

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания для практических занятий по дисциплине

Металлокомплексный катализ

Для направления подготовки 04.03.01 Химия
Направленность (профиль) Органическая и медицинская химия

Ставрополь, 2026

Введение

Использование металлокомплексного катализа в органическом синтезе, а также в различных промышленных процессах, в том числе фармацевтических производствах, представляет собой в настоящее время ту область химии, на которой сосредоточено внимание большого числа исследовательских групп как в академических, так и промышленных организациях. Ежегодно в этой области в различных журналах публикуется огромное число работ. Катализ комплексами переходных металлов позволяет не только ускорить медленно идущие реакции, но и осуществить такие превращения, которые в рамках классической органической химии были невозможны.

Повышенный интерес к металлокомплексным катализаторам связан с высокой скоростью и селективностью вызываемых ими превращений, а также возможностью осуществлять новые реакции, трудно реализуемые другими методами. К числу таких реакций относятся многие реакции создания связи углерод -углерод и углерод - гетероатом, но наиболее впечатляющим примером является асимметрическое каталитическое гидрирование олефинов.

Импульсом для развития данной области катализа послужила общая тенденция к разработке новых технологий, позволяющих проводить процессы при более мягких, энергоэкономных условиях. Недостатками традиционно применявшихся гетерогенных каталитических процессов являлись энергоемкость в силу того, что процессы проводились при высоких температурах и давлениях, низкая селективность. Кроме того, сравнительно низкие степени конверсии исходных веществ часто приводят к необходимости выделения продукта из разбавленных смесей, а также рециклизации непрореагировавших реагентов. Гомогенные катализаторы, напротив, обычно работают при низких температуре и давлении и позволяют достигать высокой селективности по продуктам реакции.

Основные характеристики металлокомплексного катализа

Известно, что катализатор ускоряет реакцию, заменяя высокоэнергетический барьер некатализируемой реакции на серию стадий со значительно более низкими энергетическими барьерами. Это обстоятельство важно для промышленного применения таких процессов, поскольку позволяет экономить энергию и время, а именно эти факторы определяют эффективность процесса. Но особенно интересны реакции, которые можно осуществить только в присутствии катализатора, то есть те реакции, которые без катализатора происходят бесконечно медленно.

Все сказанное относится в равной мере к гомогенному и гетерогенному катализу. Чем же отличается гомогенный металлокомплексный катализ? Преимущества гомогенного металлокомплексного катализа прежде всего связаны с его исключительной селективностью и эффективностью.

Взятый в сотой или даже тысячной доле от количества исходного соединения, катализатор способен осуществить его полное превращение в продукт. Таким образом, даже при высокой стоимости катализаторов процесс становится экономически выгодным. Важной характеристикой гомогенных реакций, катализируемых комплексами металлов, является то, что их удается провести почти без образования побочных продуктов с селективностью, близкой к 100%. Это делает процессы, как принято теперь говорить, дружественными экологически, дает возможность создавать безотходные технологии.

Использование в качестве катализаторов комплексов переходных металлов с хиральными (оптически деятельными) лигандами позволяет осуществлять асимметрические синтезы с использованием небольшого количества хирального материала. Известно, что в некаталитических процессах для получения оптически активного соединения требуется использовать стехиометрическое количество хирального реагента. В

реакциях, катализируемых комплексами металлов, достаточно иметь хиральный лиганд при металле, применяемом в каталитическом количестве. Гетерогенный вариант реакции пока не позволяет осуществлять асимметрический синтез. При правильно подобранном лиганде, что, конечно, требует большой работы, интуиции и удачи, возможно осуществить реакции с энантиоселективностью, близкой к той, которая наблюдается только в энзиматических (ферментативных) процессах. Это обстоятельство чрезвычайно важно, так как нужная биологическая активность часто связана с оптической чистотой продукта. Синтез оптически активных соединений из прохиральных исходных соединений является наиболее ярким достижением гомогенного катализа. Здесь, несомненно, можно сказать, что химия вступает в конкуренцию с природой, которая с помощью ферментов проводит синтез с образованием только одного оптического изомера, то есть со стопроцентной стереоселективностью.

Однако наряду с неоспоримыми достоинствами гомогенный катализ имеет и недостатки. Прежде всего это трудность отделения металлокомплексного катализатора от продукта и возможность повторного использования. Именно в этом он прежде всего проигрывает гетерогенному катализу. Во многих случаях этот недостаток препятствует его применению, поскольку при получении биологически активных соединений, используемых в качестве лекарств, недопустимо содержание даже следовых количеств металла в продукте. Экономический фактор также важен. Природа устроила все таким образом, что наиболее сильным каталитическим действием обладают металлы платиновой группы, являющиеся драгоценными металлами, поэтому важно не только количественно извлечь металл, но и суметь регенерировать катализатор. В асимметрических синтезах стоимость хирального лиганда может значительно превышать стоимость драгоценного металла, поэтому возможность повторного, а тем более многократного использования металлокомплексного катализатора

представляет важную задачу, на решение которой сейчас направлены большие усилия.

Другим недостатком гомогенных металлокомплексных катализаторов является их неустойчивость, в связи с чем их часто трудно синтезировать (за исключением тех случаев, когда они образуются из доступных предшественников *in situ*) и с ними трудно манипулировать. Тем не менее преимущества этого катализа перед катализом металлами, нанесенными на различные носители, который пока превалирует в промышленности, если говорить об эффективности, совершенно очевидны. А каталитическое получение оптически активных соединений с высокой оптической чистотой возможно пока только с использованием гомогенного катализа.

Гомогенный катализатор находится в той же фазе (обычно в растворе), в которой происходит реакция. Это обстоятельство позволяет изучить механизм реакции значительно легче, чем для гетерогенных реакций. Для того, чтобы изучить такой механизм, нужно прежде всего изучить кинетику реакции. Именно на основе информации, полученной при изучении скорости реакции и влияния на нее различных факторов (концентрации реагентов, температуры, природы растворителя и различных добавок), можно составить представление о механизме реакции. Однако истинный механизм реакции может далеко не совпадать с предложенным на основании кинетических исследований. Поэтому обычно говорят, что предлагаемая схема не противоречит имеющимся данным. Более достоверные данные удастся получить при изучении промежуточно образующихся соединений - интермедиатов, что обычно делается с помощью спектральных методов: ядерного магнитного резонанса (ЯМР) или инфракрасной спектроскопии (ИК). Иногда полезными оказываются использование изотопномеченных соединений и определение судьбы меченого атома.

Чрезвычайно важную информацию о механизме реакции вообще и каталитической реакции в частности удастся получить при изучении оптически активных соединений, имеющих стереогенный (хиральный) центр

в качестве реакционного центра. При этом удастся определить стереохимический результат реакции, установить, протекает ли она с сохранением конфигурации реакционного центра, ее потерей (рацемизацией) или обращением стереохимической конфигурации. Полученный результат дает веские аргументы в пользу определенного механизма реакции. Знание механизма позволяет управлять реакцией. Для каталитических реакций, особенно используемых в промышленности, это имеет огромное значение, поскольку за этим стоит индустрия с ее огромными затратами и еще большими доходами.

Каталитические свойства комплексов переходных металлов обеспечиваются наличием близких по энергиям трех свободных ns - и пяти ($n-1$) d -орбиталей. Эти девять валентных орбиталей могут участвовать в образовании связей практически с каждым элементом Периодической системы, что обеспечивает огромное многообразие лигандов в комплексах переходных металлов, в числе которых находится подавляющее большинство органических молекул и их потенциальных реагентов (CO , O_2 , N_2 , NO_2 , NO , CO_2 , H_2O и т.п.). Однако наиболее распространенные координационные числа в комплексах металлов, катализирующих органические реакции,— 4, 5 и 6. Этим числам отвечают пять способов пространственного расположения лигандов, которые определяются направлением гибридных орбиталей, участвующих в образовании σ -связей.

Гибридные орбитали, образующие σ -связи в комплексе, заняты, как правило, электронами лигандов. Оставшиеся орбитали участвуют в образовании π -связей с лигандами или заняты свободными парами электронов. При этом общее число электронов в валентной оболочке комплекса металла, как правило, составляет 16 или 18. При образовании связей металла с лигандами изменяется фактический заряд на атоме или ионе металла: заряд возрастает при образовании связи за счет пары электронов металла или снижается при участии в связывании пары электронов лиганда.

Поскольку результирующее изменение заряда может быть разным и зависит от природы лиганда, для унификации понятия «степень окисления металла» условно считают, что каждый лиганд связан только одной σ -связью с металлом за счет пары электронов, принадлежащей лиганду. Заряд, оставшийся при таком условном рассмотрении на металле, представляет собой степень окисления металла.

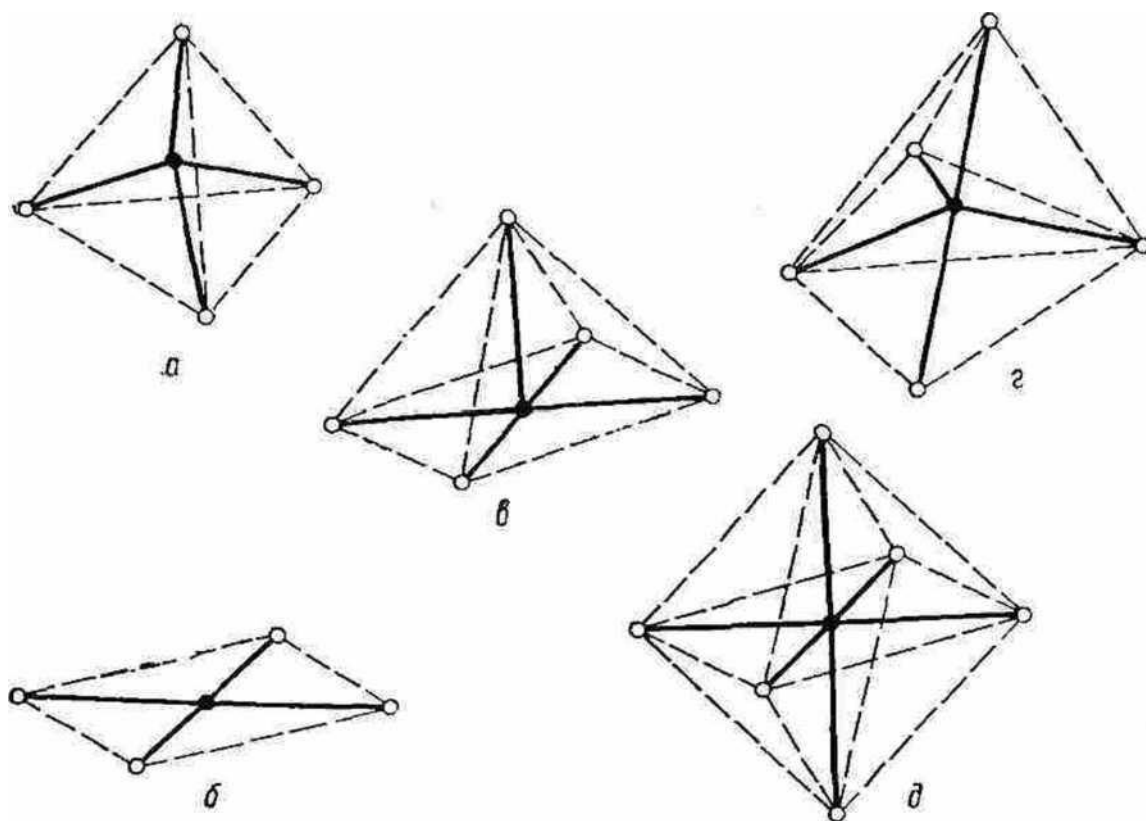
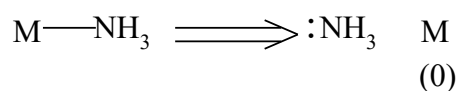
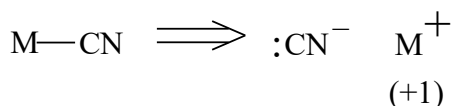
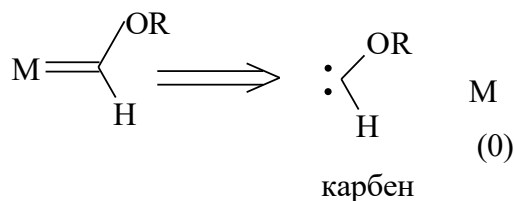
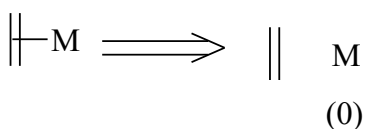
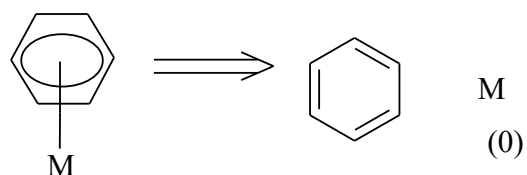
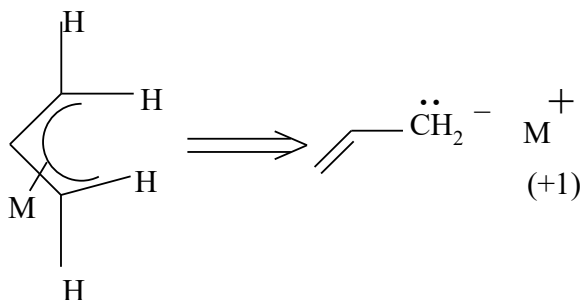
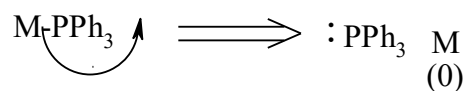
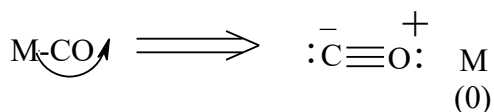
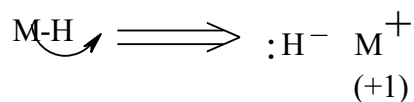
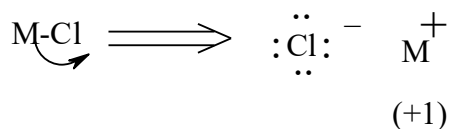


Рис. Пространственное расположение лигандов в комплексах переходных металлов:
а — тетраэдр; б — квадрат; в — тетрагональная пирамида; г — тригональная бипирамида;
д — октаэдр.

Под степенью окисления центрального атома металла, понимают заряд, который появляется на атоме после отщепления лиганда с парой электронов. Ниже представлены примеры определения степени окисления.



По типу связывания с металлом лиганды классифицируют как σ - и π -лиганды.

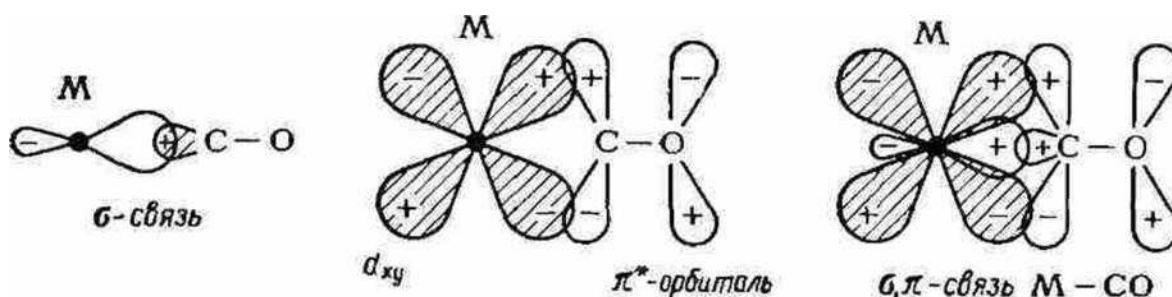
σ -Лиганды имеют одну или несколько неподеленных пар электронов, локализованных при одном донорном атоме. Одна пара электронов σ -лиганда взаимодействует с вакантной гибридной орбиталью металла и образует σ -связь. По типу дополнительного связывания с металлом σ -лиганды подразделяют на три группы.

1. σ -Лиганды, имеющие только одну свободную электронную пару и не имеющие доступных вакантных орбиталей ($\text{H}\cdot$, $\text{H}_3\text{N}\cdot$, $\text{H}_3\text{C}\cdot$, $\text{R}_3\text{C}\cdot$ и т.п.). Эти лиганды образуют единственную σ -связь, заполняя одну из гибридных орбиталей металла.

2. σ -Лиганды с несколькими свободными парами электронов, участвующими в образовании связи с металлом (HO^- , :Cl^- , :F^- , :Br^- и т. п.). Эти лиганды кроме σ -связи дополнительно образуют π -связь.

σ -Связь лиганда с металлом образует одна из заполненных орбиталей лиганда. Другая свободная пара электронов лиганда, перпендикулярная оси металл — лиганд, образует π -связь, не имеющую вращательной симметрии. Такие σ -лиганды называют π -донорными.

3. σ -Лиганды, имеющие в дополнение к свободной паре электронов энергетически доступную вакантную орбиталь (:CO , :NO , :PH_3 , Br , I , R_2S , R_2C и т.п.). Эти лиганды образуют дополнительную π -связь при взаимодействии свободных пар d -электронов металла с вакантными орбиталями перечисленных π -акцепторных лигандов. Это может быть свободная np -орбиталь в карбене R_2C или в нитрене R_2N или антисвязывающая (разрыхляющая) π^* -орбиталь в CO и NO . Такой тип π -связывания металла с лигандом называют еще дативной связью.



При образовании этой связи в отличие от ранее рассмотренных происходит обратная передача электронов от металла к лиганду.

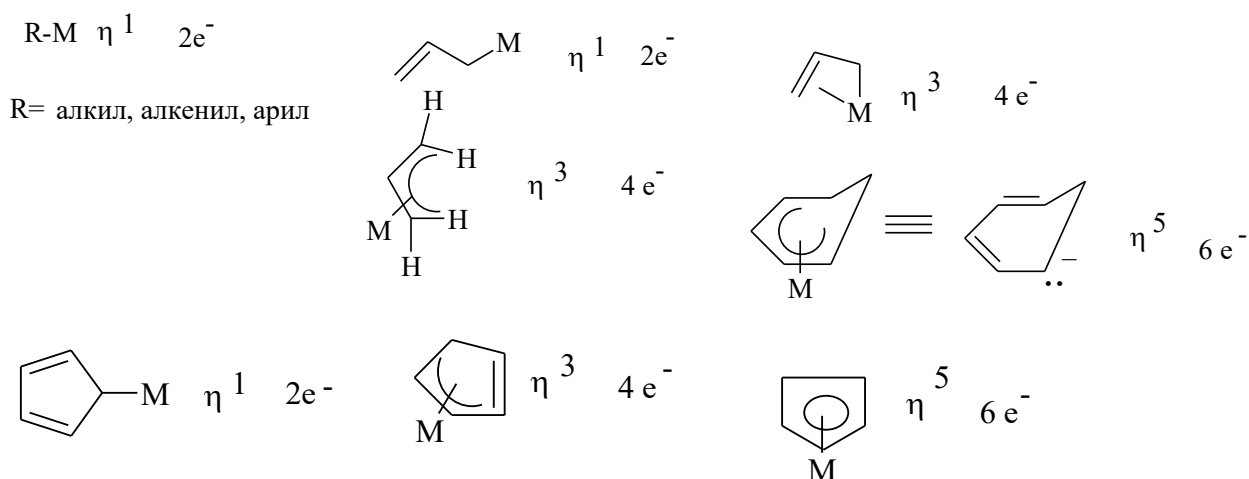
Связывание σ -лигандов дополнительными π -связями с металлом — одна из причин образования прочных связей между «мягкими» кислотами Льюиса и «мягкими» основаниями. Другой важной особенностью этих связей является существенное изменение распределения электронов в лиганде, что приводит в ряде случаев к его активированию и последующим химическим превращениям. Так, нагнетание d -электронов металла на

разрыхляющую орбиталь молекулы CO значительно снижает кратность связи, делает оксид углерода способным к химическим превращениям, аналогичным реакциям карбонильной группы.

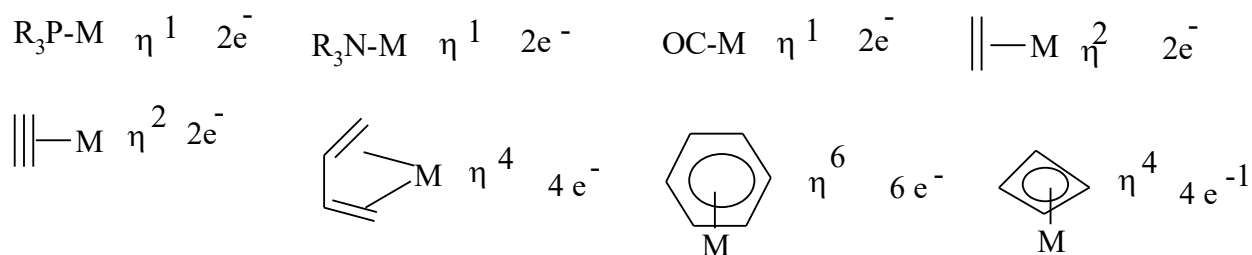
В отличие от рассмотренных σ -лигандов π -лиганды имеют донорные пары электронов, локализованные на двух и более центрах и представляющие собой π -электронные пары. Комплексы металлов с π -лигандами называют π -комплексами. К π -лигандам относятся соединения с двойной и тройной углерод-углеродными связями, производные ароматических соединений, диены. Некоторые лиганды могут выступать в роли и σ -, и π -лигандов (CO, N₂).

Типы связей для лигандов моно анионов. Гаптность лиганда (η) и число отдаваемых электронов.

Под гаптностью понимают число атомов лиганда, связанных с центральным атомом. Примеры гаптности лигандов представлены ниже.



Типы связей для лигандов нейтральных молекул. Гаптность лиганда (η) и число отдаваемых электронов.



Координационно насыщенные и координационно ненасыщенные комплексные соединения. Правило 18 электронов.

По Сэдживу центральный атом комплексообразователь, присоединяя лиганды, стремится дополнить свою электронную оболочку до электронной оболочки ближайшего благородного газа: Kr 36, Xe 54, Rn 86. Числа 36, 54, и 86 он назвал эффективными атомными номерами. Центральный атом комплексообразователь дополнивший свою электронную оболочку до 36, 54 или 86 электронов называют координационно-насыщенным.

В последние годы многие химики при определении координационной насыщенности все чаще используют правило 18 электронов, которое по существу является иной формой правила эффективного атомного номера Сэджива. Это правило гласит: в координационно-насыщенных соединениях комплексных соединений переходных металлов число валентных электронов на (n-1) d-орбитали и n-s и n-p орбиталях центрального атома равно 18.

Соответствие комплексов переходных металлов правилу 18 электронов определяют подсчетом электронов в валентной оболочке металла (по формальным признакам):

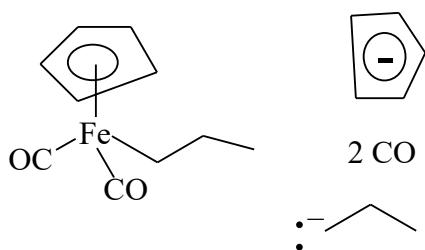
1. Взять число электронов в валентной оболочке свободного атома металла и добавить или вычесть число электронов, соответствующее общему заряду комплекса;

2. Суммировать число электронов, которые лиганды формально предоставляют металлу в соответствии с классификацией, и прибавить эту сумму к числу электронов у металла (пункт 1).



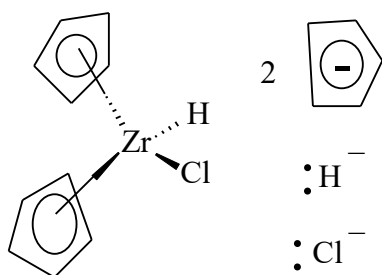
$\text{Fe}^+ = 8 - 1 = 7; \pi\text{-C}_5\text{H}_5 = 5; (\text{CO})_2 = 4; \text{C}_2\text{H}_4 = 2; \Sigma = 18.$

Примеры определения координационной насыщенности.



Вывод Fe^{II}

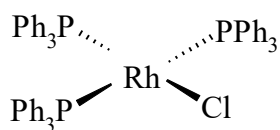
Расчет	
Fe^{II}	$6e^-$
	$6e^-$
	$2e^-$
2 CO	$4e^-$
	$18e^-$



Вывод

Zr^{IV}

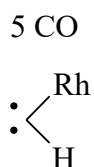
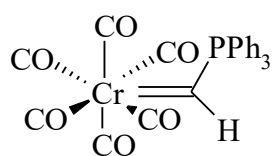
Расчет	
Zr^{IV}	$0e^-$
2	$12e^-$
H^-	$2e^-$
Cl^-	$2e^-$
	$16e^-$



Вывод

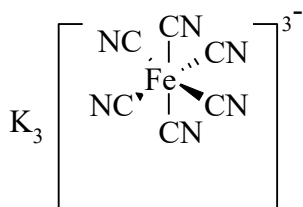
Rh^{I}

Расчет	
Rh^{I}	$8e^-$
3 PPh_3	$6e^-$
Cl^-	$2e^-$
	$16e^-$



Вывод
 Cr^0

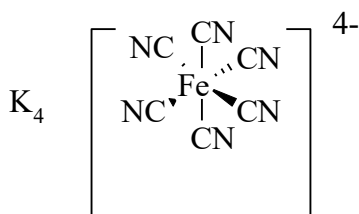
Расчет	
Cr^0	$6 e^-$
5 CO	$10 e^-$
$\begin{array}{c} \text{Rh} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$2 e^-$
	$18 e^-$



6 CN^-
 $6 - 3 = +3$

Вывод
 Fe^{III}

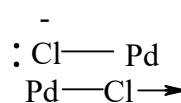
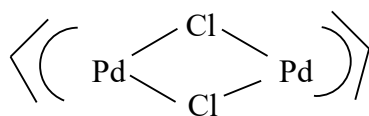
Расчет	
Fe^{III}	$5 e^-$
6 CN^-	$12 e^-$
	$17 e^-$



6 CN^-
 $6 - 4 = +2$

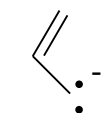
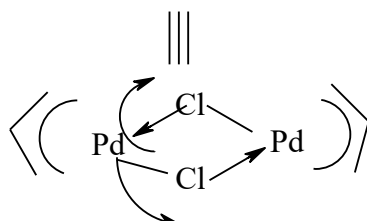
Вывод
 Fe^{II}

Расчет	
Fe^{II}	$6 e^-$
6 CN^-	$12 e^-$
	$18 e^-$



Вывод
 Pd^{II}

Расчет	
Pd^{II}	$8 e^-$



Cl^-	$2 e^-$
$\text{Pd} \text{---} \text{Cl}^-$	$2 e^-$
Cl^-	$4 e^-$
	$16 e^-$

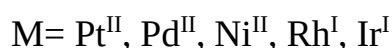
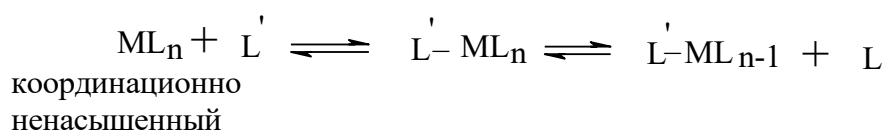
Характеристика основных элементарных стадий каталитических циклов с участием металлокомплексных катализаторов

Элементарные стадии каталитических циклов, протекающих при участии комплексов переходных металлов, представляют набор химических реакций между активным комплексом переходного металла и субстратами, в

результате которых образуются продукты реакций и восстанавливается исходная структура активного комплекса переходного металла. Набор элементарных стадий каталитических циклов для многочисленных реакций, протекающих при участии комплексов переходных металлов, относительно невелик. Основные элементарные стадии представлены ниже.

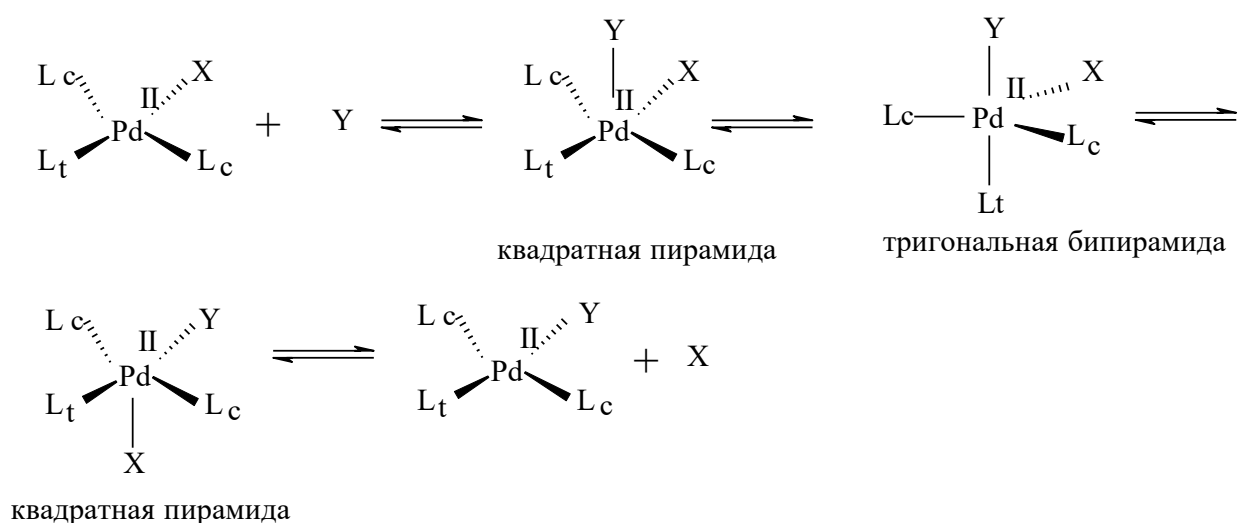
I. Замещение лигандов.

I.1. Механизм типа S_N2 .



Скорость реакции зависит от природы металла ($Ni > Pd > Pt$), от природы уходящего лиганда X ($NO_3^- > H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > N_3^- > SCN^- > NO_2^- > CN^-$), от природы входящего лиганда ($PPh_3 > Py > NH_3 > Cl^- > H_2O > OH^-$), а так же от лиганда находящегося в *транс*- положении ($R_3Si > H^- \approx CH_3 \approx CN^-$ олефин $\approx CO > PR_3 \approx NO_2 \approx I^- \approx SCN^- > Br^- > Cl^- > RNH_2 > NH_3 > OH^- > NO_2 \approx H_2O$).

Пример:

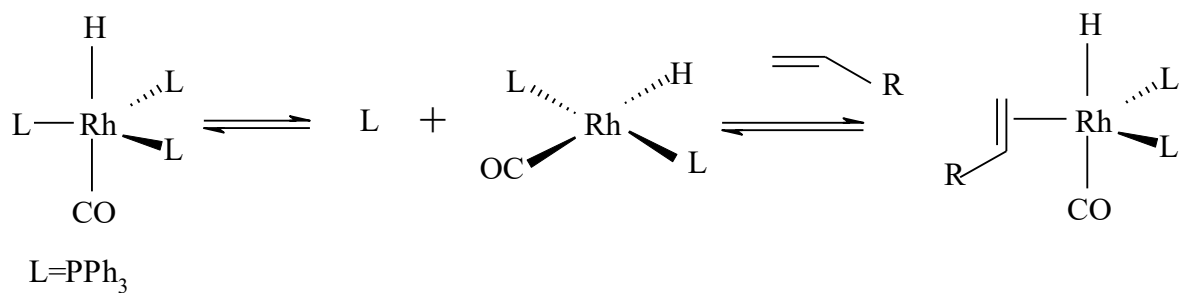


I. 2. Механизм типа S_N1.



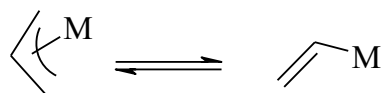
координационно
насыщенный

Пример:



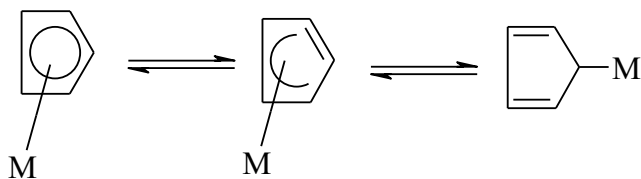
I.3. “Понижение” (“sleeppage”).

Для таких лигандов как η^3 -аллил, η^5 -циклопентадиенл, η^6 -арен возможно посредством “понижения” уменьшение гаптности:



η^3 -аллил

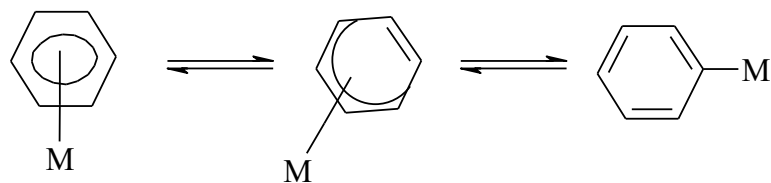
η^1 -аллил



η^5 -Cp

η^3 -Cp

η^1 -Cp

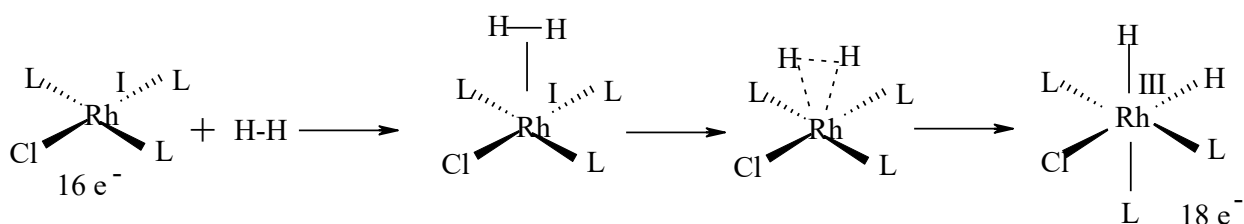


η^6 -арен

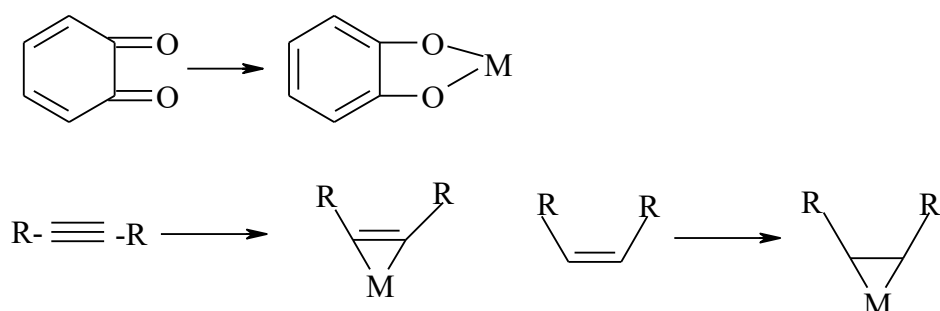
η^4 -арен

η^2 -арен

2. Неполярные молекулы H₂, R₂Si-H, R-CO-H, R-H, Ar-H



3. Кратные связи O₂, S₂, C≡C, C=C

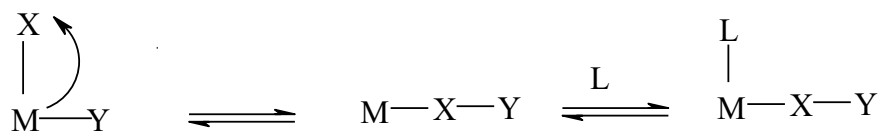


4. Малые циклы



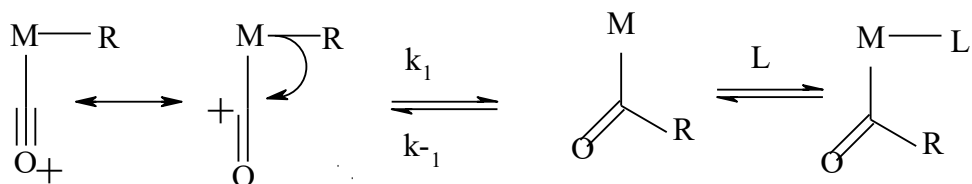
III. Миграционное внедрение / миграционное извлечение.

Это процесс, при котором ненасыщенный лиганд X - обычно CO, RNC, олефины, алкины - формально внедряется по соседней (цис-) связи металл-лиганд Y. Термин внедрение, некоторым образом, вводит в заблуждение: в действительности происходит миграция лиганда Y к ненасыщенному лиганду X.



$\text{X}=\text{CO}, \text{RNC}, \text{C}=\text{C}, \text{C}\equiv\text{C}$ $\text{Y}=\text{H}, \text{R}, \text{PhCH}_2, \text{аллил}, \text{арил}, \text{винил}$

III.1. Внедрение CO.

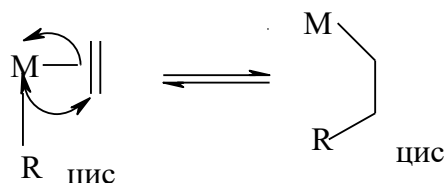


Способность к миграции зависит от природы лиганда:

$\text{Et} > \text{Me} > \text{CH}_2\text{Ph} > \eta^1 \text{ аллил} > \text{винил} > \text{арил}$.

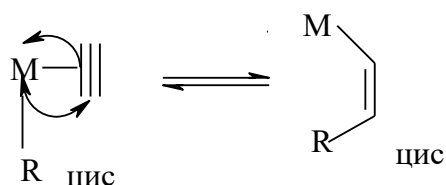
Гидрид анион (H^-), CH_3CO^- , CF_3^- обычно не мигрируют. Редко мигрируют RO^- , R_2N^- . Миграция протекает с сохранение конфигурации.

III.2. Внедрение $\text{C}=\text{C}$.



Склонность к миграции зависит от природы лиганда: $\text{H} > \text{R} > \text{винил}$, $\text{арил} > \text{RCO} > \text{RO}^-$, R_2N^- . Миграция протекает с сохранение конфигурации.

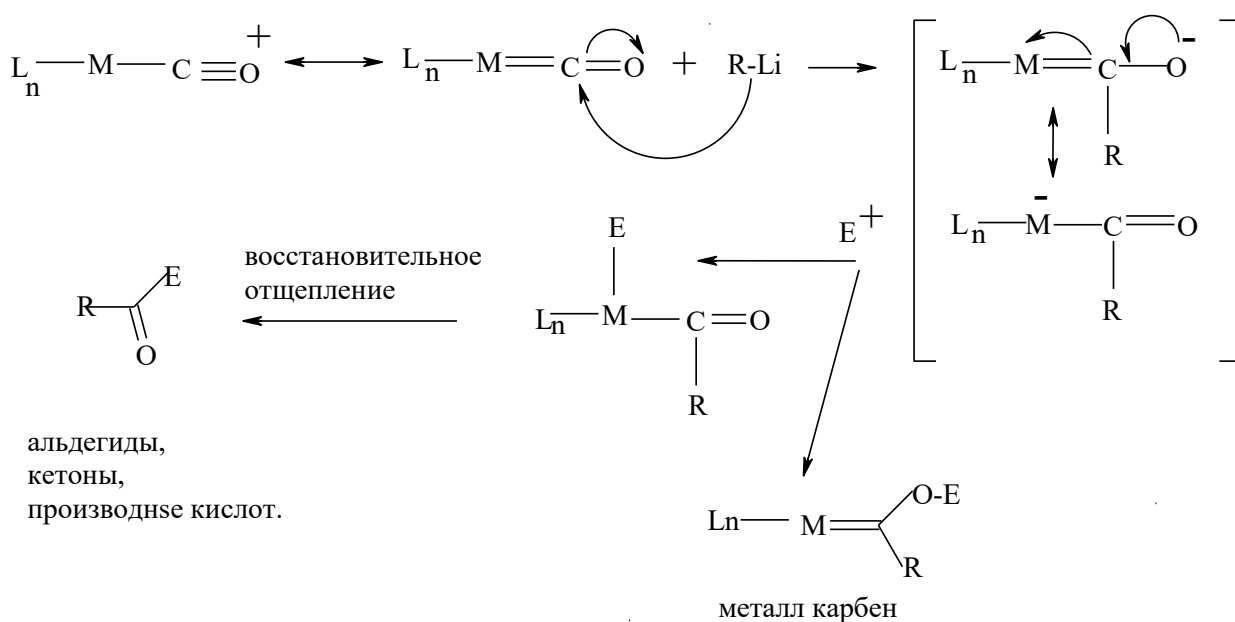
III. 3. Внедрение $\text{C}\equiv\text{C}$.



Миграция протекает с сохранение конфигурации.

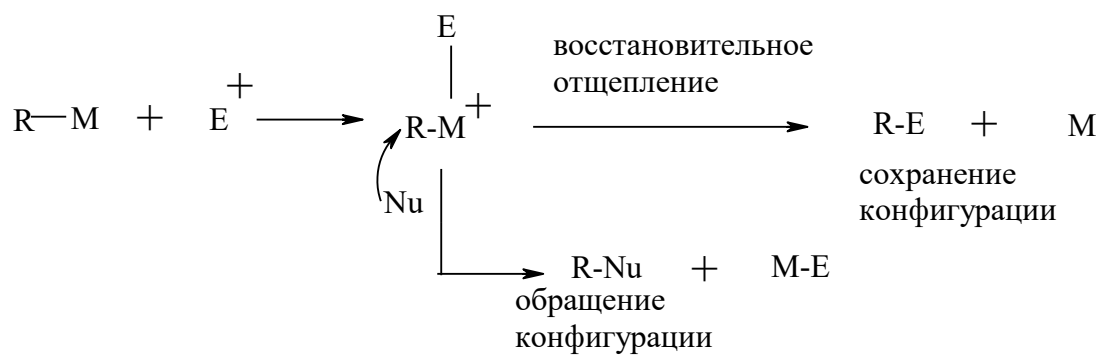
IV. Нуклеофильная атака на лиганд координированный к переходному металлу.

Направление атаки зависит от природы металла и электрофила. Жесткие электрофилы $R_3O^+BF_4^-$, RO-Tf, ROSO₂F атакуют кислород, тогда как мягкие металл.

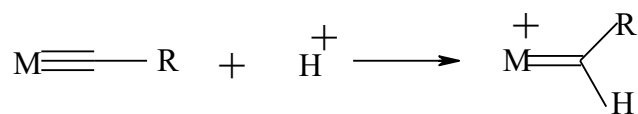
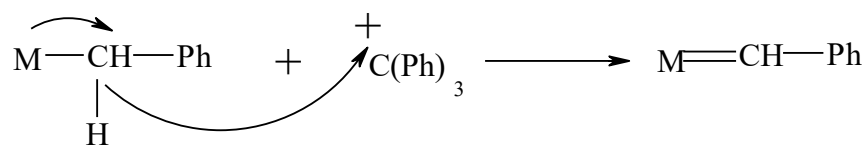


V. Электрофильная атака на комплексные соединения переходных металлов.

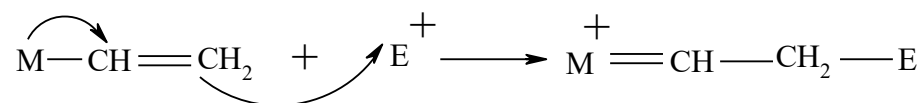
V.1. Электрофильное расщепление сигма связи алкил металла.



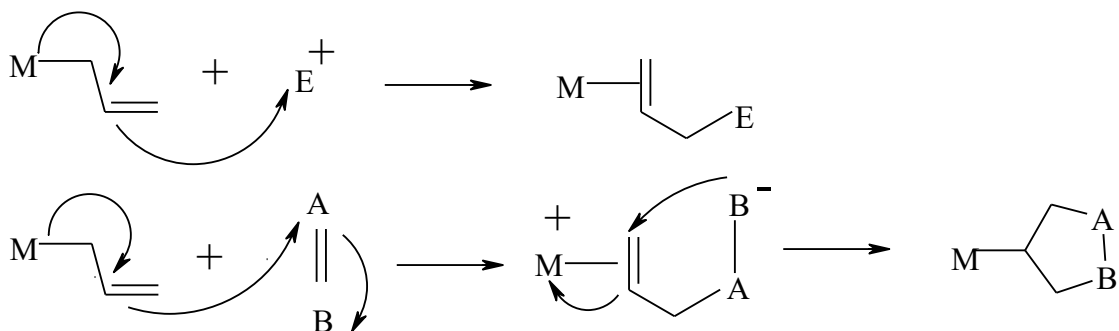
V.2. Атака α -положения.



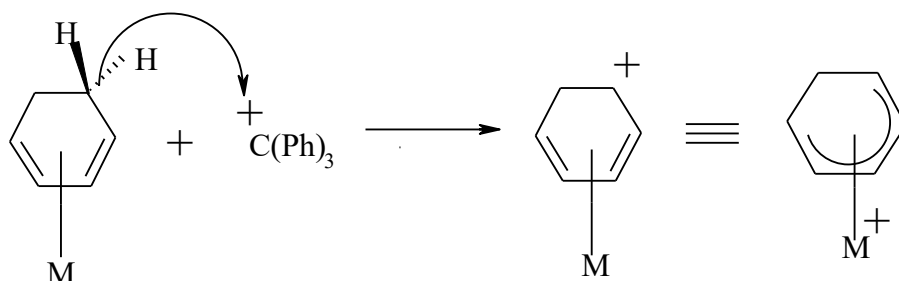
V.3. Атака β -положения.



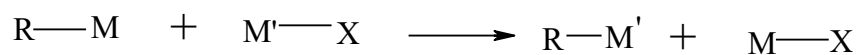
V.4. Атака γ -положения



V.5. Атака координированного полиена.



VI. Трансметаллирование



$M = Zn, D, Hg, Si, Sn, Ge$

$M' = \text{переходные металлы}$

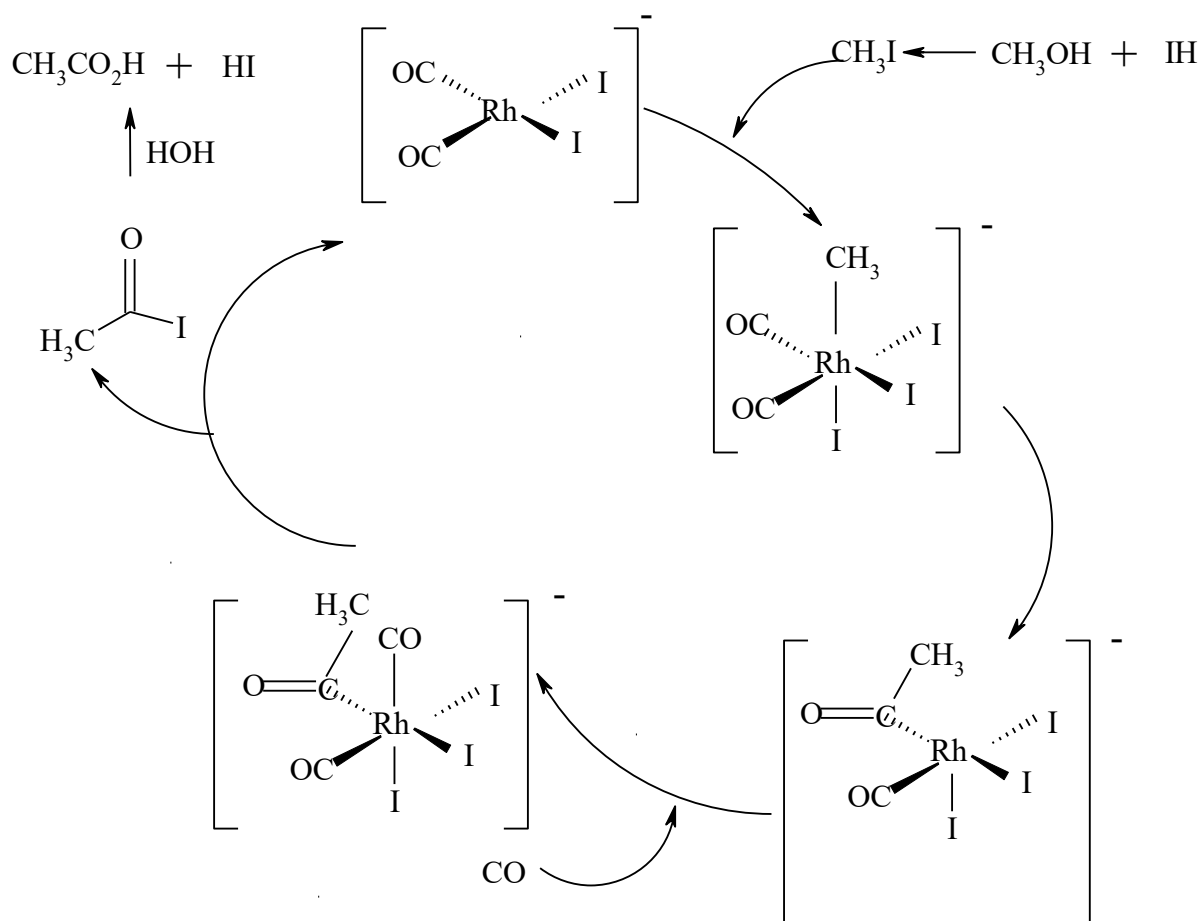
Механизмы важнейших реакций с участием комплексных соединений переходных металлов

1. Карбонилирование спиртов.

Катализатором данной реакции служит анионный комплекс родия $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, который образуется в реакционной массе из RhCl_3 и HI под давлением CO . Реакция протекает в присутствии промотора CH_3I .

Каталитический цикл начинается со стадии окислительного присоединения йодистого метила к комплексу родия. Следующей стадией является реакция внедрения CO по связи $\text{Rh}-\text{CH}_3$, приводящая к образованию ацильного лиганда и освобождению вакансии в координационной сфере. Вакантное координационное место занимает молекула CO . Каталитический цикл замыкается стадией восстановительного элиминирования йодистого ацила с регенерацией исходной формы катализатора. Продукт реакции - уксусная кислота - образуется по реакции гидролиза йодангидрида. Регенерация промотора протекает по реакции нуклеофильного замещения. Интересно заметить, что в каталитическом цикле нет стадии прямого взаимодействия метанола с CO .

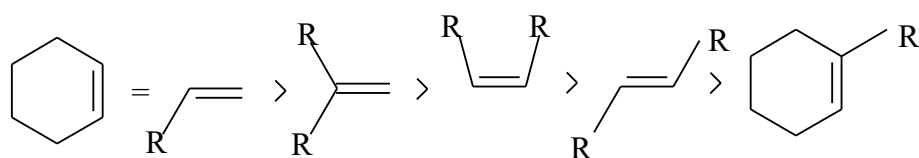
Каталитический цикл:



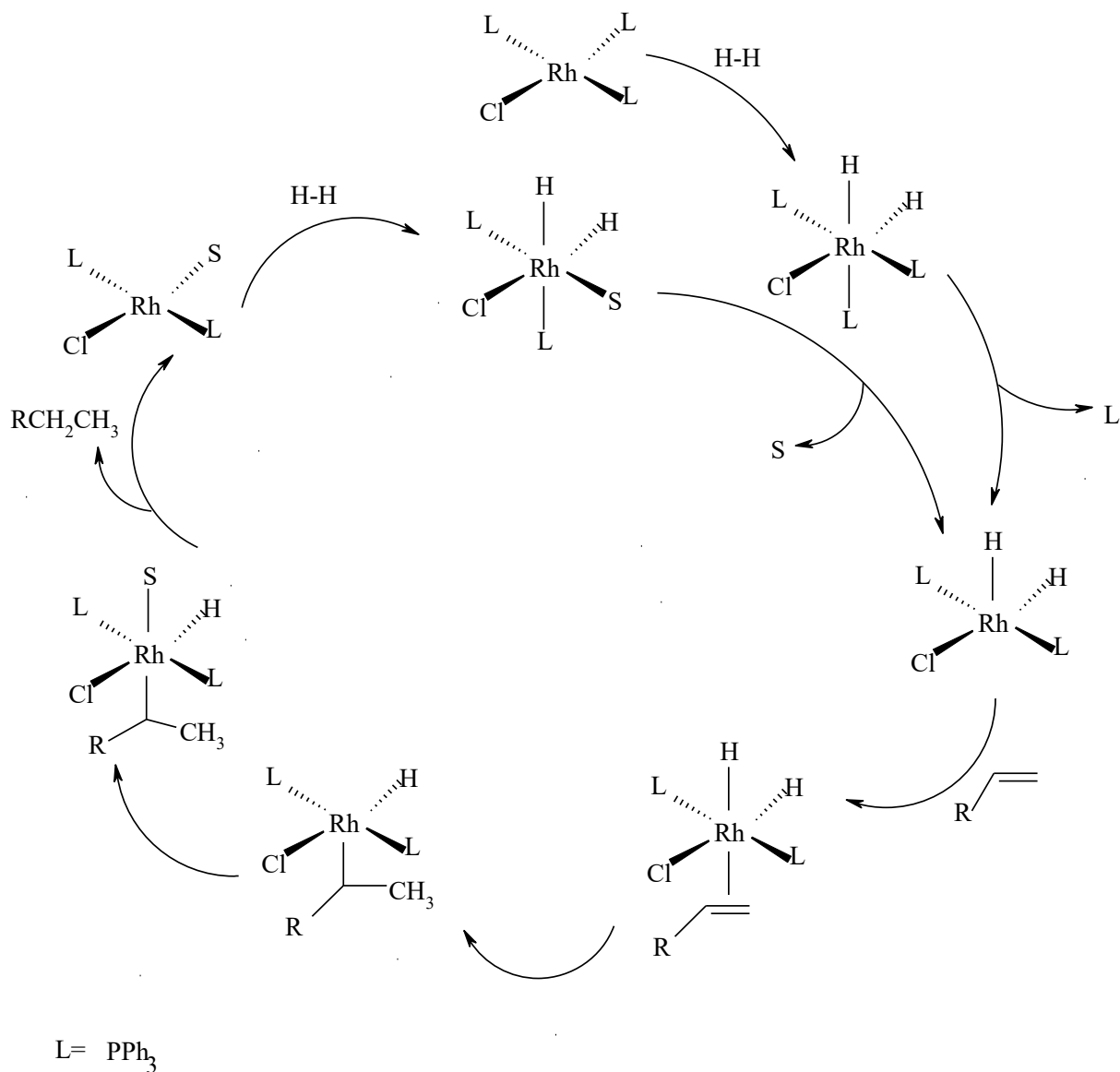
2. Гидрирование алкенов

Для гидрирования алкенов нашел применение катализатор Уилкинсона трис-трифенилфосфин родийхлорид. Его достоинства: эффективность, селективность, отсутствие гидрирования функциональных групп, отсутствие изомеризации алкена. Открытие этого замечательного катализатора было сделано, как часто случается в науке, независимо двумя группами, возглавляемыми R.S. Coffey в фирме ICI и G. Wilkinson в Высшем колледже (Imperial College, Лондон).

Реакционная способность алкенов изменяется симбатно их способности к координации:

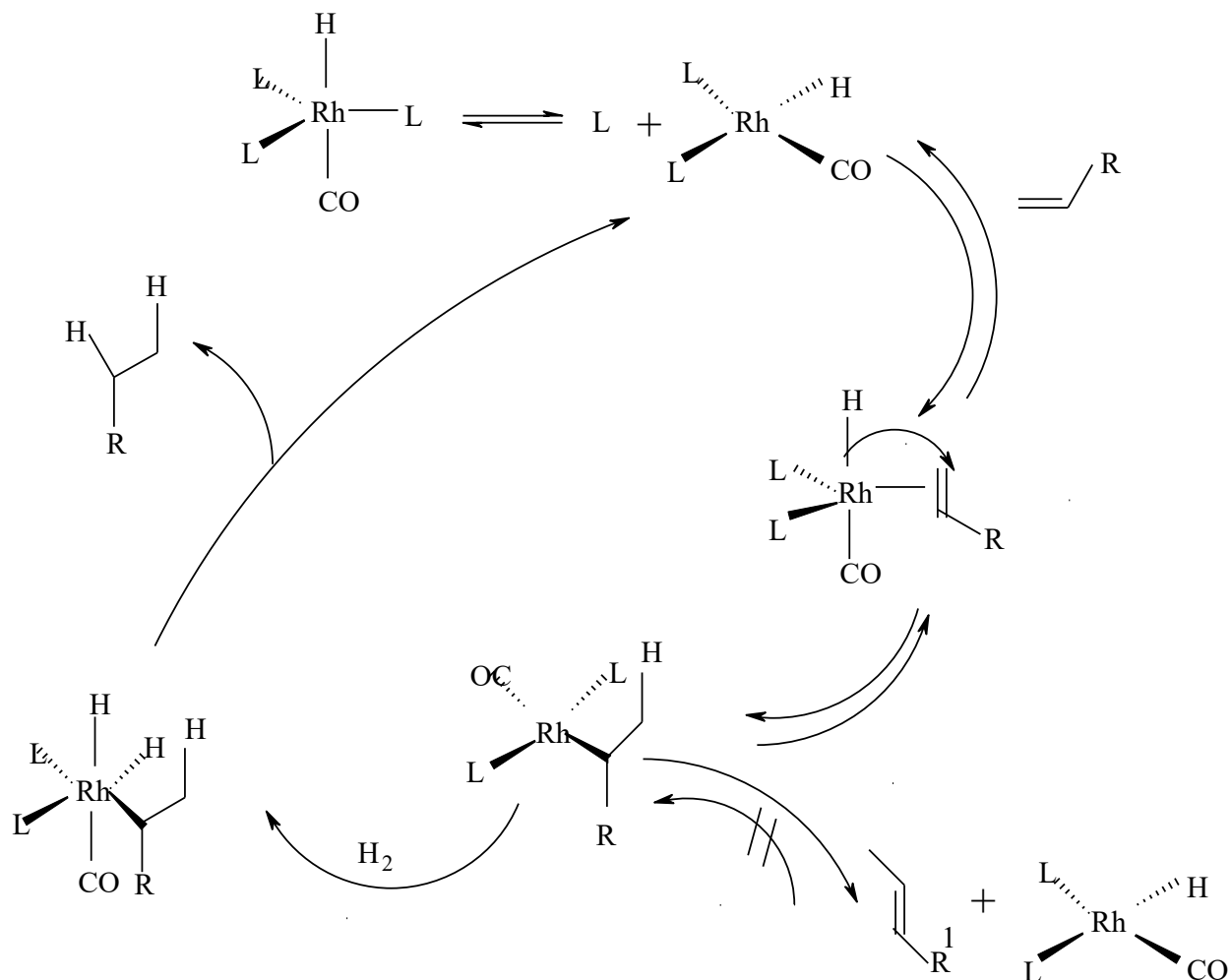


Три и тетра - замещенные алкены не гидрируются, а этилен, вследствие сильной координации, является каталитическим ядом.

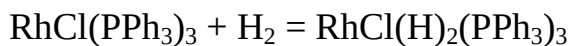


Для избирательного гидрирования терминальной (концевой) двойной связи нашел применение трис-трифенилфосфинкарбонилродийгидрид. В процессе гидрирования не затрагиваются альдегиды, кетоны, сложные эфиры, нитрилы, галогенопроизводные, а также алкены с интернальной (внутренней). Главным недостатком этого катализатора является то, что

гидрирование сопровождается изомеризацией алкена, причем образовавшийся интернальный алкен далее не гидрируется.



При пропускании водорода в раствор комплекса Уилкинсона происходит быстрое и обратимое окислительное присоединение водорода с образованием Rh(III):



Обратная реакция является восстановительным элиминированием. Полученный гидридный комплекс родия может обратимо терять один лиганд с образованием вакантного места в ненасыщенном пяти-координационном комплексе:



По этой вакансии к ненасыщенному комплексу присоединяется молекула алкена и комплекс вновь становится насыщенным шестикординатным - $\text{Rh}(\text{алкен})\text{Cl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2$.

В этом комплексе с одним и тем же атомом родия связаны атом водорода и алкен, и, таким образом, они подготовлены к реакции.

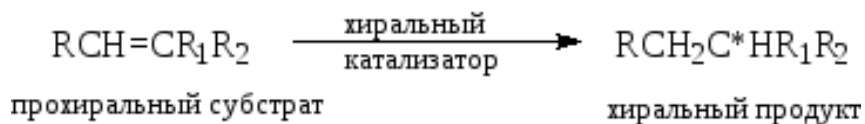
Процесс присоединения водорода и алкена к атому родия может происходить и в другой последовательности, то есть лиганд вначале может вытесняться молекулой алкена, а лишь затем будет происходить присоединение молекулы водорода. Но каким бы путем ни образовывался этот комплекс, он будет иметь то же строение. Его дальнейшее превращение в продукт связано с превращением π -комплекса родия в σ -алкильный родиевый комплекс, что происходит в результате миграционного внедрения молекулы алкена по связи Rh-H . Эту стадию называют иногда рекомбинацией лигандов. Образующаяся вакансия при этом вновь заполняется фосфиновым лигандом.

Последней стадией является восстановительное элиминирование, при котором гидрид реагирует с алкильным радикалом, и образуется продукт реакции - алкан, и регенерируется исходный комплекс родия($\square$). Таким образом замыкается каталитический цикл

Отметим, что хемо- и стереоселективность процесса связана с тем, что катализ осуществляется на комплексе как на темплате (матрице), на котором реагенты удерживаются в определенной конфигурации. Именно это обстоятельство позволяет при использовании хиральных комплексов осуществить асимметрическое гидрирование. Несомненно, что гомогенное каталитическое асимметрическое гидрирование прохиральных олефинов является одним из наиболее важных достижений современного органического синтеза. Важным этапом развития асимметрического гидрирования явилось получение аминокислоты (S)-3,4-дигидроксифенилаланина, используемой под названием леводопа в качестве препарата для лечения болезни Паркинсона. В процессе фирмы "Monsanto" в

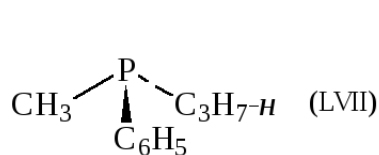
качестве катализатора используется катионный комплекс родия с хиральным лигандом DIPAMP.

В металлокомплексных синтезах новый хиральный центр создается из прохирального субстрата под действием хирального катализатора.

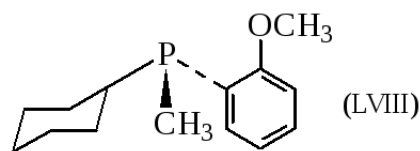


Хиральность катализатора может быть обусловлена или тем, что сам металл является центром хиральности (когда он окружен разными лигандами), или тем, что хирален один или несколько лигандов, связанных с металлом. В случае асимметрического гидрирования более важным является второй случай. Почти все известные катализаторы таких реакций содержат родий и третичные фосфиновые лиганды с асимметрическим фосфором ($\text{P}^*\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$), или асимметрическим атомом в одном из заместителей у атома фосфора (PR_2R^* ; R^* - хиральная группа).

Лиганды с асимметрическим фосфором. Трехвалентный фосфор в третичных фосфинах имеет пирамидальную конфигурацию, и поэтому соединения $\text{P}^*\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ($\text{R}_1 \neq \text{R}_2 \neq \text{R}_3$) являются хиральными. В качестве хиральных катализаторов гидрирования используют соединения родия, содержащие хиральные лиганды LVII или LVIII.

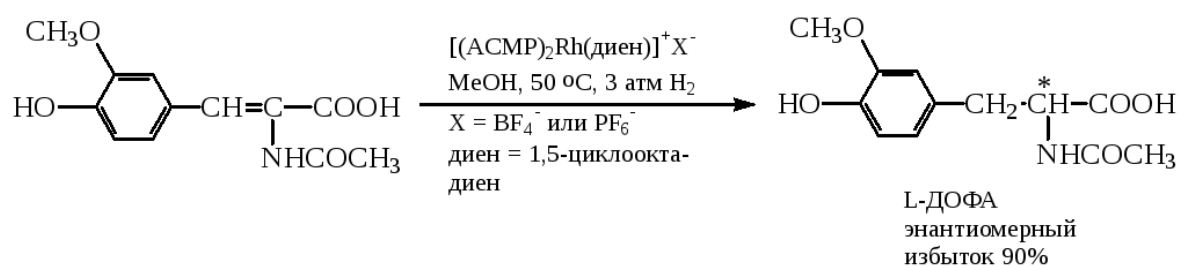


асимметрический
метил-*n*-пропилфенилфосфин



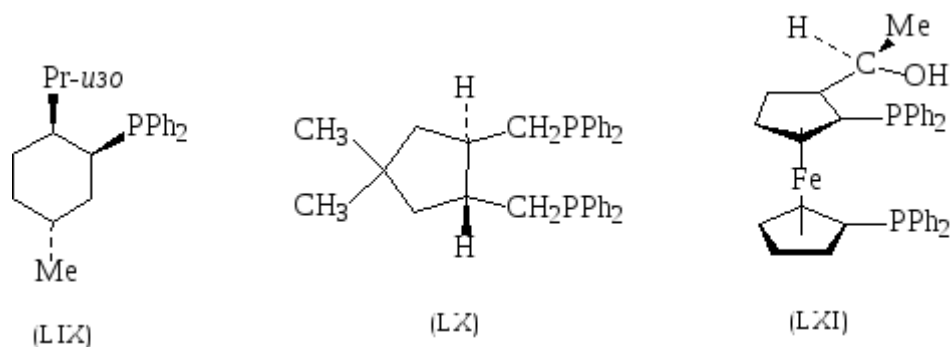
асимметрический (2-метоксифенил)цикло-
гексилметилфосфин (ACMP)

Асимметрическое гидрирование в промышленности применяют для синтеза препарата L-ДОФА, который используется как средство против очень тяжелой болезни Паркинсона.



Для успешного асимметрического гидрирования необходимо, чтобы молекула алкена была как можно более тесно связана с катализатором, т.н. гидрирование с одной стороны двойной связи дает один энантиомер, а гидрирование с другой стороны связи дает другой энантиомер. Субстрат должен иметь определенную предпочтительную ориентацию относительно катализатора, чтобы одна сторона двойной связи была менее доступна для присоединения водорода, чем другая. В случае АСМР предполагается, что с металлическим центром связывается не только алкеновая группа, но и группа COOH , тогда как ацетиламиногруппа образует водородную связь с метоксигруппой *орто*-анизильного остатка одного или двух лигандов АСМР. Таким путем достигается пространственное соответствие катализатора и субстрата, что приводит к высокой селективности асимметрического гидрирования.

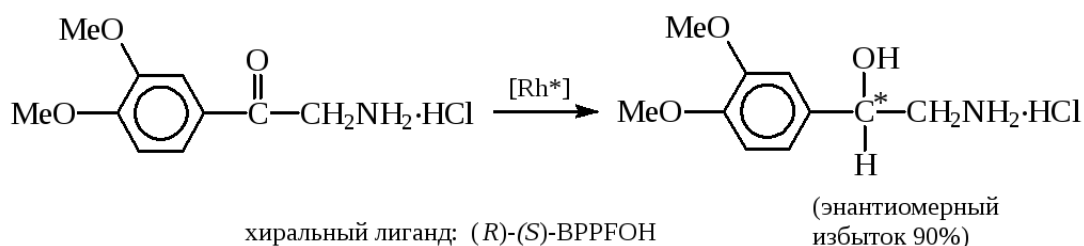
Лиганды с асимметрическим центром, связанным с фосфором. Другой тип хиральных фосфиновых лигандов - это лиганды, в которых асимметрия находится в группе, связанной с фосфором, а не на самом атоме фосфора. Такие лиганды могут быть монодентатными, как, например, неоментилдифенилфосфин (LIX), или бидентатными, как, например, 2,3-*орто*-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутан (LX) или (R)-а-[(S)-1,2-бис(дифенилфосфино)ферроценил]этанол (LXI). Чтобы каждый раз не писать данные названия по номенклатуре IUPAC, для наиболее часто употребляемых лигандов используют сокращенные названия: (+)-NMDPP для LIX, (-)-DIOP для LX, (R)-(S)-BPPFON для LXI.



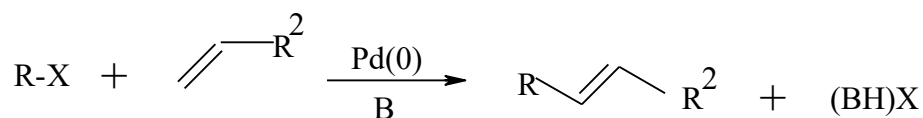
Наиболее эффективны бидентатные лиганды. В них два атома фосфора занимают *цис*-положения в координационной сфере металла, и поэтому объемистые заместители (см. формулы LIX - LXI) экранируют атом металла с одной стороны комплекса. Другая же ("рабочая") сторона, на которой координируется алкен, вследствие приобретенной асимметрии становится эффективным центром асимметрического гидрирования.

Фосфиновые лиганды с асимметрическим центром, не связанным с фосфором, легче синтезировать, чем катализаторы с хиральным фосфором, и они более разнообразны по структуре, а, следовательно, и по спектру каталитического действия.

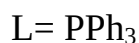
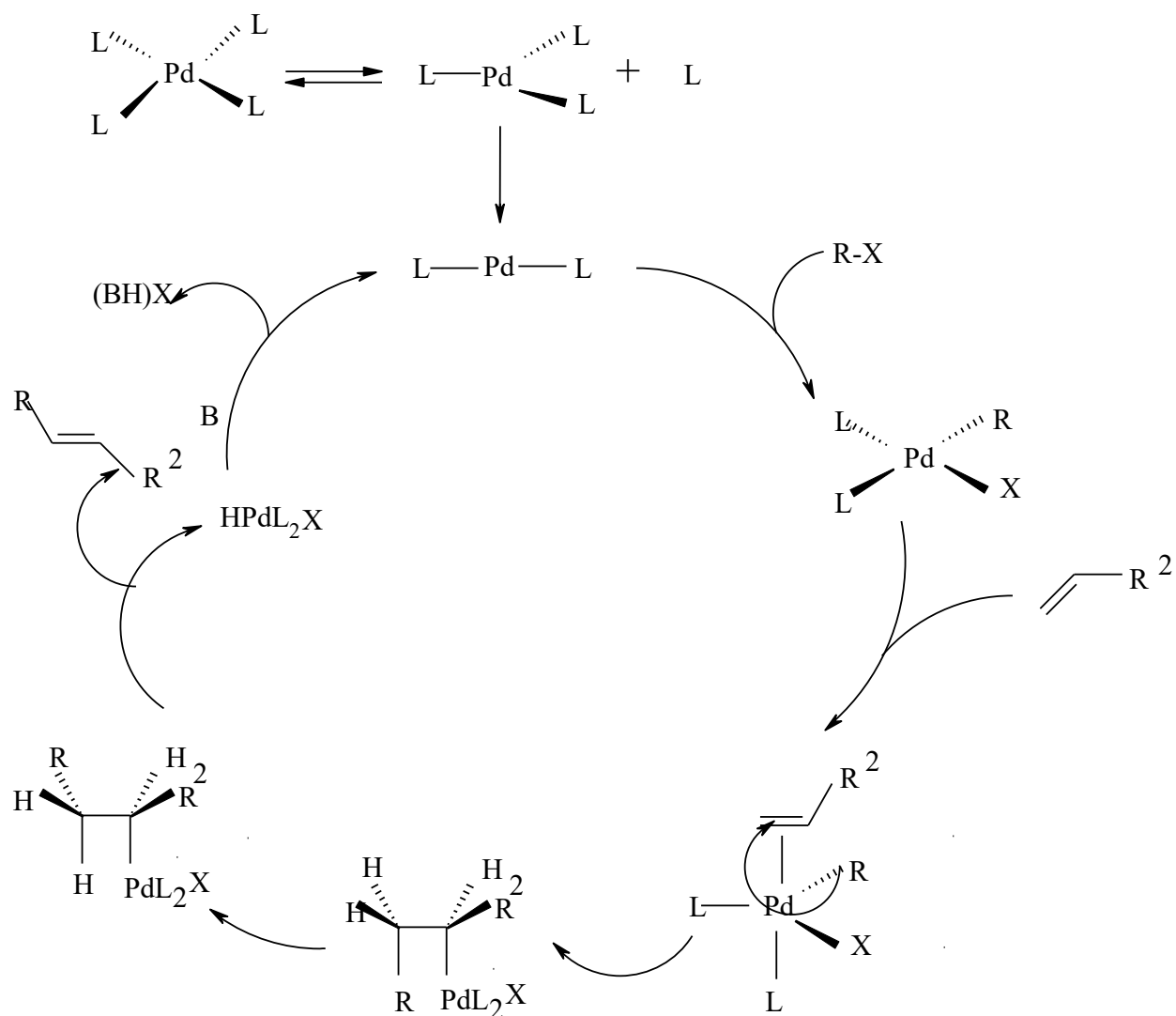
Родиевый комплекс на основе ферроценовского лиганда LXI способен проводить асимметрическое гидрирование даже прохиральных карбонильных соединений, например,



3. Реакция Хекка



R=арил, винил. X= Br, I



Реакция Хека — катализируемое комплексами палладия сочетание алкил- и арилгалогенидов с алкенами, содержащими при двойной связи хотя бы один атом водорода. Реакция была открыта американским химиком в 1968 году. Ошибочно используемое название «реакция Мизороки — Хека» возникло из-за многочисленных ссылок на работу 1971 года под авторством японского химика Т. Мизороки, где он также описывает данную реакцию, и работу Хека, датированную 1972 годом, хотя первооткрывателем Хек стал четырьмя годами раньше. Изначально реакция была открыта как сочетание арилтретичных соединений с алкенами в присутствии солей палладия, однако в

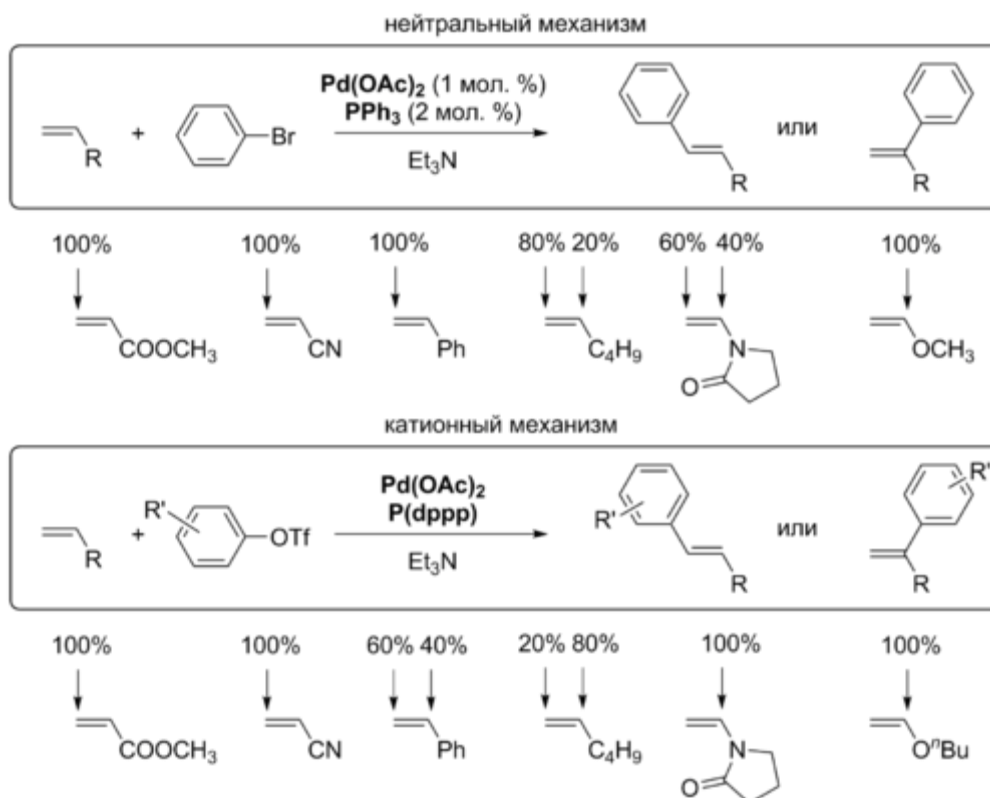
середине 1980-х годов появился каталитический вариант и удобные методы проведения этой реакции.

В настоящее время реакция формально представляет собой замещение атома водорода при двойной связи на алкильный или арильный остаток в составе галогенида с обращением конфигурации двойной связи.

На первой стадии реакции происходит окислительное присоединение галогенида к ненасыщенному атому палладия с образованием алкил(арил)палладиевого интермедиата. Затем происходит координация и внедрение молекулы алкена по связи C-Pd. При этом степень окисления палладия возрастает от 0 до +2. Наконец, на третьей стадии происходит β -элиминирование с образованием продукта реакции, после чего под действием основания происходит регенерация катализатора.

Для координации алкена с комплексом палладия необходимо, чтобы один из лигандов покинул координационную сферу металла. Для этого процесса предложено два механизма, которые различаются в зависимости от того, заряженный или незаряженный лиганд уходит из комплекса: в нейтральном механизме это делает, как правило, фосфин, а в катионном, или заряженном, механизме комплекс покидает анион X^- . Выбор пути зависит от природы лигандов, присутствующих в комплексе. Для монодентатных фосфиновых лигандов вероятно протекание реакции как по нейтральному пути, так и по катионному.

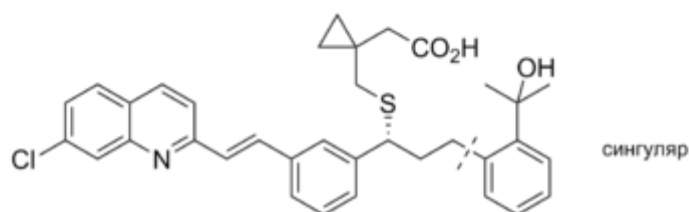
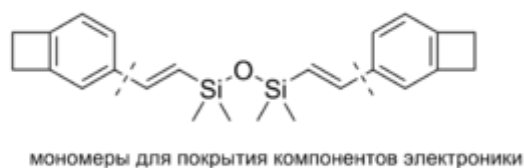
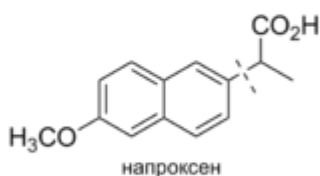
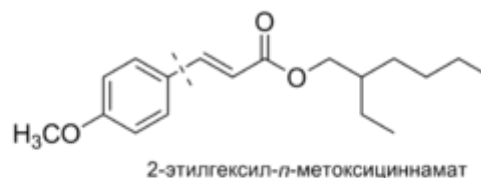
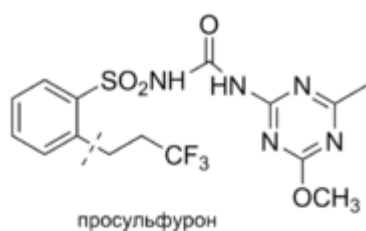
На стадии внедрения задаётся региоселективность реакции Хека, которая определяется пространственными и электронными факторами. Для нейтрального и катионного типа реакции с участием алкенов, обогащённых электронами, решающими являются электронные факторы: палладий присоединяется к атому углерода, имеющему бóльшую электронную плотность. Электронные факторы легко перекрываются пространственными: новая C-C-связь создаётся у менее замещённого атома углерода двойной связи. Именно этот критерий является решающим во внутримолекулярной реакции Хека.



На стадии β-элиминирования происходит выведение продукта из сферы реакции и образование гидридного комплекса палладия. Данная стадия совершается после смены конформации комплекса на более устойчивую, и образуется продукт *E*-конфигурации. Процесс протекает как *син*-элиминирование (то есть атомы палладия и водорода отщепляются по одну сторону молекулы субстрата). Обратимость стадии β-элиминирования приводит к частичной изомеризации алкена. Её можно избежать путём использования соли серебра в качестве основания.

Реакция Хека используется для промышленного синтеза ряда важных продуктов. Среди них гербицид просульфурон, получаемый по реакции 2-сульфонатобензолдиазония с 3,3,3-трифторпропеном, и солнцезащитное средство 2-этилгексил-*n*-метоксициннамат. Противовоспалительный препарат напроксен получают по реакции Хека между 2-бром-6-метокси-*n*-фталеном и этиленом и последующей реакцией карбонилирования. Реакция Хека совместима со многими функциональными группами, что позволяет её использовать на последних стадиях синтеза сложных соединений. Так, она являлась ключевой стадией в синтезе

противоастматического препарата сингуляра. Мягкие условия реакции позволили использовать её для сочетания неустойчивых ароматических бромидов для получения мономеров покрытий компонентов электроники.



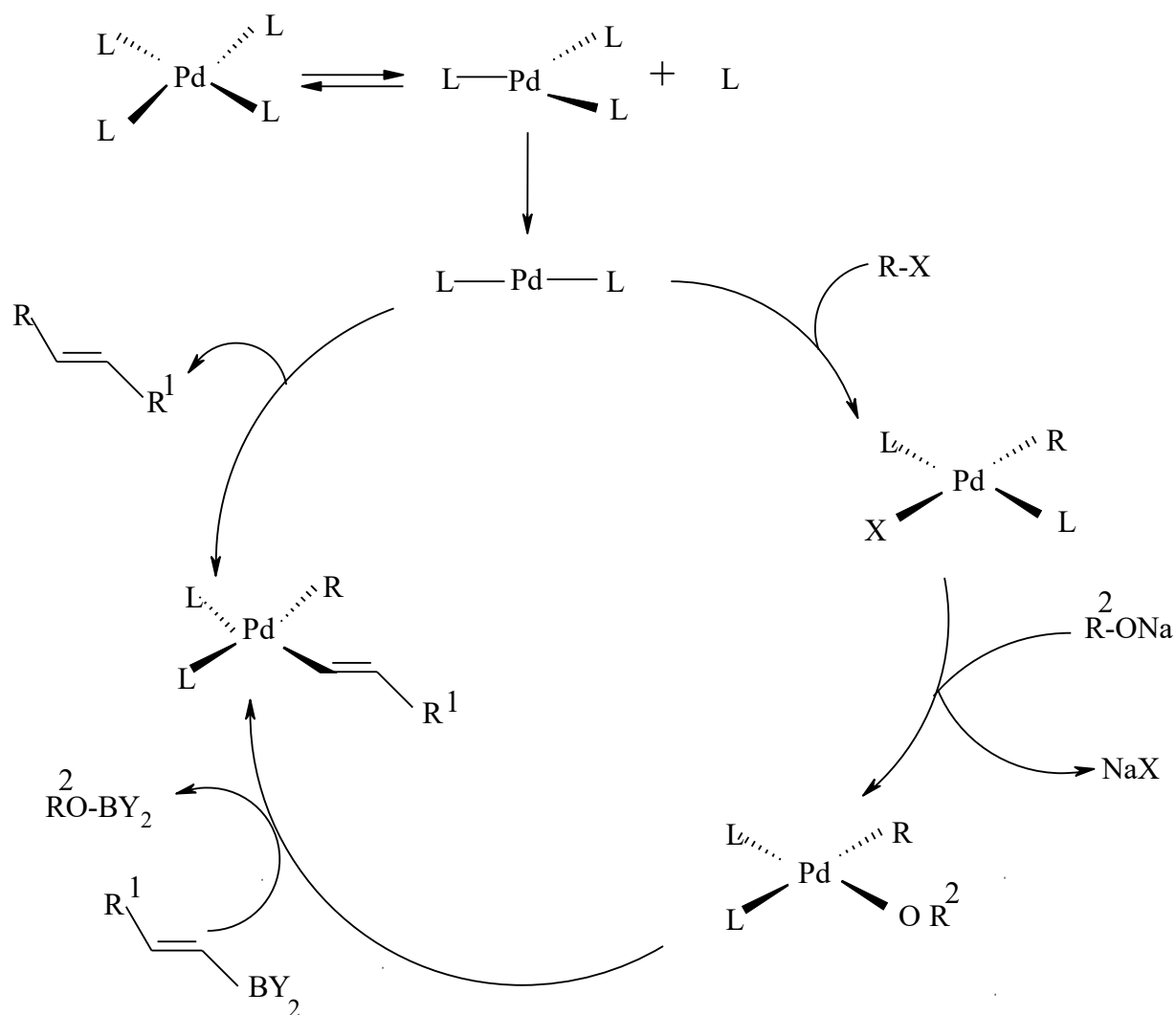
4. Реакция Сузуки



R= арил, аллил, алкенил, X=Br, I, если X=I, то и алкил

R¹= алкенил, арил, алкил. Y= OH, OR.

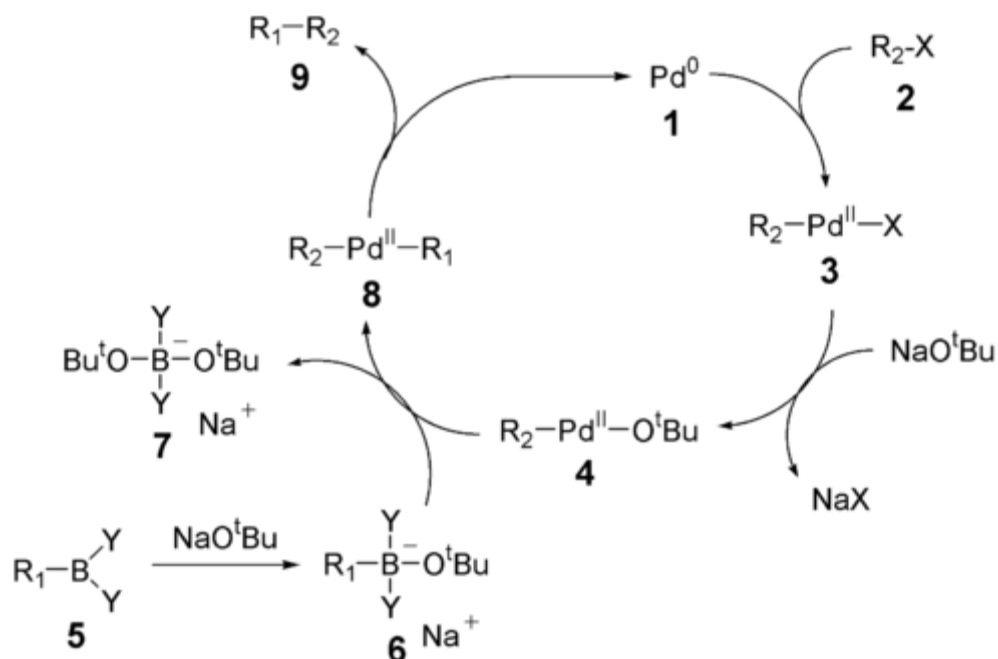
Эта важная реакция используется для кросс-сочетания борорганических соединений (обычно борорганических кислот) с алкенил, алкинил или хлорарильными соединениями, катализированного комплексами Pd⁰.



Борорганические кислоты устойчивы по отношению к кислороду воздуха и влаге, а также термостойки. Эта относительная инертность, однако, требует кватернизации атома бора в боронат анион при использовании оснований, таких, как OH^- , OAc^- , OEt^- с тем, чтобы генерировать активный реагент переноса карбаниона. В классическом каталитическом цикле реакции Сузуки используется комплексы Pd^0 .

Первым превращением является окислительное присоединение галогенида **2** к палладию, приводящее к образованию металлорганического соединения **3**. При взаимодействии соединения **3** с основанием образуется интермедиат **4**, который путём переметаллирования с

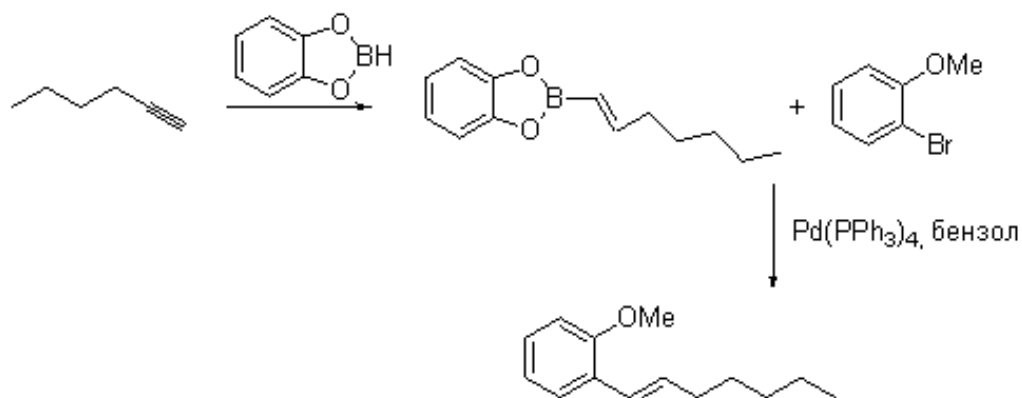
боратным комплексом **6** образует палладийорганическое соединение **8**.
Последней реакцией каталитического цикла является восстановительное элиминирование, приводящее к образованию целевого продукта **9** и регенерации катализатора **1**.



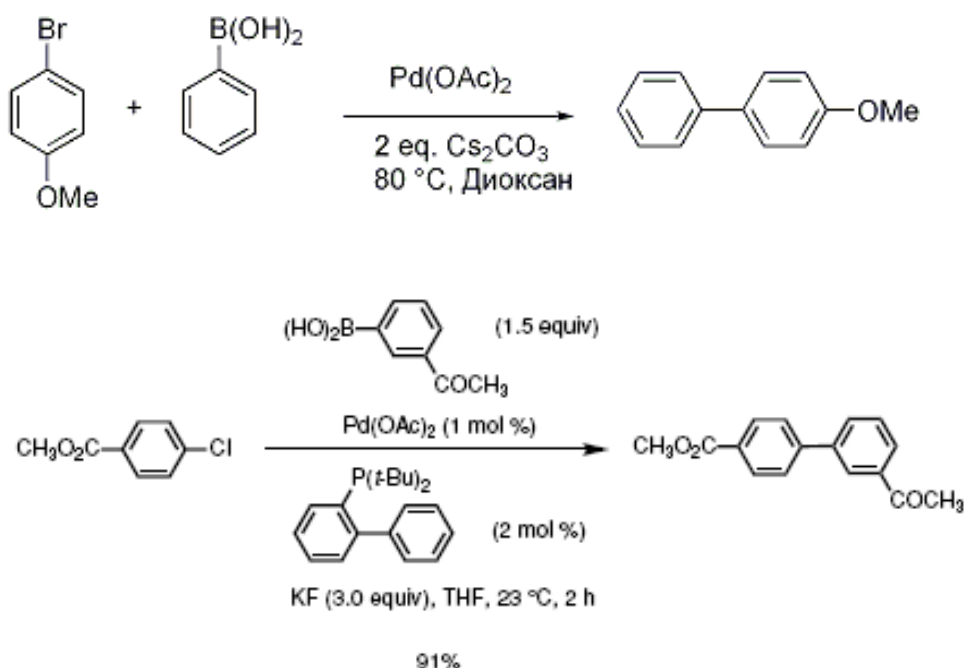
Окислительное присоединение проходит с сохранением стереохимической конфигурации в случае винилгалогенидов, в то время как проведение реакции с аллил- и бензилгалогенидами приводит к инверсии. При окислительном присоединении вначале образуется *цис*-палладиевый комплекс, который быстро изомеризуется в *транс*-изомер.

В экспериментах с мечеными дейтерием соединениями было показано, что восстановительное элиминирование проходит с сохранением стереохимической конфигурации.

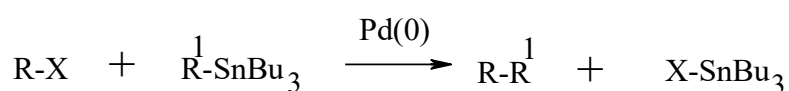
Одно из первых сочетаний по Сузуки, опубликовано Suzuki и Miyaura в 1979 году.



Новейшие примеры использования сочетания Сузуки:



5. Реакция Стилла



Реакция Стилла — вариант реакции кросс-сочетания, в которой взаимодействие арил-, алкенил-, алкинил- и алкилстанныанов с арил- или алкенилгалогенидами, трифлатами (трифторметилсульфонатами), арилдiazониевыми или иодониевыми солями, катализируемое различными комплексами Pd(0) ведет к обмену уходящей группы — галогена или

псевдогалогена — второго реагента на радикал-заместитель станнана. Реакция нашла широкое применение в органическом синтезе.

X может быть как галогеном (Cl, Br, I), так и псевдогалогенидом (трифлатом CF_3SO_3^-).

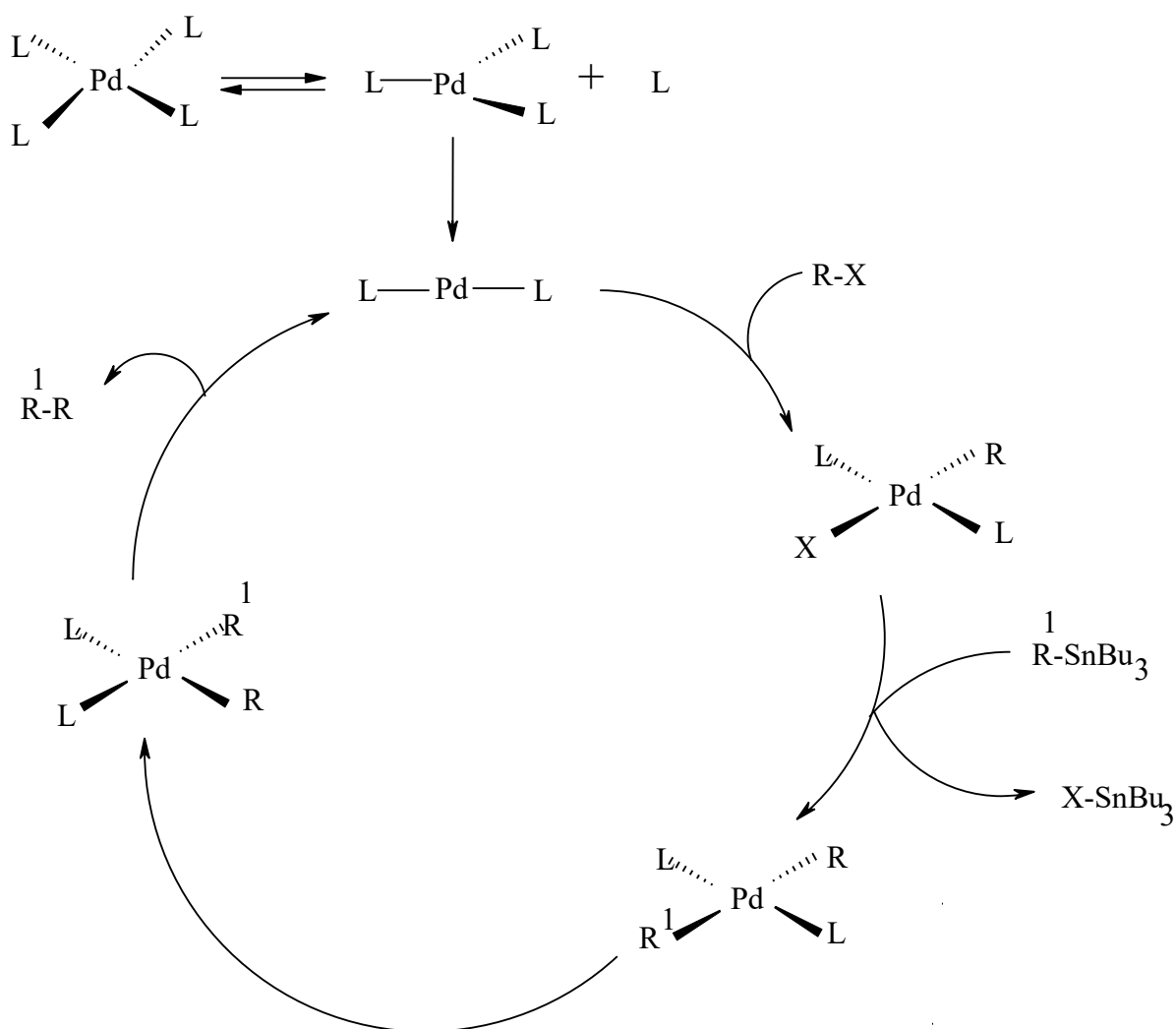
Реакция Стилле была открыта в 1977 году Джоном Кеннетом Стилле (John Kenneth Stille) и Дэвидом Мильштейном (David Milstein), который был постдоком в той же лаборатории. Реакция Стилле была использована для проведения около 50 % всех реакций кросс-сочетания, опубликованных в 1992 году. Также реакция используется в промышленных процессах, в частности в синтезе фармацевтических препаратов.

Обычно реакцию проводят в атмосфере инертного газа с использованием сухого и дегазированного растворителя, так как кислород воздуха может окислять палладиевый катализатор и провоцировать гомосочетание органометаллического соединения, что в свою очередь приводит к уменьшению выхода целевого продукта кросс-сочетания.

Как органические соединения олова, в реакцию могут быть введены триметилстаннильные или трибутилстаннильные производные. Хотя триметилстаннильные производные обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с трибутилстаннильными, их токсичность также примерно в 1000 раз выше, чем токсичность последних. Именно поэтому триметилстаннильные производные применяются лишь в случае крайней необходимости.

Механизм реакции Стилле довольно хорошо изучен. Первым процессом, инициирующем запуск каталитического цикла является восстановление палладиевого катализатора в активный $\text{Pd}(0)$. Окислительное присоединение органического галогенида дает *цис*-интермедиат, который быстро изомеризуется в *транс*-изомер. Трансметаллирование органическим производным олова приводит к формированию интермедиата. Последним процессом в этом каталитическом цикле является восстановительное элиминирование, которое приводит к

желаемому продукту кросс-сочетания и освобождению катализатора. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование проходят с сохранением стереохимической конфигурации исходных соединений.



Относительная скорость реакции с участием замещенных станнанов убывает в ряду заместителей:

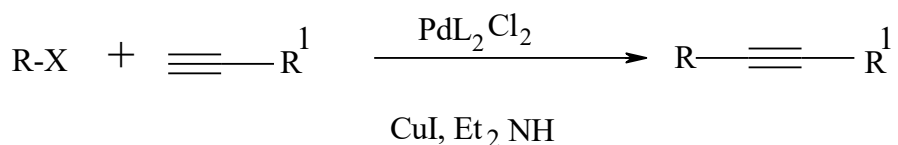
алкинил- > алкенил- > арил- > аллил- = бензил- > α -алкоксиалкил- > алкил-

Низкая реакционная способность алкильных производных олова является недостатком реакции. Однако, его можно преодолеть, если

использовать как среду для проведения реакции полярные апротонные растворители, такие как ГМФТА, ДМФА или диоксан.

В 2007 году были проведены масс-спектрометрические исследования, при этом было показано существование каталитического интермедиата с палладием 0 $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$, существование которых постулировалось, но не было до этого времени доказано прямым экспериментом. Также были обнаружены циклические интермедиаты трансметаллирования -Pd(II)-X-Sn-C- .

6. Реакция Соногашира



R=винил, арил

Реакция Соногашира — катализируемое палладием и медью кросс-сочетание винил- и арилгалогенидов с терминальными алкинами. В ходе данной реакции образуется углерод-углеродная связь между sp^2 -атомом галогенида и sp -атомом алкина. Её отличие от других реакций кросс-сочетания заключается в том, что один из субстратов реакции — алкин — не нужно предварительно активировать, переводя его в какое-либо металлоорганическое соединение. Реакция Соногашира может протекать в присутствии широкого спектра других функциональных групп, что особенно важно в синтезе сложных молекул, где реакция и нашла своё широкое применение.

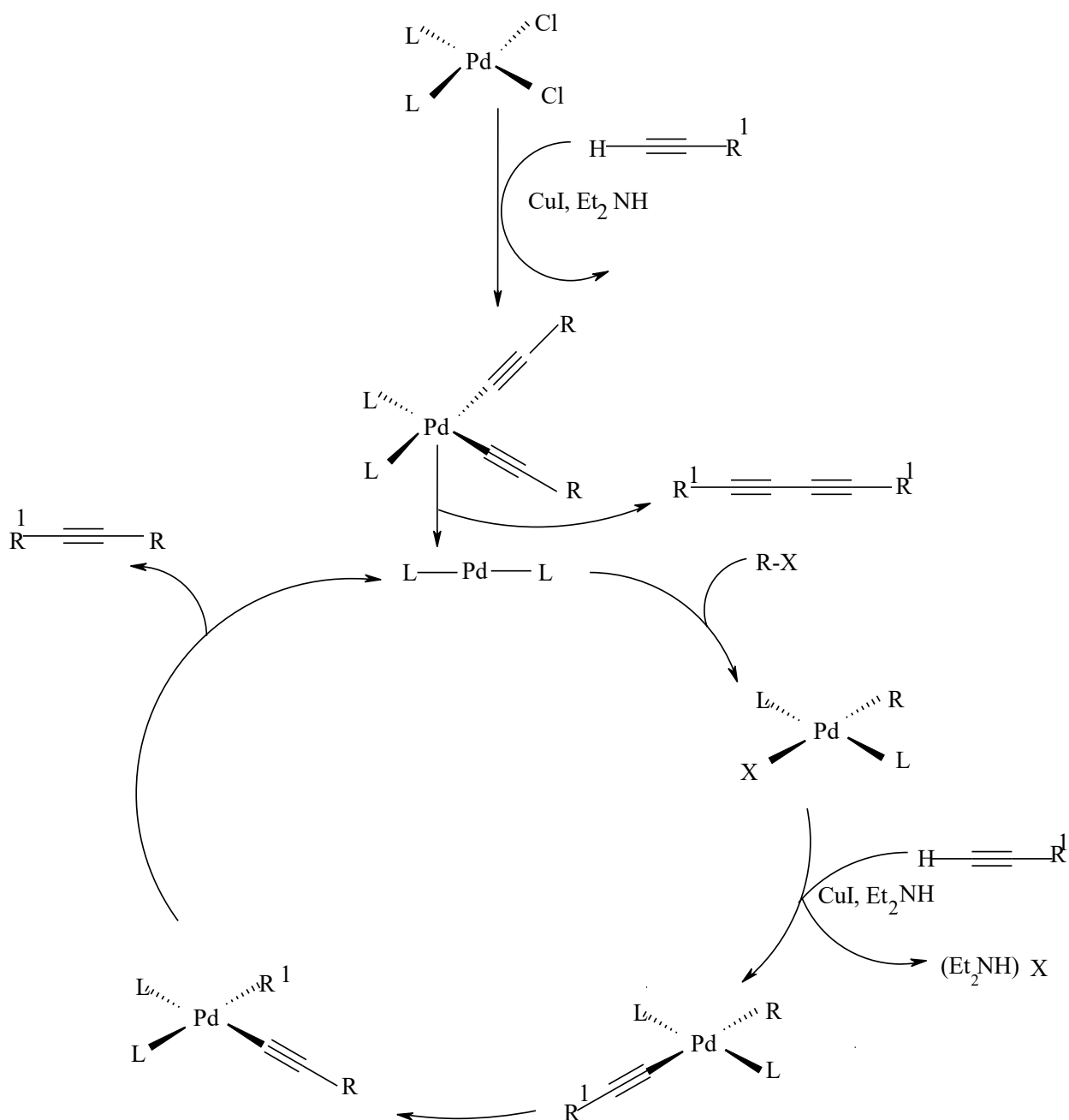
Принято считать, что реакция Соногашира протекает через двойной каталитический цикл. Каталитический цикл палладия похож на каталитические циклы в реакциях Сузуки и Хека, а вспомогательный каталитический цикл меди способствует переносу ацетиленовой группы к

атому палладия. Несмотря на то, что однозначно подтвердить протекание того или иного каталитического цикла трудно подтвердить экспериментально, основной цикл представляют в виде трёх стадий:

- окислительного присоединения галогенида к каталитической частице;
- переметаллирования;
- восстановительного элиминирования продукта реакции.

Ключевой каталитической частицей в основном цикле служит комплекс палладия(0) (например, $\text{Pd(PPh}_3)_2$ или другой), который может вводиться в виде тетраakis(трифенилфосфин)палладия, либо генерироваться *in situ* из комплекса палладия(II) путём его восстановления избытком фосфина или алкина. В оригинальной работе Соногашира катализатор образуется за счёт восстановительного сочетания «жертвенного» алкина: две ацетиленовые группы под действием основания и меди переносятся к атому палладия, после чего элиминируются с образованием диацетилена, и происходит образование низкокоординированного комплекса палладия.

Каталитический цикл палладия начинается со стадии окислительного присоединения, в ходе которого винилгалогенид или арилгалогенид присоединяется к катализатору с разрывом связи C–X и образованием комплекса палладия(II). Затем комплекс присоединяет алкиновый лиганд через стадию переметаллирования. Этому процессу способствует сокаталитический цикл меди, в котором терминальный алкин превращается в соответствующий ацетиленид меди(I) через промежуточное образование π -комплекса с медью. Наконец, последняя стадия восстановительного элиминирования приводит к продукту реакции.



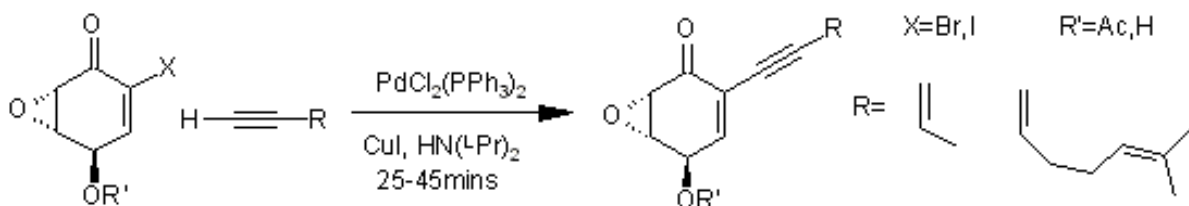
Реакционная способность галогенидов в реакции Соногаширы коррелирует с их способностью вступать в окислительное присоединение: она уменьшается от иодидов к хлоридам.

Для иодидов и электронодефицитных трифлатов и бромидов окислительное присоединение протекает быстро, а лимитирующей стадией является переметаллирование ацетиленида меди, которое происходит

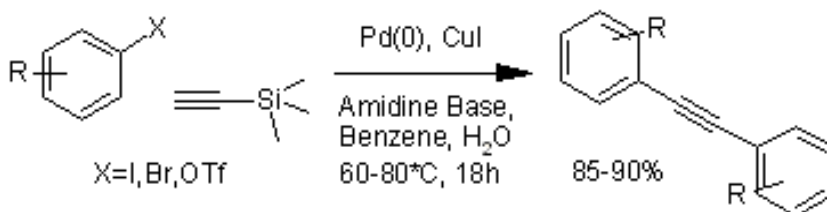
медленнее. В случае богатых электронами бромидов и хлоридов лимитирующей стадией является окислительное присоединение.

Условия реакции довольно мягкие и ее часто проводят при комнатной температуре. Геометрия алкена остается неизменной в результате сочетания и поэтому активно использовалась для синтеза эндиновых антибиотиков, многообещающих противораковых препаратов

В приведенном ниже примере сочетание Соногашира было использовано для синтеза (+)- и (-)-Harveynone и (-)-Tricholomenyn A из 2-йодо-2-циклоакленонов и терминальных ацетиленов. Интересен в историческом плане, так как ранее было использовано сочетание Стилле и опубликовано невозможность использовать сочетания Соногашира для этой цели.



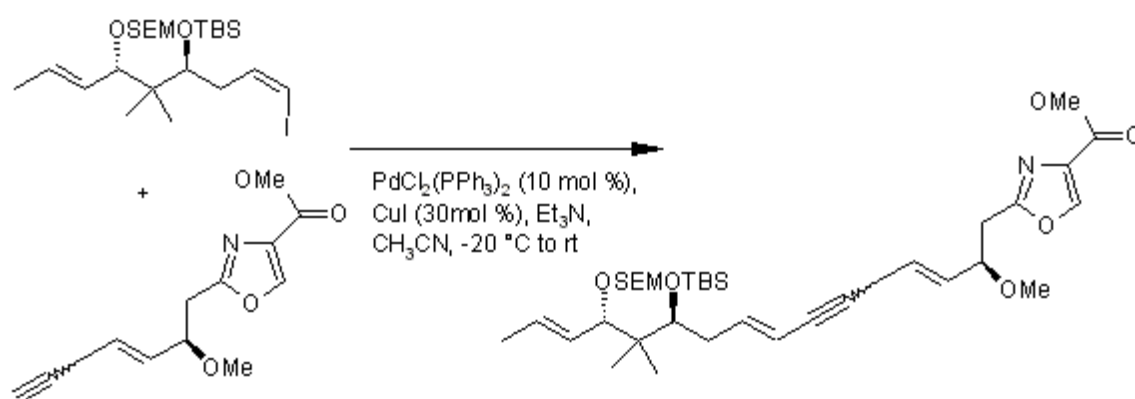
Современные примеры сочетания Соногашира:



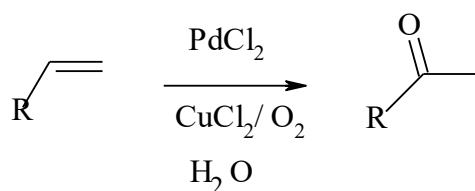
Этот современный пример One-Pot синтеза симметричных и несимметричных диарилацетиленов посредством модификации сочетания Соногашира. В этой модификации использовалось амидиновое основание и стехиометрическое количество воды для снятия защиты с триметилсилилацетиленовых интермедиатов. Этот пример демонстрирует большие возможности сочетания Соногашира для синтеза, надо только

помнить что оно часто требует снятия/постановки силильной защиты для терминальных алкинов.

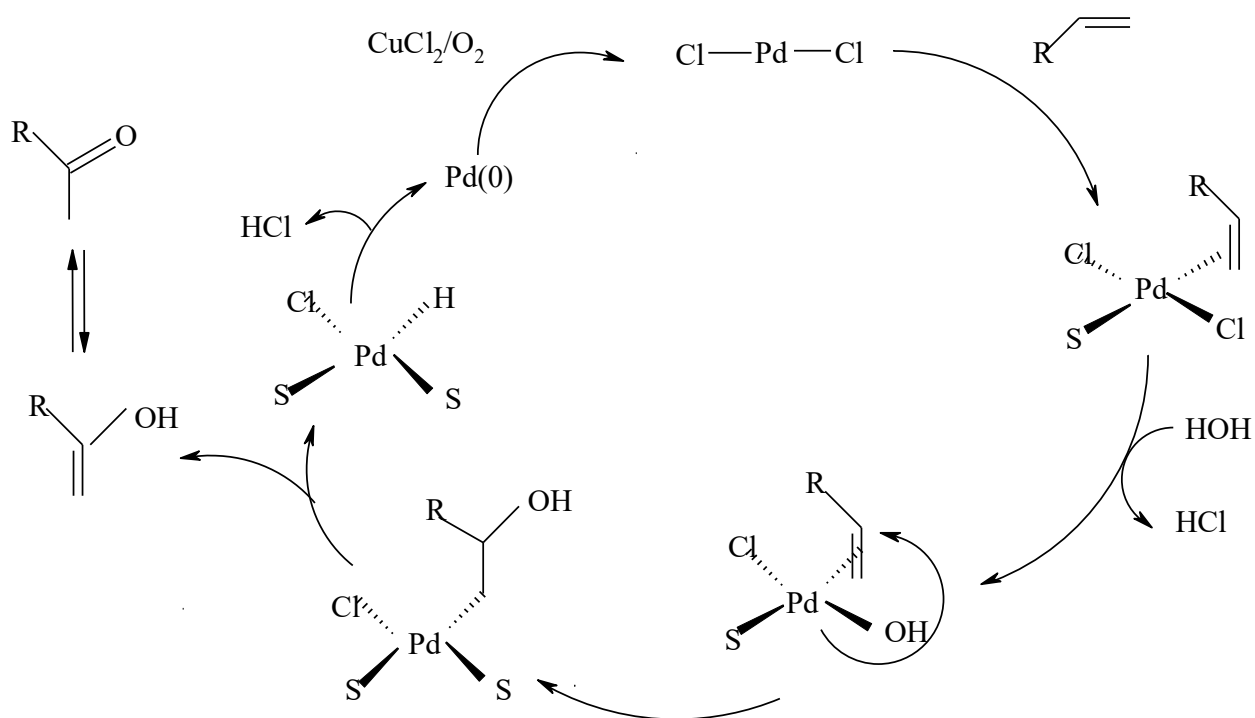
Другой современный пример удачного использования сочетания Соногашира в синтезе природных соединений. Сочетание Соногашира было использовано для ключевой стадии: сочетания двух больших фрагментов и иллюстрирует его важность.



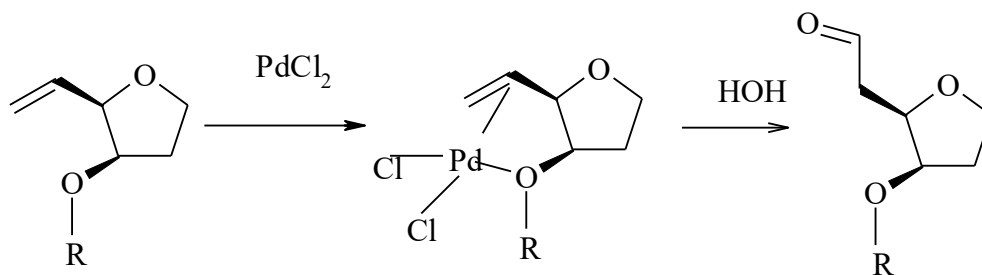
7. Реакция Смида (Ваккер процесс)



Реакция специфична для терминальных алкенов, интернальные алкены значительно труднее координируют.



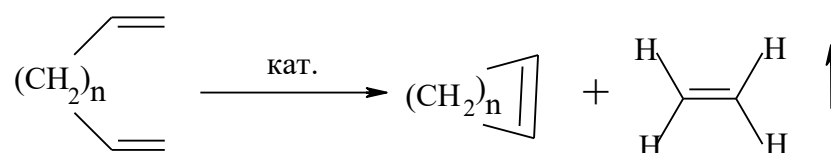
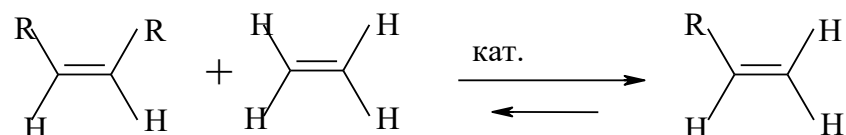
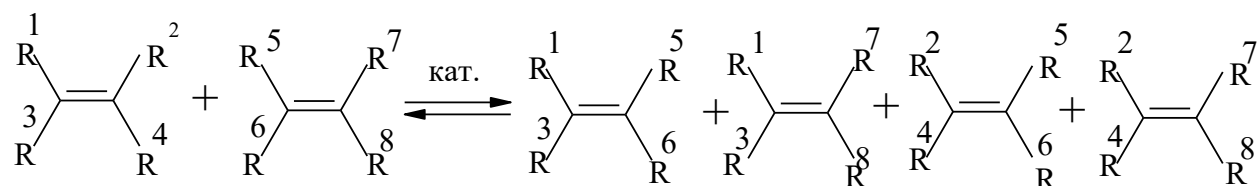
Как правило, гидроксильная группа оказывается у вторичного атома углерода, что приводит к образованию метилкетона. Однако, если алкен содержит функциональные группы способные координировать с палладием с образованием пяти или шестичленных циклов, гидроксильная группа оказывается связанной с терминальным атомом углерода, что приводит к образованию альдегида.



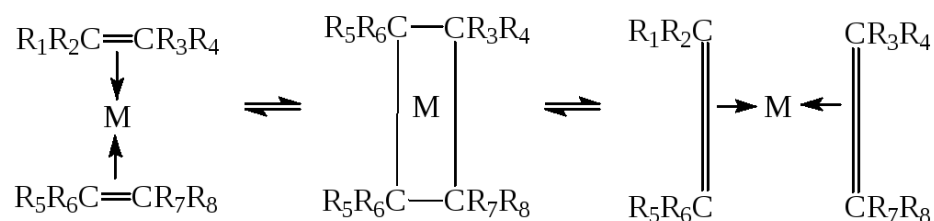
8. Реакция метатезиса (от греческого перестановка)

Метатезис алкенов - это процесс, при котором в алкене разрываются как p -, так и s -связи углерод-углерод, а затем эти связи вновь образуются, и при этом происходит статистическое распределение алкилиденовых (карбеновых) фрагментов $R^1R^2C=$ таким образом, что устанавливается

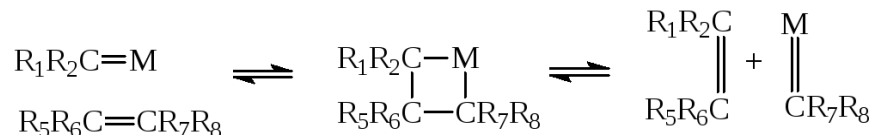
равновесная для данных условий конфигурация реагентов и продуктов. Следовательно, роль катализаторов метатезиса состоит в ускорении установления следующих равновесий:



С точки зрения механизма реакции метатезиса (с греч.: "реакции перестановки") наибольший интерес представляет вопрос о том, каким образом металлический центр осуществляет разрыв старых и образование новых связей в алкенах? Постулирован согласованный механизм, включающий координацию сразу двух молекул алкена с последующим образованием и раскрытием циклобутанового цикла:



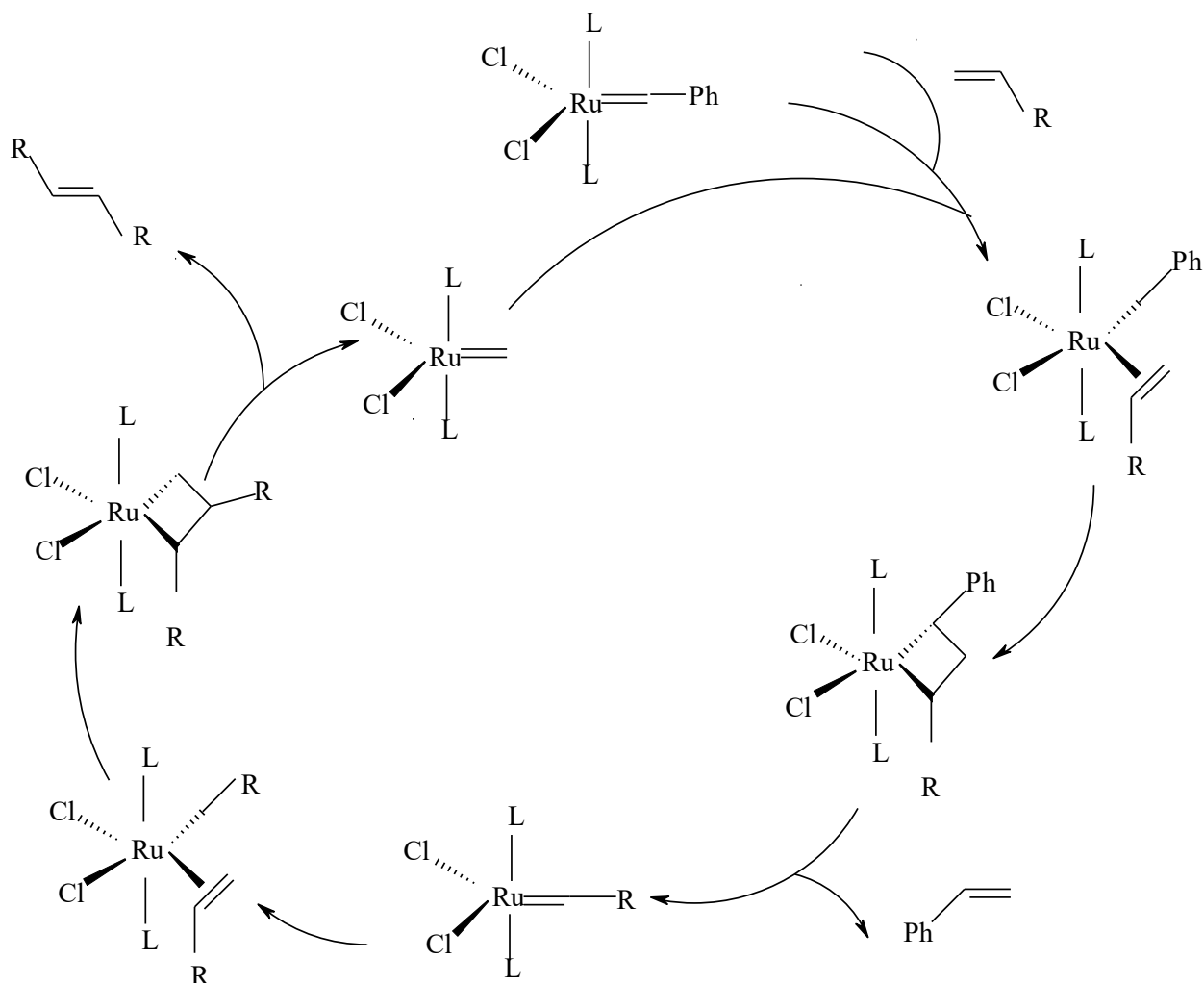
Однако в настоящее время доказано, что метатезис является цепным процессом, в ходе которого образуются металл-карбены ($R^1R^2C=M$), а затем металлациклобутаны:



Механизм метатезиса был предложен в 1971 году Шовеном. Он включает образование металл-карбеновых частиц (точнее – металл-алкилиденовых), координацию олефинов с атомом металла этих частиц с последующим смещением координированного олефина и образованием металлоциклобутанового интермедиата и, на заключительном этапе, топологически идентичный сдвиг вновь координируемого олефина в металлоциклобутане в направлении, перпендикулярном первоначальному сдвигу олефина. Это обстоятельство приводит к образованию металлалкилиденового комплекса, с которым координируется новый олефин, а затем высвобождается. Новый олефин содержит карбеновые фрагменты, входившие в состав катализатора и другого олефина. Новый металл-алкилиденовый комплекс содержит один из карбенов, входивший в состав исходного олефина, и входит в каталитический цикл подобно первому комплексу. Фактически, в зависимости от ориентации координированного олефина в новом каталитическом цикле может образоваться два различных металлоциклобутана, один из которых впоследствии дает симметричный олефин, а другой – олефин исходный. Таким образом, в каталитических циклах поочередно участвуют две металл-алкилиденовых частицы, образующиеся в результате комбинации металла с каждым из карбенов, входящих в состав исходного олефина.

Современный процесс - катализируемый рутением метатезис олефинов является идеальным для использования на последних стадиях полного

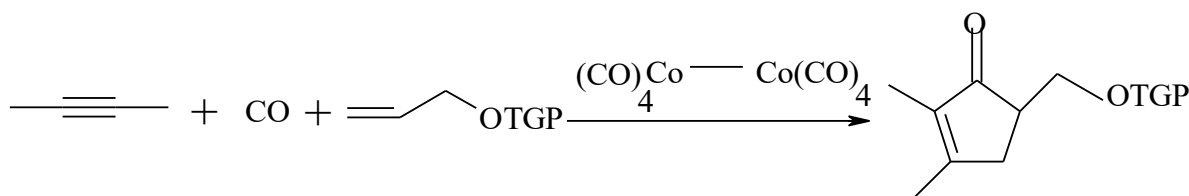
синтеза, поскольку здесь требуется хемоселективность, демонстрируемая катализатором, и мягкие условия проведения реакции.



Рутениевые катализаторы метатезиса также идеально подходят для использования в тандеме с реакциями с участием ацетиленов и циклических систем, поскольку они стабильны в отношении различных условий проведения реакции, реагентов и, часто, их присутствие не будет мешать последующим реакциям модификации. Комбинация реакционной способности и совместимости к функциональным группам привело к широкому использованию метатезиса олефинов химическим

сообществом, что отразилось в большом числе цитирований по использованию катализируемого рутением реакций метатезиса. Полезным свойством метатезиса олефинов является обратимость реакций. Метатезис олефинов является термодинамически контролируемой реакцией; поэтому, самосборка большинства стабильных продуктов реакций метатезиса можно добиться, просто оставив реакционную смесь в покое для достижения равновесия. В современных промышленных условиях, использование эффективных химических процессов, преимущественно тех, что характеризуются минимальным воздействием на окружающую среду, имеет большое значение.

9. Реакция Паусона-Ханда



Алленовая реакция Паусона-Ханда, катализируемая соединениями родия (I).

Реакция циклоприсоединения между алкиновым и алленовым фрагментами одной молекулы и молекулой монооксида углерода, приводящая к образованию α,β -непредельного цикlopентенона. В классическом варианте этой реакции используется карбонил кобальта в качестве катализатора.

Эта реакция является одной из ключевых стадий в синтезе таких природных соединений, как то: (+)-ингенола, (+)-форбола, (+)-ахаленсолида и (+)-индиканона.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия. – 2-е изд. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 745 с.
2. Биометаллоорганическая химия / ред. Ж. Жауэн; пер с англ. – 2-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2015. – 505 с.

Дополнительная:

1. Киселев, Ю.М., Добрынина, Н.А. Химия координационных соединений. М: "Издательский центр «Академия»". 2007. 352 с.
2. Джемилев, У.М., Поподько, Н.Р., Козлова, Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения. М.: Химия. 1999, 648 с.
3. Коллмен, Дж., Хигедас, Л., Нортона, Дж., Финке, Р. Металлорганическая химия переходных металлов. Часть 1. М. Мир, 1989, 505 с.
4. Коллмен, Дж., Хигедас, Л., Нортона, Дж., Финке, Р. Металлорганическая химия переходных металлов. Часть 2. М. Мир, 1989, 504 с.
5. Хенрици-Оливэ, Г., Оливэ, С. Координация и катализ. М.: Мир. 1980.
6. Хербергольд, М. π -Комплексы металлов М. Мир, 1975, 449 с.
7. Методы элементоорганической химии. Типы металлорганических соединений переходных металлов. Книга первая (под ред. А.Н. Несмеянова) М.: Наука, 1975, с. 217.
8. Белецкая, И.П. Металлоорганическая химия. Части 1-4.
9. Часть 1. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.11. (1998) 85-89.
10. Часть 2. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.11. (1998) 90-95.
11. Часть 3. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.2. (2000) 83-87.
12. Часть 4. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.2. (2000) 88-92.
13. Черкасов, Р.А. Элементоорганические соединения: интеграция химии на современном этапе. Соросовский образовательный журнал Т.5. (1997) 30-34.

14. Анаников, В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014. Т.83. Номер 10. С. 885-985.

Интернет-ресурсы:

1. <http://elibrary.ru> - Научная электронная библиотека, система РИНЦ.
2. <http://ellib.gpntb.ru> - Электронная библиотека ГПНТБ России.
3. <http://www.scintific.narod.ru/index.htm> - Каталог научных ресурсов (ссылки на специализированные научные поисковые системы, электронные архивы, средства поиска статей и ссылок).

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания для организации и проведения самостоятельной
работы по дисциплине

Металлокомплексный катализ

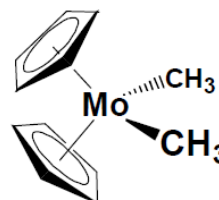
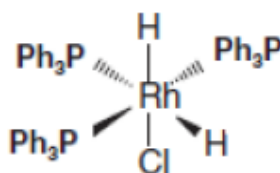
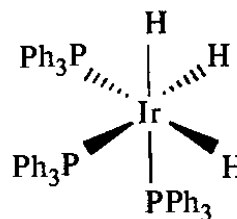
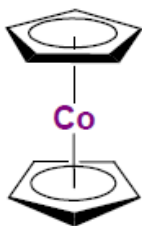
Для направления подготовки 04.03.01 Химия
Направленность (профиль) Органическая и медицинская химия

Ставрополь, 2026

Примеры заданий для самостоятельной подготовки к практическим занятиям

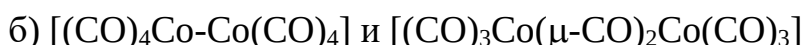
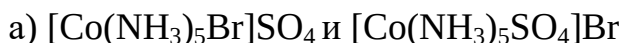
Вариант 1

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).

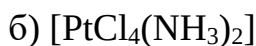


2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):



• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах: (4 балла)



3. Охарактеризуйте изомерию координационных комплексов, приведите примеры (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

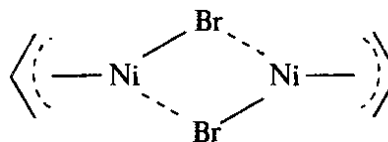
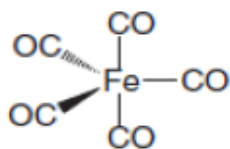
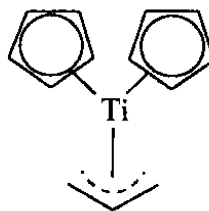
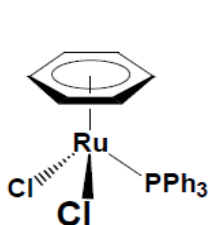
а) Комплексонаты

б) Криптандаты

5. Замещение лигандов (общий вид, характеристика). Напишите примеры: S_N1 , уменьшение гаптности (7 баллов).

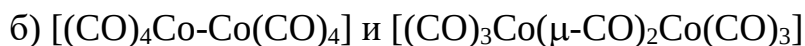
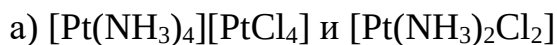
Вариант 2

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

- К какому типу изомерии относятся (2 балла):



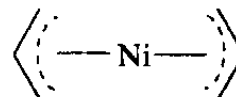
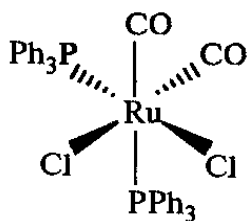
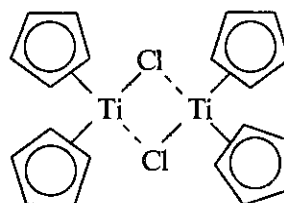
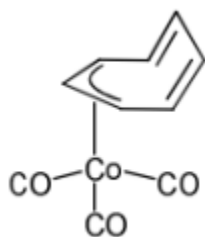
- Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):



3. Приведите примеры оптических изомеров комплексов и дайте характеристику (2 балла).
4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):
 - а) Хелаты
 - б) Гомо-и гетероядерные кластеры
5. Миграционное внедрение/миграционное извлечение (общий вид, характеристика). Напишите примеры: внедрение CO, C=C (7 баллов).

Вариант 3

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



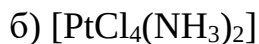
2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):

а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$

б) $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{PtCl}_2]$ и $[\text{Cl}(\text{R}_3\text{P})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$

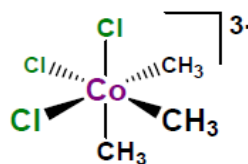
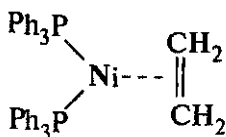
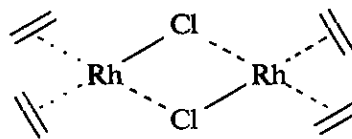
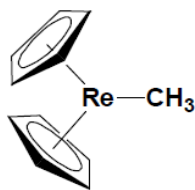
• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):



3. В чем заключается сущность связевой изомерии, для комплексов с какими лигандами она наблюдается? (2 балла)
4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):
 - а) Внутрикомплексные соединения
 - б) Циклометаллированные комплексы
5. Замещение лигандов (общий вид, характеристика). Приведите примеры: $\text{S}_{\text{N}}2$, уменьшение гаптности (7 баллов).

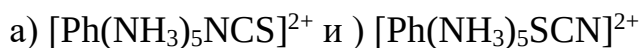
Вариант 4

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):



• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (2 балла):



3. Приведите пример лигандных изомеров комплексов и дайте характеристику (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

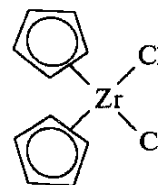
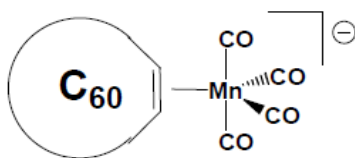
а) Комплексы с основаниями Шиффа;

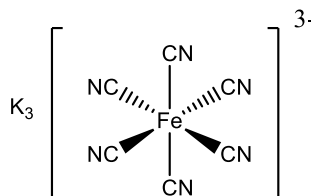
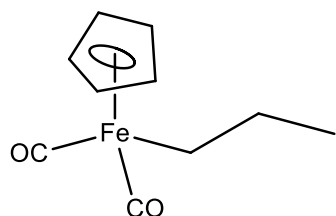
б) Порфирины

5. Окислительное присоединение/восстановительное отщепление (общий вид, характеристика). Приведите примеры: полярные электрофилы, кратные связи (7 баллов).

Вариант 5

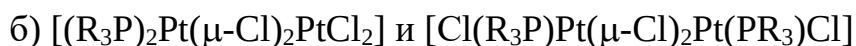
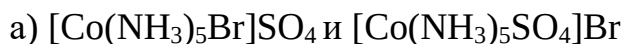
1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).





2. (6 баллов)

- К какому типу изомерии относятся (2 балла):



- Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):

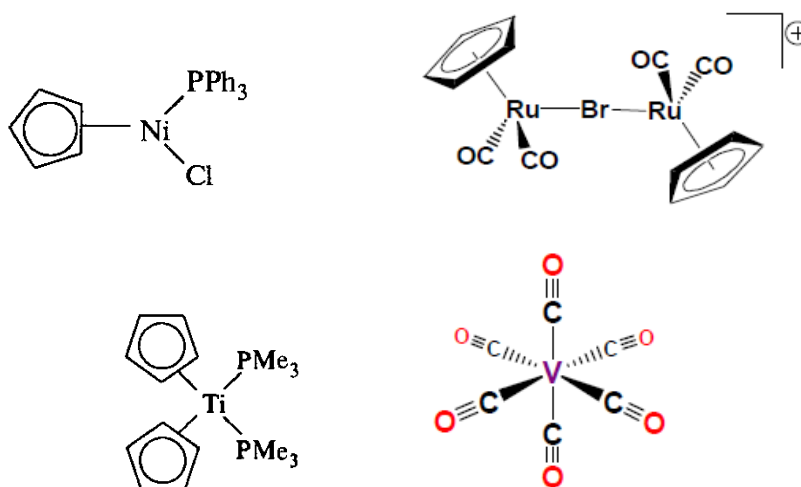


- Охарактеризуйте формальную изомерию и приведите пример комплексов (2 балла).
- Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):
 - Ионофоры;
 - Комплексы с краун-эфирами
- Окислительное присоединение/восстановительное отщепление (общий вид, характеристика). Приведите примеры: неполярные электрофилы, кратные связи, малые циклы) (7 баллов)

Вариант 6

- Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность

ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):

а) $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ и $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$

б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$

• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):

а) $[\text{PdEn}_2\text{Br}_2]$

б) $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$

3. Приведите пример лигандных изомеров комплексов и дайте характеристику (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

а) Макроциклические комплексы;

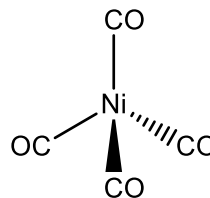
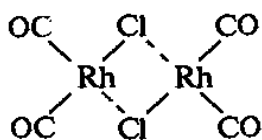
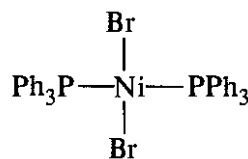
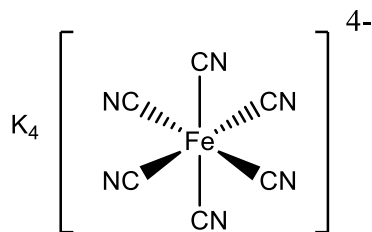
б) Комплексоны

5. Замещение лигандов (общий вид, характеристика). Напишите примеры:

S_N1 , уменьшение гаптности (7 баллов)

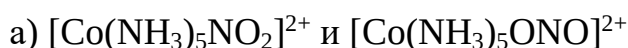
Вариант 7

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):



• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):



3. Охарактеризуйте ионизационную изомерию и приведите пример комплексов (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

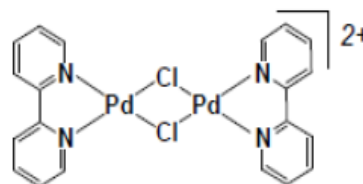
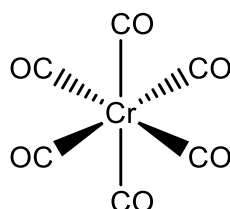
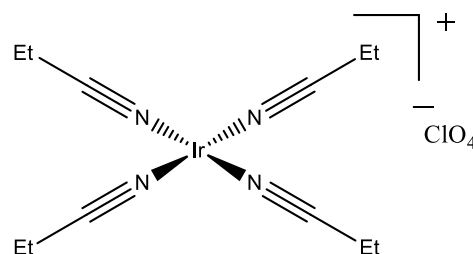
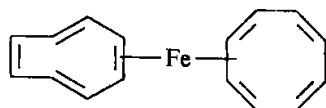
а) Циклометаллированные комплексы;

б) Хелаты

5. Окислительное присоединение/восстановительное отщепление (общий вид, характеристика). Приведите примеры: неполярные электрофилы, кратные связи, малые циклы) (7 баллов).

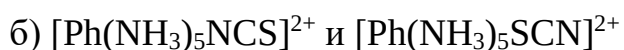
Вариант 8

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):



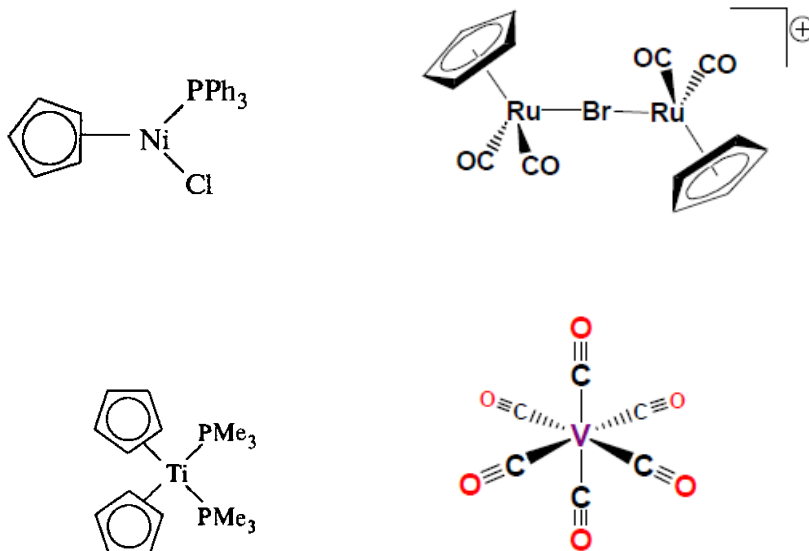
• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):



3. Охарактеризуйте координационную изомерию и приведите пример комплексов (2 балла).
4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):
 - а) Внутриккомплексные соединения;
 - б) Супрамолекулярные комплексы с криптандами
5. Миграционное внедрение/миграционное извлечение (общий вид, характеристика). Напишите примеры: внедрение CO, C=C (7 баллов)

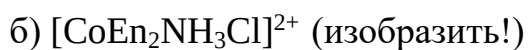
Вариант 9

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):



• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):



3. Охарактеризуйте координационную изомерию и приведите пример комплексов (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

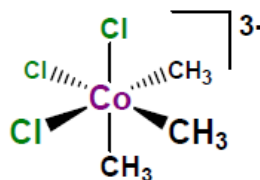
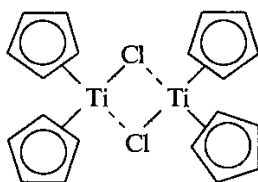
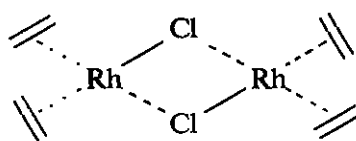
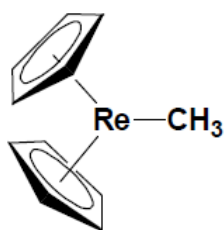
а) Циклометаллированные комплексы;

б) Хелаты

5. Замещение лигандов (общий вид, характеристика). Приведите примеры:
 S_N2 , уменьшение гаптности (7 баллов)

Вариант 10

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

- К какому типу изомерии относятся (2 балла):

а) $[Men]^{3+}$ (изобразить!)

б) $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$

- Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):

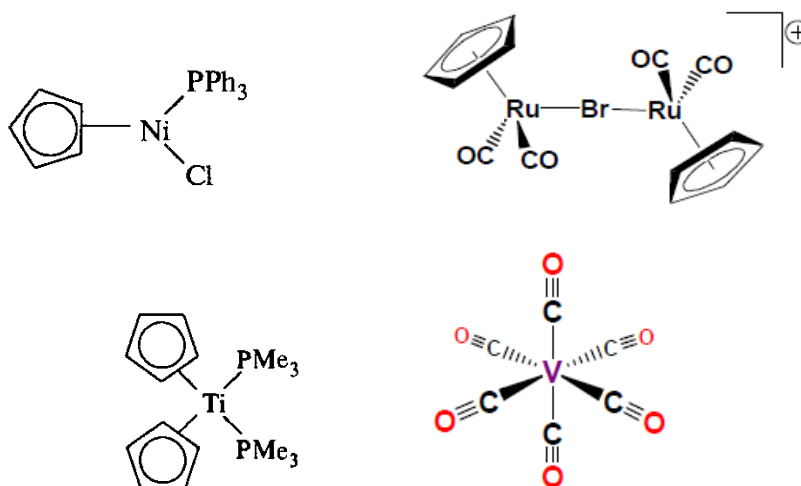
а) $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$

б) $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$

3. Охарактеризуйте оптическую изомерию комплексов и приведите примеры (2 балла).
4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):
- а) Комплексы с основаниями Шиффа
 - б) Ионофоры
5. Окислительное присоединение/восстановительное отщепление (общий вид, характеристика). Приведите примеры: полярные электрофилы, кратные связи) (7 баллов)

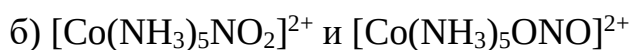
Вариант 13

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):



• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):



3. Приведите пример лигандных изомеров комплексов и дайте характеристику (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

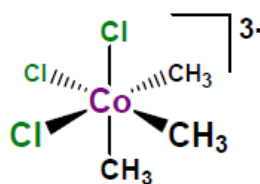
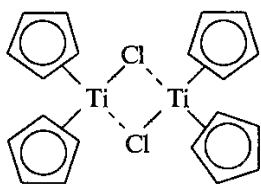
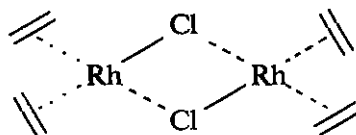
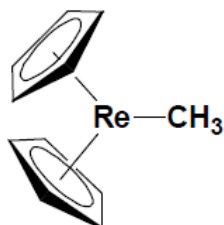
а) Макроциклические комплексы;

б) Комплексоны

6. Замещение лигандов (общий вид, характеристика). Напишите примеры:
 S_N1 , уменьшение гаптности (7 баллов)

Вариант 14

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).



2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):

а) $[\text{Men}]^{3+}$ (изобразить!)

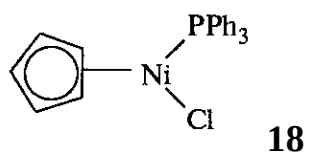
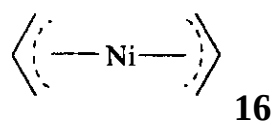
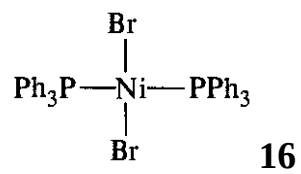
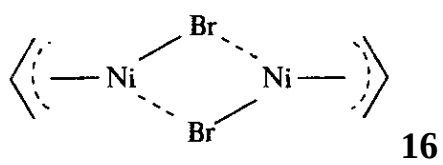
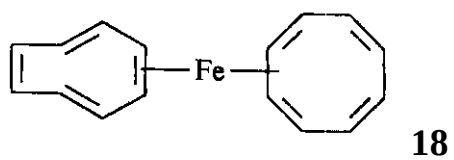
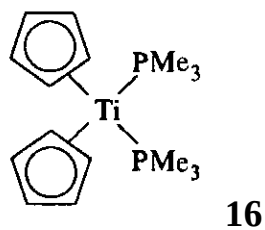
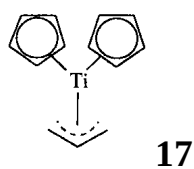
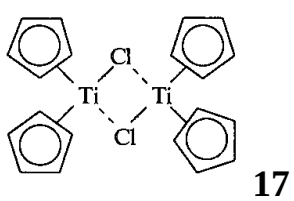
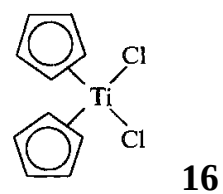
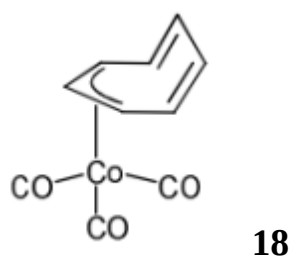
б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$

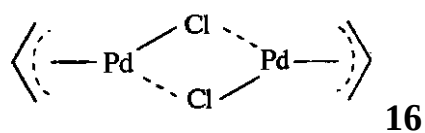
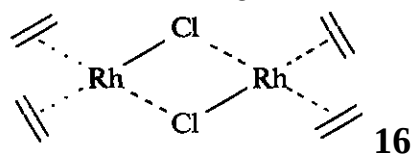
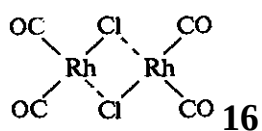
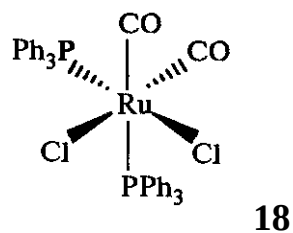
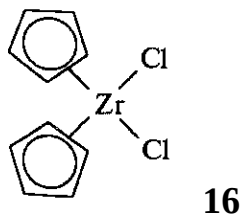
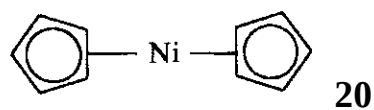
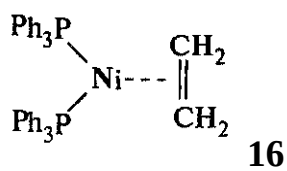
• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):

а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

б) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

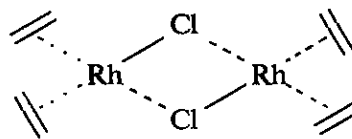
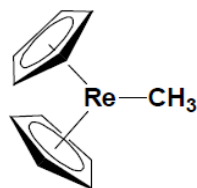
3. Охарактеризуйте оптическую изомерию комплексов и приведите примеры (2 балла).

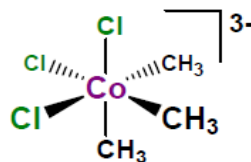
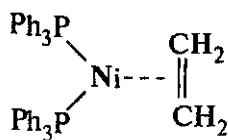




Вариант 11

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).





2. (6 баллов)

• К какому типу изомерии относятся (2 балла):

а) $[\text{Ph}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ и $[\text{Ph}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$

б) $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ и $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$

• Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (2 балла):

а) $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$

б) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

3. Приведите пример лигандных изомеров комплексов и дайте характеристику (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

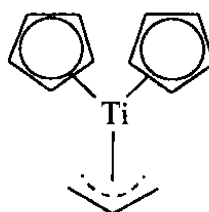
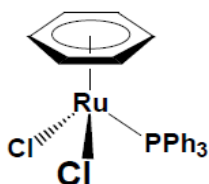
а) Комплексы с основаниями Шиффа;

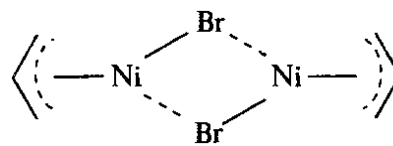
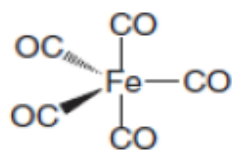
б) Порфирины

6. Окислительное присоединение/восстановительное отщепление (общий вид, характеристика). Приведите примеры: полярные электрофилы, кратные связи) (7 баллов).

Вариант 12

1. Подсчитать общее число электронов в приведенных ниже комплексах, используя как «ковалентный», так и «ионный» метод. Указать гаптность ненасыщенных лигандов и тип связывания лиганда с металлом (8 баллов).





2. (6 баллов)

- К какому типу изомерии относятся (2 балла):

а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

б) $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ и $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu-\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$

- Определите число геометрических изомеров и изобразите расположение лигандов в следующих октаэдрических и плоско-квадратных комплексах (4 балла):

а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$

б) $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$

3. Приведите примеры оптических изомеров комплексов и дайте характеристику (2 балла).

4. Охарактеризуйте и приведите примеры следующих типов комплексов (2 балла):

а) Хелаты

б) Гомо-и гетероядерные кластеры

5. Миграционное внедрение/миграционное извлечение (общий вид, характеристика). Напишите примеры: внедрение CO, C=C (7 баллов).

Вопросы для самоконтроля

1. Определите понятия координационного числа, донорного атома, дентатности лиганда, гаптической лиганда, внутренней координационной сферы, внешней координационной сферы, комплекса, координационного соединения, координационного полиэдра, π -лиганда.

2. Приведите примеры следующих типов комплексов: ацидокомплексы, амминокомплексы, гидроксокомплексы, хелаты, внутрикомплексные соединения, комплексы с макроциклическими лигандами, криптаты, комплексы с краун-эфирами, подандами, порфиринами, фталоцианинами, полиядерные комплексы.
3. Приведите примеры дитопных и тритопных лигандов.
4. Назовите характерные координационные полиэдры для комплексов с координационными числами 4, 5, 6, 7, 8, 12.
5. Охарактеризуйте структурную (связевую) изомерию. Приведите примеры амбидентных лигандов.
6. Что такое изомерия координационного положения?
7. Конформационная (аллогональная, политопическая изомерия). Какие факторы ее определяют? Приведите примеры.
8. Дайте характеристику оптической изомерии. Что такое энантиомер, хиральность, конфигурация, конформация, хиральность?
9. Сформулируйте правило - влияния, правило Пейроне, правило Йергенсена, приведите примеры синтеза изомеров разнолигандных комплексов с использованием правила *транс*-влияния.
10. Чем отличаются кинетический и термодинамический аспекты *транс*-влияния (*транс*-эффекта)? Что такое *цис*-влияние?
11. Охарактеризуйте возможные механизмы замещения лигандов в растворах комплексов: ассоциативный, диссоциативный, синхронно-ассоциативный, синхронно-диссоциативный. Как их различить?
12. Как часто встречается диссоциативный механизм в реакциях замещения в квадратных комплексах?
13. Назовите катализаторы реакции метатезиса олефинов.
14. Что означает термин “вырожденный метатезис”?
15. Какие продукты получаются при кросс-метатезисе циклогексена и пропилена?
16. Какие эксперименты обосновали карбеновый механизм метатезиса?

17. Предложите карбеновый механизм полимеризации ацетиленов.
18. Назовите промышленные процессы с использованием метатезиса.
19. Основные стадии процесса димеризации олефинов в растворах металлокомплексных катализаторов.
20. Реакции Хека и Соногашира.
21. Реакции кросс-сочетания с участием элементоорганических соединений: реакции Кумада, Негиши, Сузуки и Стилле. Катализаторы. Механизм.
22. Взаимосвязь между строением реагентов и каталитических комплексов и их активностью в реакциях кросс-сочетания. Методы генерирования комплексов металлов *in situ*. Основные подходы к синтезу элементоорганических реагентов для реакций кросс-сочетания. Реакции C-N, C-O и C-S сочетания.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия. – 2-е изд. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 745 с.
2. Биометаллоорганическая химия / ред. Ж. Жауэн; пер с англ. – 2-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2015. – 505 с.

Дополнительная:

1. Киселев, Ю.М., Добрынина, Н.А. Химия координационных соединений. М: "Издательский центр «Академия»". 2007. 352 с.
2. Джемилев, У.М., Поподько, Н.Р., Козлова, Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения. М.: Химия. 1999, 648 с.
3. Коллмен, Дж., Хигедас, Л., Нортон, Дж., Финке, Р. Металлорганическая химия переходных металлов. Часть 1. М. Мир, 1989, 505 с.
4. Коллмен, Дж., Хигедас, Л., Нортон, Дж., Финке, Р. Металлорганическая химия переходных металлов. Часть 2. М. Мир, 1989, 504 с.
5. Хенрици-Оливэ, Г., Оливэ, С. Координация и катализ. М.: Мир. 1980.
6. Хербергольд, М. π -Комплексы металлов М. Мир, 1975, 449 с.
7. Методы элементарной органической химии. Типы металлорганических соединений переходных металлов. Книга первая (под ред. А.Н. Несмеянова) М.: Наука, 1975, с. 217.
8. Белецкая, И.П. Металлоорганическая химия. Части 1-4.
9. Часть 1. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.11. (1998) 85-89.
10. Часть 2. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.11. (1998) 90-95.
11. Часть 3. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.2. (2000) 83-87.
12. Часть 4. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.2. (2000) 88-92.
13. Черкасов, Р.А. Элементоорганические соединения: интеграция химии на современном этапе. Соросовский образовательный журнал Т.5. (1997) 30-34.

14. Анаников, В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014. Т.83. Номер 10. С. 885-985.

Интернет-ресурсы:

1. <http://elibrary.ru> - Научная электронная библиотека, система РИНЦ.
2. <http://ellib.gpntb.ru> - Электронная библиотека ГПНТБ России.
3. <http://www.scintific.narod.ru/index.htm> - Каталог научных ресурсов (ссылки на специализированные научные поисковые системы, электронные архивы, средства поиска статей и ссылок).