

## Гомогенный металлокомплексный катализ

### Роль металлокомплексного катализа в химии

Причины широкого применения комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Гомогенный и гетерогенный катализ, их сравнительные достоинства и недостатки для промышленного и лабораторного синтеза. Основные промышленные гомогенно-каталитические процессы и перспективы их развития. Обзор основных современных методов органического синтеза, основанных на катализе комплексами переходных металлов. Гидрирование. Метатезис. Реакции С–С кросс-сочетания: реакция Хека, реакция Сузуки, реакция Соногаширы, реакция Хийямы. Реакции кросс-сочетания с участием гетероатомов.

### Элементарные стадии в реакциях металлокомплексных соединений

Диссоциация и координация лигандов, окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, внедрение (миграция) и экструзия ( $\alpha$ - и  $\beta$ -элиминирование). Изменение электронного и координационного состояния металла в результате каждой из этих стадий. Принцип микроскопической обратимости. Окислительное присоединение как ключевая стадия металлокомплексного катализа. Зависимость механизма, скорости и стереохимии окислительного присоединения от природы металла, лигандного окружения и органического субстрата. Внешняя электрофильная и нуклеофильная атака на координированный субстрат. Гаптотропные перегруппировки.

### Превращения алкенов и диенов в координационной сфере металла

- *Изомеризация.* Механизмы изомеризации - металлалкильные и металлаллильные интермедиаты. Значение изомеризации олефинов для других гомогеннокаталитических процессов.
- *Олигомеризация.* Параметры (степень олигомеризации, стереохимия, для диенов - образование линейных или циклических продуктов). Механизм димеризации алкенов в присутствии комплексов никеля. Селективность реакции. Циклоолигомеризация диеновых углеводородов. Механизмы линейной и циклоолигомеризации диеновых углеводородов, влияние структуры субстрата и природы катализатора на направление и селективность процесса.
- *Метатезис олефинов.* Механизм процесса. Доказательства участия карбеновых комплексов металлов. Синтетическое применение в промышленности и в лабораторном органическом синтезе.

- *Гидрирование алкенов и алкинов (Rh и Ru катализаторы)*. Достоинства реакции - мягкие условия и селективность. Влияние структуры и стереохимии субстрата и природы лиганда на скорость реакции. Сравнение алкенов и алкинов. Примеры лабораторного использования в органическом синтезе (химия стероидов). Асимметрический синтез. Параметры (% э.и.). Методы достижения хиральности продукта. Моно- и бидентантные хиральные фосфиновые лиганды.

#### **Реакции карбонилирования и их механизмы**

Реакции гидроформилирования. Механизм реакций гидроформилирования. Условия реакции и катализаторы. Кинетика процесса. Региоселективность и хемоселективность реакции. Гидрокси- и алкоксикарбонилирование алкенов и алкинов. Окислительное карбонилирование. Карбонилирование спиртов и галогенидов. Получение уксусной кислоты (процесс «Монсанто», процесс ВР). Получение уксусного ангидрида. Карбонилирование арилгалогенидов, катализируемое комплексами палладия. Карбонилирование арилгалогенидов, катализируемое комплексами кобальта.

#### **Реакции окисления**

Роль ионов переходных металлов в автоокислении углеводородов. Окисление активированных С-Н связей. Фентоновская система. Цитохром Р450 и родственные ферменты. Гетеролитическое окисление алкенов (Вакер-процесс).

#### **Реакции кросс-сочетания**

Общие закономерности и различия механизмов палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания, кросс-сочетания с участием гетероатомов и карбонилирования. Элементарные стадии в реакциях кросс-сочетания, катализируемых комплексами палладия: диссоциация и координация лигандов, окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, трансметаллирование. Изменение электронного и координационного состояния металла в результате каждой из этих стадий.

#### **«Клик-химия»**

Механизм реакции циклоприсоединения азидов и алкинов, катализируемой комплексами меди. Применение метода в органической химии и биохимии.