

# Лекция 25

## Металлокомплексный катализ

Каждый делает свою судьбу,  
и каждого она делает.  
И. Тургенев

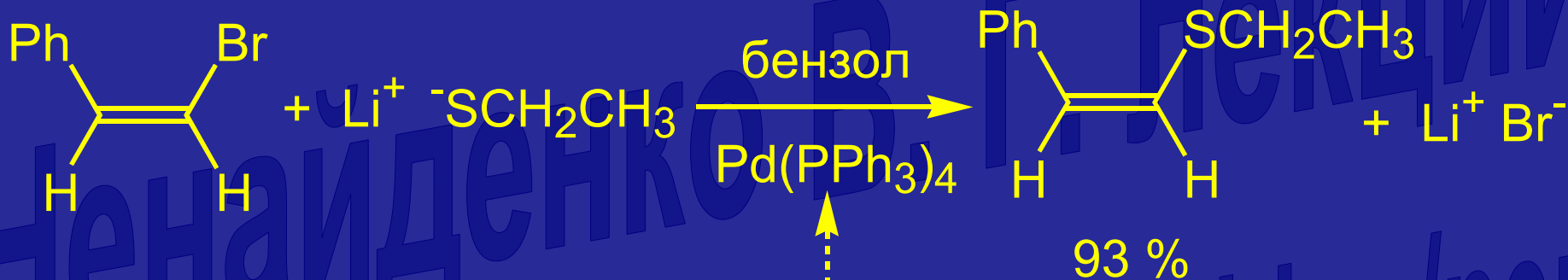
Ненайденко В. Г. лекции  
www.chem.msu.su/rus/teaching/en  
Ненайденко В. Г. лекции

- ◆ Электронное и пространственное строение комплексов. Правила подсчета электронов. Основные типы реакций комплексов: диссоциация- ассоциация, лигандный обмен, окислительное присоединение, восстановительное элиминирование, миграция, внедрение. Каталитический цикл. Реакция Хека.

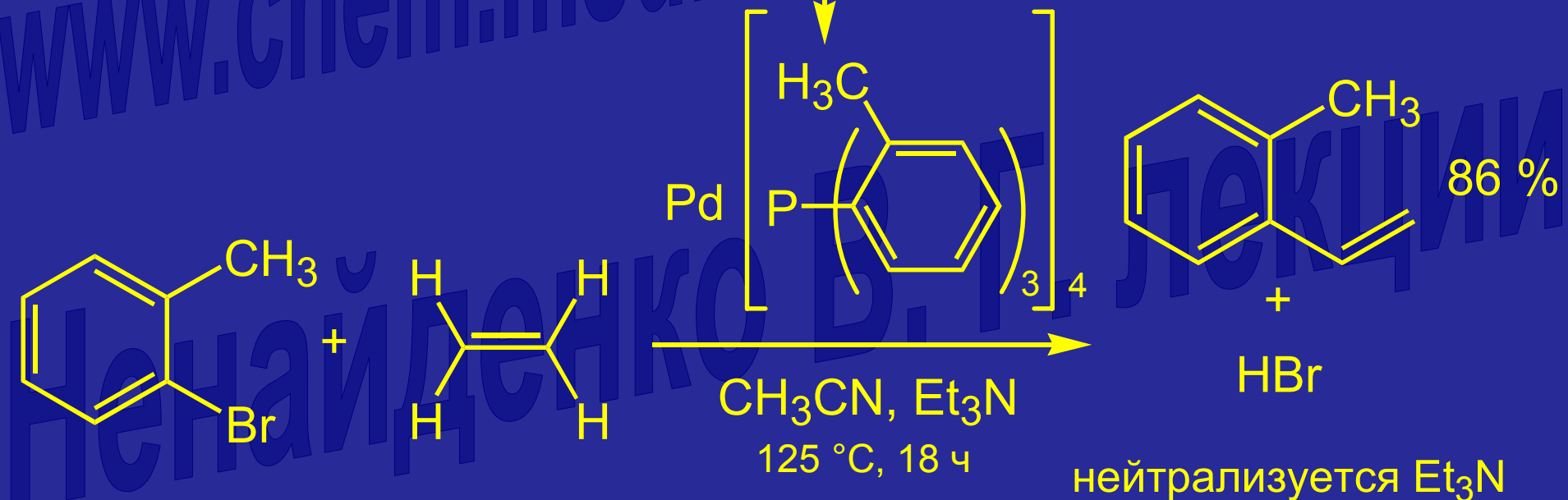
[www.chem.msu.su/rus/teaching/nen](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/nen)

Ненайденко В. Г. лекции

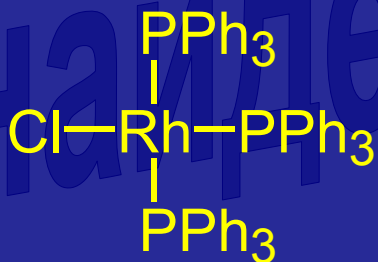
Эти реакции не происходят без Pd -катализатора!



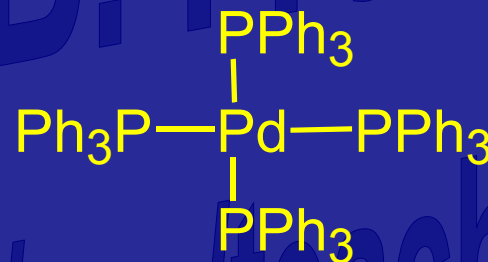
катализаторы



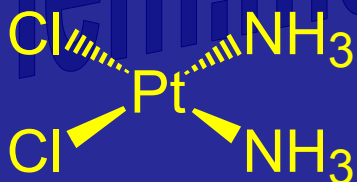
Металлокомплексы могут быть заряженными и нейтральными



катализатор Уилкинсона

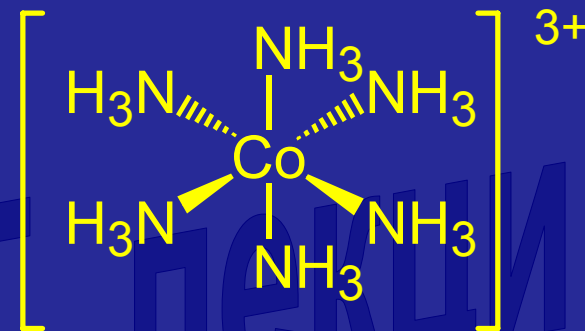


тетраakis(трифенилфосфинопалладий)



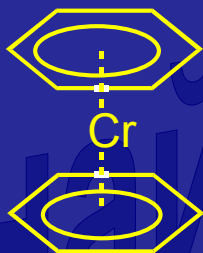
цис-диаминодихлорплатина(II)

cis-platin, противоопухолевый препарат  
нейтральный комплекс

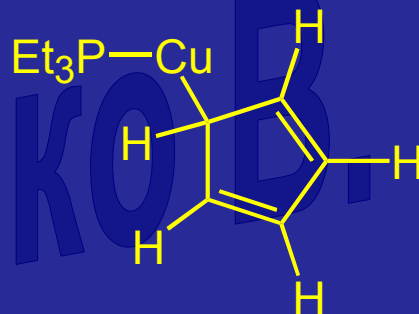


гексааминокобальт(III) ион  
комплексный ион

# Гаптность металлокомплексов – число центров лиганда, связанных с металлом



бис-( $\eta^6$ -бензол)-хром (0)



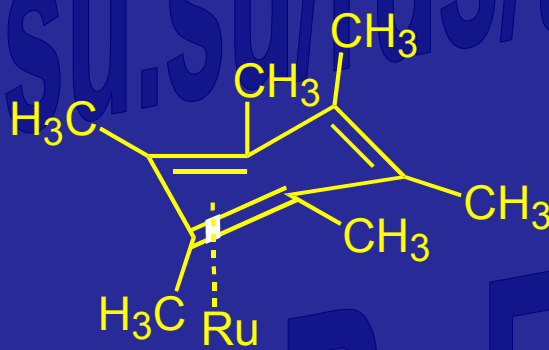
( $\eta^1$ -циклопентадиенил)(триэтилфосфин)-медь(I)



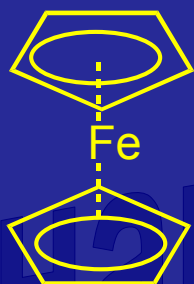
$\eta^4$ -(циклооктатетраен)трикарбонилжелезо (0)



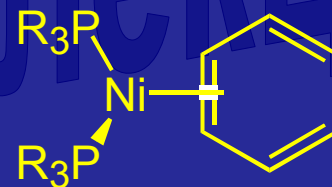
( $\eta^3$ -аллил)(трифенилфосфин)-палладий(II)-хлорид



( $\eta^6$ -гексаметилбензол)( $\eta^4$ -гексаметилбензол)рутений(0)



бис-( $\eta^5$ -циклопентадиенил)-железо(II) (ферроцен)



( $\eta^2$ -бензол)-бис-(триалкилфосфин)никель(0)

# Характеристики лигандов

анионные лиганды



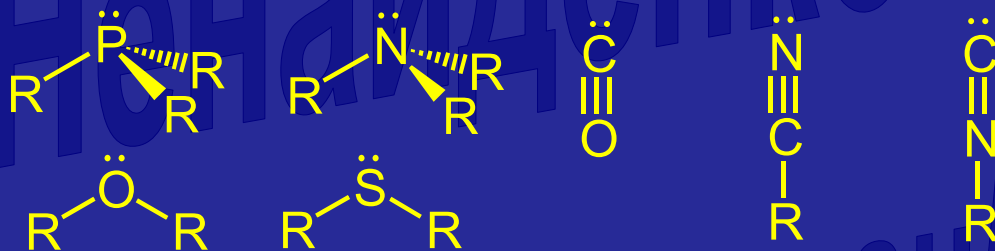
формальный  
заряд

-1

число  
валентных  
электронов

2

нейтральные  $\sigma$ -донорные



0

2

ненасыщенные  $\sigma$ - или  $\pi$ -донорные

гапность

арил,  $\sigma$ -аллил

$\eta^1$

-1

2

алкены

$\eta^2$

0

2

$\pi$ -аллил катион

$\eta^3$

+1

2

$\pi$ -аллил анион

$\eta^3$

-1

4

сопряжённый диен

$\eta^4$

0

4

циклопентадиенил анион

$\eta^5$

-1

6

арены, триены

$\eta^6$

0




6

циклооктатетраен

$\eta^8$

0

8

Лиганд	Название	Тип	электроны
$\text{H}_3\text{N:}$	амино	L	2
$\text{H}_2\text{O:}$	аква	L	2
$\text{R}_3\text{P:}$ (R = алкил, арил)	триалкилфосфино триарилфосфино	L L	2 2
$:\text{C}=\ddot{\text{O}}:$	карбонил	L	2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	этилен	L	2
	бензол	L	6
$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	галогено (хлоро)	X	2
$\text{H}^-$	гидридо	X	2
$\text{AcO}^-$	ацетато	X	2
$\text{R}^-$	алкил (метил)	X	2
$:\text{C}\equiv\text{N:}^-$	циано	X	2
	аллил	LX	4
	циклопентадиенил	$\text{L}_2\text{X}$	6

# Устойчивые комплексы имеют 18 (16) электронов

Группа

Число

валентных  
электронов

IVB (4)

VB (5)

VIB (6)

VII B (7)

VIII B (8, 9, 10)

1A (11)

4

5

6

7

8

9

10

11

3d

**Ti**

V

**Cr**

**Mn**

**Fe**

**Co**

**Ni**

**Cu**

4d

**Zr**

Nb

**Mo**

Tc

**Ru**

**Rh**

**Pd**

Ag

5d

Hf

Ta

**W**

Re

**Os**

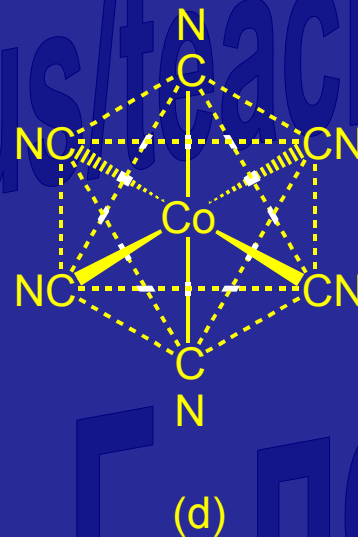
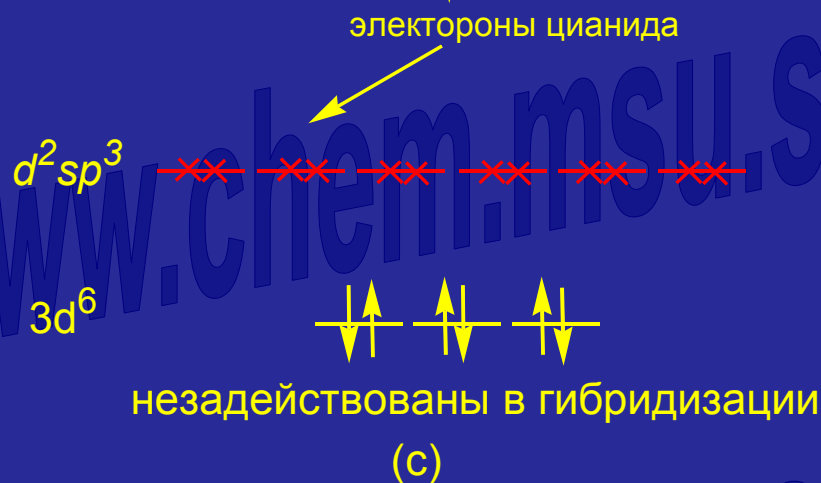
**Ir**

**Pt**

Au



Негибридизованный  $\text{Co}^{3+}(d^6)$

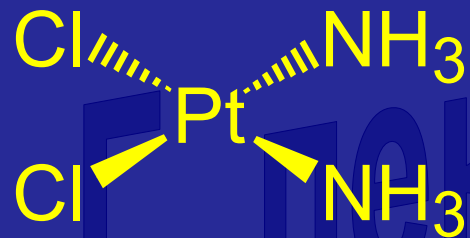


Орбитальная картина  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , 18-ти электронный комплексный ион.

а) Электронная конфигурация  $\text{Co}^{3+}$ .

б) Электроны объединены в пары.

с) Пустые орбитали гибридизованы в шесть эквивалентных  $d^2sp^3$  орбиталей.



квадратный плоский



$6p$

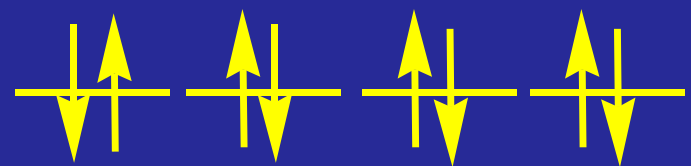
пустые, негибридизованы

$dsp^2$  гибридные

электроны лигандов



$5d^8$



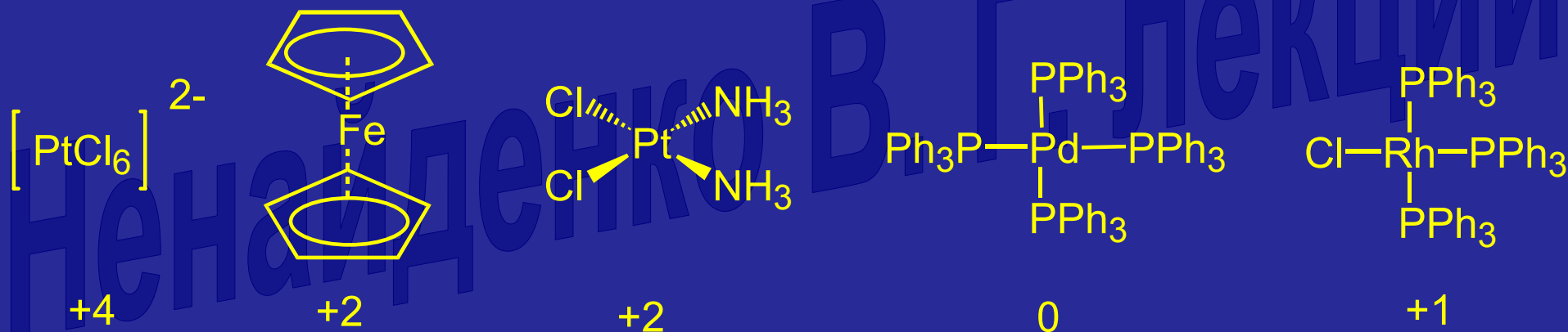
# Считаем:

-степень окисления металла

-число электронов (18e и 16e устойчивые)

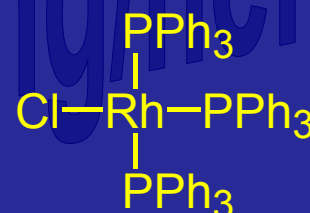
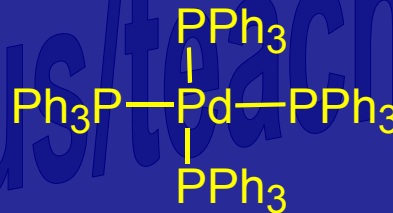
Степень окисления металла =

Заряд на металле + число X лигандов



Число электронов для металлокомплекса =  
число  $d^n + 2 * (\text{число лигандов})$

$d^n = \text{число электронов у нейтрального атома}$   
— степень окисления



$d^n$

6

6

8

10

8

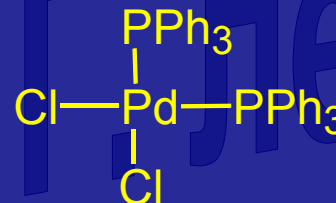
18

18

16

18

16



$d^n$

10

8

8

18

18

16

# Основные типы реакций металлокомплексов

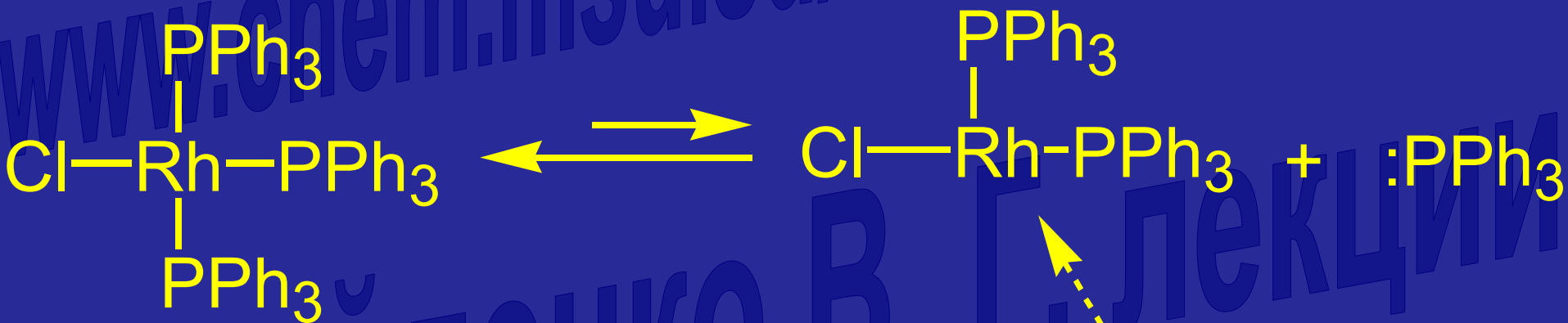
1. Диссоциация-ассоциация лигандов
2. Лигандный обмен (замещение лигандов)
3. Окислительное присоединение (внедрение)
4. Восстановительное элиминирование
5. Миграция-внедрение

# Диссоциация-ассоциация лигандов



18e<sup>-</sup> комплекс Pd(0)

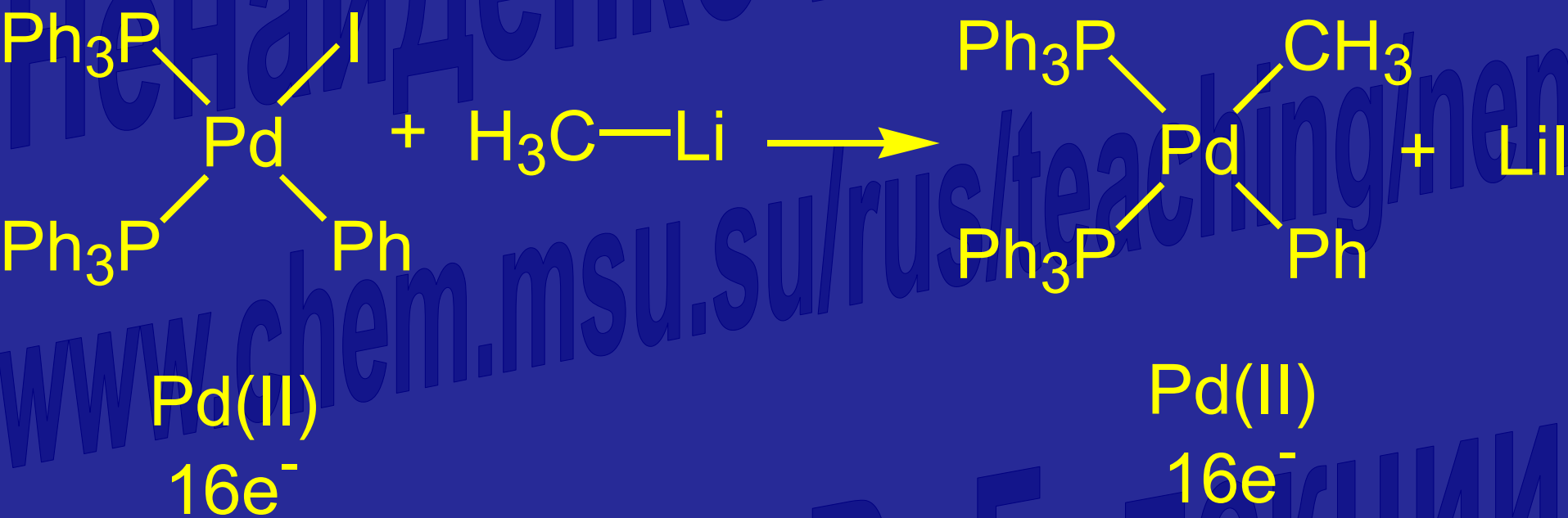
16e<sup>-</sup> комплекс Pd(0)



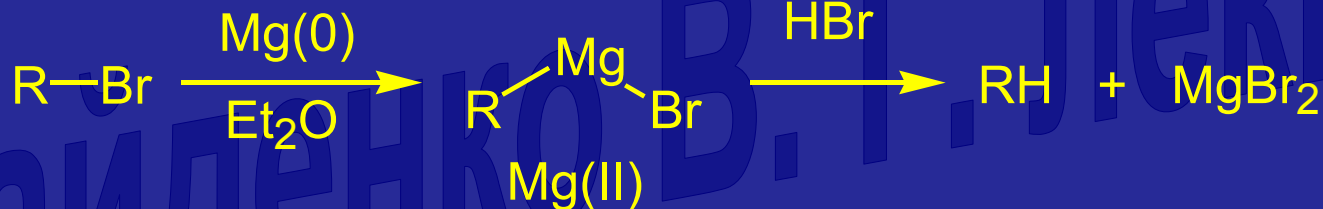
16e<sup>-</sup> комплекс Rh(+1)

14e<sup>-</sup> комплекс Rh(+1)

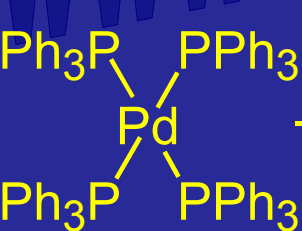
# Лигандный обмен (замещение лигандов)



# Окислительное присоединение (внедрение)

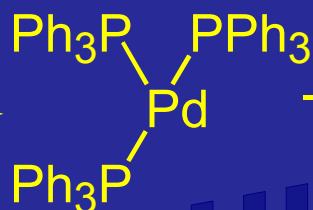


обычно характерно для координационно-ненасыщенных комплексов



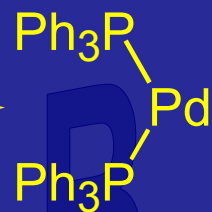
Pd(0)  
18 e<sup>-</sup>

инертный



Pd(0)  
16 e<sup>-</sup>

стабильный



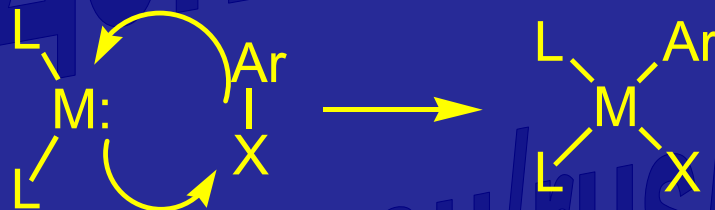
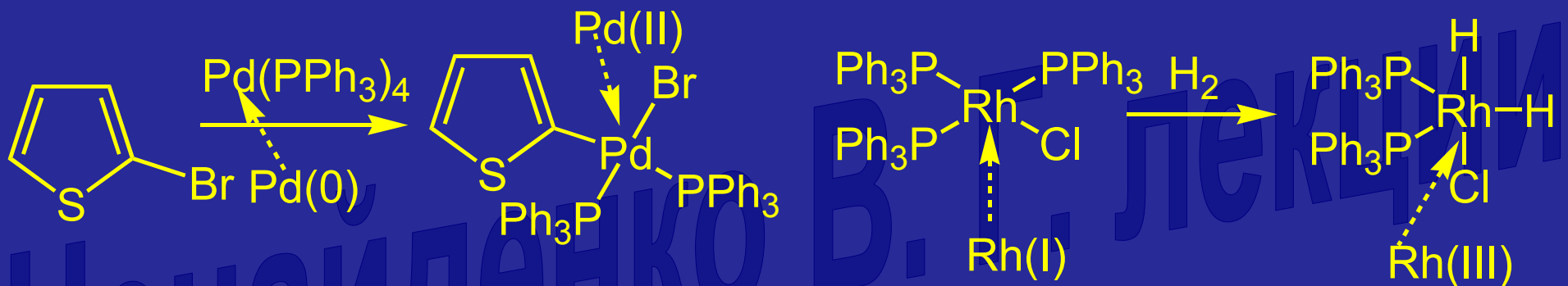
Pd(0)  
14 e<sup>-</sup>

реакционноспособный

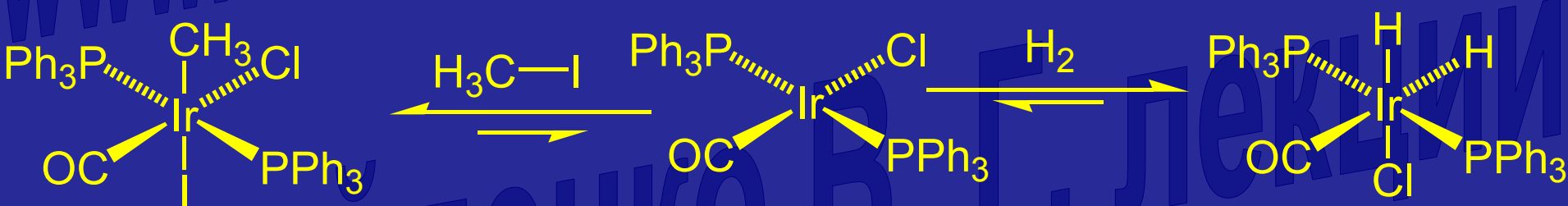


Pd(II)  
16 e<sup>-</sup>





обычно окислительное присоединение происходит синхронно (цис)



*транс* - присоединение  
 $\text{S}_{\text{N}}2$  + присоединение  $\text{I}^-$

18 e<sup>-</sup> Ir(III); d<sup>6</sup>

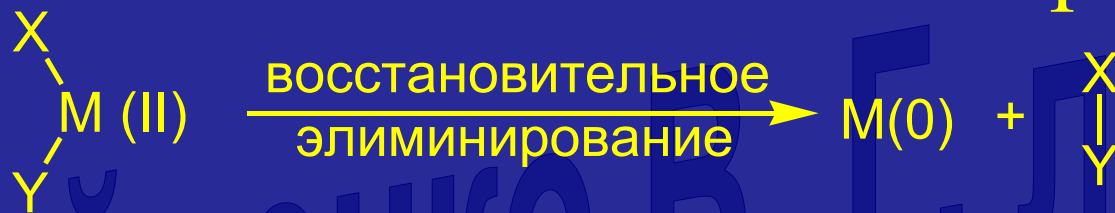
Vaska's complex

16 e<sup>-</sup> Ir(I); d<sup>8</sup>

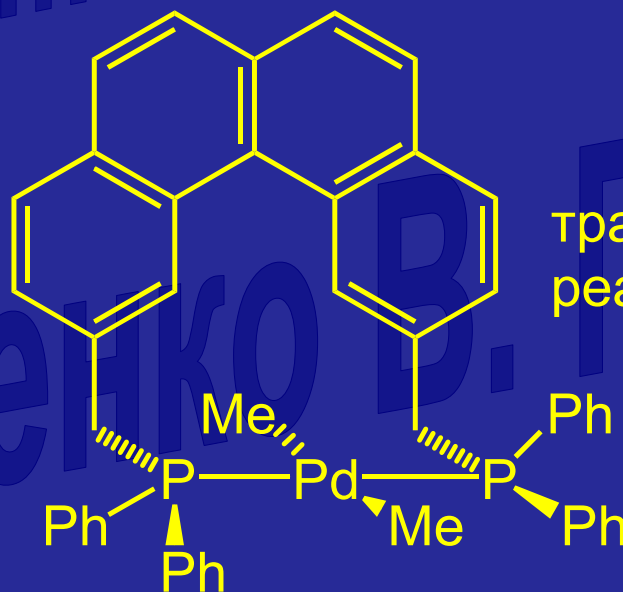
*цис* - присоединение

18 e<sup>-</sup> Ir(III); d<sup>6</sup>

# Восстановительное элиминирование

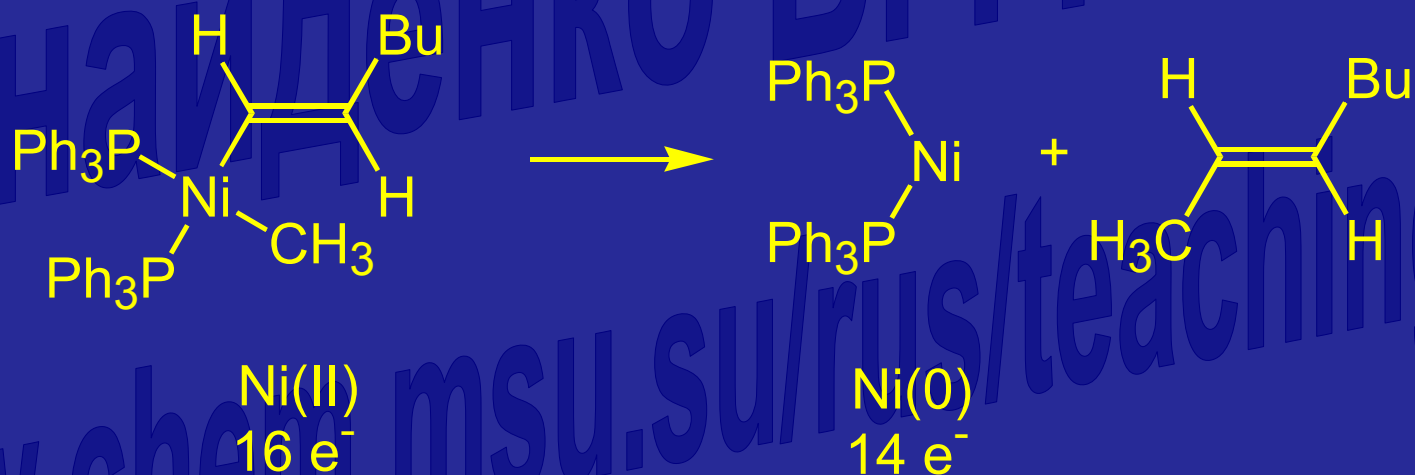


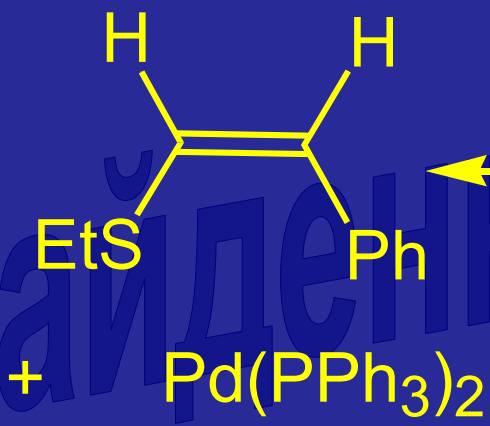
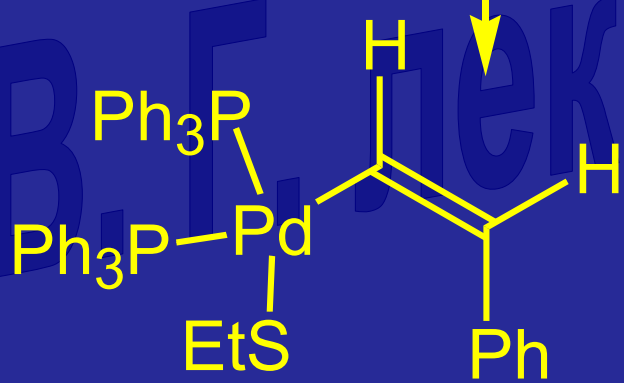
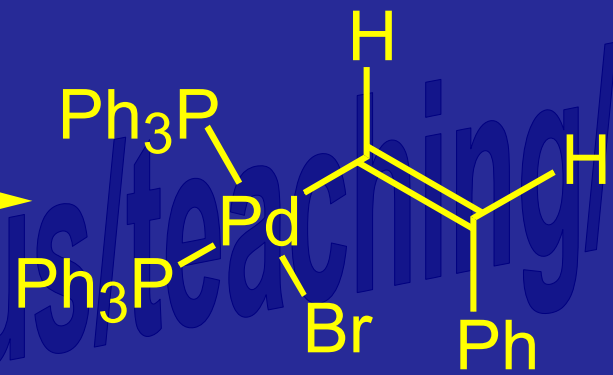
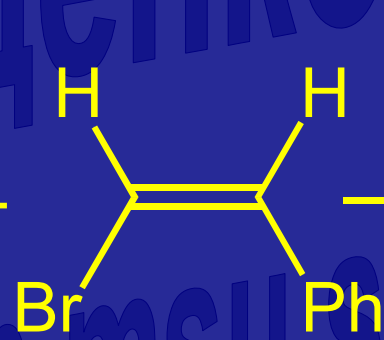
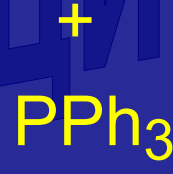
при элиминировании лигандов образуется новое орг. соединение, необходимо, чтобы элиминирующиеся группы имели цис-расположение



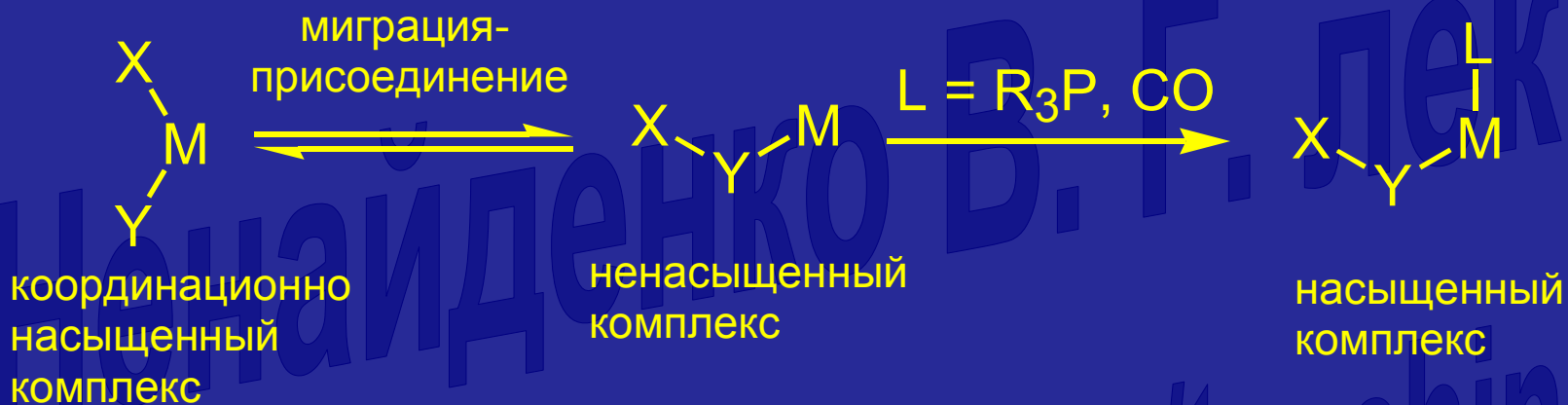
транс-метильные группы -  
реакция не происходит

Восстановительное элиминирование для алкенильных групп происходит с сохранением конфигурации алкена



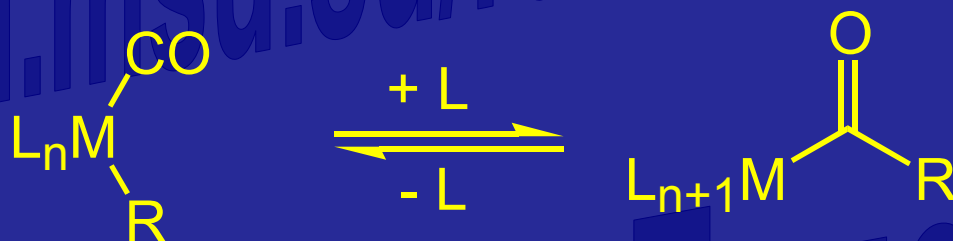


# Миграция-внедрение

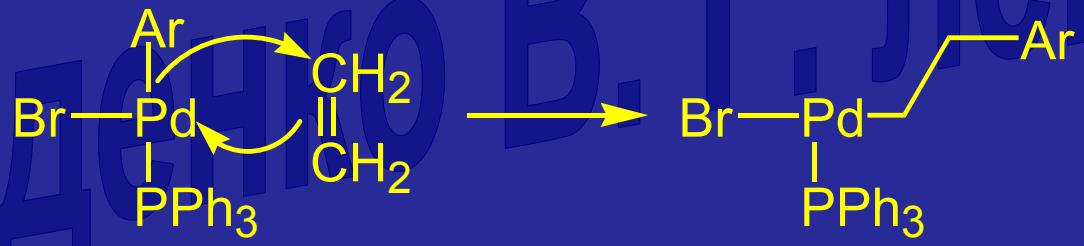
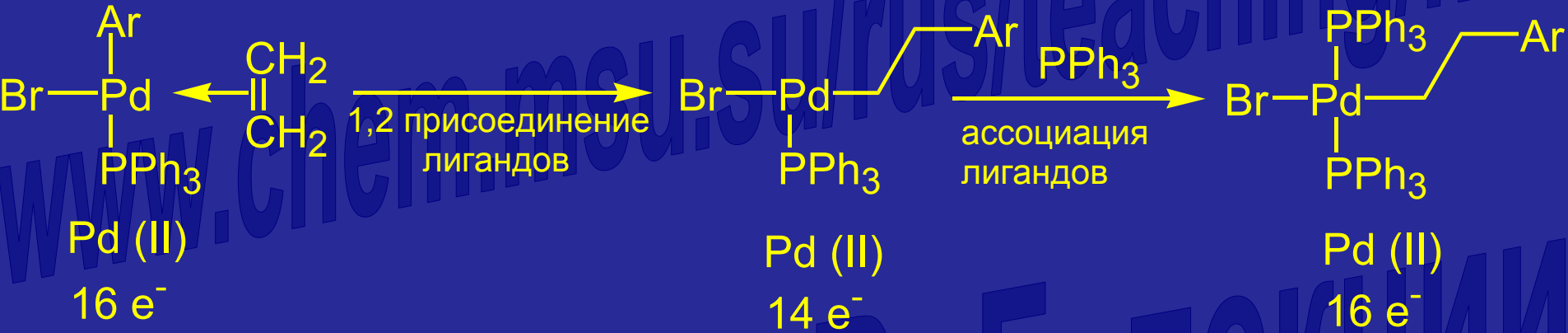


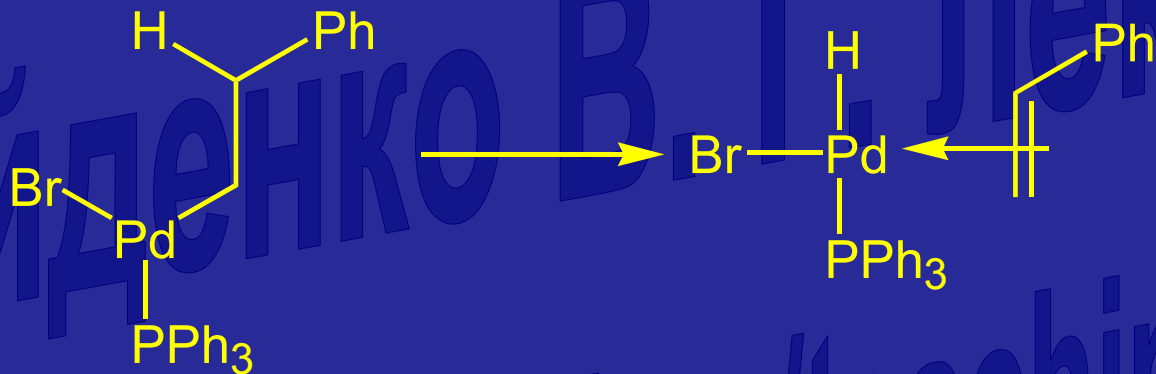
X мигрирует от M к Y  
 Y присоединяется по связи M-X.

## Карбонилирование



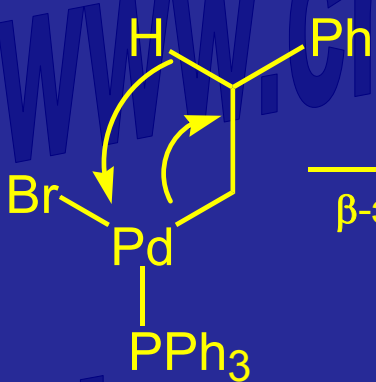
Карбометаллирование или гидрометаллирование, R = H



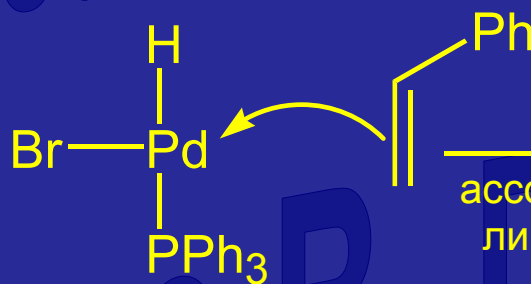


Pd(II)  
14 e<sup>-</sup> комплекс

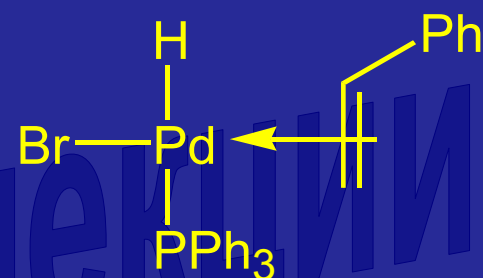
Pd(II)  
16 e<sup>-</sup> комплекс



β-элиминирование



ассоциация  
лиганда

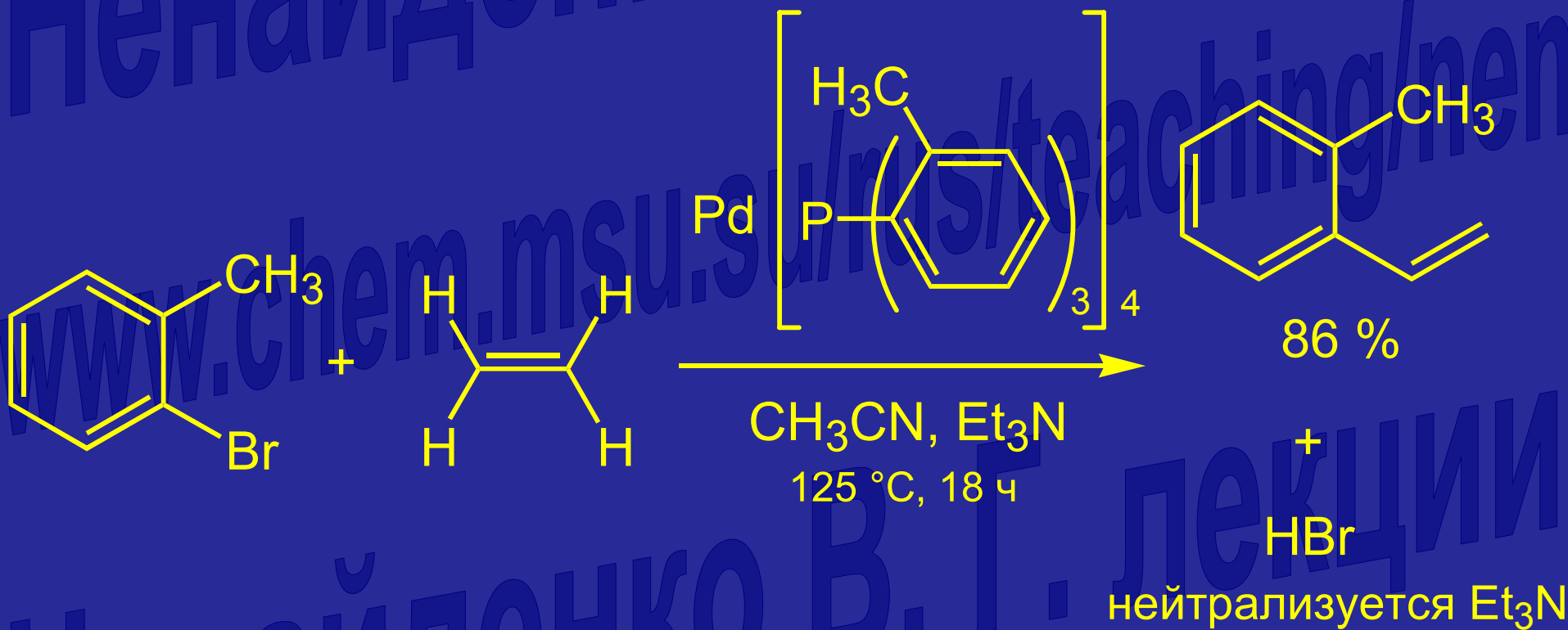


Pd(II)  
14 e<sup>-</sup> комплекс

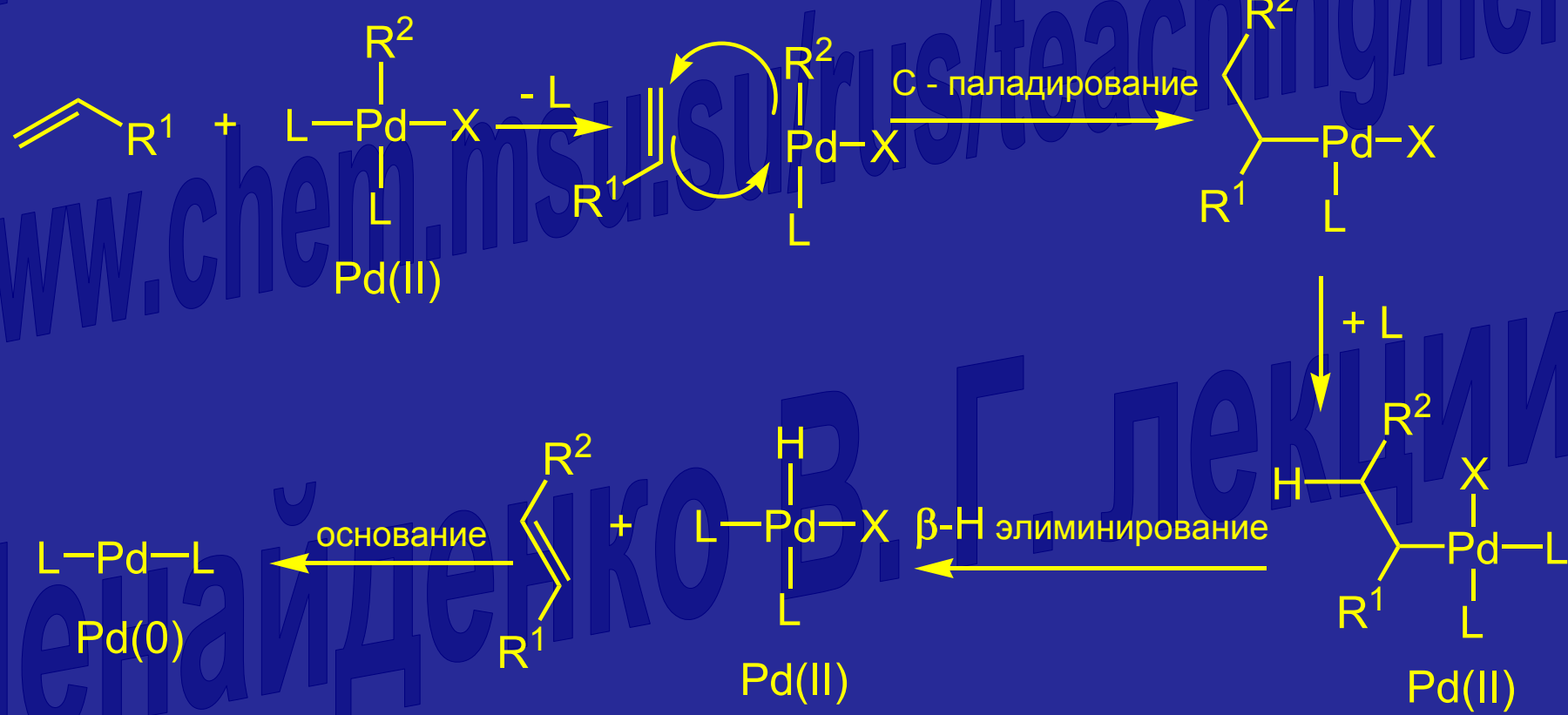
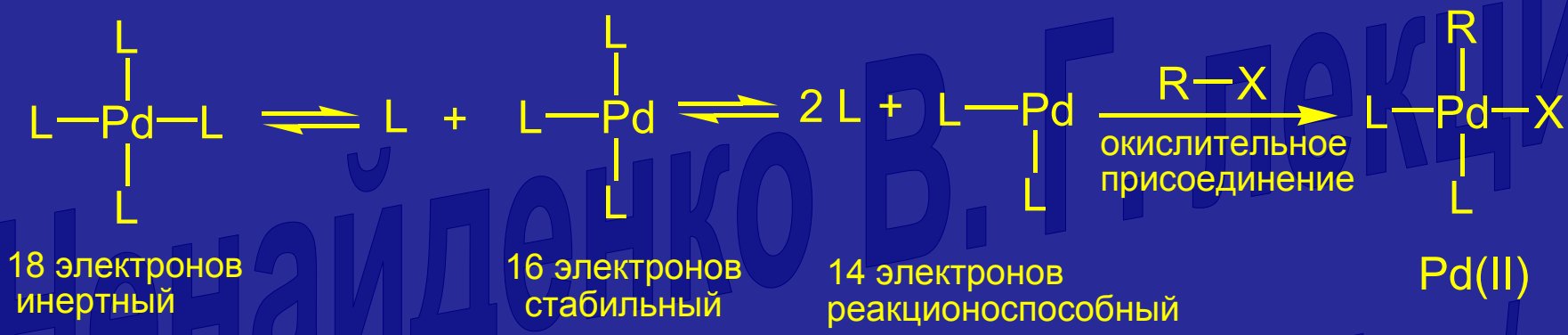
Pd(II)  
14 e<sup>-</sup> комплекс

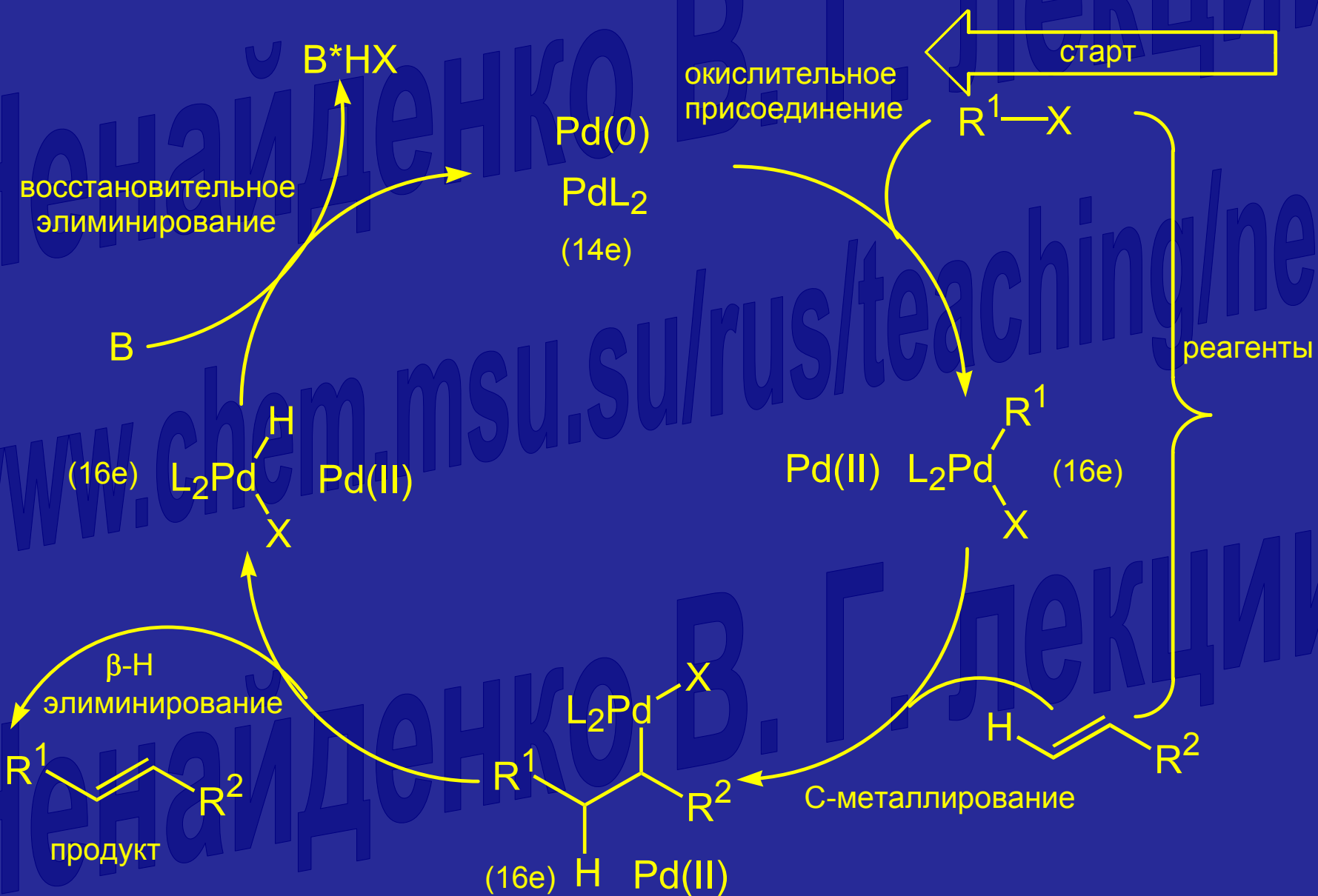
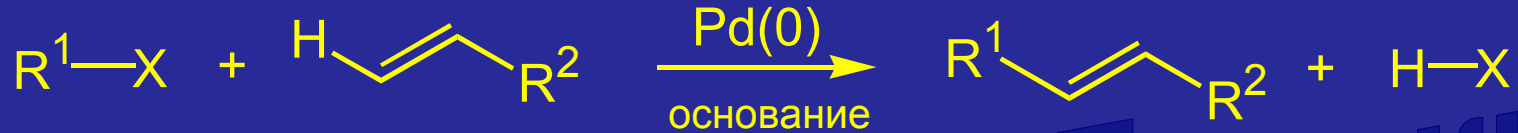
Pd(II)  
16 e<sup>-</sup> комплекс

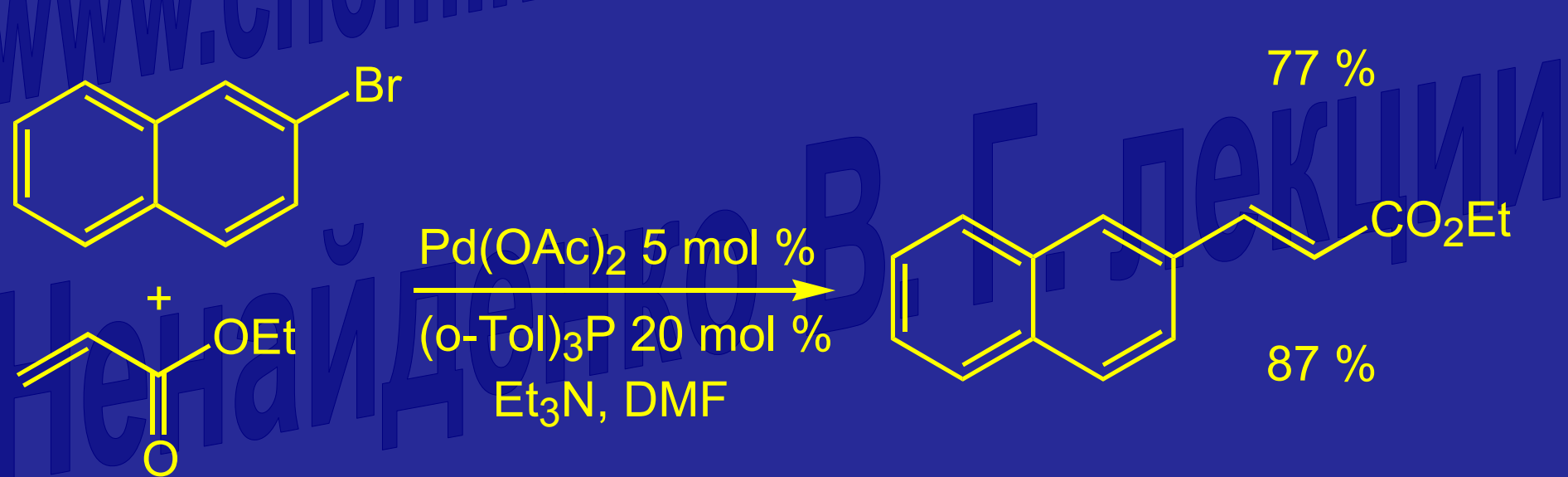
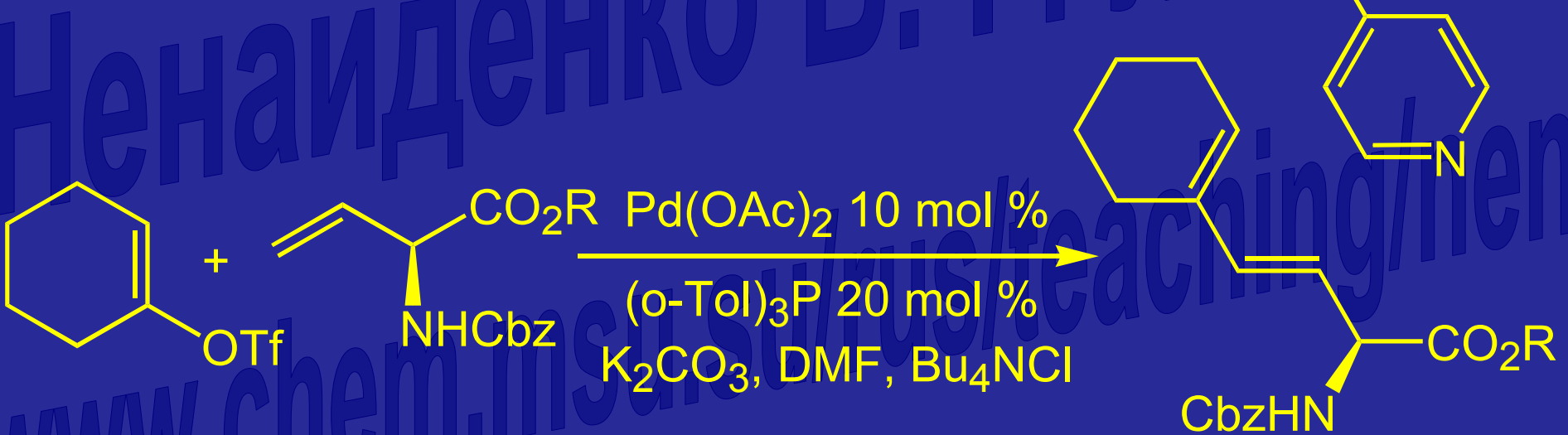
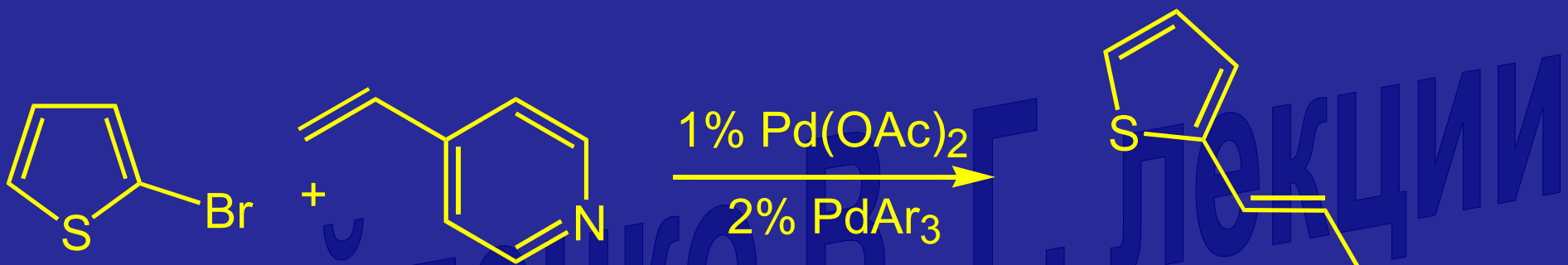
# Реакция Хека



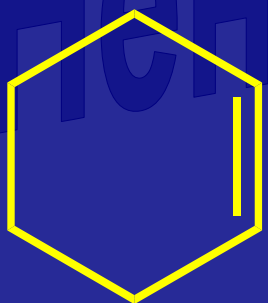




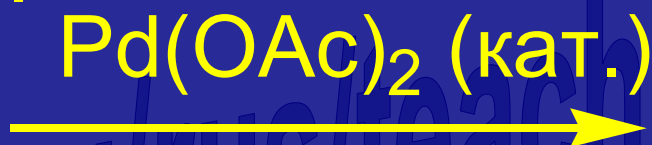
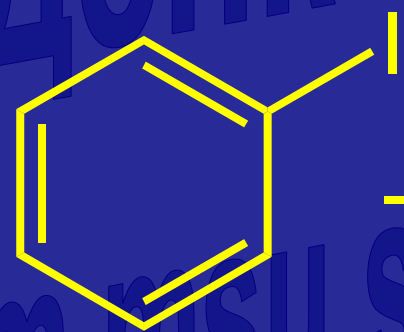




Ненайденко В. Г. лекции  
www.chem.msu.su/ru/teaching/ven  
Ненайденко В. Г. лекции

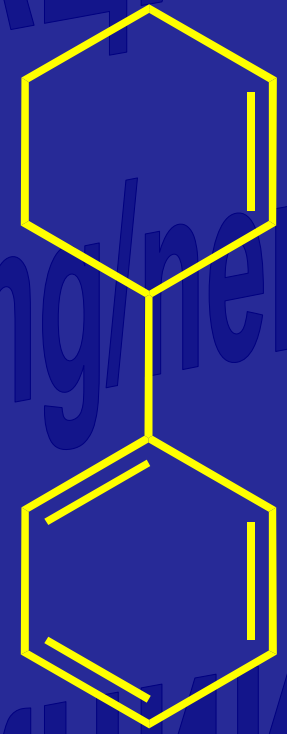


+

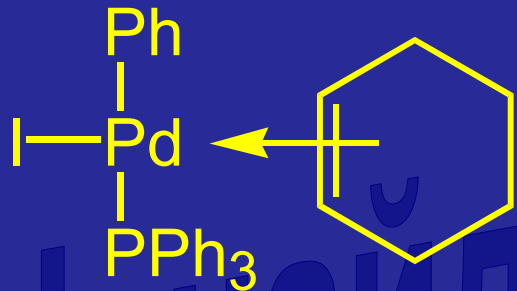


$\text{Et}_3\text{N, DMF}$   
 $15 \text{ ч. } 100 \text{ }^\circ\text{C}$

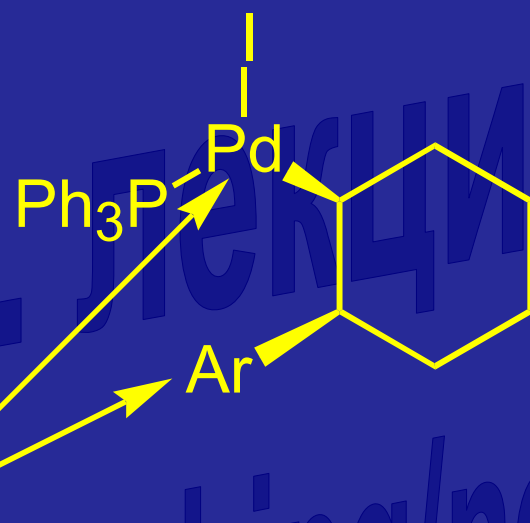
$\text{PPh}_3$



72 %



син-1,2-внедрение  
лигандов



Pd и арил расположены *цис*

только этот β-водород  
доступен для *син*-элиминирования

