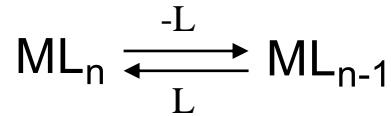
Металлокомплексный катализ

Козлов Максим Игоревич

Москва, 2020

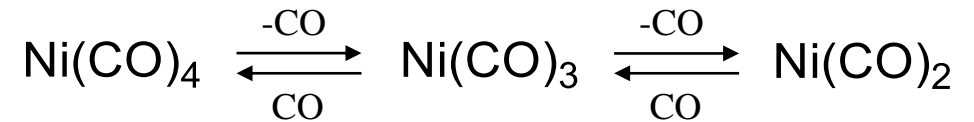
Реакции металлоорганических соединений

Диссоциация-ассоциация комплекса

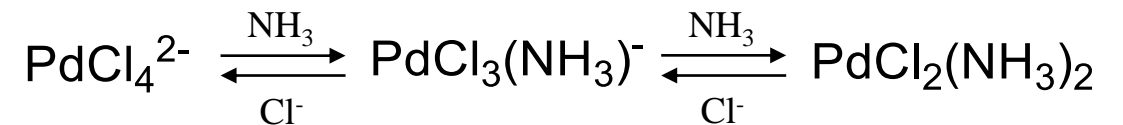
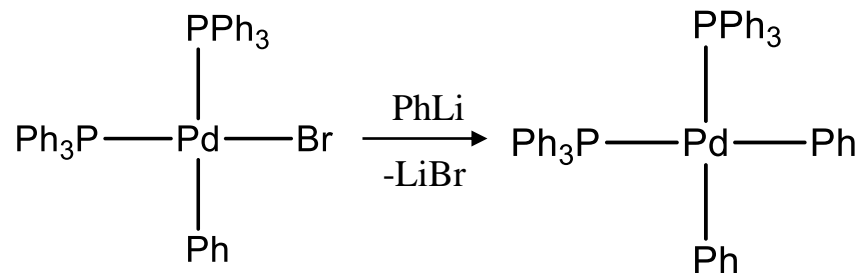
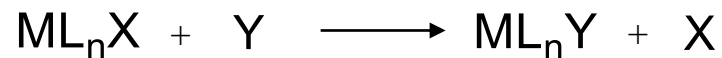


Координационно-насыщенный комплекс

Координационно-ненасыщенные комплексы

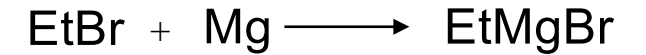
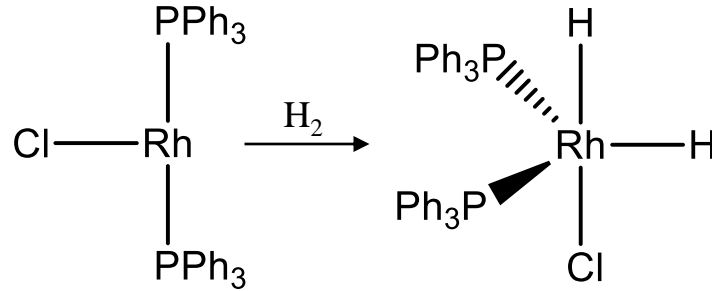
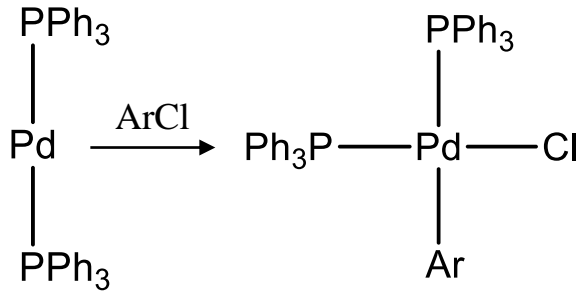
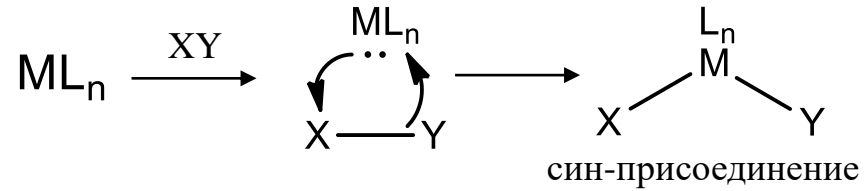


Лигандный обмен

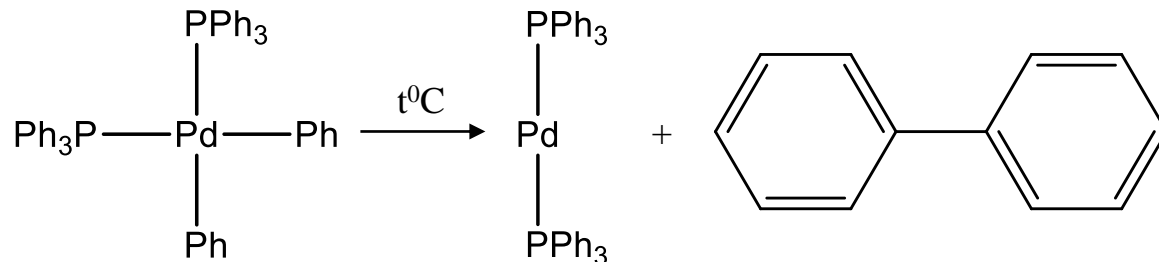
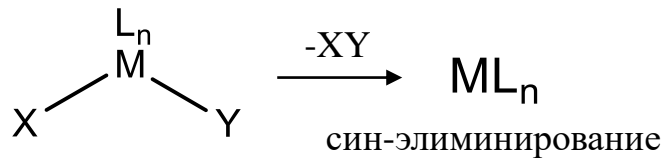


Реакции металлоорганических соединений

Окислительное присоединение (внедрение)



Восстановительное элиминирование

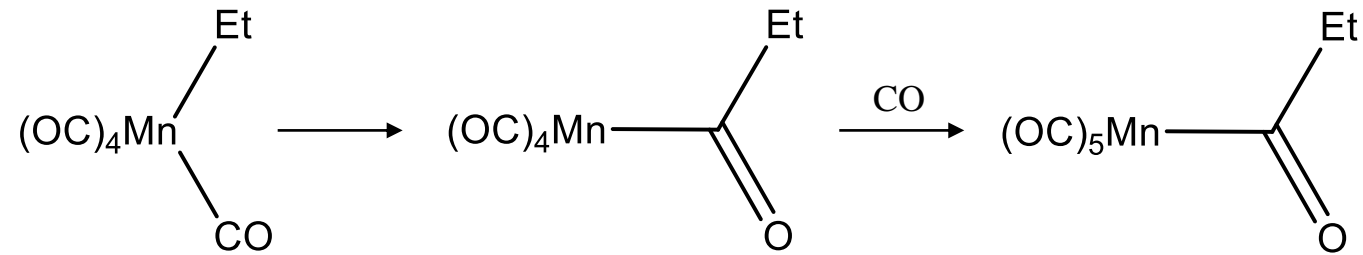


Реакции металлоорганических соединений

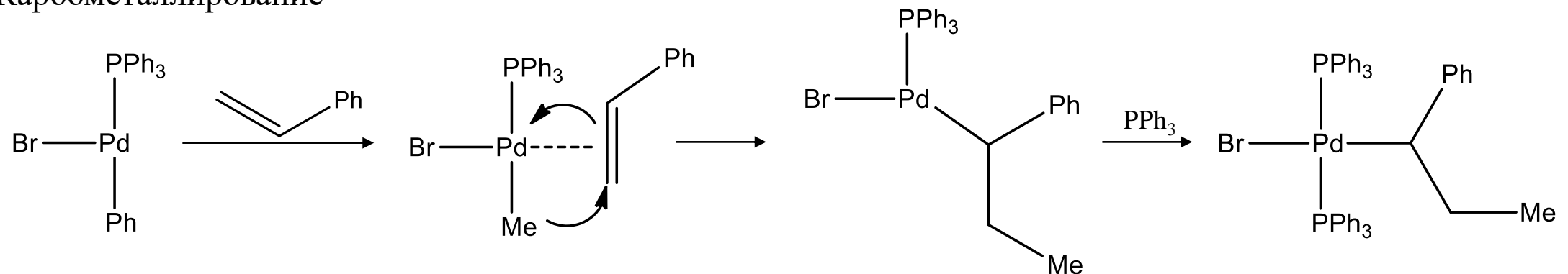
Миграция-внедрение



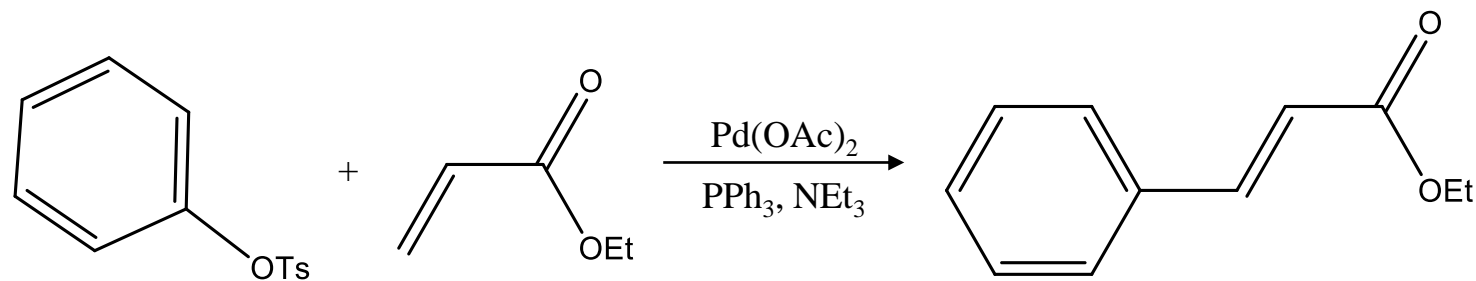
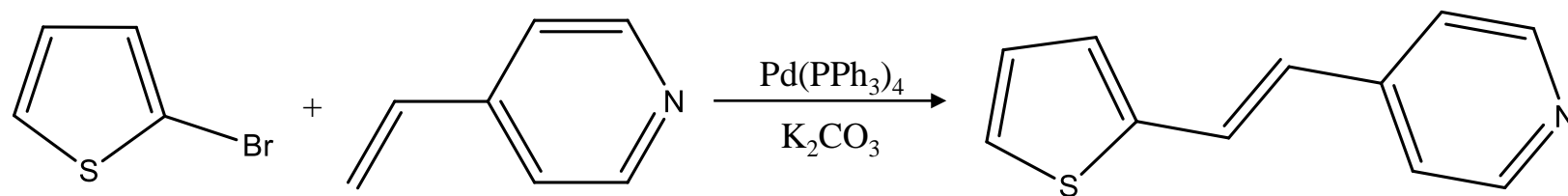
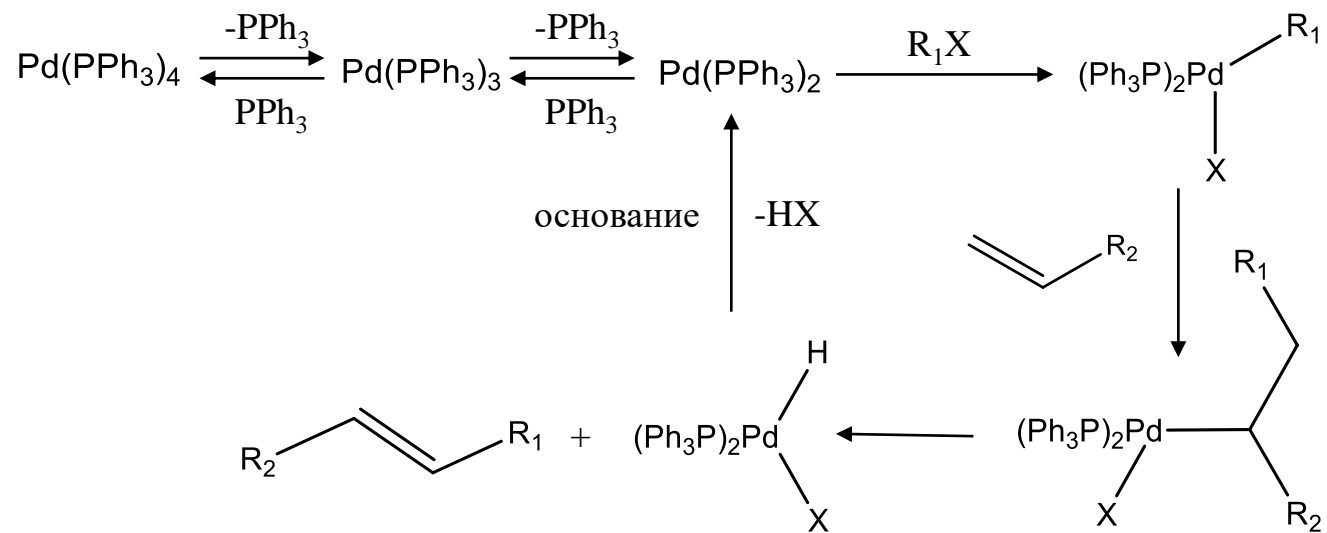
Карбонилирование



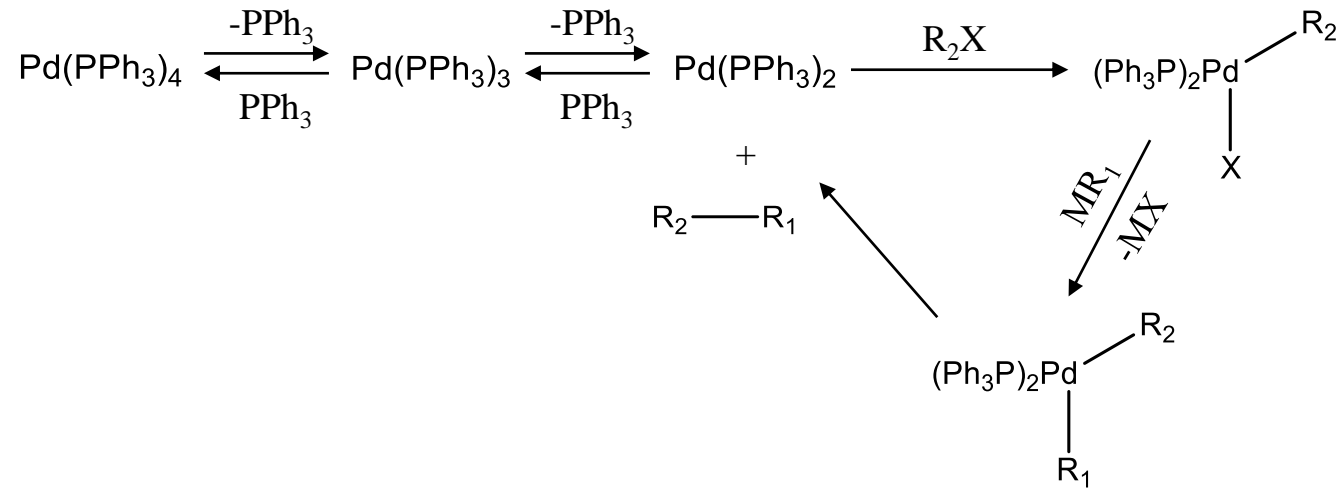
Карбометаллирование



Реакция Хека



Кросс-сочетание



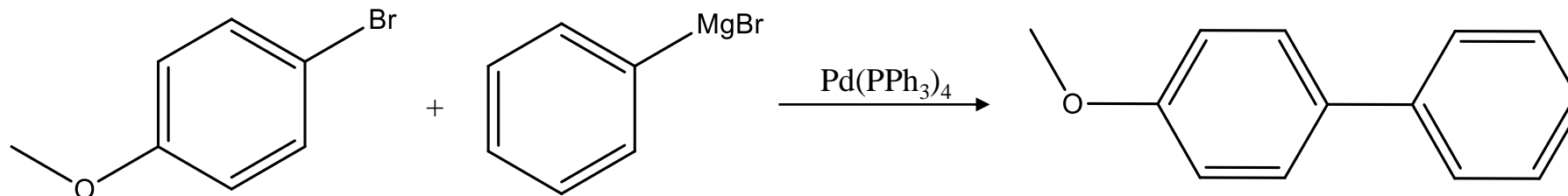
R_1M – металлоорганическое (элементоорганическое соединение) $\text{M} = \text{MgX}, \text{ZnX}, \text{Cu}, \text{SnR}_3, \text{SiR}_3, \text{AlMe}_2, \text{B}(\text{OR})_2$

R_2X – содержит хорошо уходящую группу; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{OTf}$;

R_2 – не содержит β -водорода, иначе вместо восстановительного элиминирования возможно β -элиминирование.

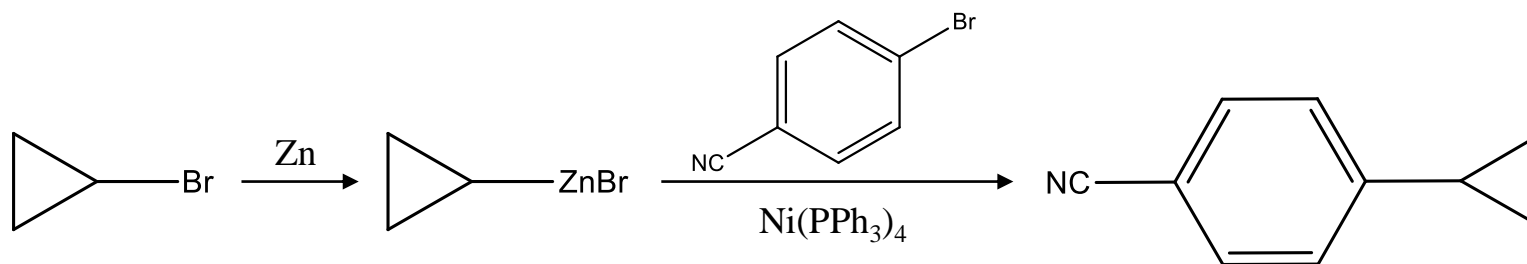
Кросс-сочетание

Сочетание Кумада



В сочетании Кумада участвуют реактивы Гриньяра и галогениды, в качестве катализатора используют комплексы Pd или Ni.

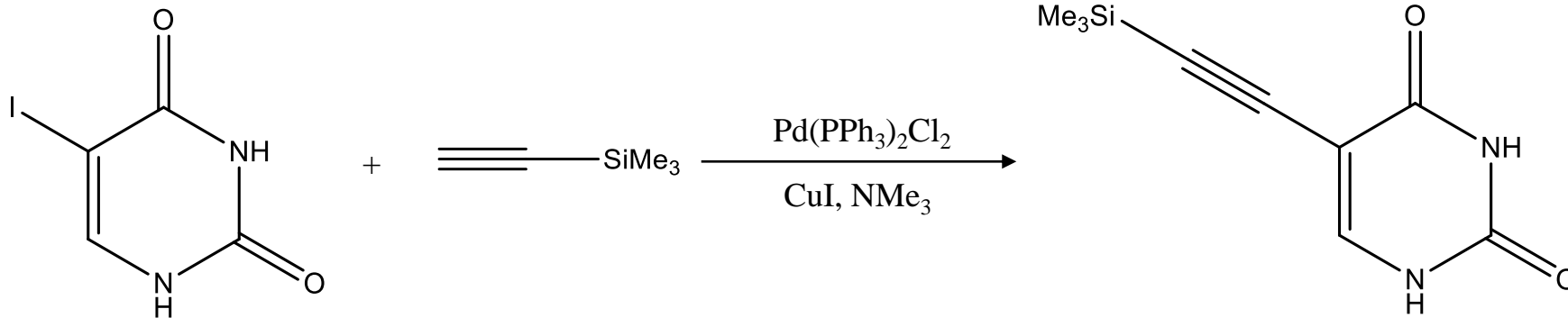
Сочетание Негиши



В сочетании Негиши участвуют цинкорганические соединения и галогениды или псевдогалогениды, в качестве катализатора используют комплексы Pd или Ni.

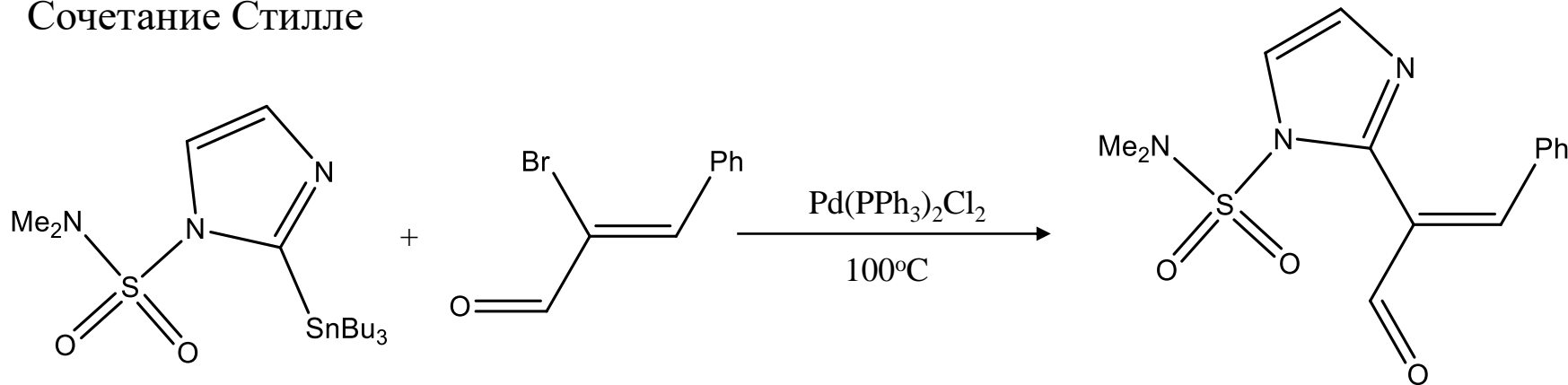
Кросс-сочетание

Сочетание Соногаширы



В сочетании Соногаширы участвуют галогениды или псевдогалогениды и алкины с концевыми тройными связями. Кроме палладиевого катализатора, необходим катализ одновалентной медью.

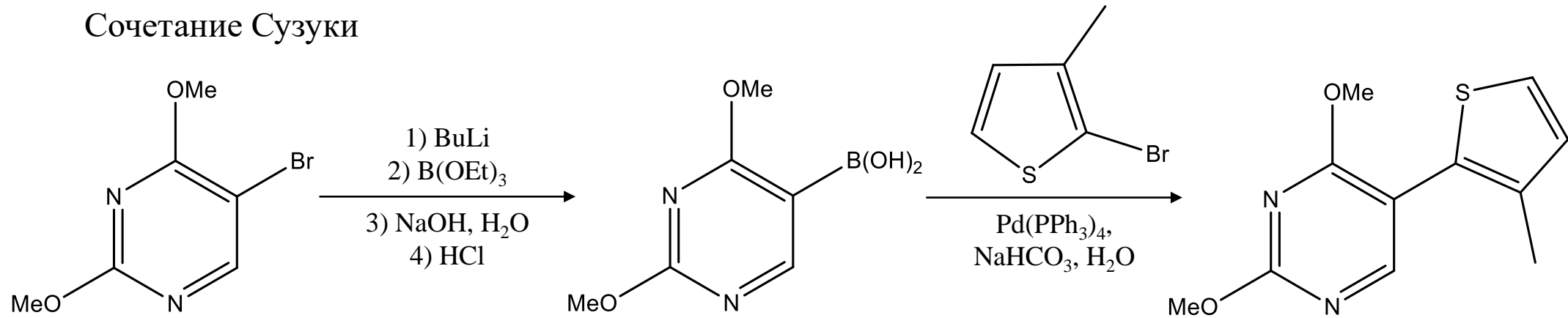
Сочетание Стилле



В сочетании Стилле участвуют оловоорганические соединения с галогенидами или псевдогалогенидами. Использование оловоорганических соединений позволяет проводить реакции с субстратами, неустойчивыми к действию реактивов Гриньяра или цинкорганических соединений.

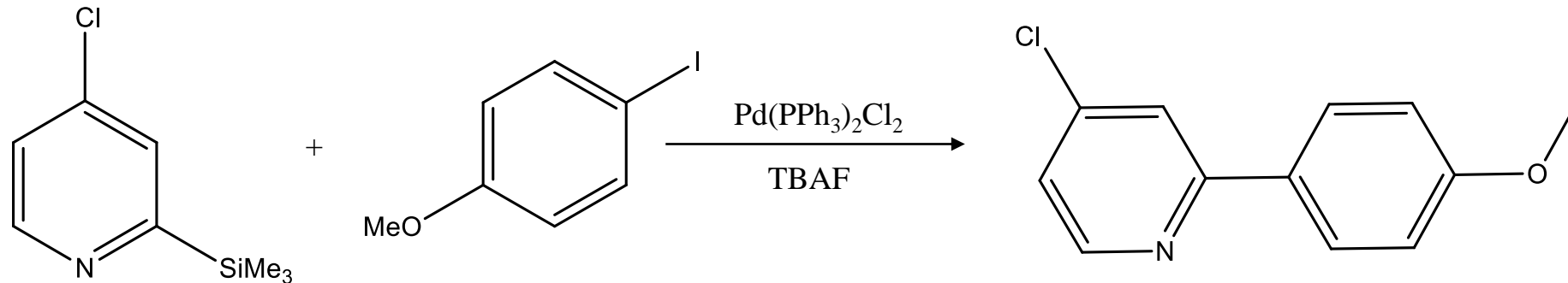
Кросс-сочетание

Сочетание Сузуки



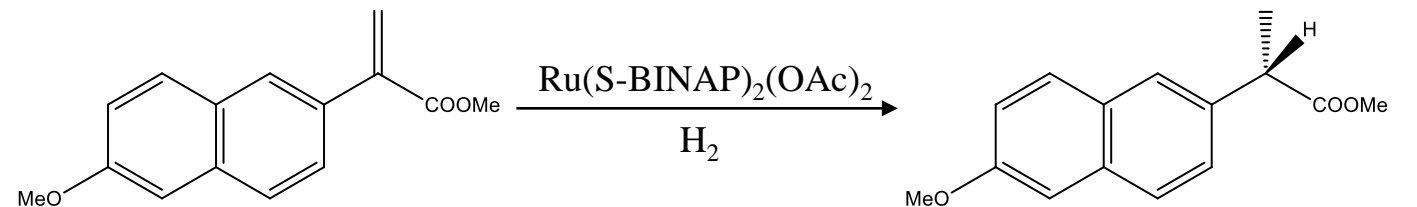
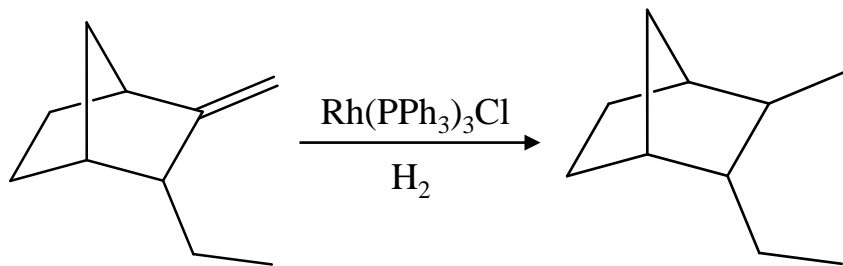
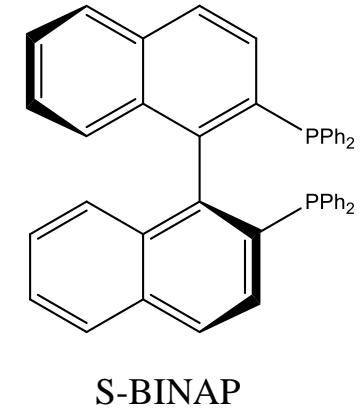
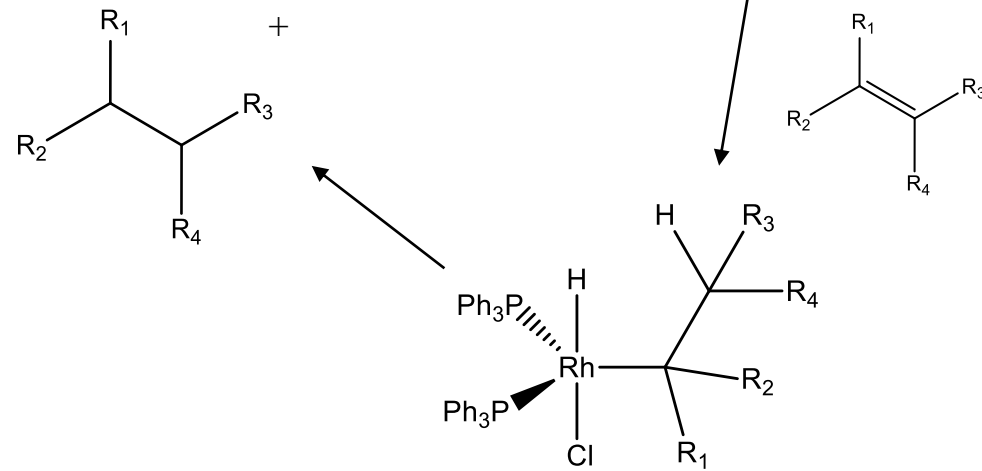
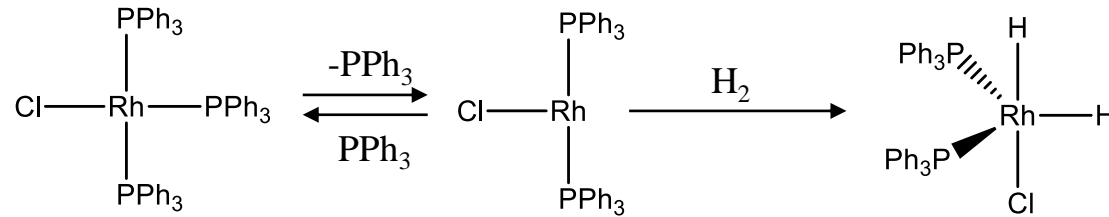
В сочетании Сузуки участвуют борорганические соединения и галогениды. Необходима активация основанием.

Сочетание Хиямы

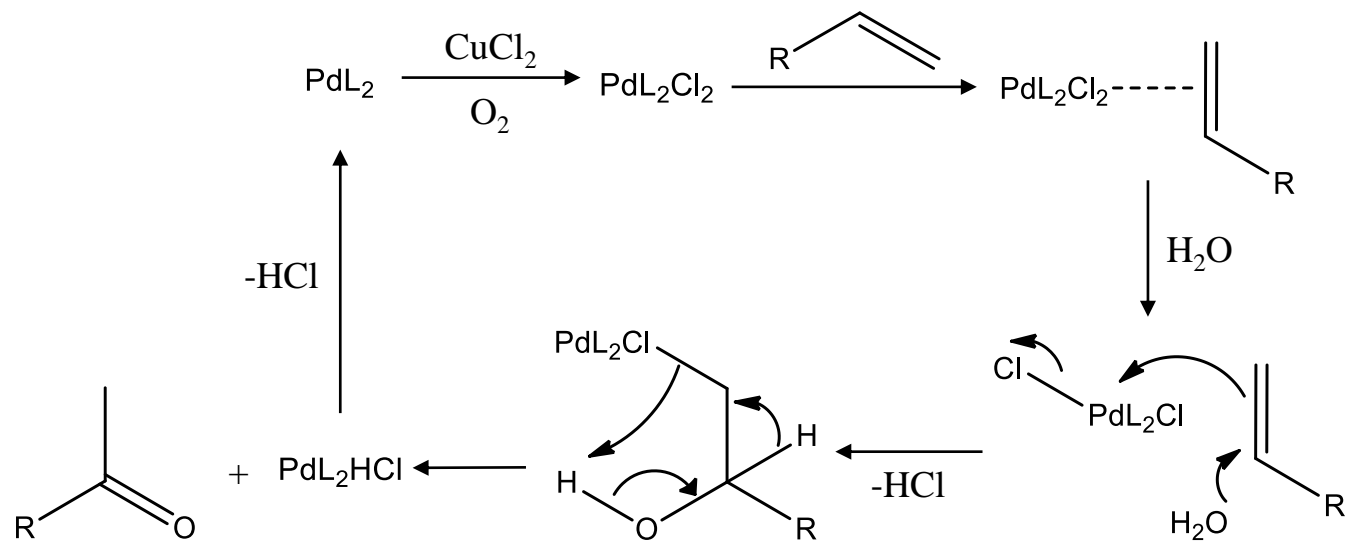


В сочетании Хиямы участвуют кремнийорганические соединения и галогениды. Необходима активация основанием или фторидами.

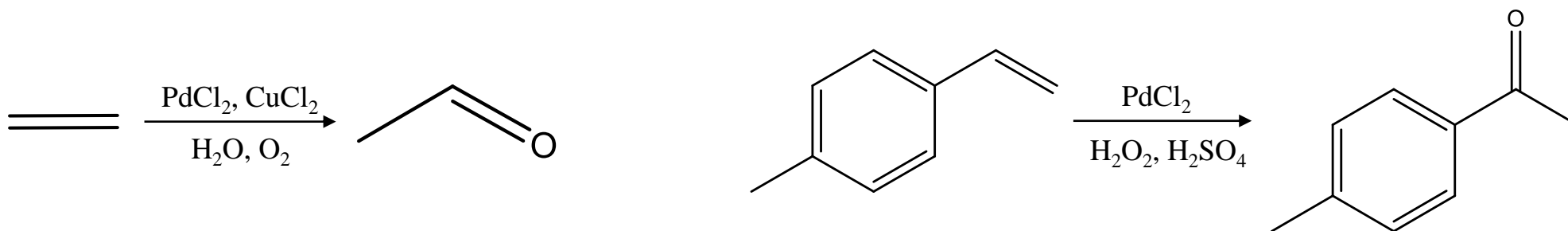
Каталитическое гидрирование



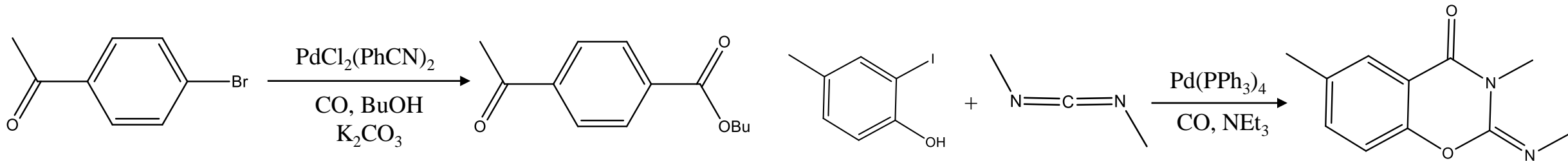
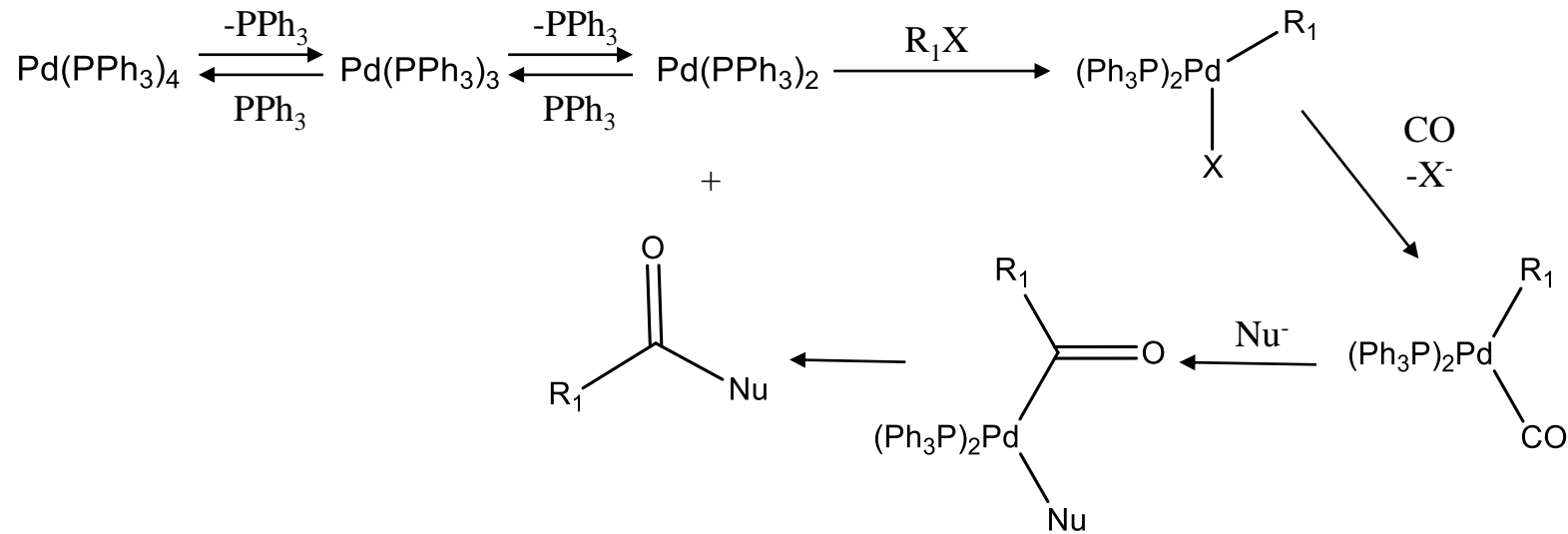
Окисление Цудзи-Ваккера



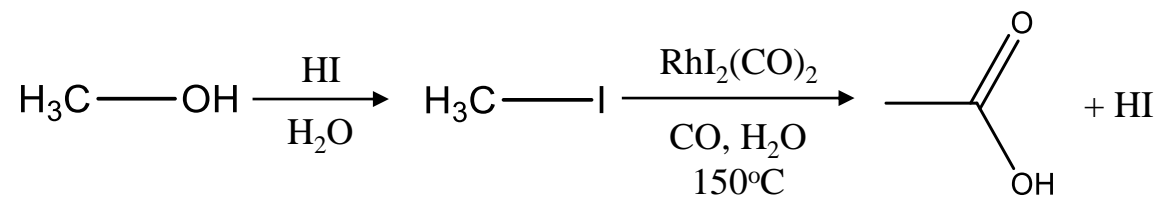
Двухвалентная медь окисляет $\text{Pd}(0)$ до $\text{Pd}(\text{II})$, восстанавливаясь до CuCl . Затем CuCl_2 регенерируется окислением кислородом воздуха. Промышленное получение ацетальдегида из этилена называют Ваккер процессом.



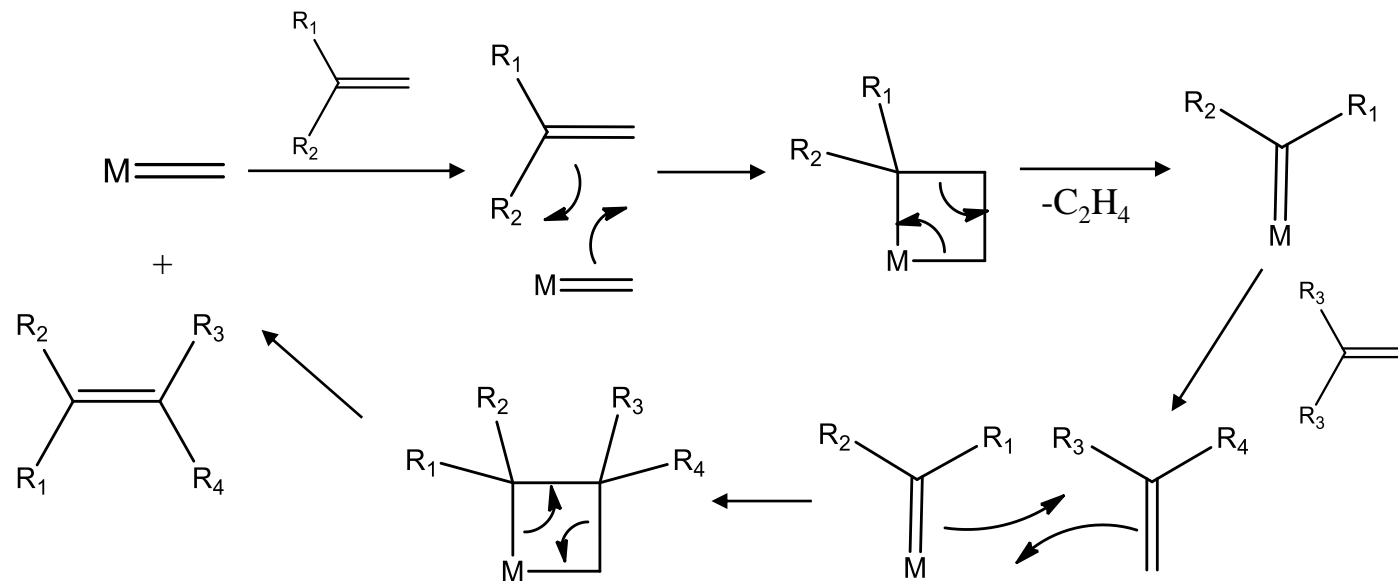
Каталитическое карбонилирование



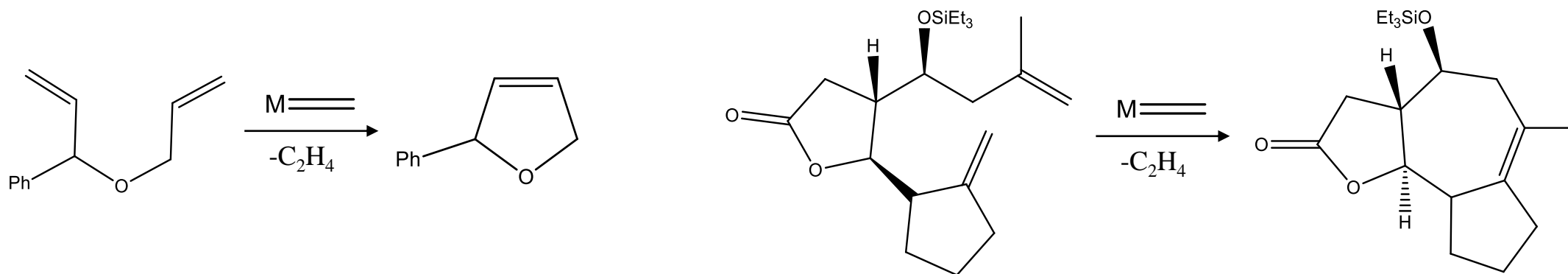
В промышленности карбонилирование метанола в присутствии HI применяется для производства уксусной кислоты (процесс Monsanto).



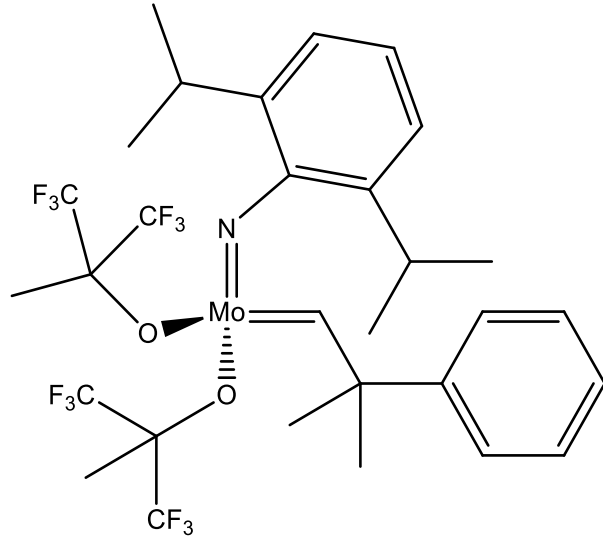
Метатезис алкенов



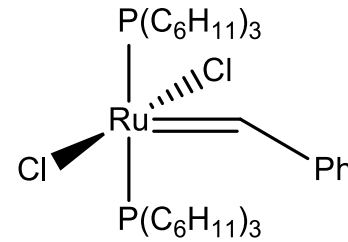
В ходе метатезиса возможно образование множества продуктов, кроме того эта реакция обратима. Направление реакции определяется термодинамической устойчивостью продуктов.



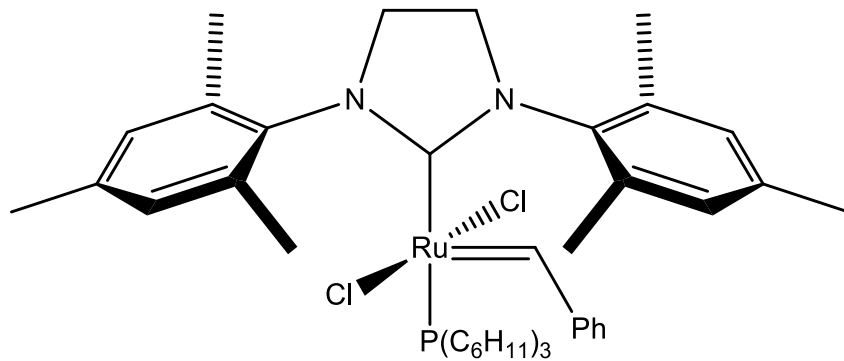
Катализаторы метатезиса



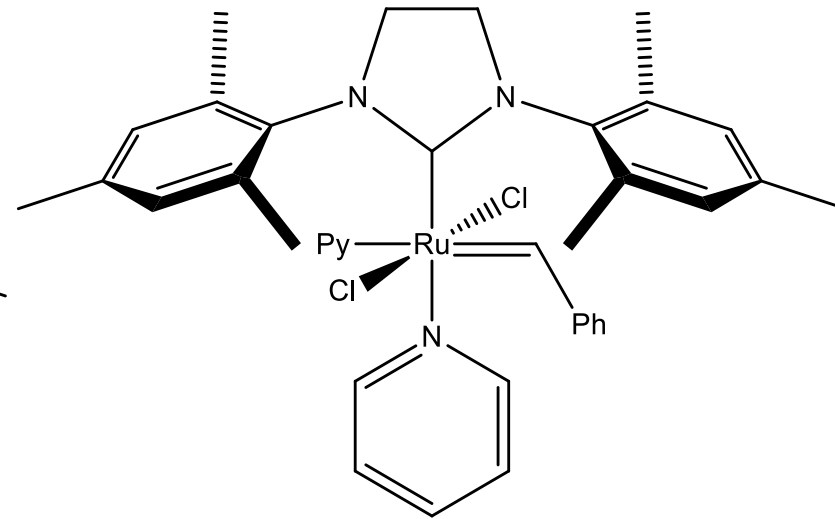
Катализатор Шрока



Катализатор Граббса
I поколения

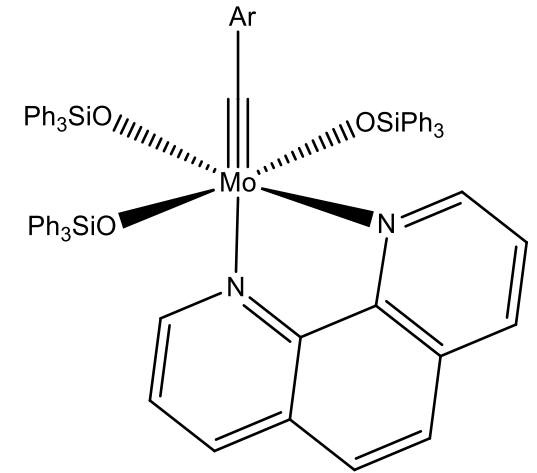
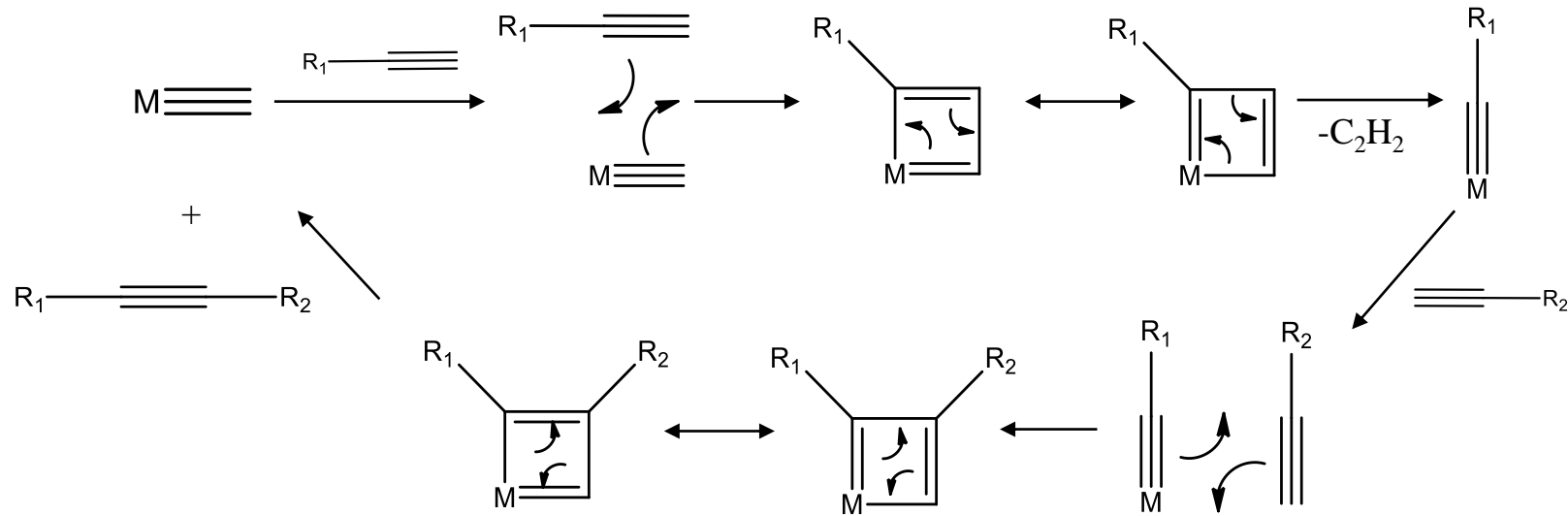


Катализатор Граббса
II поколения

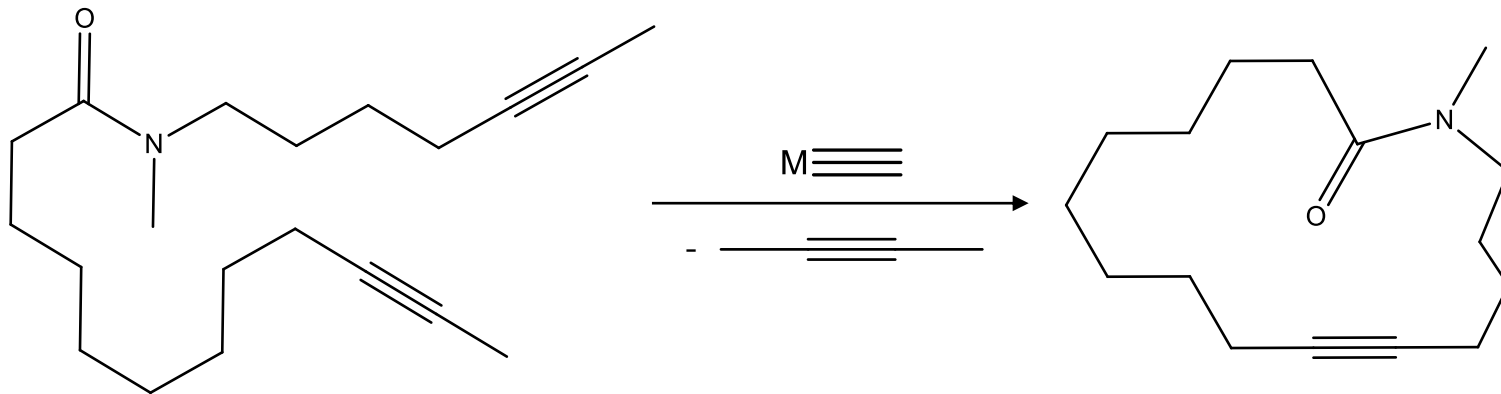


Катализатор Граббса
III поколения

Метатезис алкинов



Катализатор
метатезиса алкинов



Метатезис енинов

