

При подготовке настоящей лекции использовались материалы следующих книг: Ю.Н.Кукушкин “Химия координационных соединений” 1985, L.S.Hegedus “Transition Metals in the synthesis of complex organic molecules” 1999, K.C.Nicolaou, E.G.Sorensen ‘Classic in total synthesis’ 1996.

“Я должен читать Вам методику, но не буду, потому что полагаю, что науки методики нет. А что бы хорошо учить, нужно знать впятеро больше, чем говоришь, и тогда никакие методики тебе не потребуются”

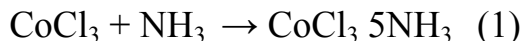
А.Н.Попов цитировано по М.Л.Гаспарову “Записки и выписки.”

### **Комплексные соединения**

Комплексные соединения имеют центральный атом (комплексобразователь) металл или ион металла, вокруг которого координируются нейтральные молекулы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CO}$ , бензол, карбены) или кислотные остатки ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{H}^-$ , циклопентадиенил анион). Эти группы называют лигандами. Совокупность центрального атома и окружающего его лигандов – внутренняя сфера комплексного соединения, а все остальное – внешняя сфера.

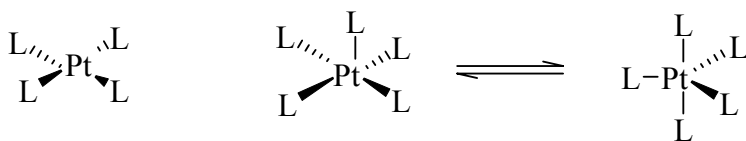
При координации изменяются как свойства лигандов, так и свойства иона металла (металла) комплексобразователя. Координированные лиганды и ион металла (металл) часто невозможно обнаружить с помощью реакций, характерных для них в свободном (не координированном состоянии). Это используется для установления строения комплексного соединения.

Например, в результате реакции (1) образуется комплексное соединение состава  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ :



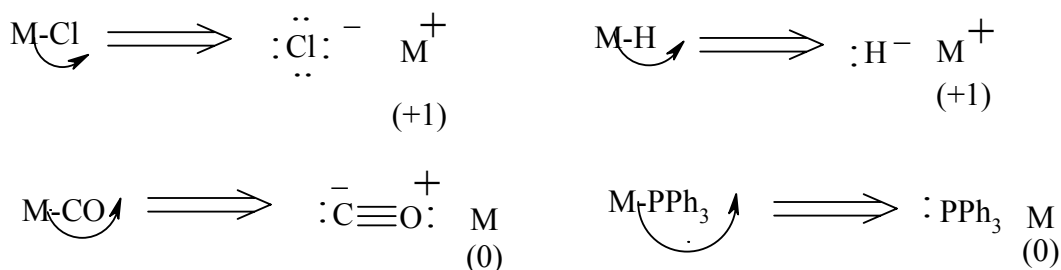
Соединение не дает реакции на  $\text{Co}(\text{III})$  и аммиак. Следовательно, они входят во внутреннюю сферу комплексного соединения. Нитрат серебра осаждает в виде хлорида серебра только два из трех атомов хлора. Следовательно, один из трех атомов хлора входит во внутреннюю сферу и комплексный ион имеет строение  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^{2+}$

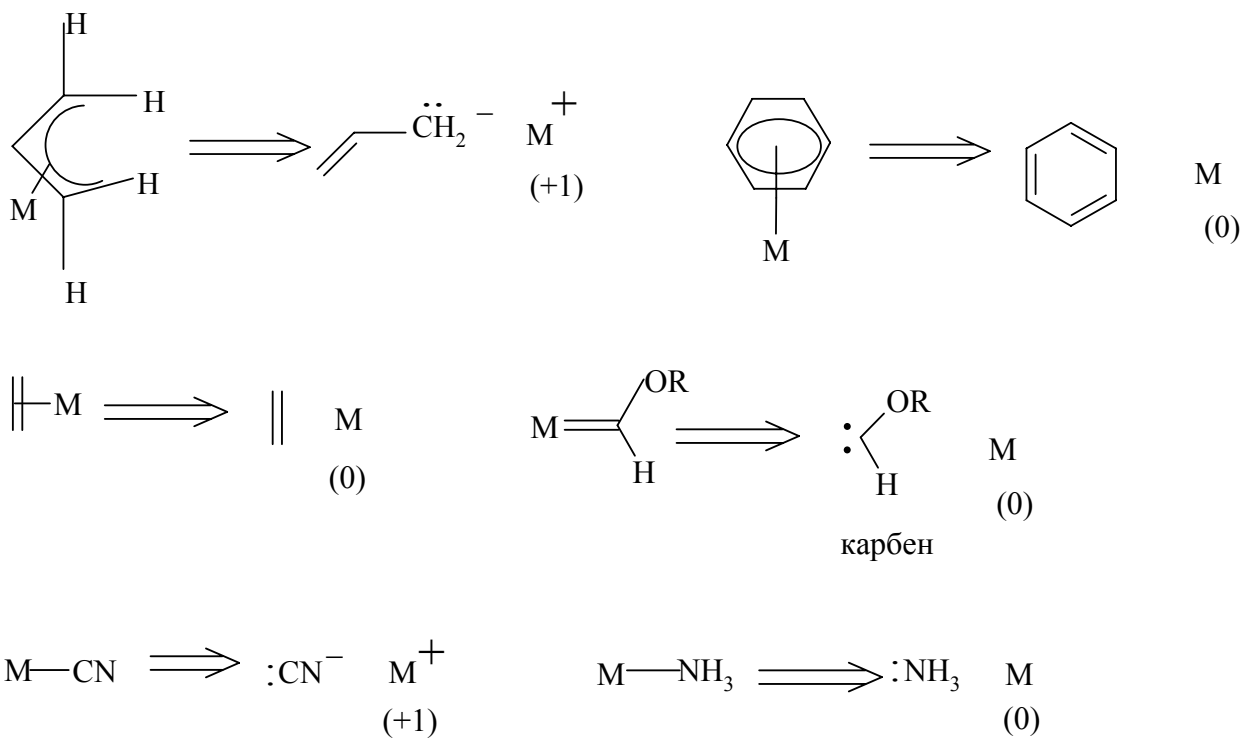
Принято обозначать связи лигандов с центральным атомом черточками и клиньями, указывающими направления. Примеры:



### Степень окисления

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





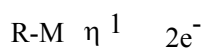
**Переходные металлы с 4-ой по 11-ую группу, их электронная конфигурация как функция степени окисления.**

Номер группы	4	5	6	7	8	9	10	11	18
Степень окисления	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	36 Kr
	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	54 Xe
	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	86 Rn
число валентных электронов	4	5	6	7	8	9	10	11	18

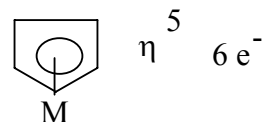
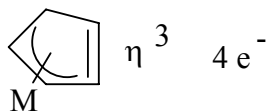
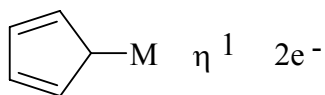
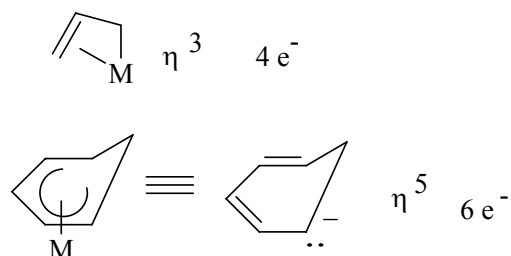
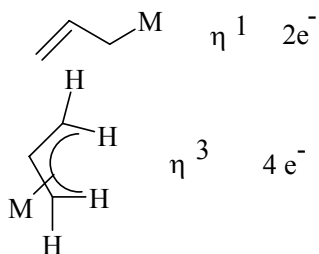
0	4	5	6	7	8	9	10	—	
I	3	4	5	6	7	8	9	10	
II	2	3	4	5	6	7	8	9	
III	1	2	3	4	5	6	7	8	
IV	0	1	2	3	4	5	6	7	

**Типы связей для лигандов моно анионов. Гаптность лиганда ( $\eta$ ) и число отдаваемых электронов.**

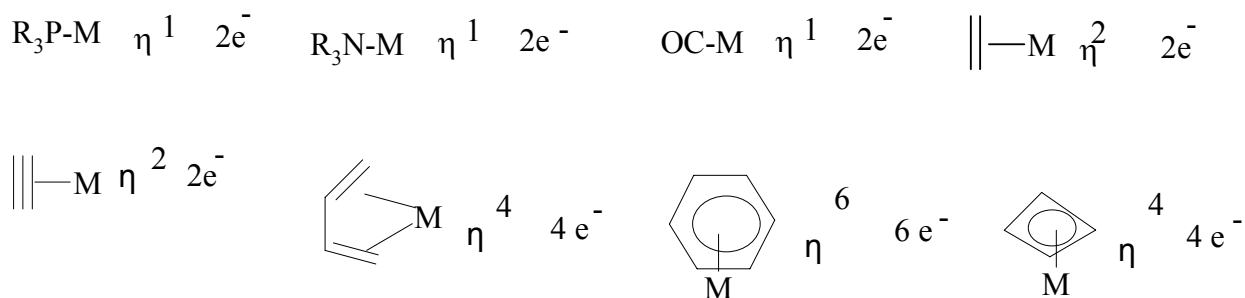
Под гаптностью понимают число атомов лиганда, связанных с центральным атомом. Примеры гаптности лигандов представлены ниже.



R= алкил, алкенил, арил



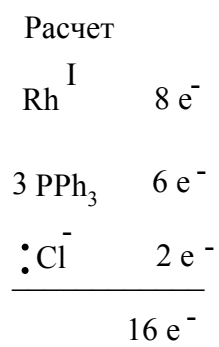
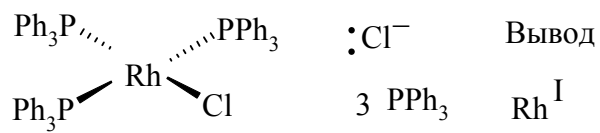
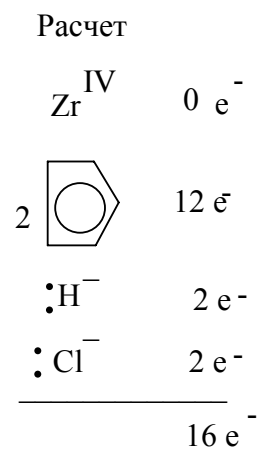
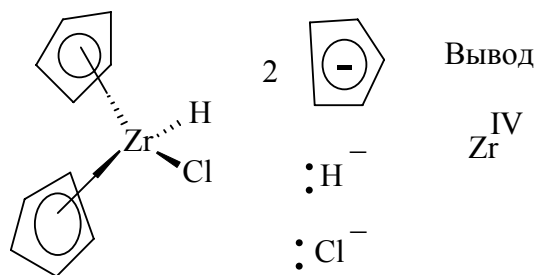
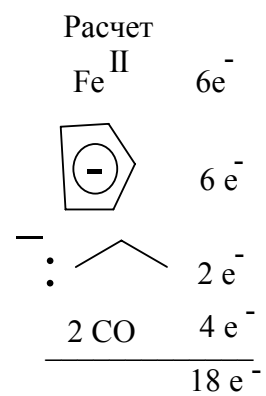
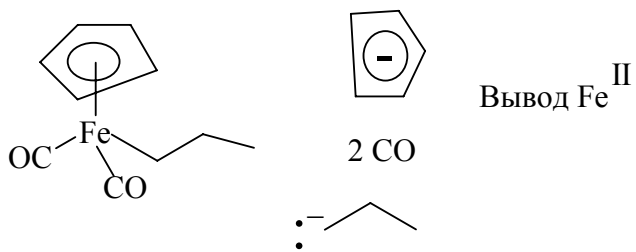
**Типы связей для лигандов нейтральных молекул. Гаптность лиганда ( $\eta$ ) и число отдаваемых электронов.**

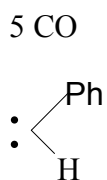
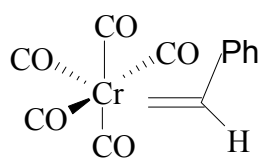


**Координационно насыщенные и координационно ненасыщенные комплексные соединения. Правило 18 электронов.**

По Сэдживу центральный атом комплексообразователь, присоединяя лиганды, стремится дополнить свою электронную оболочку до электронной оболочки ближайшего благородного газа: Kr<sup>36</sup>, Xe<sup>54</sup>, Rn<sup>86</sup>. 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. Примеры определения координационной насыщенности.

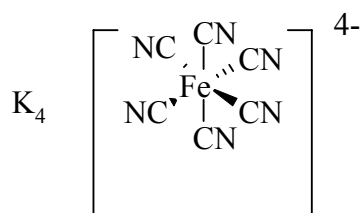




Вывод  
Cr<sup>0</sup>

Расчет

Cr <sup>0</sup>	6 e <sup>-</sup>
5 CO	10 e <sup>-</sup>
	2 e <sup>-</sup>
<hr/>	
	18 e <sup>-</sup>



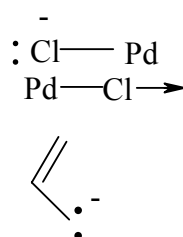
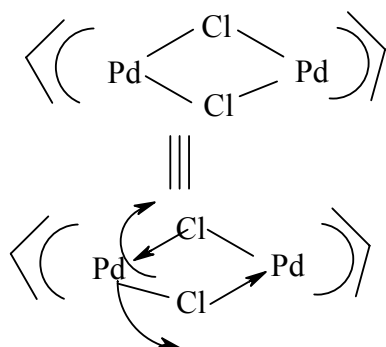
6 CN<sup>-</sup>  
6 - 4 = +2

Вывод  
Fe<sup>II</sup>

Расчет

Fe <sup>II</sup>	6 e <sup>-</sup>
6 CN <sup>-</sup>	12 e <sup>-</sup>
<hr/>	
	18 e <sup>-</sup>

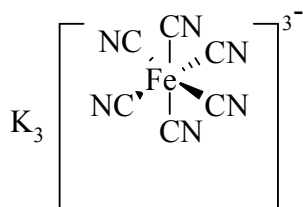
**Примеры устойчивых комплексных соединений с 16, 17 и 19 электронами.**



Вывод  
Pd<sup>II</sup>

Расчет

Pd <sup>II</sup>	8 e <sup>-</sup>
	2 e <sup>-</sup>
	2 e <sup>-</sup>
	4 e <sup>-</sup>
<hr/>	
	16 e <sup>-</sup>

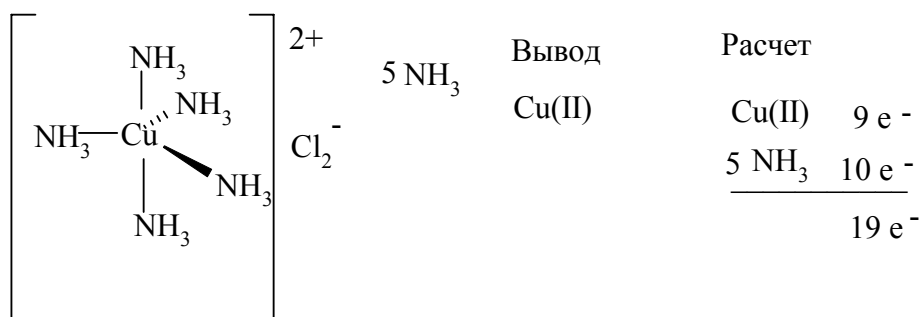


6 CN<sup>-</sup>  
6 - 3 = +3

Вывод  
Fe<sup>III</sup>

Расчет

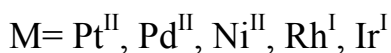
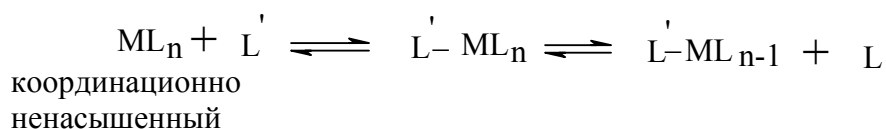
Fe <sup>III</sup>	5 e <sup>-</sup>
6 CN <sup>-</sup>	12 e <sup>-</sup>
<hr/>	
	17 e <sup>-</sup>



**Механизмы элементарных реакций комплексных соединений**  
**переходных металлов.**

**I. Замещение лигандов.**

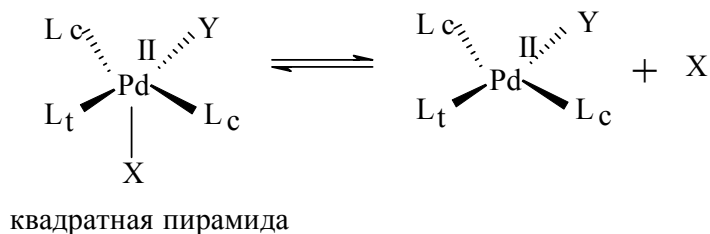
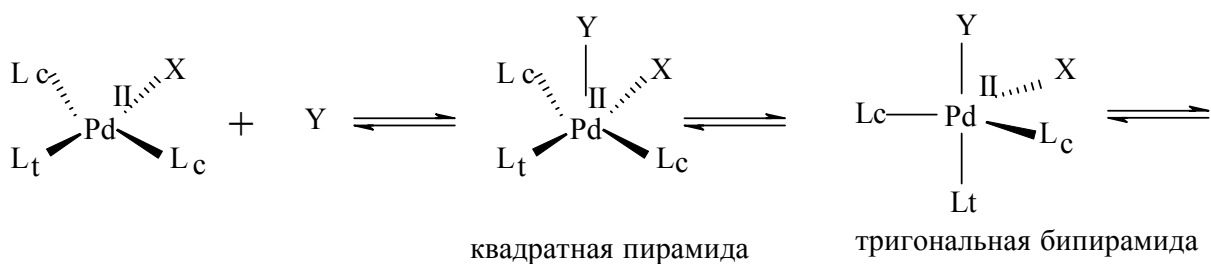
**I.1. Механизм типа S<sub>N</sub>2.**



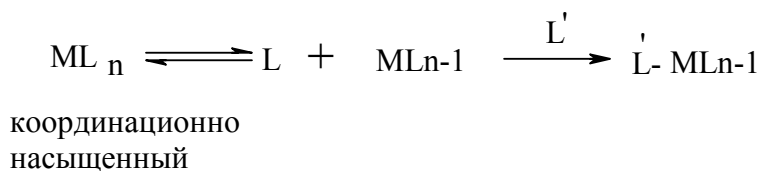
Скорость реакции зависит от природы металла (Ni > Pd >> Pt), от природы уходящего лиганда X (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > H<sub>2</sub>O > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > N<sub>3</sub><sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > CN<sup>-</sup>), от природы входящего лиганда (PPh<sub>3</sub> > Py > NH<sub>3</sub> > Cl<sup>-</sup> > H<sub>2</sub>O > OH<sup>-</sup>), а так же от лиганда находящегося в *транс*- положении (R<sub>3</sub>Si > H<sup>+</sup> > ≈CH<sub>3</sub> ≈ CN<sup>-</sup> олефин ≈ CO > PR<sub>3</sub> ≈ NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ≈ I<sup>-</sup> ≈ SCN<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > RNH<sub>2</sub> > NH<sub>3</sub> > OH<sup>-</sup> > NO<sub>2</sub> ≈ H<sub>2</sub>O).

Пример:

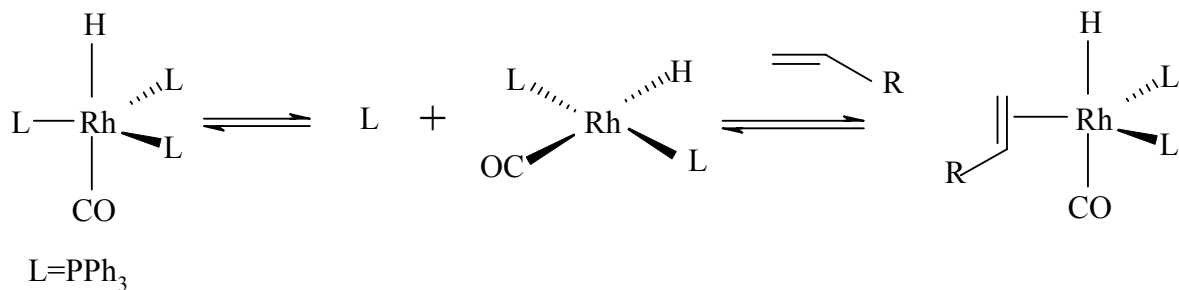




## I. 2. Механизм типа S<sub>N</sub>1.

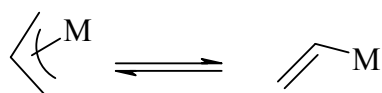


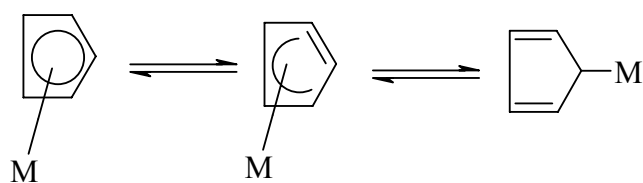
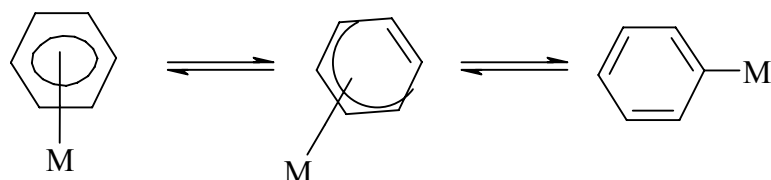
Пример:



## I.3. “Понижение” (“sleepage”).

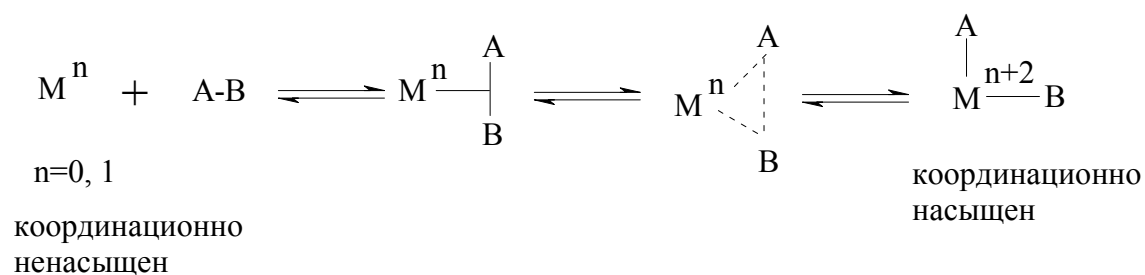
Для таких лигандов как  $\eta^3$ -аллил,  $\eta^5$ -циклопентадиенл,  $\eta^6$ -арен возможно посредством “понижения” уменьшение гаптности:



$\eta^3$ -аллил $\eta^1$ -аллил $\eta^5$ -Crp $\eta^3$ -Crp $\eta^1$ -Crp $\eta^6$ -арен $\eta^4$ -арен $\eta^1$ -арен

## II. Окислительное присоединение/восстановительное отщепление.

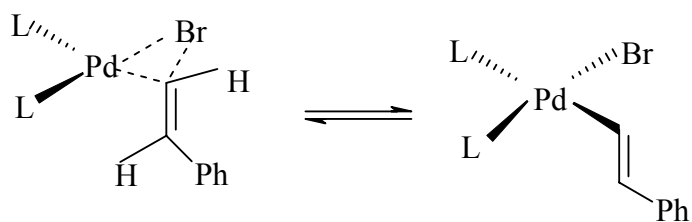
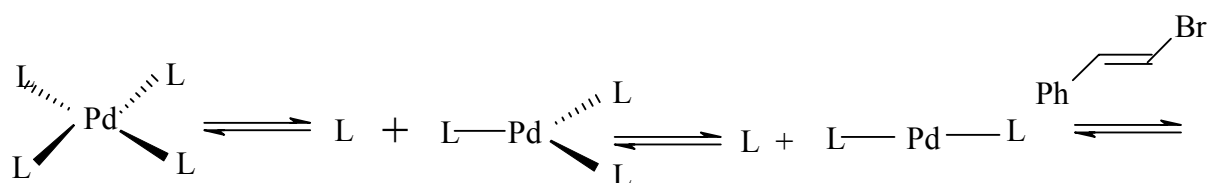
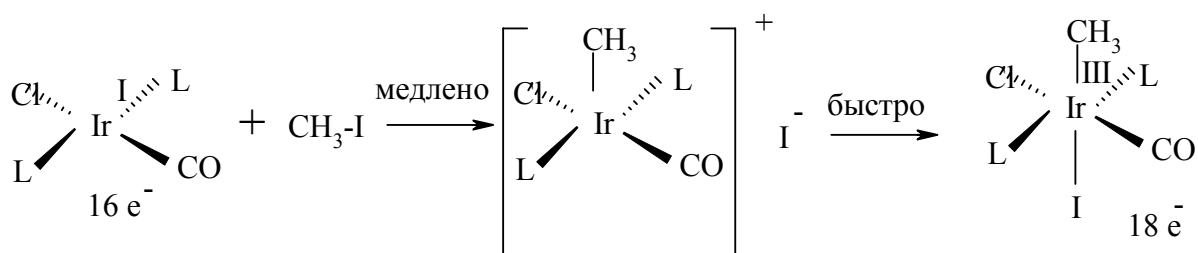
Окислительное присоединение восстановительное отщепление важная стадия во многих органических реакциях с участием комплексных соединений переходных металлов. Этот процесс возможен постольку, поскольку переходные металлы в отличие от непереходных металлов способны менять свою степень окисления.



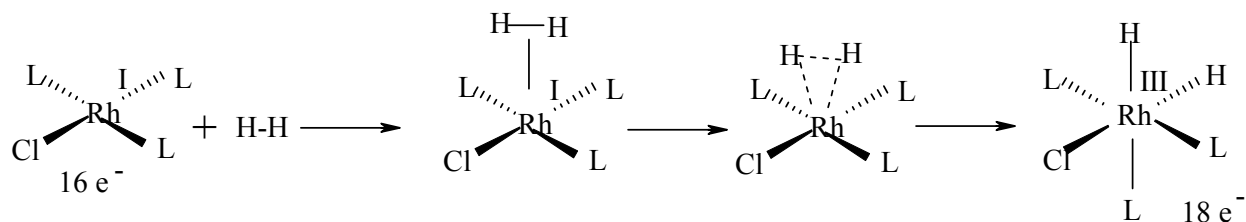
$M = Ni^0, Pd^0, Rh^1, Ir^1$

A-B:

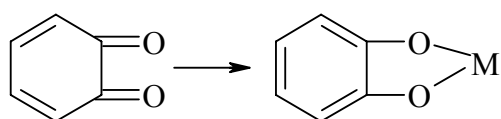
1. Полярные электрофилы  $X_2, HX, R-X, Ar-X, R-CO-X, R-SO_2-X$

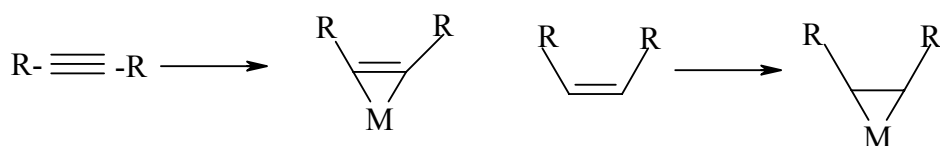


## 2. Неполарные молекулы H<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>Si-H, R-CO-H, R-H, Ar-H

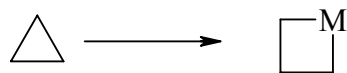


## 3. Кратные связи O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, C≡C, C=C



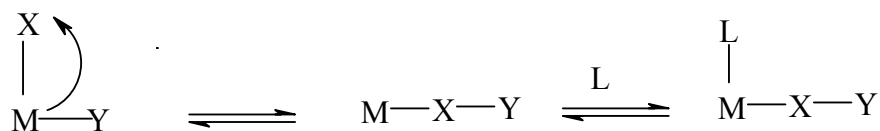


#### 4. Малые циклы



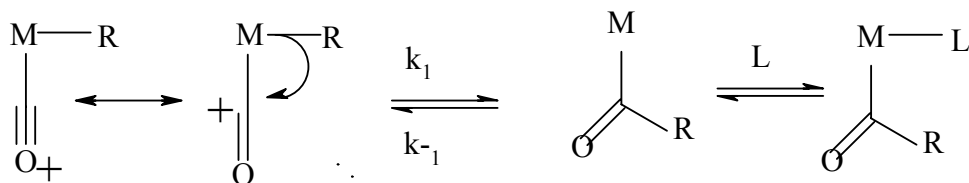
### III. Миграционное внедрение / миграционное извлечение.

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.



X=CO, RNC, C=C, C≡C      Y=H, R, PhCH<sub>2</sub>, аллил, арил, винил

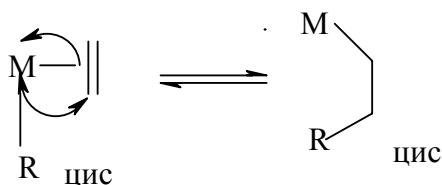
#### III.1. Внедрение CO.



Способность к миграции зависит от природы лиганда:

$\text{Et} > \text{Me} > \text{CH}_2\text{Ph} > \eta^1$  аллил > винил > арил. Гидрид анион ( $\text{H}^-$ ),  $\text{CH}_3\text{CO}^-$ ,  $\text{CF}_3^-$  обычно не мигрируют. Редко мигрируют  $\text{RO}^-$ ,  $\text{R}_2\text{N}^-$ . Миграция протекает с сохранением конфигурации.

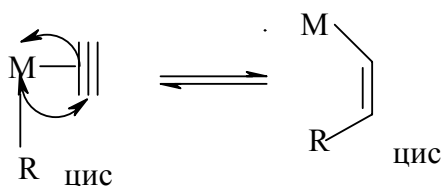
### III.2. Внедрение $\text{C}=\text{C}$ .



Склонность к миграции зависит от природы лиганда:

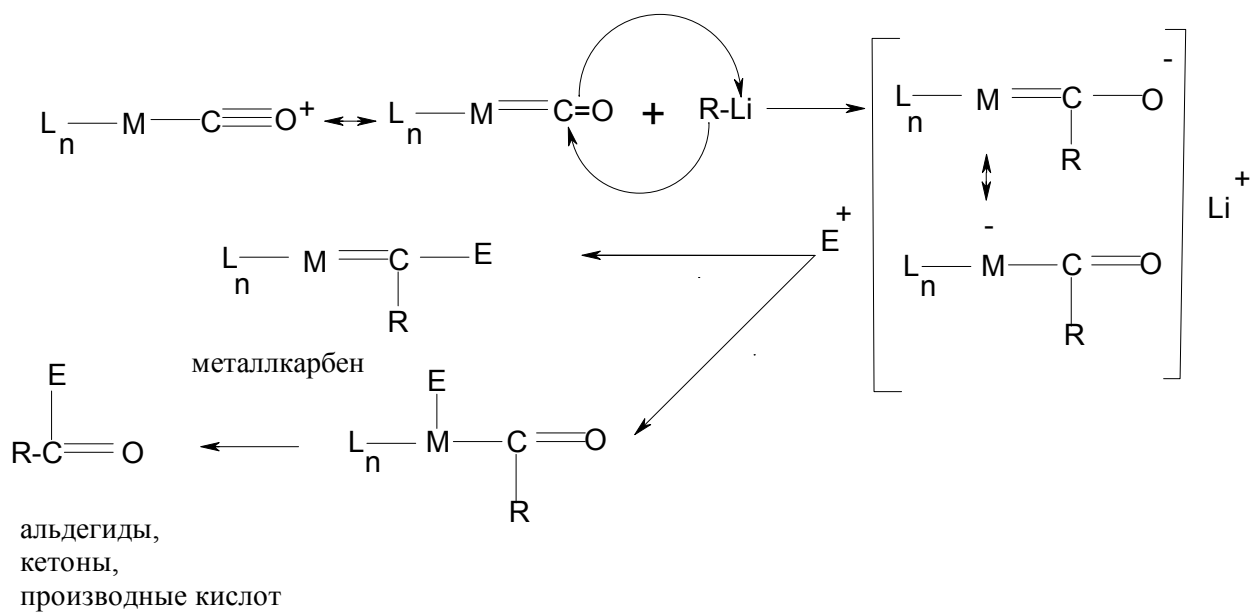
$\text{H}^- > \text{R}^-$  винил, арил  $> \text{RCO}^- > \text{RO}^-$ ,  $\text{R}_2\text{N}^-$ . Миграция протекает с сохранение конфигурации.

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



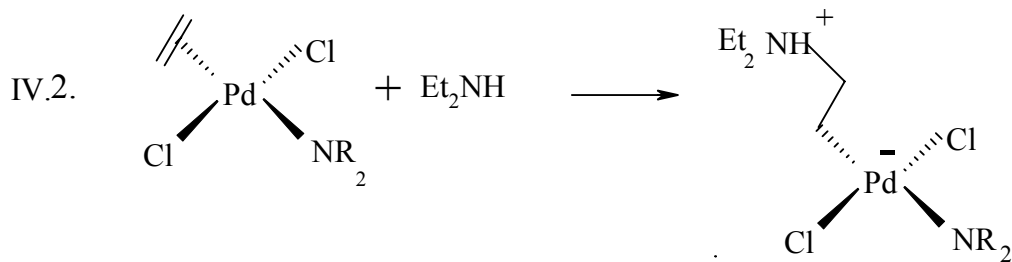
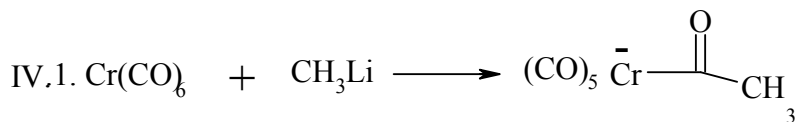
Миграция протекает с сохранение конфигурации.

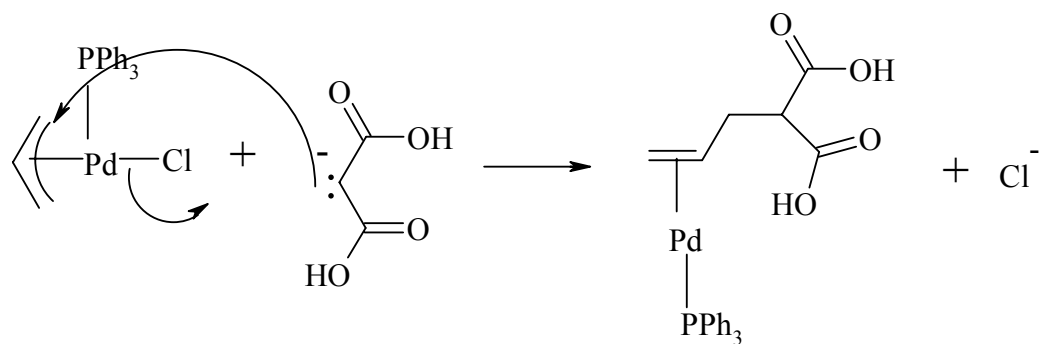
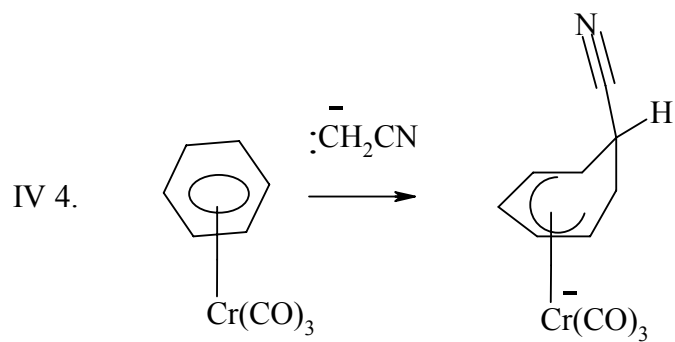
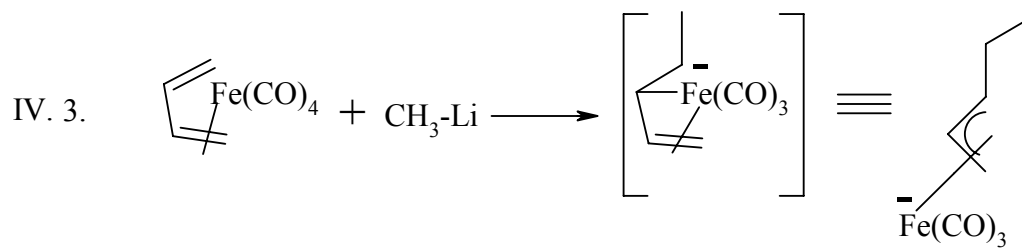
## IV. Нуклеофильная атака на лиганд координированный к переходному металлу.



Направление атаки зависит от природы металла и электрофила. Жесткие электрофилы  $\text{R}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{RO-Tf}$ ,  $\text{ROSO}_2\text{F}$  атакуют кислород, тогда как мягкие металл.

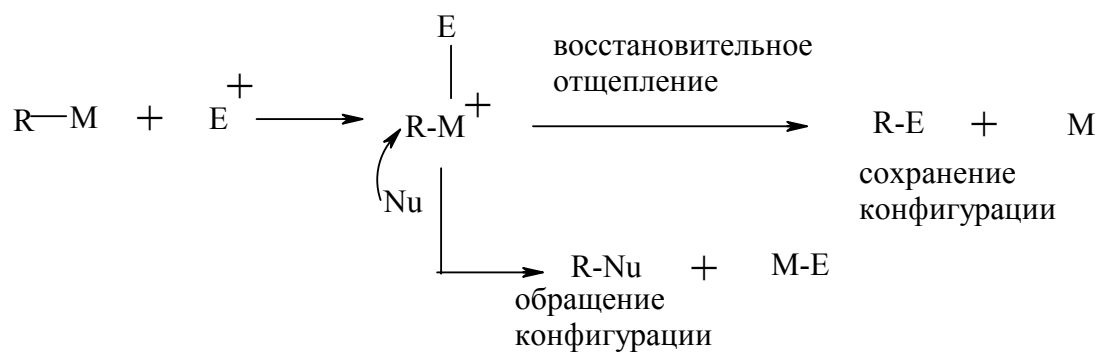
**Суммарная таблица реакций нуклеофилов с комплексными соединениями переходных металлов.**



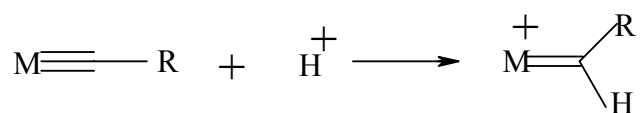
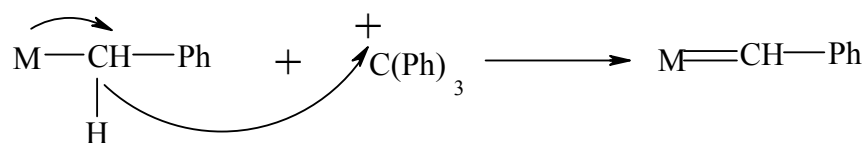


## V. Электрофильная атака на комплексные соединения переходных металлов.

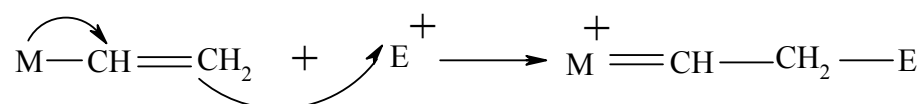
V.1. Электрофильное расщепление сигма связи алкил металла.



V.2. Атака  $\alpha$ -положения.

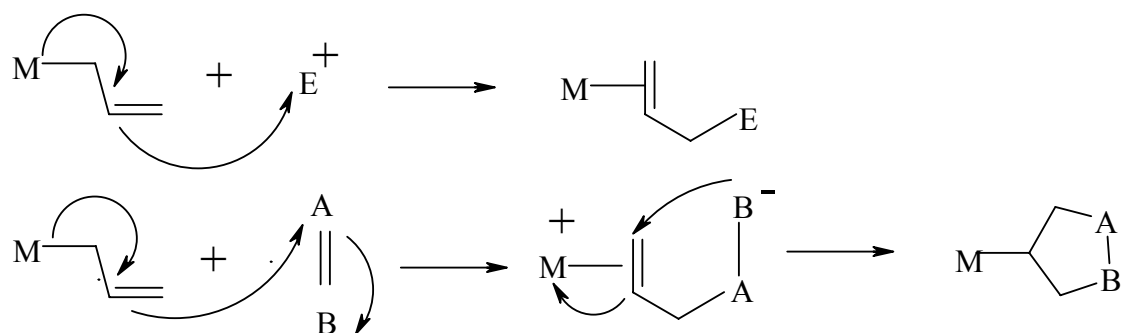


V.3. Атака  $\beta$ -положения.

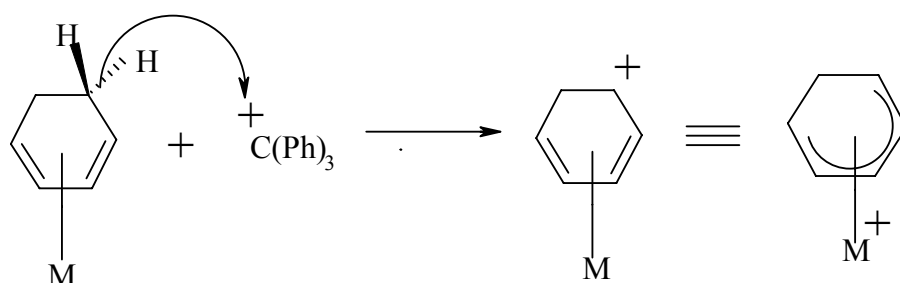


V.4. Атака  $\gamma$ -положения

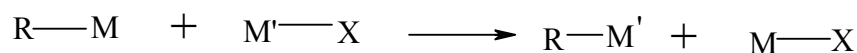




V.5. Атака координированного полиена.



## VI. Трансметаллирование



$M = Zn, D, Hg, Si, Sn, Ge$        $M' = \text{переходные металлы}$

### Механизмы важнейших реакций с участием комплексных

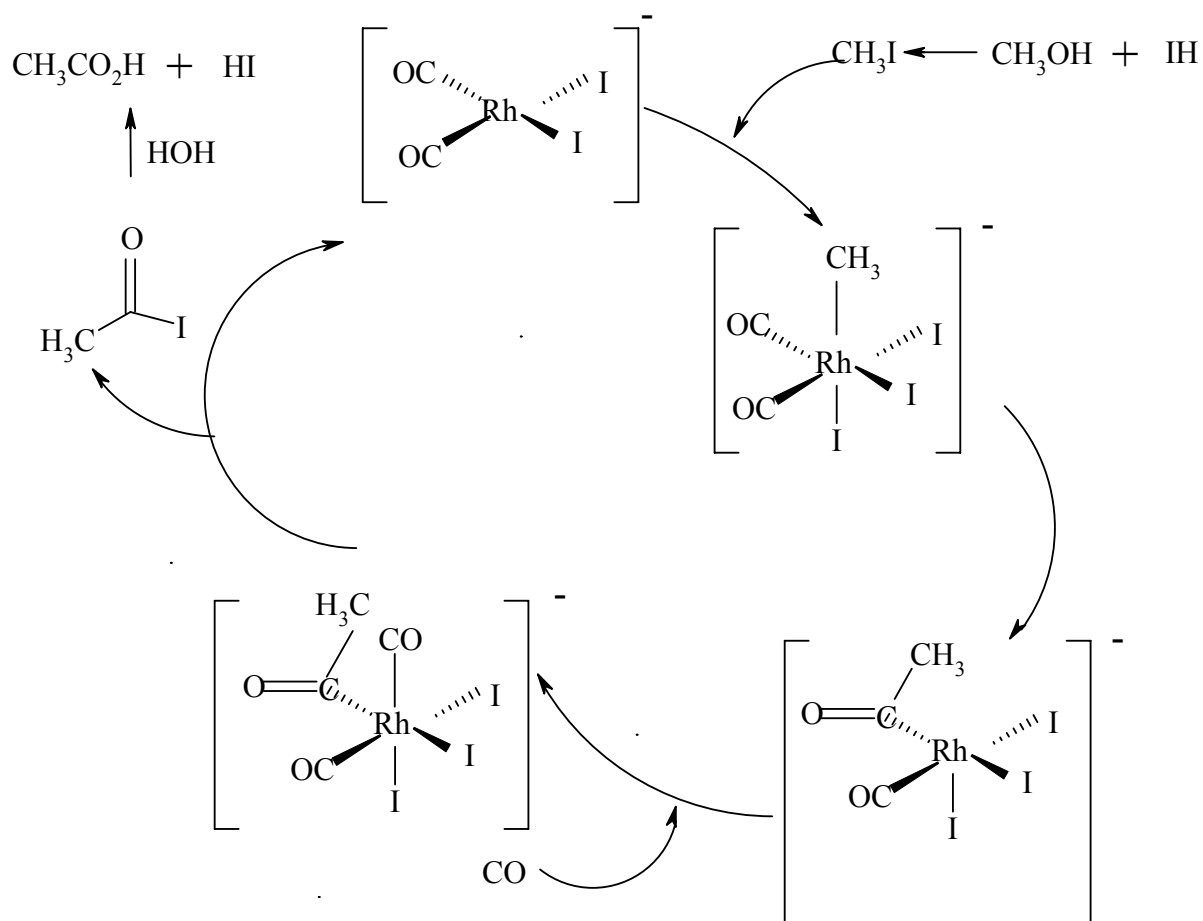
соединений переходных металлов: Реакция Смида (ваккер процесс),

реакции гидрирования, реакция карбонилирования, реакции Хекка,

Сузуки, Стилла, Соногашира, реакция метатезиса, реакция Тебе,

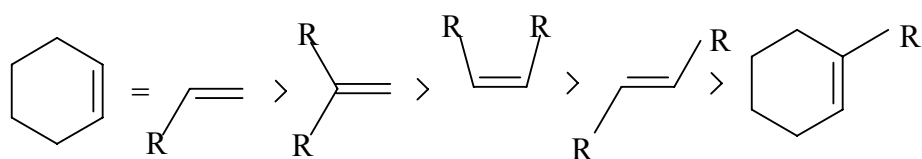
реакция Паусона-Ханда.

### 1. Карбонилирование спиртов.

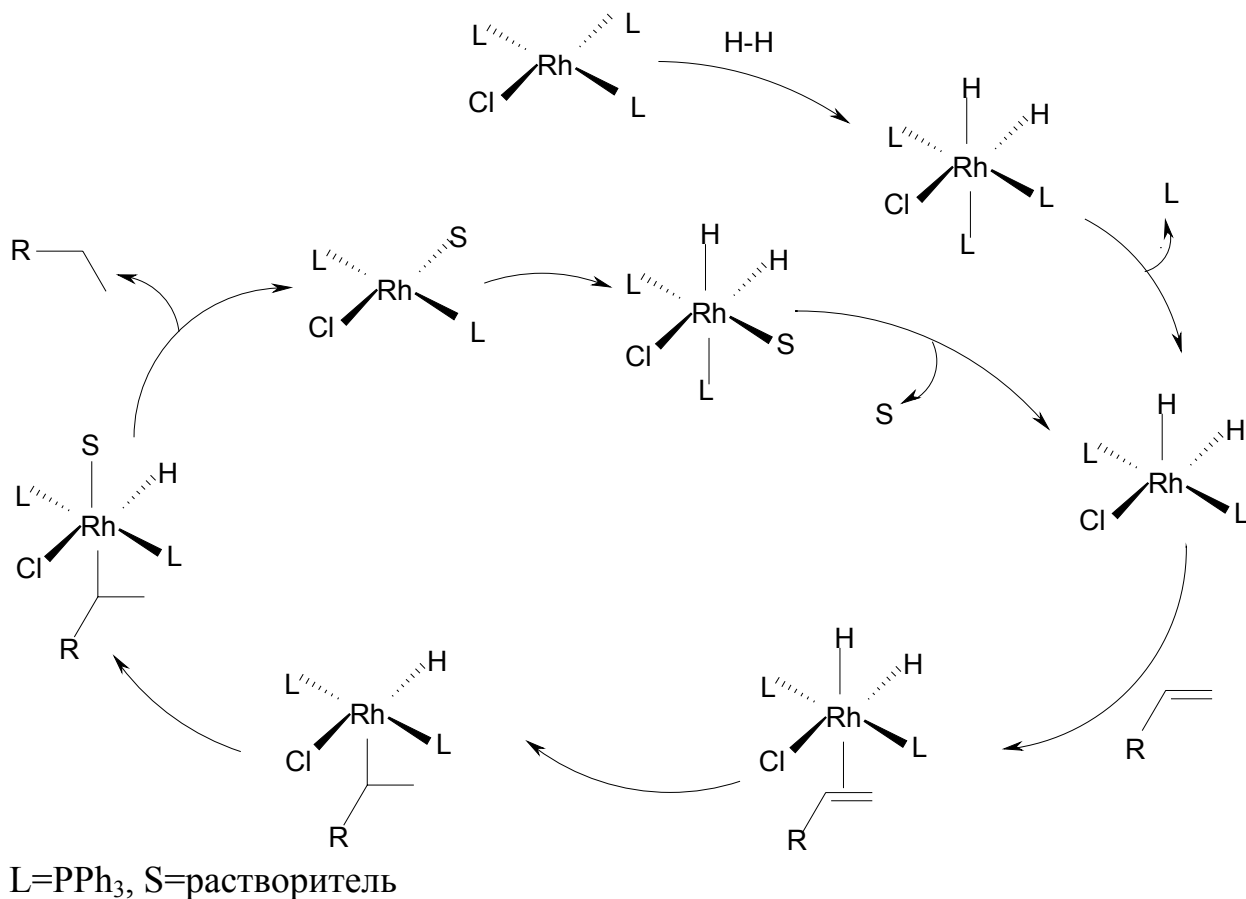


## 2. Гидрирование алкенов

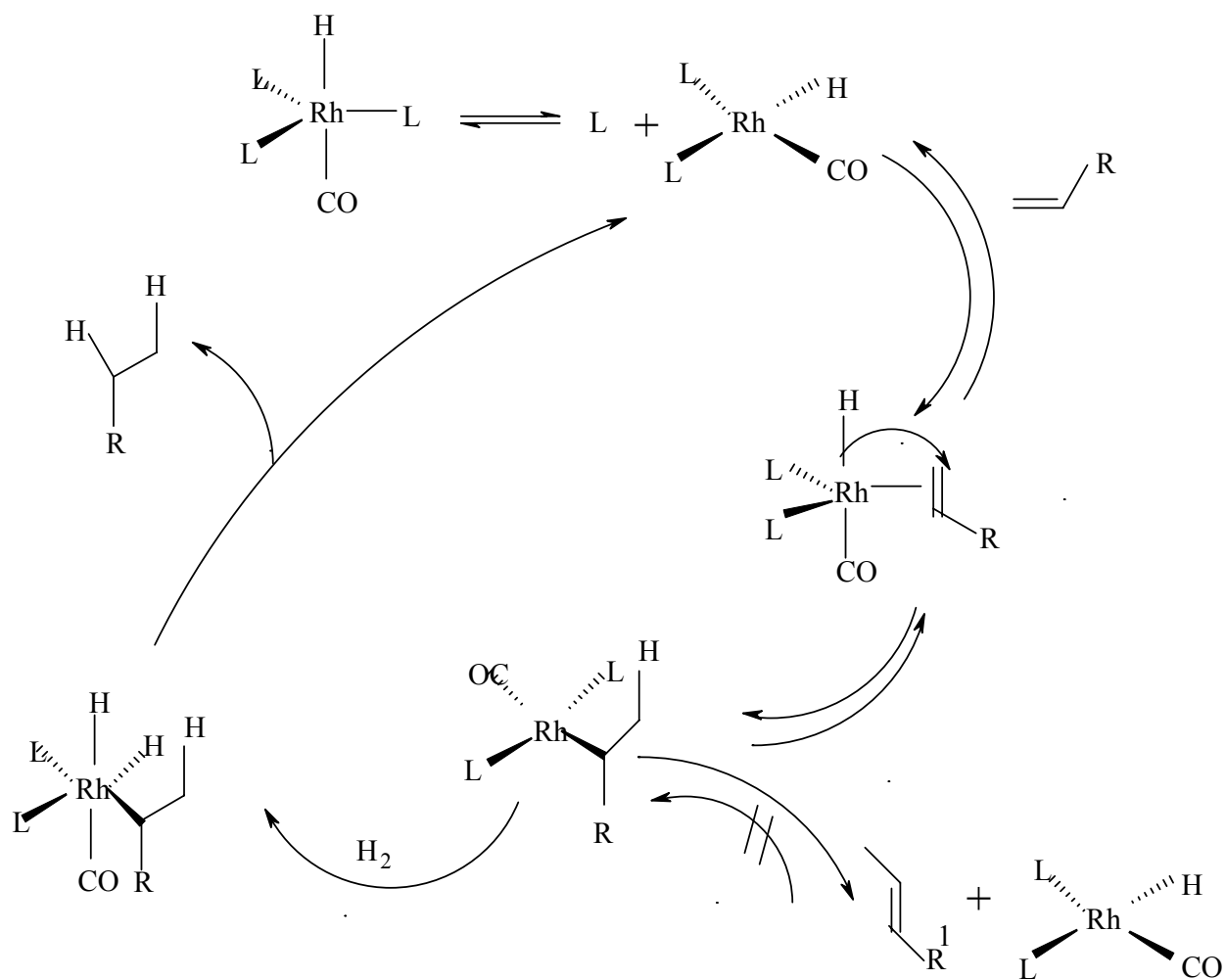
Для гидрирования алкенов нашел применение катализатор Уилкинсона трис-трифенилфосфин родийхлорид. Его достоинства: эффективность, селективность, отсутствие гидрирования функциональных групп, отсутствие изомеризации алкена, Реакционная способность алкенов изменяется симбатно их способности к координации:



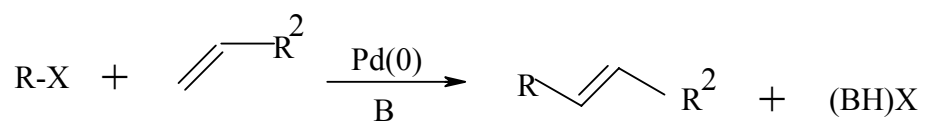
Три и тетра - замещенные алкены не гидрируются, а этилен, вследствие сильной координации, является каталитическим ядом.



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.

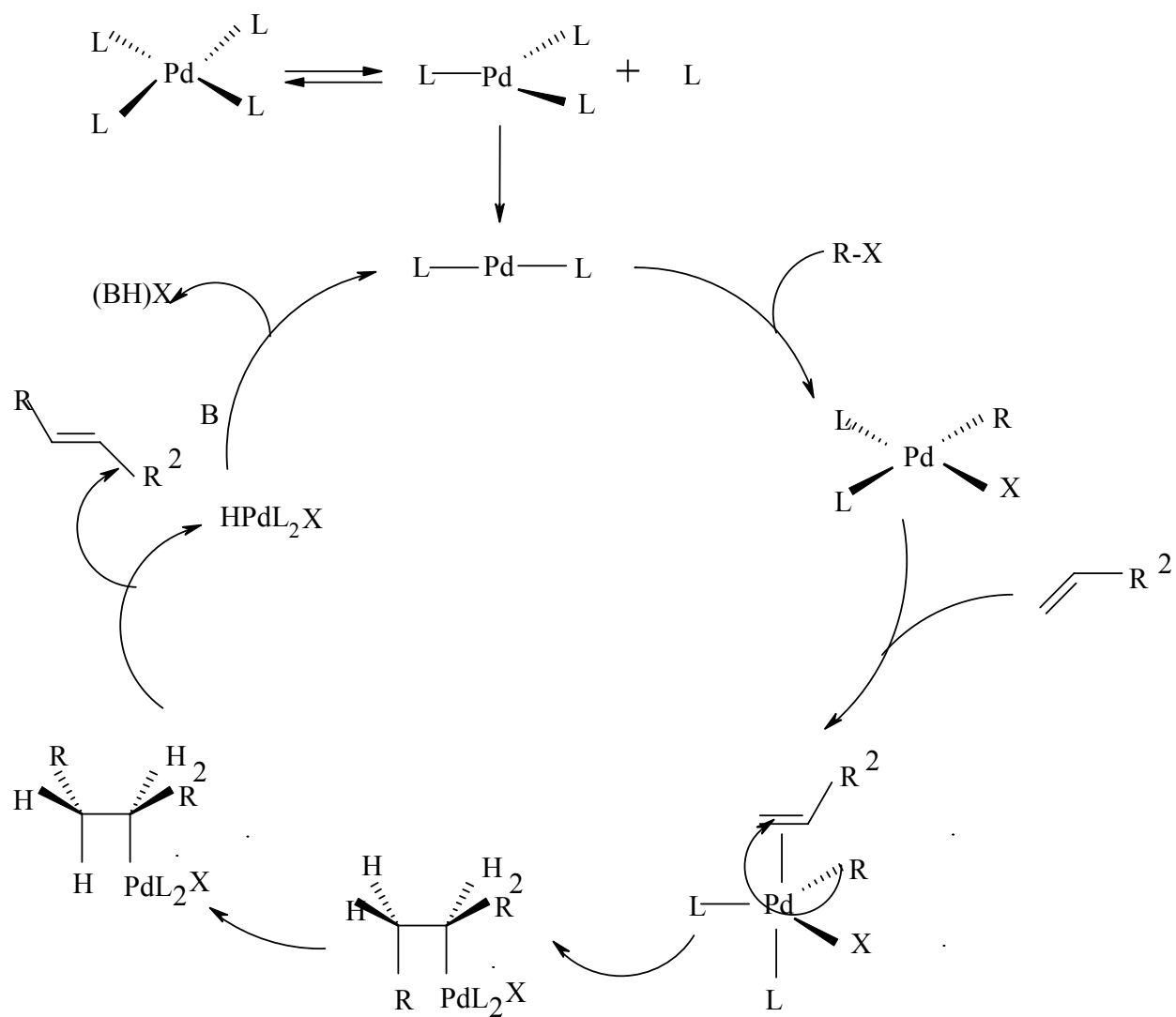


### 3. Реакция Хекка



R=арил, винил. X= Br, I

21



$\text{L} = \text{PPh}_3$

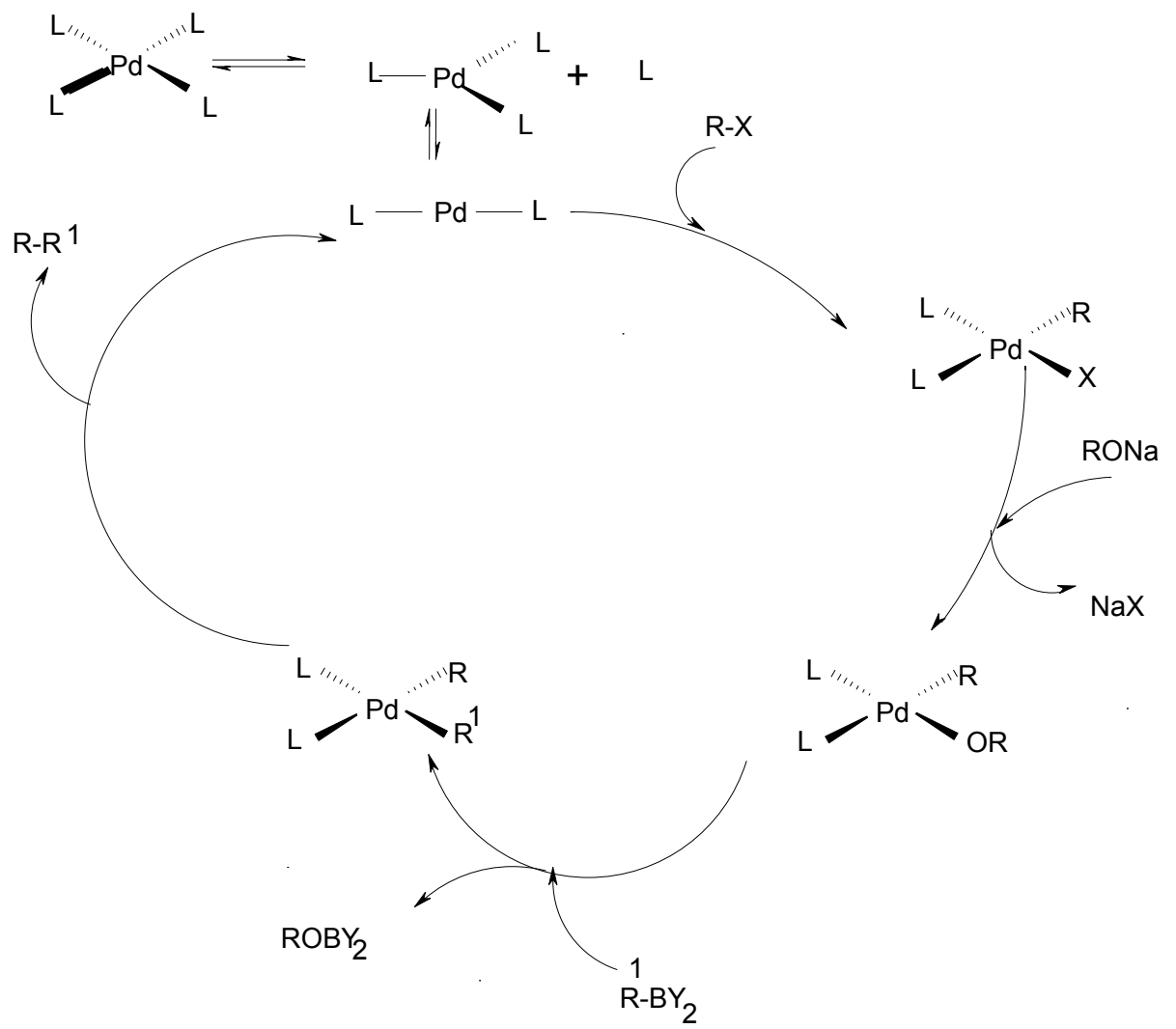
#### 4. Реакция Сузуки

$\text{Pd}(0)$

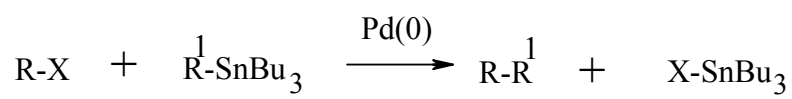


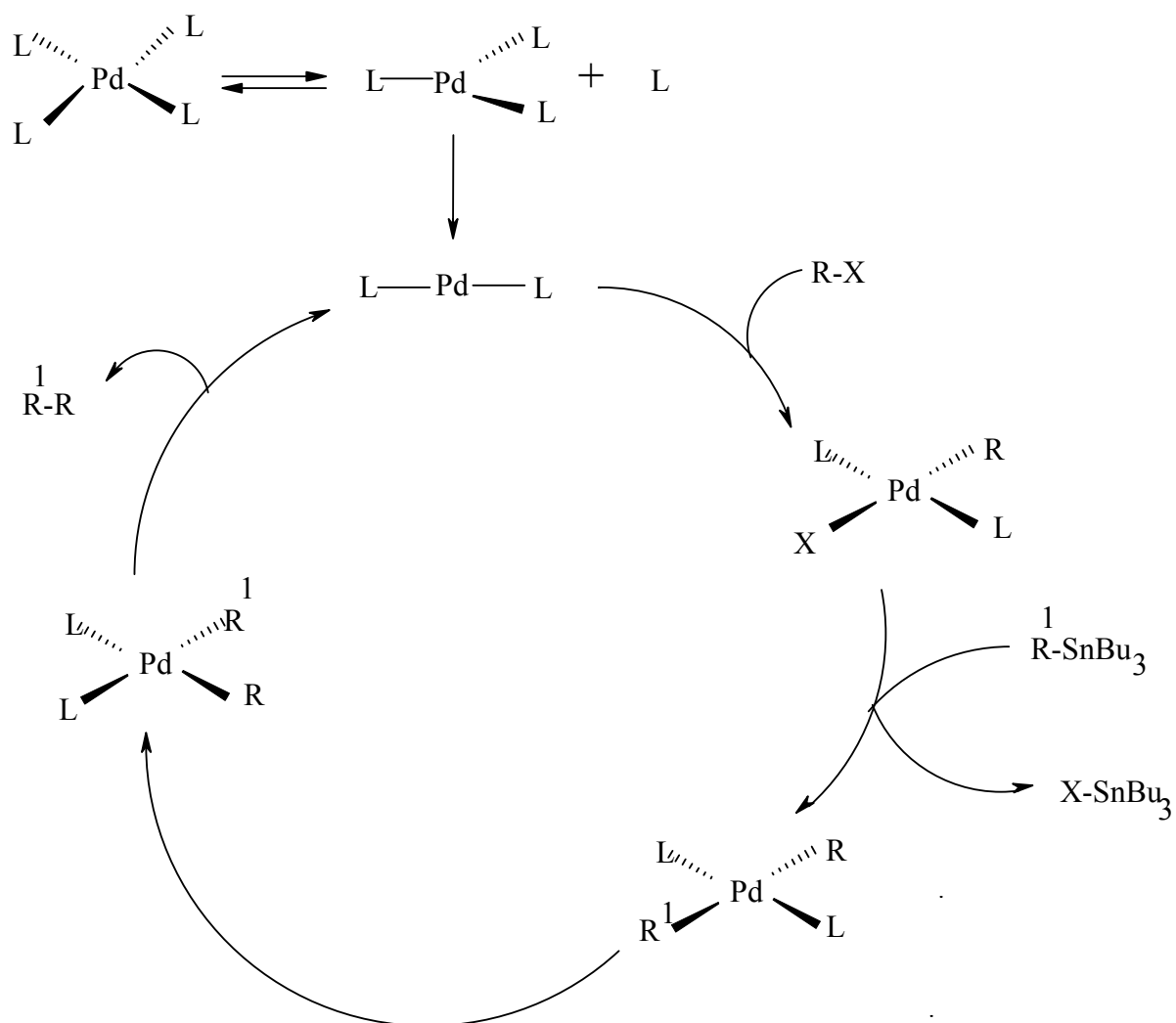
$\text{R} =$  арил, аллил, алкенил,  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ , если  $\text{X} = \text{I}$ , то и алкил

$\text{R}^1 =$  алкенил, арил, алкил.  $\text{Y} = \text{OH}, \text{OR}$ .

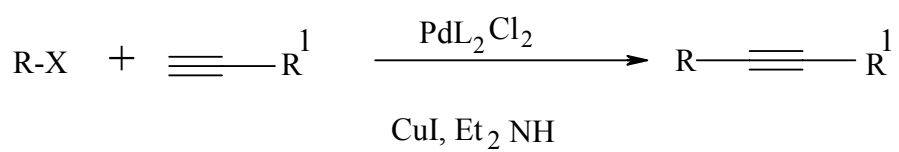


### Реакция Стилле



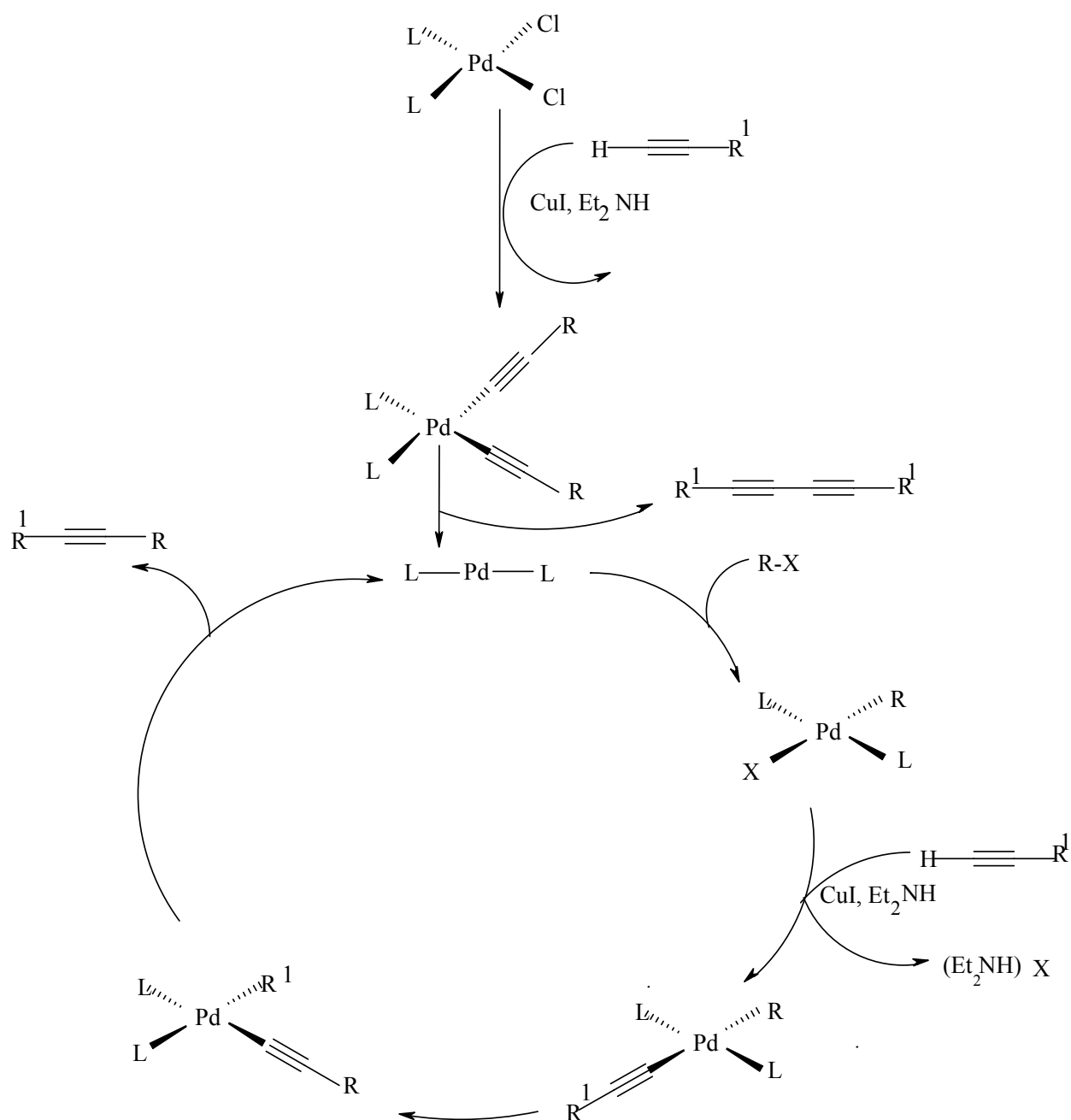


## 5. Реакция Соногашира

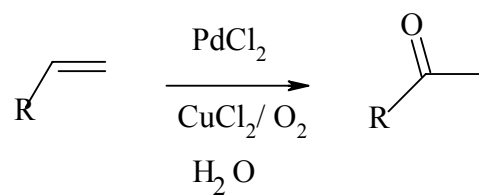


$\text{R}$ =винил, арил

24

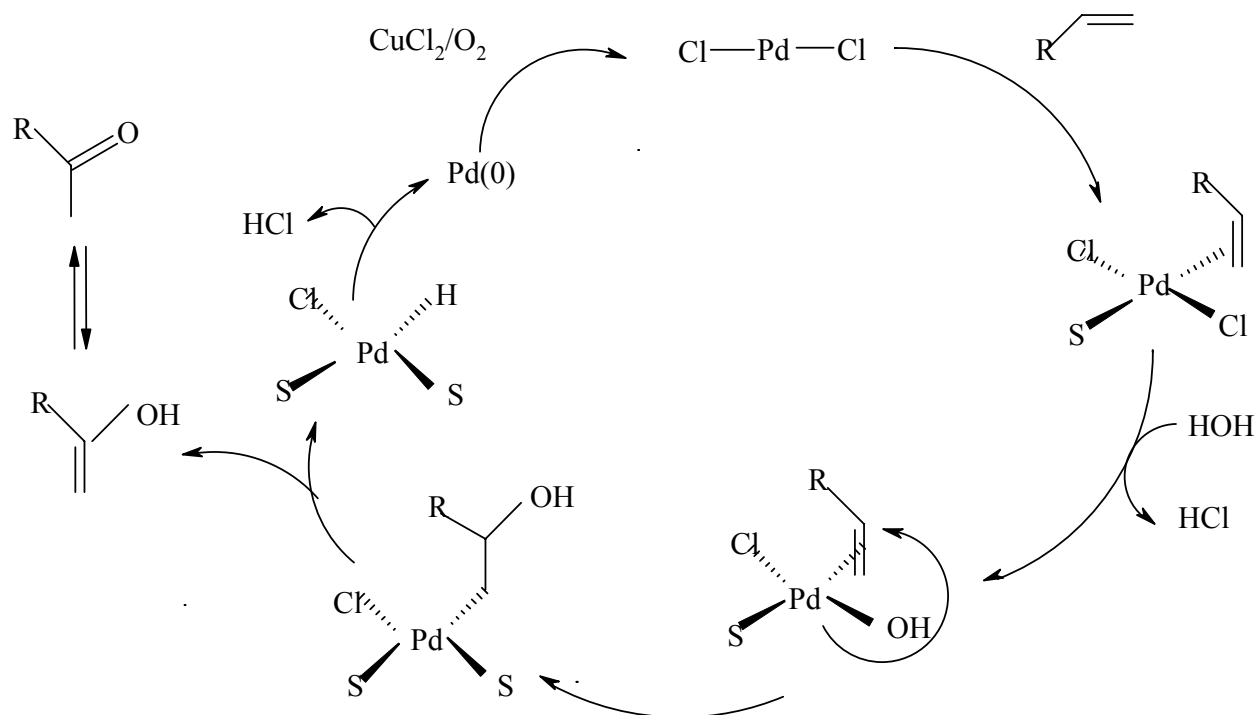


## 6. Реакция Смидта (Ваккер процесс)

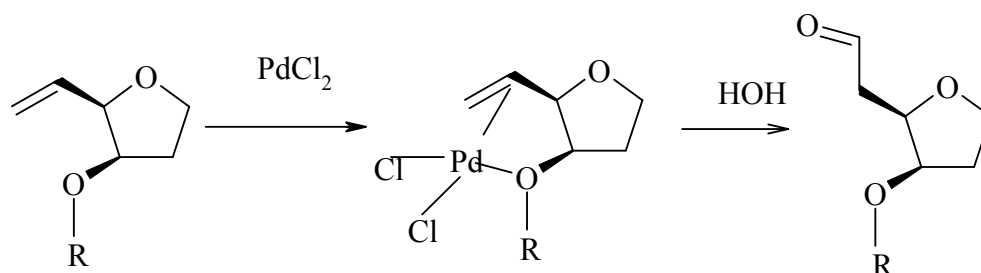




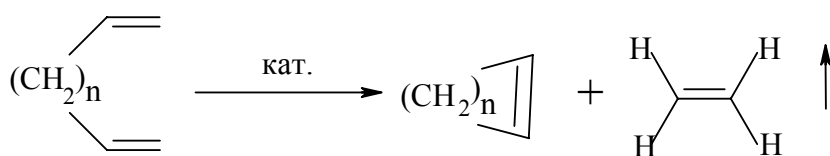
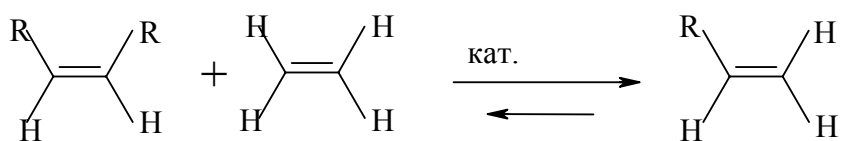
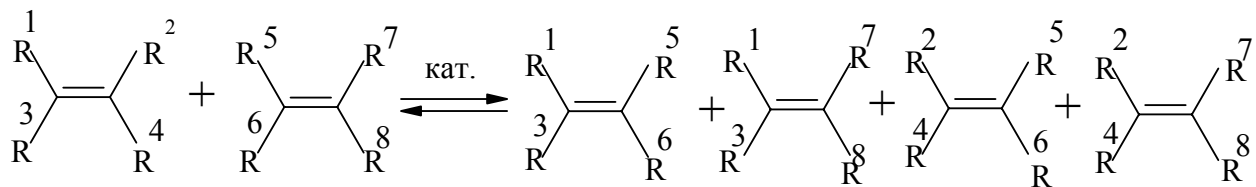
Реакция специфична для терминальных алкенов, интернальные алкены значительно труднее координируют.

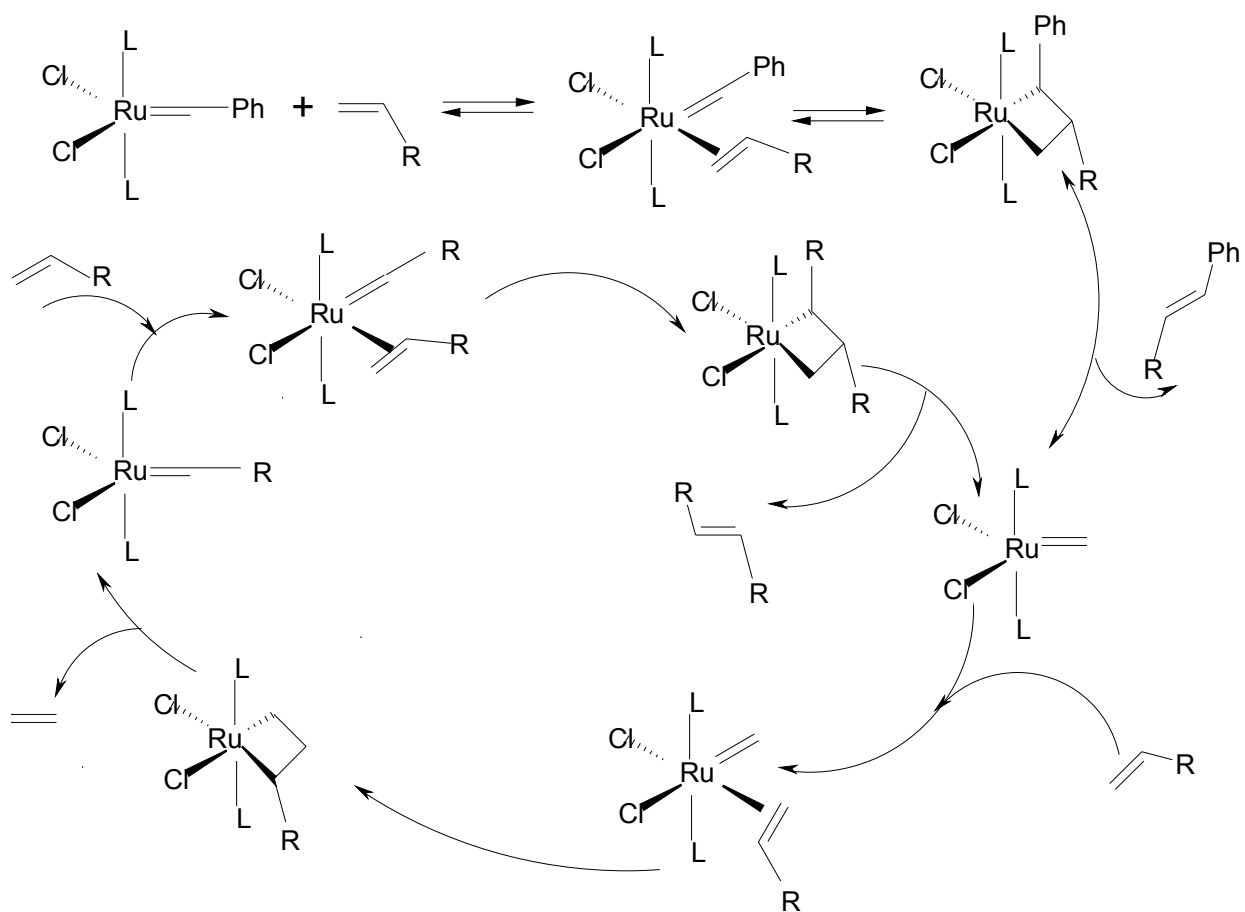


Как правило, гидроксильная группа оказывается у вторичного атома углерода, что приводит к образованию метилкетона. Однако, если алкен содержит функциональные группы способные координировать с палладием с образованием пяти или шестичленных циклов, гидроксильная группа оказывается связанной с терминальным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

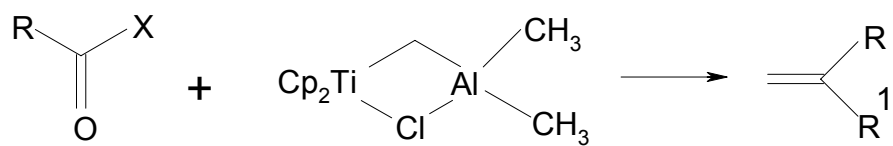


7. Реакция метатезиса (от греческих слов мета-изменение и тезис - положение)

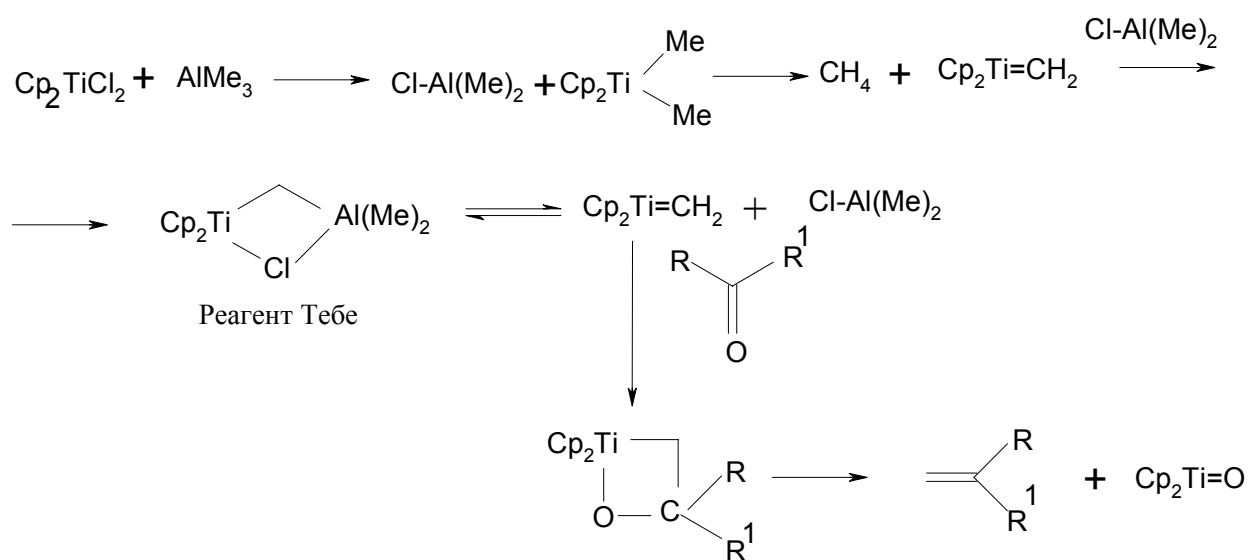




## 8. Реакция Тебе



$\text{X} = \text{R}, \text{H}, \text{OR}, \text{NR}_2$



## 9. Реакция Паусона-Ханда

