

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

**Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Трифонов А.А.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОМОГЕННОМ
КАТАЛИЗЕ**

Электронное учебное пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: «Координационная химия»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия»

Нижний Новгород
2010

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ. Трифонов А.А. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 74 с.

Курс лекций предназначен для студентов IV-VI курсов специализации «Координационная химия». В настоящем учебном пособии рассмотрены современные тенденции в области образования связей C-C и C-гетероэлемент, катализируемых координационными соединениями переходных металлов.

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса.

Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Изомеризация олефинов.....	4
Реакции, проходящие с образованием связи С-С	6
Алкилирование аллильных производных.....	7
Краткие представления об энантиоселективном катализе	9
Реакция Хека.....	11
Реакция Сузуки.....	17
Реакция Стилла.....	20
Реакция Соногаширы.....	20
Гидроцианирование	21
Образование связи С-гетероатом.....	22
Аминирование аренов.....	22
Гидроаминирование	24
Гидроборирование.....	26
Гидросилилирование.....	26
Окисление олефинов	28
Процесс Фишера-Тропша.....	32
Карбонилирование спиртов.....	34
Гидрирование алкенов.....	35
Ассиметрическое гидрирование.....	37
Гидроформилирование.....	40
Синтез Реппе.....	43
Метатезис алкенов и алкинов.....	45
Олигомеризация и полимеризация алкенов и алкинов.....	54
Гомо- и сополимеризация; функциональные олефины, циклоолефины и диолефины.....	67
Литература	74

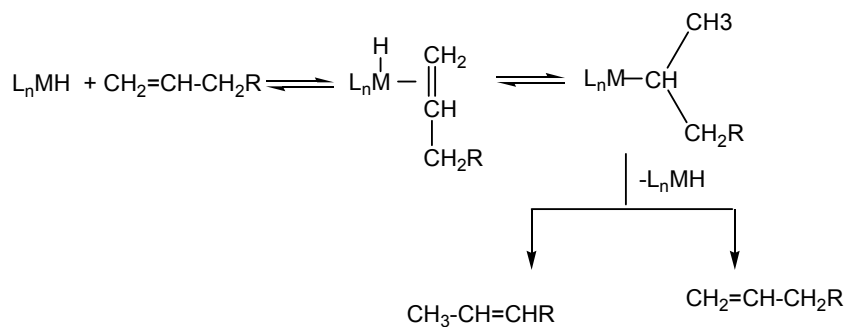
Ведение

Катализ молекулярными комплексами переходных металлов привлекает внимание в последние десятилетия не только благодаря охвату множества новых химических реакций, но и в связи с колоссальными возможностями его практического использования. Началом его зарождения можно, пожалуй, считать 1938 г, когда Рёлен использовал карбонил кобальта в качестве катализатора реакции получения альдегидов (оксо-синтез или гидроформилирование) путем взаимодействия алкенов с окисью углерода и водородом. С технологической точки зрения такое бурное развитие гомогенного катализа явилось прямым следствием возросшей доступности алкенов, превратившихся после вытеснения угля нефтью и газом в основной источник сырья для химической промышленности. Вытеснение ацетиленом этиленом и другими алкенами, оказавшимися более дешевым сырьем, из основных химических процессов потребовало разработки новых катализаторов, отличающихся более высокой активностью, так как олефины менее реакционно способны по сравнению с ацетиленом.

Дополнительным импульсом для развития области 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. Следует отметить, что результаты изучения гомогенных катализаторов оказали существенное влияние на понимание гетерогенного катализа.

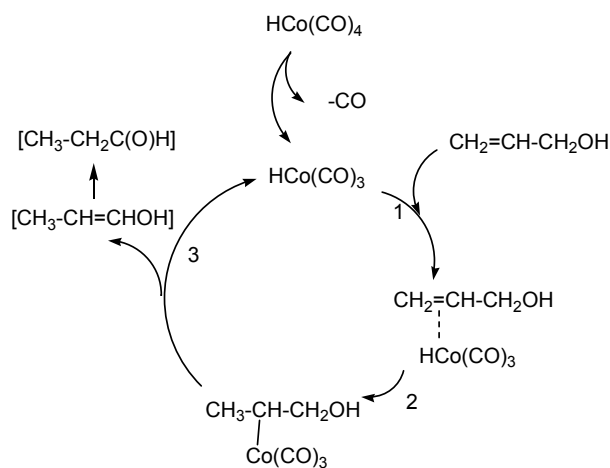
Изомеризация олефинов

Катализ гидридными комплексами L_nMn или комбинациями типа $(R_3P)_2NiCl_2 + H_2$, может ускорять изомеризацию термодинамически более стабильного олефина и приводить к трансформациям типа терминальный \leftrightarrow интернальный олефин; олефин с локализованной и сопряженной двойной связью. Важнейшие стадии каталитического цикла:



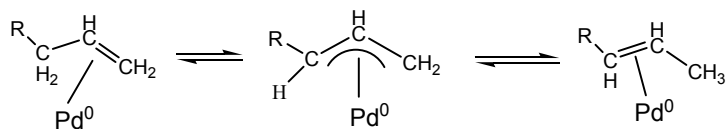
После стадии гидрометаллирования, проходящей по правилу Марковникова (атом Н присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода), существуют 2 возможных пути β-элиминирования, в одном образуется исходный олефин, а в другом – изомеризованный продукт.

В частности: аллиловый спирт → пропаналь

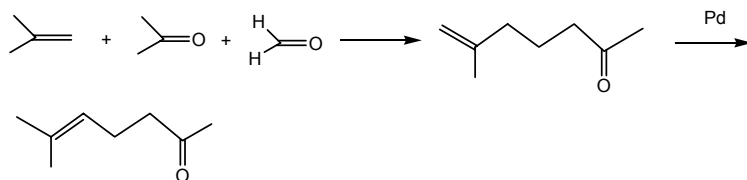


Если ввести в цикл дейтероаналог $DCo(CO)_4$, то образуется только дейтерированный продукт CH_2DCH_2CHO . Это доказывает селективность присоединения к олефинам по правилу Марковникова (2).

Образование подобных интермедиатов вероятно для каталитически активных металлов, которые легко образуют η^3 -аллильные комплексы (Fe, Rh и, особенно, Pd). 1,3-сдвиг выглядит следующим образом (Wells, 1974):



Подобная аллильная изомеризация нашла практическое применение в синтезе интернального енона, который является интермедиатом в синтезе витамина А (Pomper, 1974).



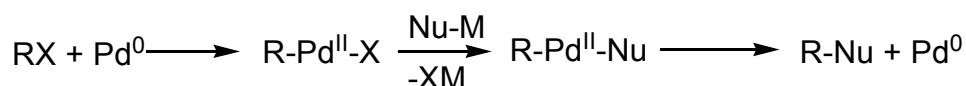
Реакции, проходящие с образованием связи С-С.

Образование связи С-С – одна из основных проблем органической химии. Наиболее часто в этих процессах используются комплексы Pd, который, несомненно, является доминирующим металлом в металлоорганическом катализе. Каталитические циклы реакций образования связи С-С проходят, как правило, через ряд следующих элементарных стадий: диссоциация координационной связи М-Л и образование в координационной сфере металла свободного координационного места (сайта), координация субстратов на центральный атом, окислительное присоединение, внедрение, восстановительное элиминирование, β-гидридное элиминирование.

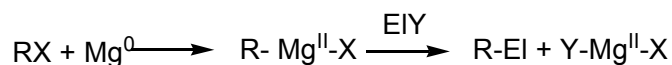
Преимущества палладия состоят в следующем:

- существование нескольких устойчивых степеней окисления и возможность легкого протекания как реакций окислительного присоединения, так и восстановительного элиминирования
- толерантность к функциональным группам в субстратах
- низкая чувствительность органических производных Pd к воздуху и влаге
- низкая токсичность
- экономичность по сравнению с Rh, Ir, Pt.

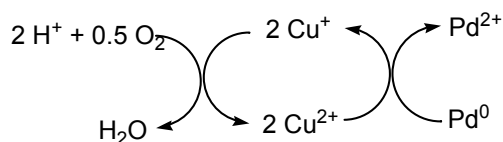
В основу всех каталитических реакций образования связи С-С на комплексах Pd легла реакция кросс-сочетания Kumada - Corriu. Химия органических производных палладия отличается от других металлов тем, что происходит образование связи между нуклеофилом и органическим фрагментом



В противоположность этому, реакции образования связи С-С с участием реактива Гриньяра, могут проходить только в стехиометрическом соотношении, поскольку $RMgX$ может реагировать только с одним электрофильным атомом углерода, при этом степень окисления Mg^{II} остается неизменной.



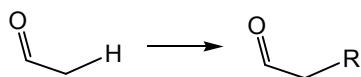
Большинство наиболее важных катализированных палладием реакций образования связи С-С протекают через образование η^3 -аллильных комплексов. Кроме процессов, катализируемых Pd^0 , известны также реакции, проведение которых промотируется соединениями Pd^{II} (окисление олефинов, дегидративная димеризация ароматических соединений, окислительное карбонилирование). В этих реакциях Pd восстанавливается до нульвалентного состояния, поэтому для замыкания каталитического цикла необходима регенерация частиц Pd^{II} (например, Вакер-процесс).



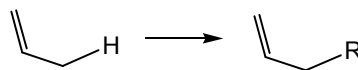
Алкилирование аллильных производных

В то время, как образование С-С связей атомами углерода, лежащими в α -положении к карбонильной группе лежат в основе многих процессов в классической органической химии, реакции по аллильному атому С долгое время не использовались.

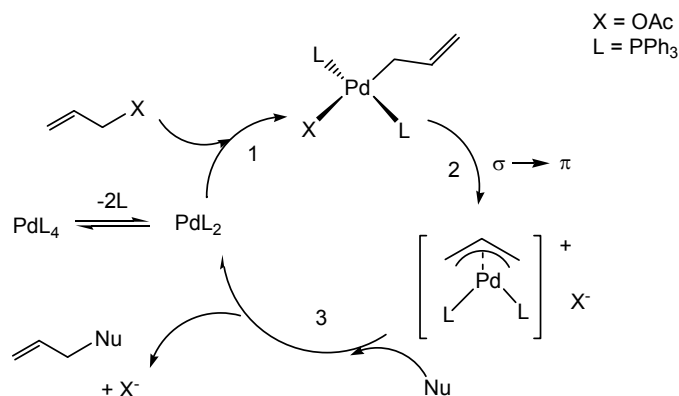
Алкилирование в α -положение к карбонилу



алкилирование в аллильное



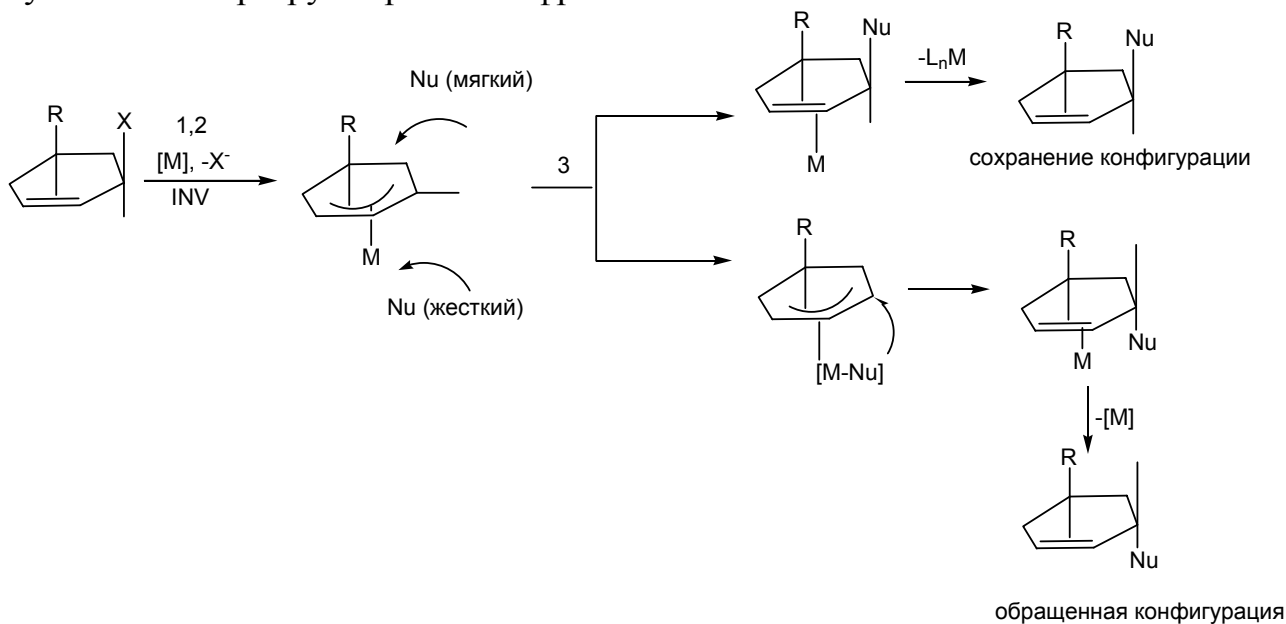
Алкилирование аллильных соединений происходит через образование η^3 -аллильных комплексов палладия, что позволяет проводить их с контролем стереохимии процесса (Tsuji, 1986).



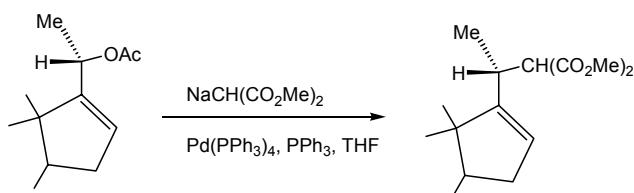
Аллильные комплексы палладия получают достаточно легко, что делает выбор синтонов достаточно богатым. Высокая реакционная способность

аллильных комплексов по отношению к нуклеофилам позволяет образование как связей С-С, так и С-гетероатом.

Стереохимия процесса лучше всего может быть продемонстрирована на циклических субстратах благодаря отсутствию возможности изомеризации путем π - σ - π перегруппировки во фрагменте аллил-металл:



Образование η^3 -аллильных комплексов (стадии (1) и (2) в цикле Tsuji) протекает с инверсией. Направление атаки нуклеофила (стадия 3) зависит от его природы: атака мягкого нуклеофила проходит со стороны лиганда и приводит к инверсии на данной стадии. Таким образом, инверсии на стадиях 1 и 3 в результате приводят к сохранению конфигурации процесса в целом. В противоположность этому, атака жестких нуклеофилов проходит сначала на центральный атом металла и со стороны металла переходит на аллильный лиганд. В результате сохраняется конфигурация на этой стадии, но суммарный процесс происходит с инверсией. Мягкие нуклеофилы представляют собой стабилизированные карбанионы, а также S-, N-, P-, и некоторые O-содержащие нуклеофилы. Реактив Гриньяра и цинкорганические реагенты относятся к жестким нуклеофилам. Примером атаки мягкого нуклеофила является аллилирование малонат-аниона, протекающее с сохранением конфигурации (Trost, 1980).



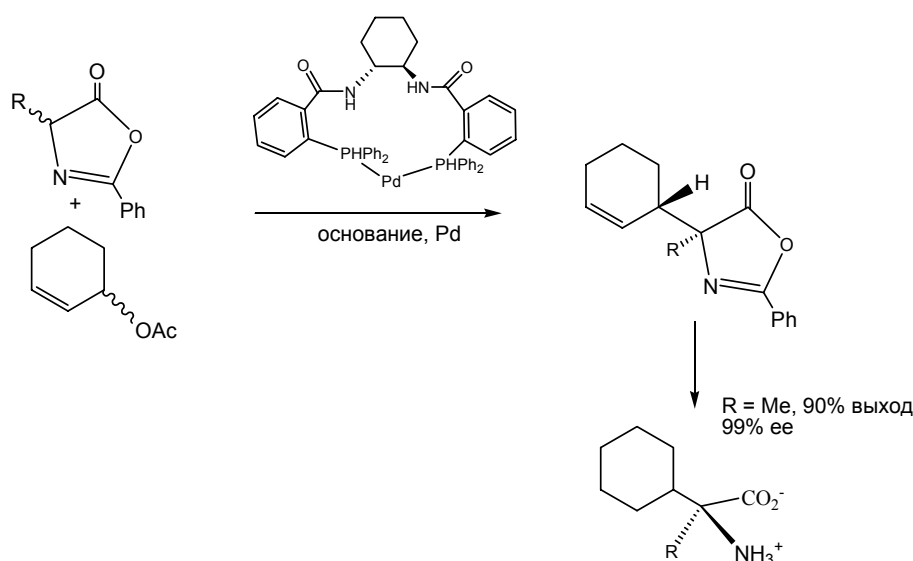
Региоселективность аллильного алкилирования отражается в двух аспектах:

- Нуклеофил наиболее часто атакует стерически более доступный сайт η^3 -аллильного лиганда. Тем не менее, степень предпочтения в его направлении и

даже направление зависят от природы катализатора. Тем не менее не только стерические, но и электронные эффекты играют роль. Региоконтроль алкилирования аллилов, таким образом, является проблематичным.

- В присутствии нескольких аллильных заместителей, влияние природы уходящих групп меняется в ряду следующим образом: $\text{Cl} > \text{OCO}_2\text{R} > \text{OAc} > \text{OH}$ (Bäckvall, 1992).

Ассиметричное аллильное алкилирование является очень важным процессом, синтез α -алкилированных α -аминокислот служит примером таких реакций. Использование циклических аллильных субстратов позволяет избежать сложности, связанной с перераспределением *syn*- и *anti*-заместителей, что особенно характерно для подвижных открыто-цепных аллильных лигандов (Trost, 1997):

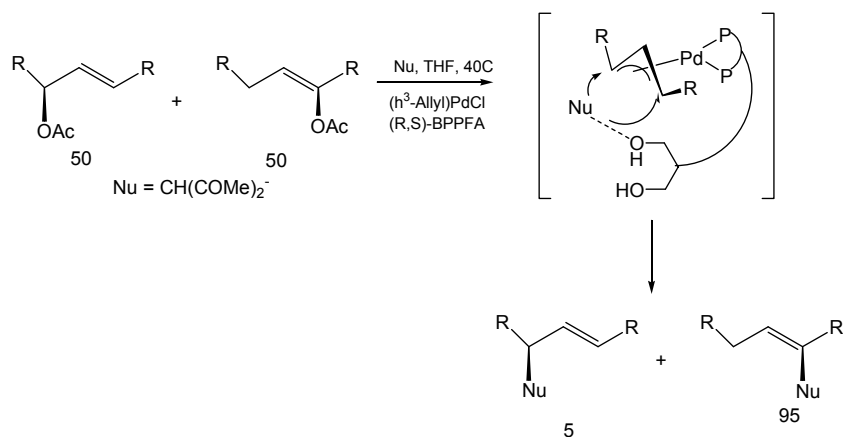


Таким образом, η^3 -аллильный комплекс Pd образующийся из аллилацетата и хирального катализатора, атакуется депротонированным азалактоном. Диастереоселективность такой атаки может быть объяснена тем фактом, что хелатный лиганд на атоме Pd образует хиральный «карман». Аддукты диастереомеров могут быть разделены и основной диастереомер может быть превращен в α -алкил α -аминокислоту без рацемизации.

Краткие представления об энантиоселективном катализе

В энантиоселективном синтезе, хиральный или ахиральный, рацемический субстрат превращается в хиральный продукт, в котором преобладает один из энантиомеров (энантиомерный избыток). Это может быть реализовано следующими путями:

- *Enantiofacial selectivity* - Специфическая атака на прохиральный субстрат. Разделение энантиомеров может быть вызвано хиральностью вспомогательного лиганда или путем блокирования одной из сторон η^3 -аллильного лиганда, в результате координации на металл.

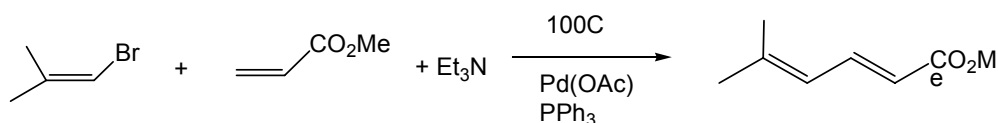


Отметим, что и в этом ассиметрическом каталитическом процессе, два исходных энантиомера рацемического исходного вещества превращаются в 1 почти энантиомерно чистый продукт.

Noyori, Kagan, Sharpless

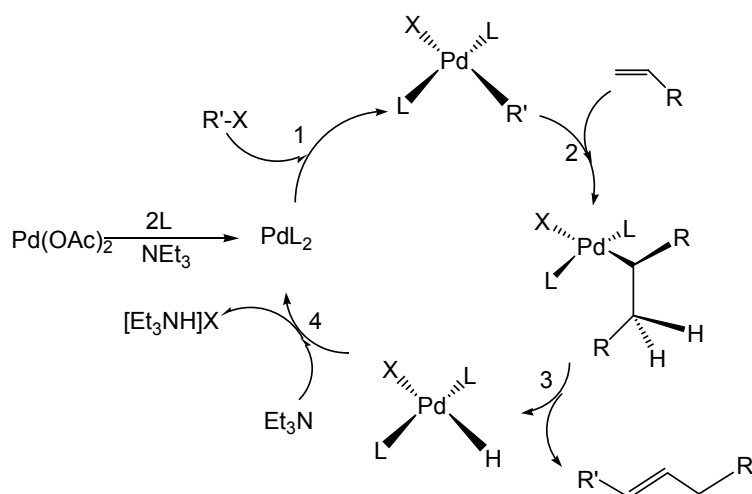
Реакция Хека

В этой реакции, независимо разработанной Mizoroki (1971) и Heck (1972), винильный атом водорода замещается на винильную, бензильную или арильную группу. Например:

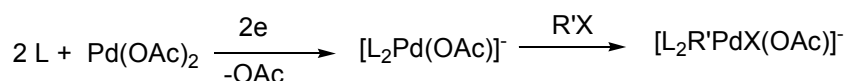


Реакция катализируется комплексами Pd^0 , полученными *in situ* из солей Pd^{II} . Восстановление может быть осуществлено при восстановлении Pd^{II} алкеном или фосфином, что зачастую приводит к индукционному периоду.

Предлагается следующий каталитический цикл реакции Хека (1982): Окислительное присоединение (1) RX к Pd^0 дает $\text{trans-R}'\text{PdL}_2\text{X}$. С тем, чтобы избежать быстрого распада промежуточного продукта по пути β -элиминирования RX должен быть арил, бензил или винилгалогенид. После внедрения (2) олефина по связи Pd-C , происходит β -элиминирование (3) с образованием замещенного олефина. На следующей стадии происходит регенерация PdL_2 катализатора (4) по реакции с Et_3N , который потребляется в стехиометрических количествах:

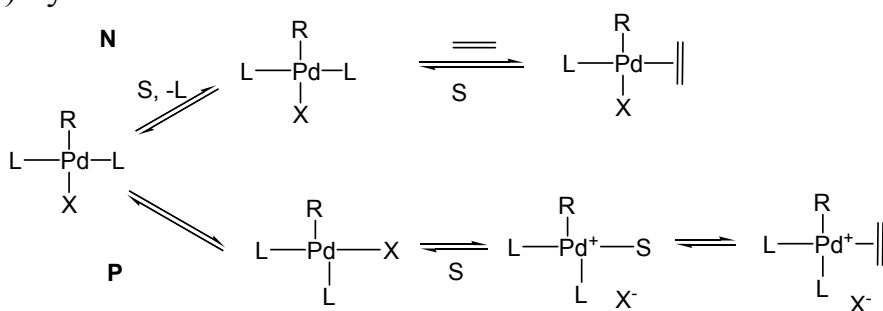


Электрохимическое исследование классического каталитического цикла реакции Хека, проведенное Amatore (2000) подчеркивает механистическую роль анионов OAc^- и X^- . Он показал, что, по-видимому, скорее анионный, чем нейтральный комплекс палладия образуется в качестве интермедиата, который вступает в реакцию окислительного присоединения:

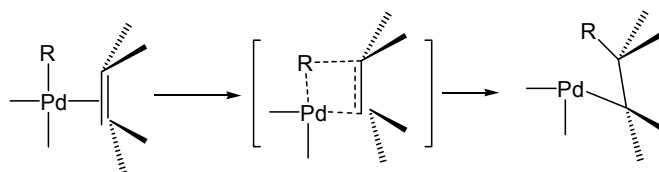


Это позволяет объяснить влияние аниона на скорость окислительного присоединения.

Стадия (2) также заслуживает более внимательного рассмотрения, поскольку она включает в себя фактическое образование связи С-С и ответственна за селективность субстрата, а также за регио- и стереодискриминацию (Белецкая 2000). Тем не менее, сделать простой окончательный вывод не представляется возможным. Внедрению предшествует координация алкена на Pd, которая может проходить через неполярный (N) и полярный (P) пути.

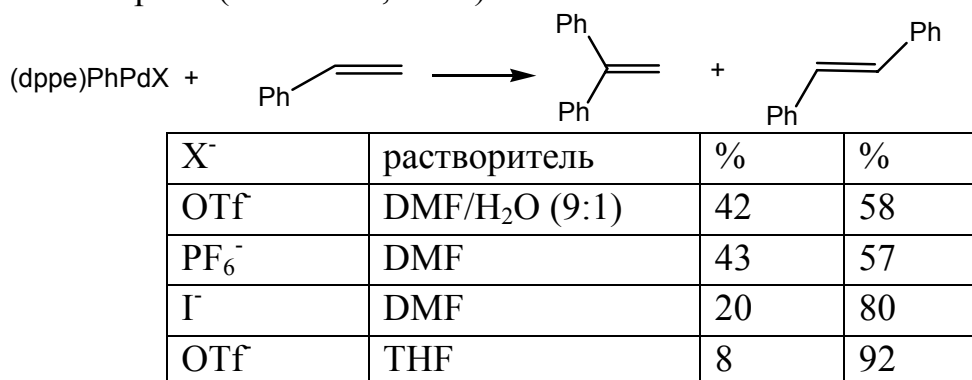


Последующее внедрение считается согласованным процессом.

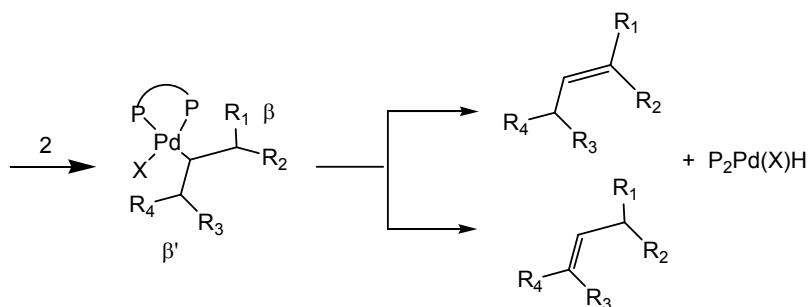


Альтернативные (N) и (P) пути контролируются полярностью среды, природой лиганда (2 монодентантных L или 1 хелатирующий L-L) и аниона X⁻ и характера присоединения. Можно сделать вывод, что продукт реакции Хека зависит от электронных и стерических свойств алкена.

Модельное изучение арилирования стирола (исследовалось в стехиометрическом варианте) показало, что региоселективность зависит от степени катионного характера арил палладиевого интермедиата. Реакционные условия, способствующие полярному пути P, явно наносят ущерб региоселективности; конформационная гибкость хелатных лигандов P-P также играет свою роль (Akermark, 1999):

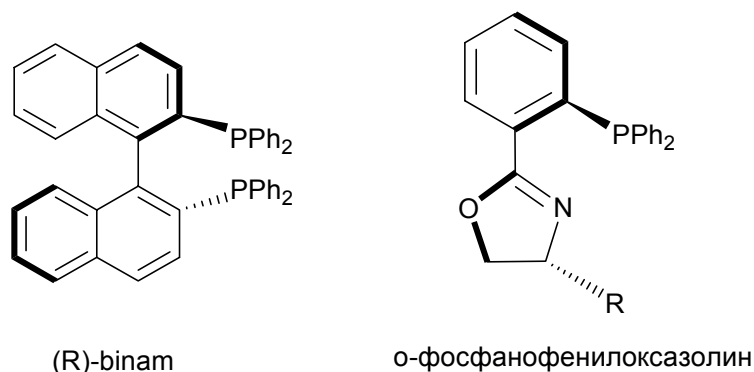


Также проблема региоселективности реакции Хека может быть объяснена одновременно протекающими различными путями процесса β-гидридного элиминирования:

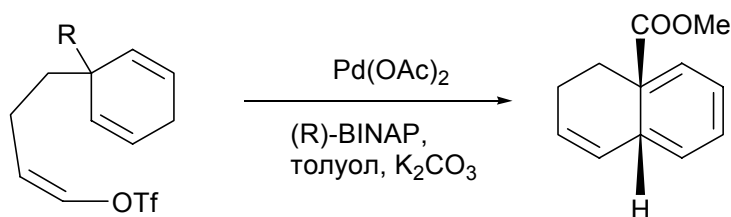


а также возможностью повторного внедрения алкена в гидридный комплекс (P-P)Pd(X)H, что открывает путь к изомеризации.

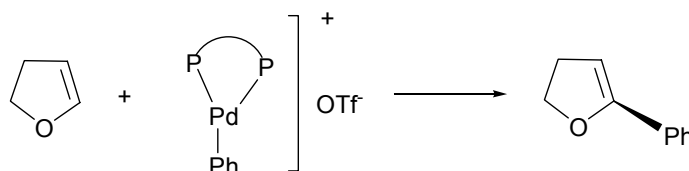
Несмотря на эти трудности, были разработаны энантиоселективные варианты реакции Хека (Shibasaki, 1999). Были применены хиральные хелатирующие лиганды; например классический лиганд БИНАП и о-фосфанофенилоксазолин:



Высшая энантиоселективность достигается тогда, когда условия благоприятствуют протеканию реакции по полярному пути P, т.к. хиральный лиганд остается связанным с Pd бидентантным образом и асимметрическая индукция, следовательно, более эффективна. Кроме того, большинство примеров ограничивается применением эндоциклических алкенов и реализуется в тех случаях, когда реакция Хека протекает внутримолекулярно. Первый и наиболее известный пример асимметричной реакции Хека основан на следующей стратегии:



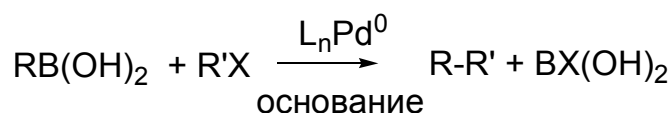
Межмолекулярную асимметрическую реакцию Хека удалось провести Hayashi (1991):



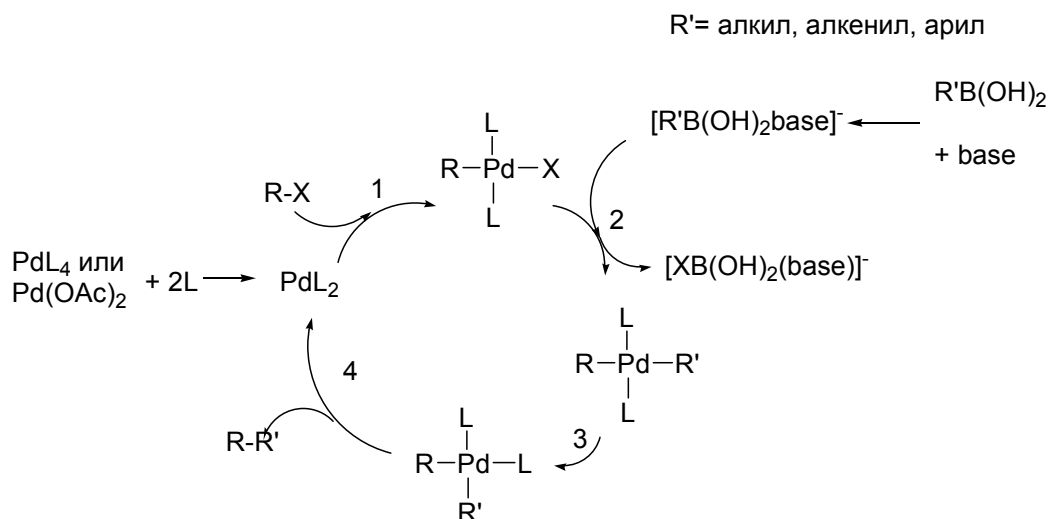
Реакция может быть существенно улучшена при использовании оксазолинового лиганда Phaltz. И, наконец, одна из важнейших задач синтетической органической химии была решена: реакция Хека была использована для энантиоселективного построения четвертичного атома углерода.

Реакция Сузуки (Suzuki –Miyara)

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

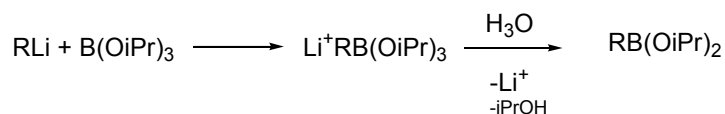


Борорганические кислоты устойчивы по отношению к кислороду воздуха и влаге, а также термостойки. Эта относительная инертность, однако, требует кватернизации атома бора в боронат анион при использовании оснований, таких, как OH^- , OAc^- , OEt^- с тем, чтобы генерировать активный реагент переноса карбаниона.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

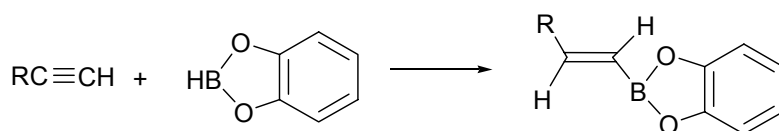


Также как и реакция Хека, реакция Сузуки начинается с окислительного присоединения (1). В то время, как в реакции Хека эта стадия дополняется алкеном, в реакции Сузуки имеет место трансметаллирование (2). После транс-дис перегруппировки в реакции Хека происходит β -гидридное элиминирование, в то время, как в реакции Сузуки восстановительное элиминирование продолжает цикл. В случае реакции Сузуки было постулировано образование анионных интермедиатов, в которых анион из прекурсора Pd^{II} или X^- от реагента R-X , остается координированным на Pd^0 (Amatore). Помимо простоты работы с борорганическими кислотами, другие факторы, к преимуществам реакции Сузуки относятся толерантность к функциональным группам, таким, как OH , NH , CO , NO_2 и CN , низкая токсичность реагентов и высокая селективность кросс-сочетания. Некоторые методы, позволяющие приготовить борорганические реагенты:

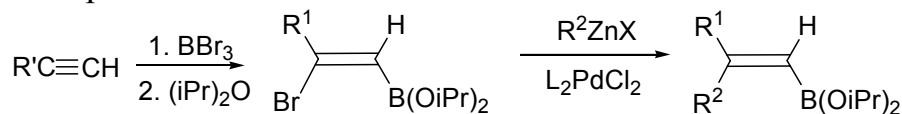
Метатезис:



Триизопропилборат применяется для подавления множественного алкилирования атома бора в гидроборировании:

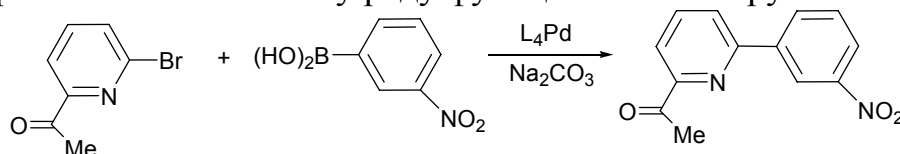


Боргалогенирование:

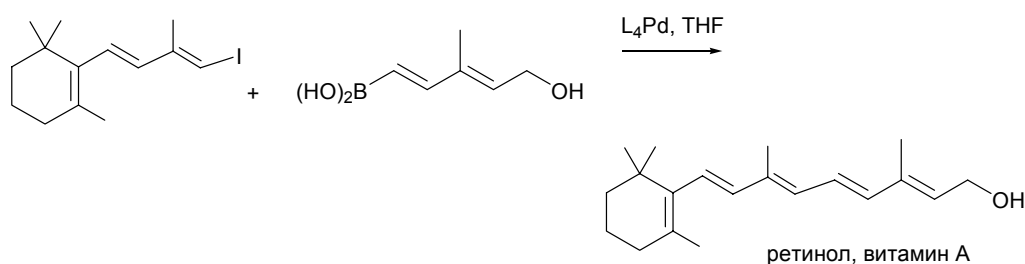


Преимущество реакции Сузуки продемонстрировано на 3-х примерах:

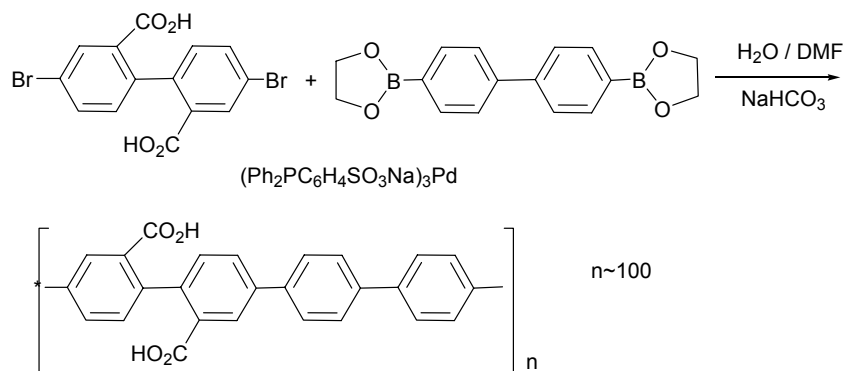
- Толерантность к большому ряду функциональных групп



- Регио- и стереоконтроль в синтезе полиенов

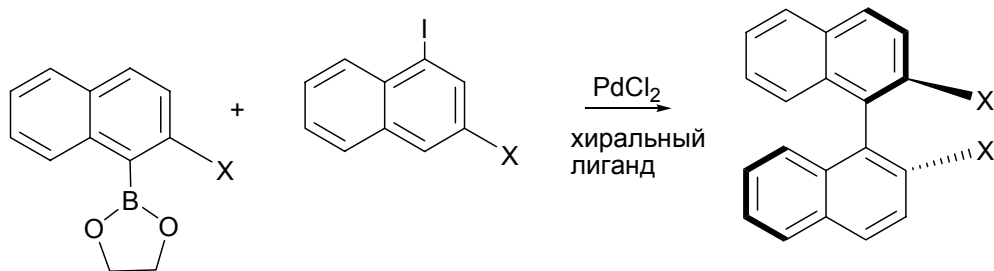


- Многократное сочетание позволяет получать поли-п-фениленовые полимеры

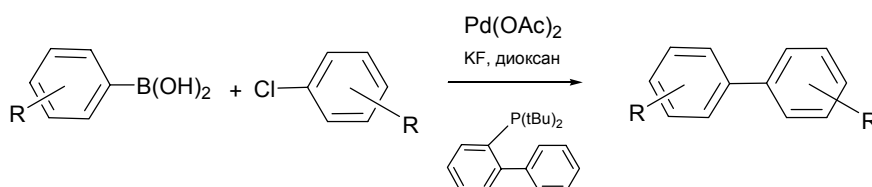


Поли-п-фенилены - жесткие палочковидные молекулы с потенциально интересными техническими свойствами (электрическая проводимость, светоизлучающие диоды, нелинейная оптика). Существуют примеры водного синтеза водно-растворимых поли-п-фениленов в присутствии водно-растворимого катализатора. В противоположность этому, несимметричные поли-п-фенилены плохо-растворимы, что затрудняет их применение.

Асимметричный вариант реакции Сузуки также известен. Применение хирального катализатора позволяет проводить энантиоселективный синтез бинанафтилов.



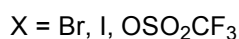
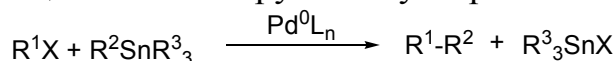
Один из аспектов расширения возможностей применения реакции Сузуки – поиск условий, позволяющих использовать в качестве реагентов арилхлориды, так как классический метод ограничивается применением йодидов, бромидов и трифталатов. Это может быть достигнуто с помощью модификации лигандов. Объемные, богатые электронами фосфины благоприятствуют протеканию этой реакции.



По-видимому, лиганды богатые электронами способствуют протеканию окислительного присоединения (1), тогда как их объем промотирует восстановительное элиминирование (3). Однако, реакция протекает и в отсутствие фосфиновых лигандов: Кабалка (2001) показал, что реакция Сузуки протекает в присутствии палладиевой черни, даже если только с особо реакционно-способными реагентами, такими, как комбинация ArB(OH)₂/ArI(ArCH₂Br)/KF/Pd⁰/CH₃OH. Преимуществом таких реакционных условий является легкость регенерации катализатора.

Реакция Стилла (Stille)

Другой пример каталитического образования связи С-С – реакция Стилла. В реакции используются различные органические производные олова, а к ее преимуществам относятся мягкие условия протекания процесса, толерантность к функциональным группам субстратов.



Применение больших фосфиновых лигандов, таких как (t-Bu)₃P и основных добавок (CsF) делает возможным провести кросс-сочетание

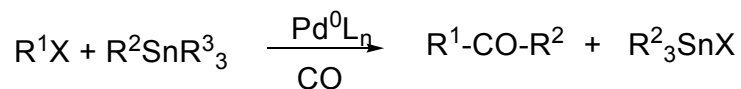
арилхлоридов (Fu, 1999). Электрофил R^1 может меняться в широком диапазоне, за исключением групп, способствующих β -гидриднему элиминированию.

Реакционная способность R^2SnR^3 увеличивается в ряду:

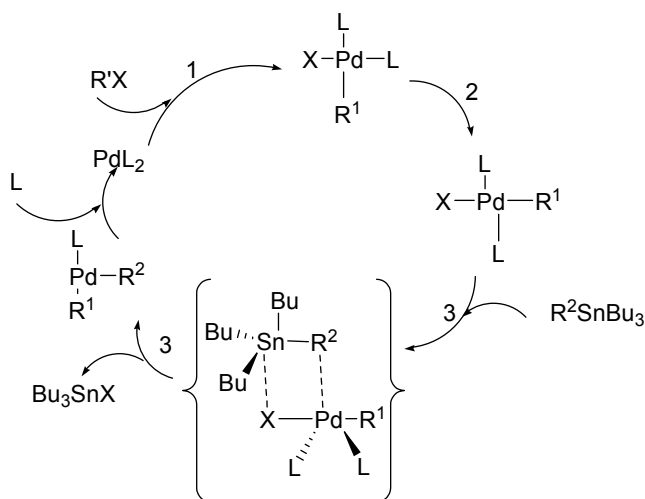


Таким образом, использование R^2SnMe_3 позволяет целостно проводить замены групп R^2 . Допускается присутствие таких групп, как NO_2 , CN , OCH_3 , $COOR$, $COOH$, CHO ; реакции могут проходить в присутствии кислорода.

При проведении реакции в присутствии CO происходит образование кетонов:

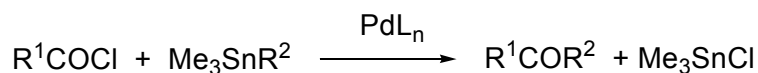


Предполагается, что в механизме реакции Стилла (Espinet, 2000), стадией, определяющей скорость является передача R^2 от олова к палладию (трансметаллирование) с замещением лиганда L в форму, концентрирующую процесс(3):



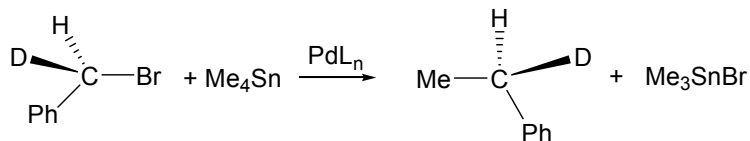
Интермедиат R^1R^2PdL непосредственно образуется в цис форме, необходимой для протекания восстановительного элиминирования(4). Стадия (3) медленнее, но стадия (4) быстрее, чем типичное β -гидридное элиминирование. Таким образом, отсутствие β -водородных атомов является требованием только для R^1 , но не для R^2 .

Следующие примеры демонстрируют возможности применения реакции Стилла:



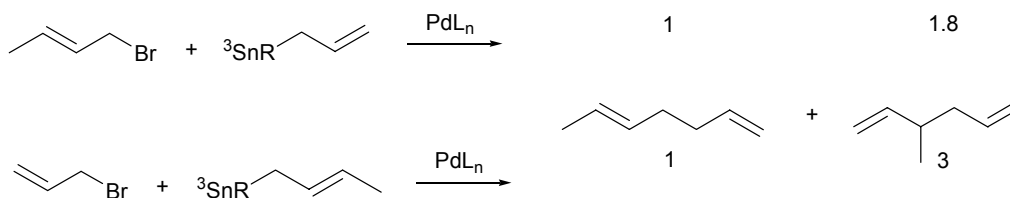
В синтезе кетонов могут применяться стерически затрудненные хлорангидриды кислот, а также хлорангидриды α, β – ненасыщенных кислот, так как не происходит присоединение по 1,4-типу. Кроме того, R^2SnMe_3 не

реагирует с образовавшимся кетоном. Сочетание бензил галогенидов с оловоорганикой проходит с обращением конфигурации стереогенного бензильного атома углерода.

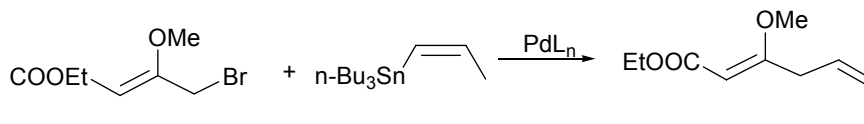


Это происходит потому, что окислительное присоединение (1) протекает с обращением конфигурации, тогда как восстановительное элиминирование (4) идет с ее сохранением.

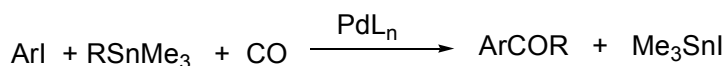
Связывание аллил бромидов с аллильными производными олова сопровождается аллильной изомеризацией.



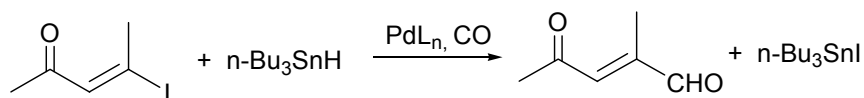
В противоположность этому, алкенилоловяные реагенты связываются с сохранением конфигурации двойной связи.



Сочетание, протекающее одновременно с карбонилированием, представляет особый синтетический интерес. По-видимому, внедрение CO протекает между стадиями окислительного присоединения (1) и трансметаллирования (3). Такой синтез кетонов толерантен к присутствию OH и NH₂ групп.

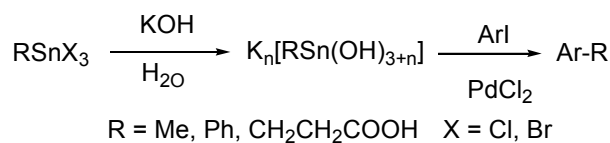


Добавление оловоорганических гидридов приводит к образованию альдегидов:



Недостаток реакции Стилла заключается в высокой токсичности летучих тетраорганололовяных соединений. Органотрихлорстанныны RSnCl₃ менее токсичны; кроме того, они позволяют проводить реакцию Стилла в водной

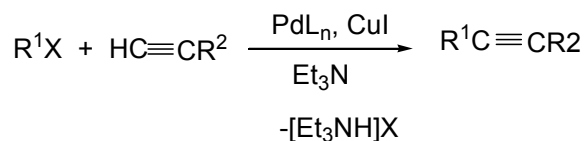
среде (Белецкая, Collum, 1995). В качестве водорастворимых фосфиновых лигандов обычно используются сульфонаты типа $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na(dpm)}$.



Эта процедура удобна благодаря доступности реагентов RSnX_3 и нетоксичности неорганических соединений олова, образующихся в качестве побочных продуктов. Реакции Хека и Сузуки могут также протекать в водной среде.

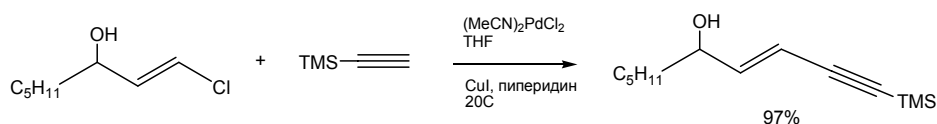
Реакция Соногаширы (Sonogashira)

Соногашира (1975) установил, что жесткие условия реакции Стефана-Кастро между ацетиленидами меди и органическими электрофилами могут быть существенно мягче, если реакцию проводить в присутствии соединений Pd^0 и Cu^I , в качестве катализаторов, а также избытка основания. Основание часто может служить в качестве растворителя:

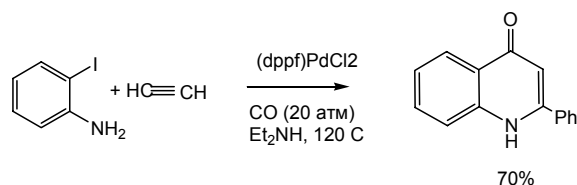


R^1 =арил, алкенил, ацил, аминокарбонил
 R^2 =варьируется в широких пределах

С точки зрения механизма эта реакция сочетания должна проходить по общему пути, тогда как образовавшийся на промежуточном этапе $\text{CuC}\equiv\text{CR}^2$ переносит алкинильную группу на палладий (стадия (2) в реакции Сузуки). За этим следует восстановительное элиминирование конечного продукта. Освобождающиеся катионы Cu^I могут снова образовывать ацетилениды меди, так что реакция будет каталитической также и относительно Cu^I . Реакция толерантна по отношению к различным функциональным группам и проходит в мягких условиях.

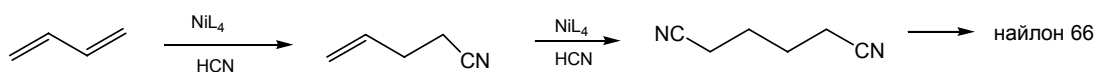


Реакция Соногаширы может также сопровождаться карбонилированием. Следующий пример демонстрирует синтез пиридона, в котором карбонилирование, сочетание проходят вместе с циклизацией в тандеме (tandem reaction) (Калинин, 1992):

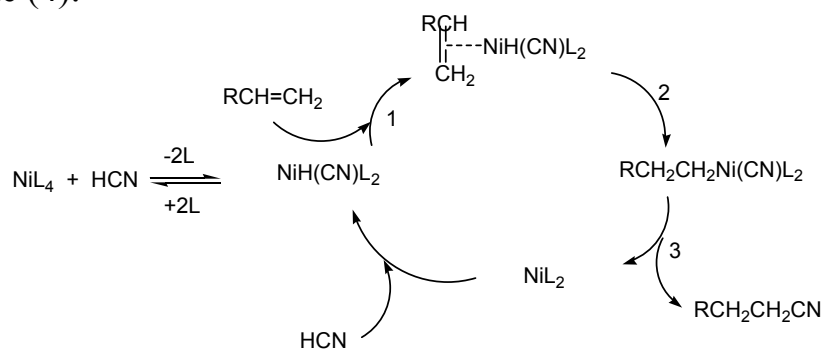


Гидроцианирование

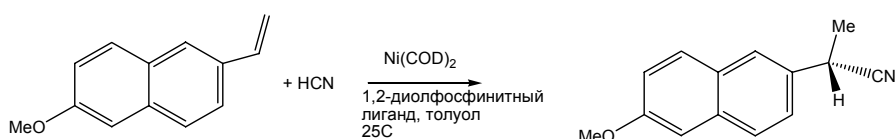
Образование связи C-C в результате присоединения HCN к алкенам, алкинам и карбонильным соединениям приводит к образованию нитрилов. Легкость превращения CN в другие функциональные группы открывает пути к получению многих важных органических соединений. Наиболее важный гомогенный каталитический процесс данного типа, нашедший промышленное применение (Du Pont) – синтез адипонитрила из бутадиена и HCN в присутствии $[\{(ArO)_3P\}_4Ni]$:



NiL_4 является прекатализатором, из которого фактический катализатор $NiH(CN)L_2$ образуется путем диссоциации координационной связи Ni-L и окислительного присоединения HCN. Цикл, показанный на рисунке, представляет собой уже известную последовательность: координация (1), внедрение (2), восстановительное элиминирование (3), окислительное присоединение (4):



Кислоты Льюиса выступают в качестве сокатализатора; они ускоряют гидроцианирование при условии, что они имеют большой объем (VPh_3), кроме того, их использование приводит к увеличению фракции линейных продуктов. Координационным сайтом, вероятно, является CN группа (Tolman, 1986). Известен также и энантиоселективный вариант гидроцианирования:



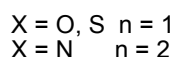
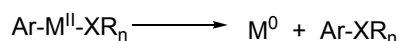
Образование связи С-гетероатом

Классический путь к образованию связи арен-гетероатом проходит через нуклеофильное замещение в ароматическом ряду, однако, этот метод требует жестких условий реакции, либо использования активированного арена. Недостатком этого синтетического подхода является также его неэкологичность в силу образования большого количества отходов. Одним из возможных путей образования связи С-гетероатом может служить реакция присоединения гетероатомсодержащих фрагментов к алкенам или алкинам.

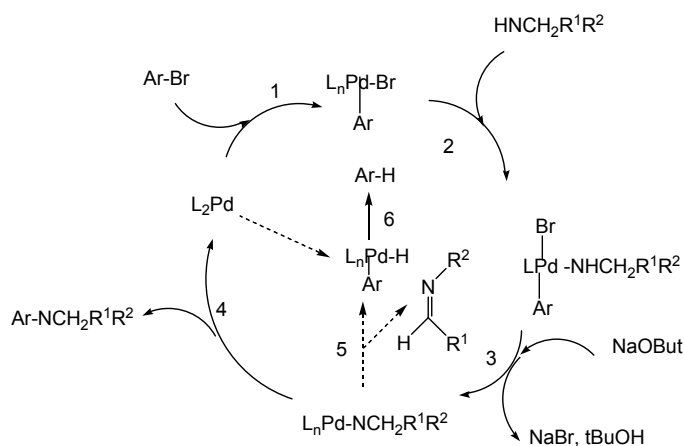
Аминирование аренов

Ароматические амины находят широкое применение в различных сферах промышленного органического синтеза от получения лекарственных препаратов до многотоннажного производства полимеров.

Эффективным методом синтеза ароматических аминов является каталитическая реакция аминирования аренов, разработанная Buchwald (1998) и Hartwig (1998). Как и в случае образования связи С-С в основе методологии процесса лежит образование связи С-гетероатом путем восстановительного элиминирования:



Среди этих вариантов, аминирование аренов, катализируемое комплексами Pd представляет собой лучшим образом разработанный и широко применяемый процесс.



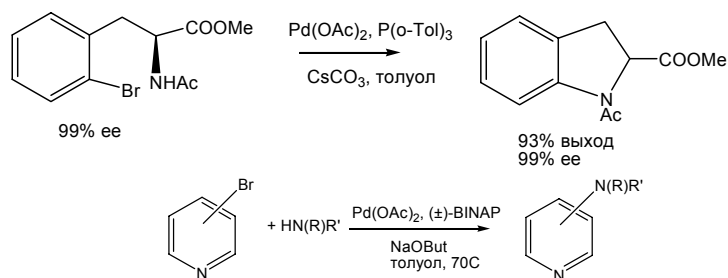
После стадии окислительного присоединения (1), происходит координация амина на Pd центр, за этим следует депротонирование координированного амина основанием с одновременным отрывом атома галогена (3). Восстановительное элиминирование приводит к образованию ариламина и регенерации каталитического центра (4). Возможным побочным процессом в

этой реакции может выступать β -гидридное элиминирование (5), приводящее к образованию имида $R^1(H)C=NR^2$ и AgH , а также регенерации катализатора (6).

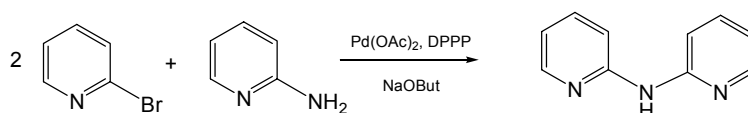
Некоторые обобщения:

- Хорошая толерантность по отношению к функциональным группам
- Использование электронодефицитных аренов и электроннасыщенных аминов способствует сочетанию
- Связывание первичных аминов с аренами требует наличия хелатных лигандов в Pd комплексе.
- Межмолекулярное сочетание хиральных аминов происходит с сохранением конфигурации при $C\alpha$, если катализатор содержит хелатный лиганд, такой как БИНАП или ДППФ. Напротив, внутримолекулярное сочетание также происходит с сохранением конфигурации $C\alpha$, если в качестве катализатора используются палладиевые комплексы с монодентантными лигандами.

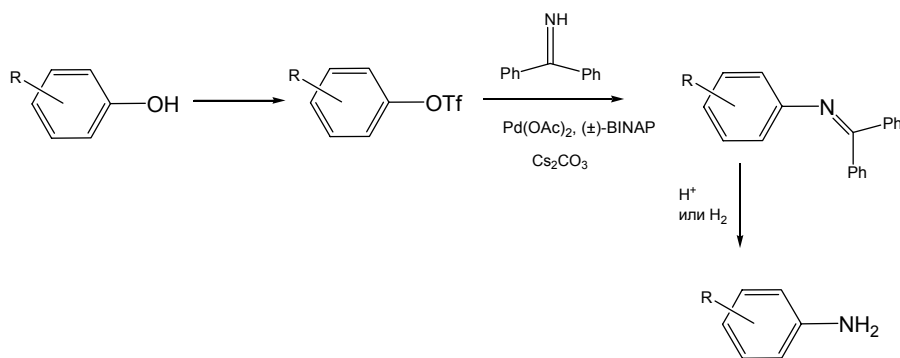
Следующие примеры иллюстрируют некоторые возможности использования:



Синтез аминопиридинов успешно проходит с орто-, мета-, пара-бромопиридинами и первичными, а также вторичными арил и алкиламинами. Он также подходит для получения пиридинных лигандов.

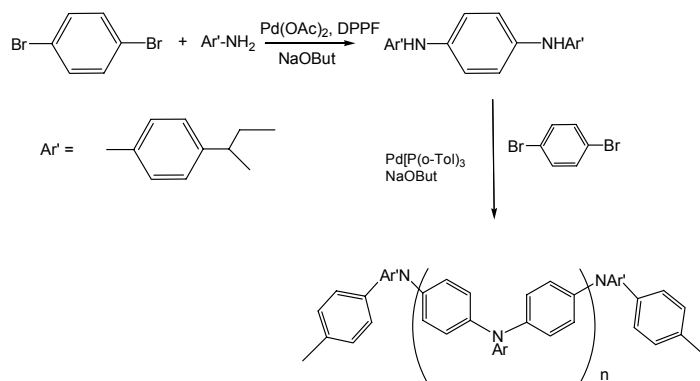


Важным синтетическим подходом является превращение фенолов в анилины: фенолы сначала преобразуются в трифталаты, которые затем используются в аминировании по аналогии с арилбромидами. Имин бензофенона может быть успешно использован в качестве аминирующего агента.



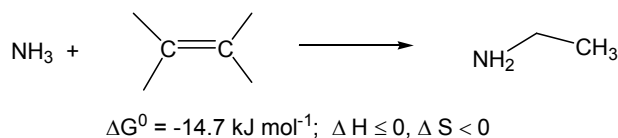
Каталитическое аминирование аренов представляет серьезный практический интерес, так как позволяет синтезировать олигомерные и полимерные ариламины, проявляющие интересные электронные и магнитные свойства (MacDiarmid, 1985).

При получении полианилинов традиционным путем возникают проблемы образования C-N связи в параположении; геометрия сочетания не контролируется и часто проходит в метаположении. В противоположность этому, контроль за образованием полианилинов с четкой структурой может достигаться в каталитическом процессе аминирования. (Hartwig, 1998)



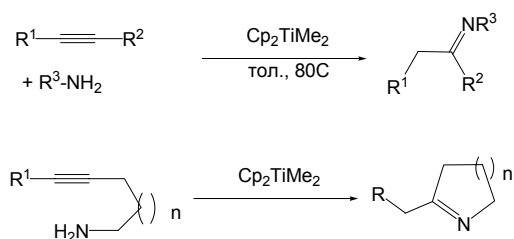
Гидроаминирование

Синтез аминов посредством присоединения аммиака или первичных и вторичных аминам к алкенам или алкинам требует жестких условий реакции или катализаторов, которые редко используются, имеют высокую стоимость или обладают токсичностью.

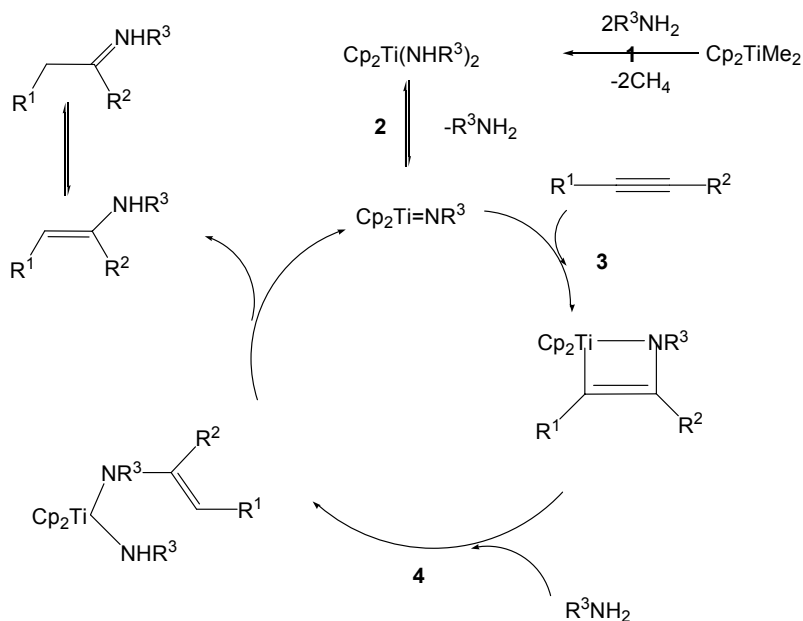


Реакция имеет очень большую энергию активации

Doyle (1999) обнаружил, что Cr_2TiMe_2 является катализатором меж- и внутримолекулярного гидроаминирования алкинов:

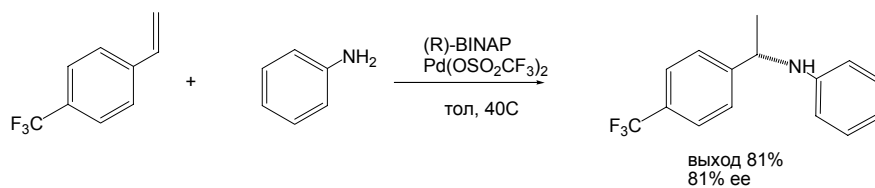


Исследования кинетических закономерностей процесса позволяют предположить, что механизм включает образование титанимидного (Ti=N) комплекса (1)(2), который вступает в [2+2] циклоприсоединение с алкином (3). Аминолиз (4) азатитаноциклобутена и элиминирование енамина (5) завершает каталитический цикл:



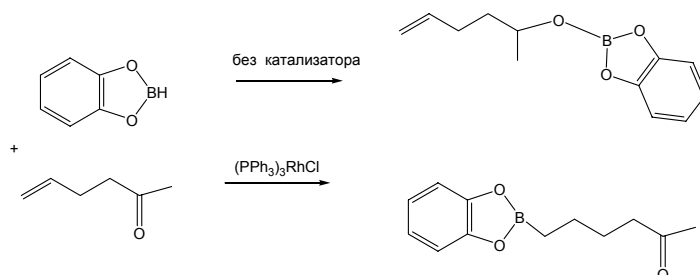
Чрезвычайно важной задачей является разработка гомогенных катализаторов межмолекулярного гидроаминирования олефинов. Присоединение аммиака к этилену происходит при очень жестких условиях - при 190° С/900 атм.

Marks (1994, 1996) сообщил о возможности каталитического гидроаминирования-циклизации комплексами лантаноидов, однако настоящий прорыв в этой области совершил Hartwig (2000) которому удалось провести энантиоселективное межмолекулярное гидроаминирование при комнатной температуре в присутствии катализатора Noyori:



Гидроборирование

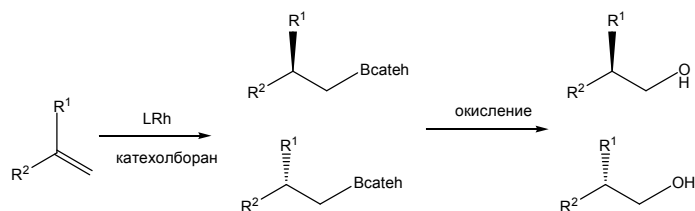
Nöth (1985) показал, что катализатор Вилкинсона позволяет контролировать хемоселективность гидроборирования катехолбораном (кат В-Н):



Вероятный каталитический цикл включает следующие стадии (Burgess, 1991):

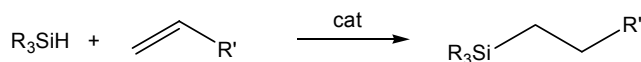
- (1) окислительное присоединение В-Н(кат) к $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}$,
- (2) η^2 -координация алкена,
- (3) Присоединение алкена к Rh-H или Rh-B
- (4) Восстановительное элиминирование \rightarrow (1)

Традиционно, асимметрическое гидроборирование прохиральных алкенов проходит с контролируемой реагентами диастереоселективностью, т.е., хиральность индуцируется в субстрате за счет хиральности атакующего борана. Энантиоселективные синтезы в присутствии хирального катализатора представляются более предпочтительными:



Гидросилирование

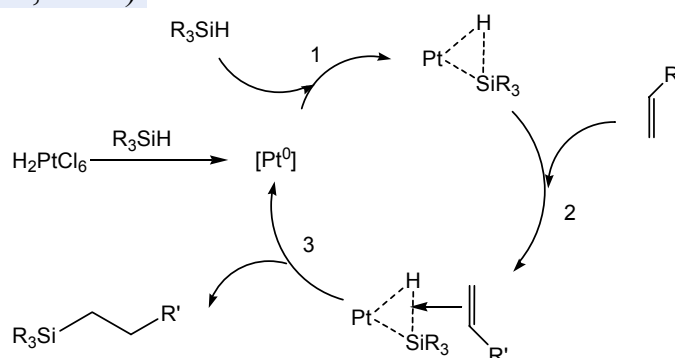
Присоединение связи Si-H к алкенам и алкинам - удобный метод синтеза алкилсиланов, а также функционализации олефинов, так как кремнийсодержащий фрагмент может быть легко замещен на другие группы.



Кроме того, эта реакция используется как метод сшивки силиконовых полимеров. Кроме C=C связи в реакции гидросилирования могут вступать следующие кратные связи C=O, N=O, N=N, C=N и C≡N. В этих случаях R₃Si группы присоединяются к более электроотрицательным атомам кратной связи.

Наиболее известным катализатором присоединения Si-H к неактивированным двойным связям C=C является гексахлорплатиновая кислота $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (катализатор Speier). Терминальные алкены гидросилируются легче по сравнению с интернальными, однако в присутствии катализатора иногда происходит изомеризация интернальных олефинов в терминальные. Хиральные силильные группы сохраняют свою конфигурацию. Индукционный период, наблюдающийся в гидросилировании, вероятно связан с восстановлением прекатализатора H_2PtCl_6 силаном R_3SiH до каталитически активного соединения Pt^0 .

Гидросилирование возможно происходит и на поверхности коллоидных (наноразмерных) частиц Pt^0 ; таким образом, строго говоря, процесс не является гомогенным (Льюис, 1986).

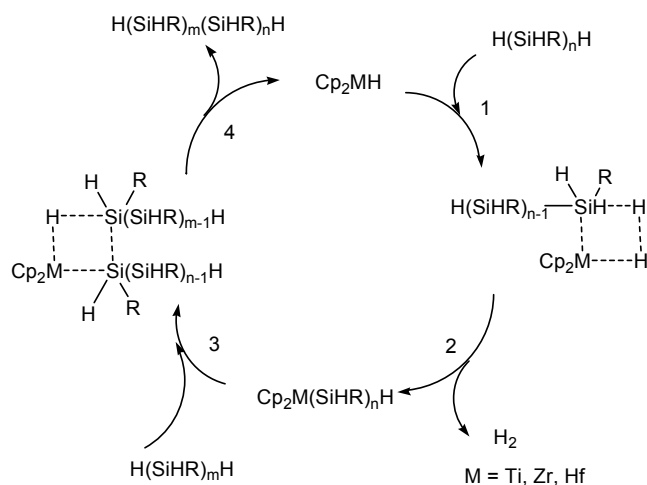


Существенный аспект этого процесса - активация связи Si-H, индуцированная комплексами Pt. Синтез и описание Kubas η^2-SiH_4 комплекса в 1995 подтверждает возможность координации силана на атом переходного металла.

Кроме наиболее часто используемого катализатора Шпайера комплексы $(Ph_3P)RhCl$, $(R_3P)_2(CO)RhX$ и другие соединения Rh^I и Rh^{III} катализируют гидросилирование олефинов.

В связи с гидросилированием следует упомянуть и дегидрогенативное сочетание (dehydrogenative coupling), которая в ряде случаев является побочным процессом, сопровождающим гидросилирование. Реакция имеет также важное значение из-за технологически интересных свойств органополисиланов, которые являются результатом образования связи Si-Si. Тенденция к дегидрогенативному сочетанию имеет следующий вид: $RSiH_3 > R_2SiH_2 \gg R_3SiH$.

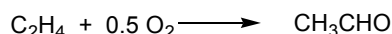
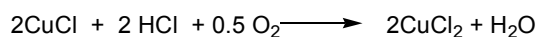
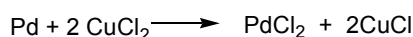
Комплексы $[CpCp^*ZrH_2]$ и $CpCp^*Zr[Si(SiMe_3)_3]Me$ являются эффективными катализаторами образования органосиланов. Вероятнее всего, механизм конденсации осуществляется через метатезис σ -связей (Tilley, 1993):



Окисление олефинов

Кроме образования связей С-С и С-гетероатом, палладий катализирует редокс процессы. Наиболее важное прикладное использование - окисление этилена в ацетальдегид. Этот процесс является важным шагом в развитии химических технологий так как позволил заменить ацетилен на этилен, являющийся более доступным и дешевым реагентом, который может быть получен из крекинга легких нефтяных фракций.

Более 100 лет известно, что комплексы палладия, содержащие этилен и хлоридный лиганды, быстро разлагаются в воде с образованием ацетальдегида и металлического палладия. Окисление Pd^0 в Pd^{II} кислородом в присутствии пары Cu^+/Cu^{2+} позволяет осуществить последовательность каталитических реакций. (Wacker процесс, Smidt, 1959, Hafner 1962):

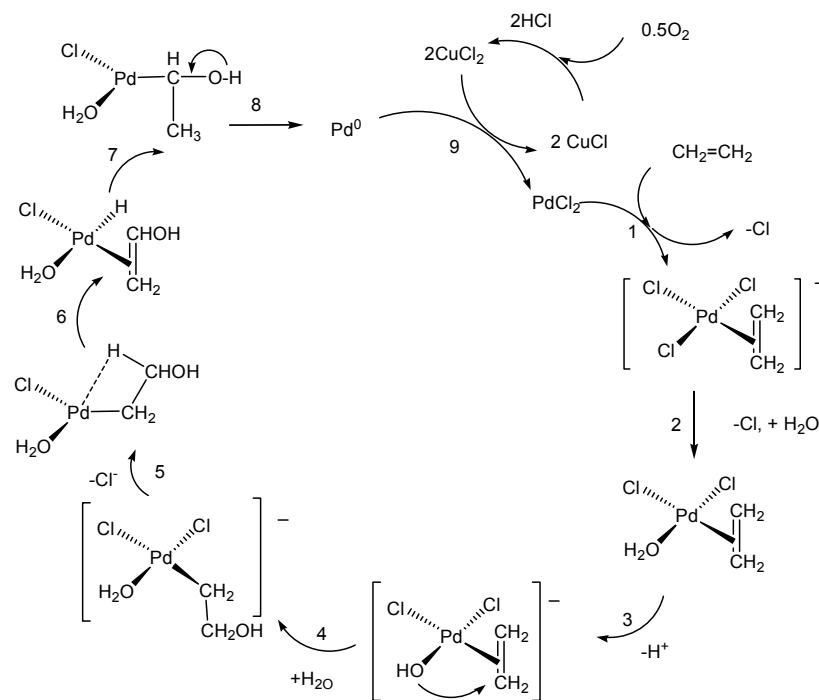


$$\Delta H = -221 \text{ кДж/моль}$$

Скорость процесса Вакер привело описывается следующим уравнением:

$$\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k \cdot \frac{[C_2H_4][PdCl_4^{2-}]}{[H^+][Cl^-]^2}$$

На основании различных экспериментов и подробных каталитических исследований был предложен каталитический цикл Вакер-процесса (Henry, 1982, 1988):

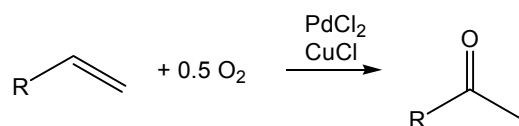


Окисление в Вакер процессе проходит через промежуточное оксипалладирование (4). Присоединение Pd^{2+} и OH^- к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ требует взаимного цис-расположения этих двух групп. В следствие транс-эффекта этиленового лиганда $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PdCl}_3]^-$ происходит замещение на молекулу H_2O хлорид-аниона в транс-положении; следовательно, транс→цис изомеризация должна произойти раньше предполагаемого этапа определяющего скорость реакции (4). Координированный этиленовый лиганд подвергается нуклеофильной атаки со стороны OH группы, находящейся в координационной сфере, а не от внешнесферной H_2O .

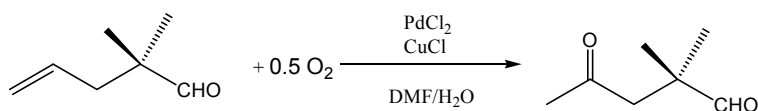
Если каталитический процесс проходит в D_2O , дейтерий не обнаруживается в ацетальдегиде. Это наблюдение может быть объяснено механистически через протекание стадий β -гидридного элиминирования (6), внедрения (7) и восстановительного элиминирования (8). Таким образом, ацетальгид образуется только на стадии (8) из α -гидроксиэтил- σ -комплекса, а не из винил π -комплекса с виниловым спиртом.

Коммерческая значимость Вакер процесса постепенно уменьшается, т.к. самые важные продукты последующих превращений ацетальдегида (уксусная кислота и бутиральдегид) все больше получают посредством процессов, основанных на использовании CO . Таким образом удастся избежать образование нежелательных хлорсодержащих отходов.

Алкены с тремя или более атомами углерода окисляются региоспецифически до кетонов в условиях Вакер процесса: карбонильная группа формируется из атома углерода, который принял бы нуклеофил в присоединении по Марковникову. Терминальные алкены, таким образом, образуют метил кетоны:

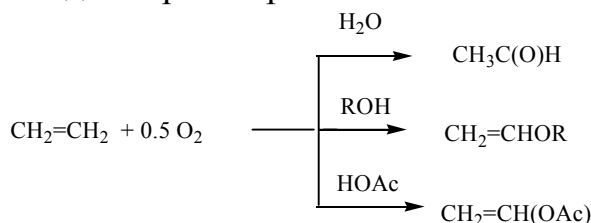


Подобным образом технический процесс производства ацетона основывается на окислении пропена, катализируемом Pd/Cu. Высшие кетоны (например: циклогексан → циклогексанон) могут быть получены аналогично. Окисление по Вакеру было внедрено также и в лабораторную практику:

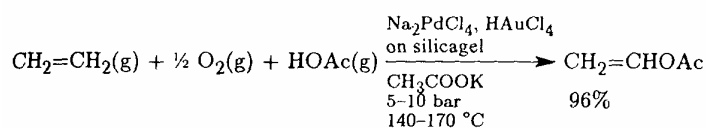


Следует отметить в этом случае замечательную селективность окисления олефина в присутствии незащищенной альдегидной группы.

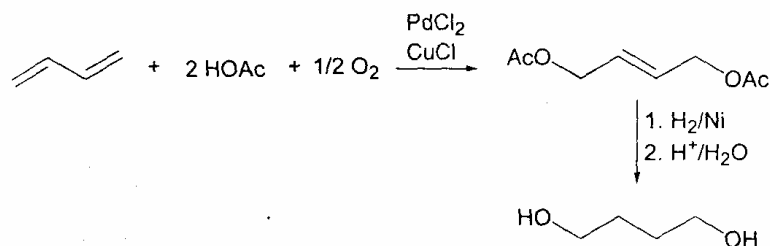
Применение окисления по Вакер процессу расширило свои рамки при помощи перехода к безводным растворителям:



Ацетоксилирование олефинов моментально привлекло внимание промышленности сразу же после его открытия Моисеевым (1960). Коммерческое значение заключается в широком применении винил ацетата для синтеза полимеров. На практике винилацетат получают с помощью гетерогенного каталитического процесса:

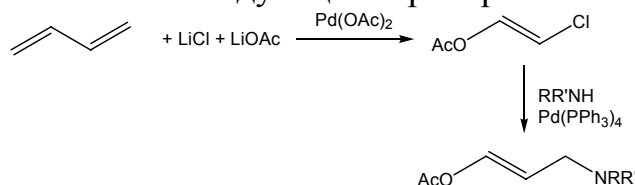


Этот процесс может быть распространен и на другие летучие карбоновые кислоты и диолефины. Т.о. важный продукт 1,4-бутандиол может быть получен из бутадиена:



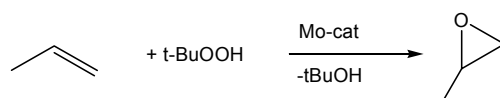
Этот процесс представляет собой интересную альтернативу традиционным подходам, основанным на ацетилене. Кроме ацетоксилирования, окислительное

присоединение уксусной кислоты также используется. Если вместо AcOH добавляется HCl, полезные прекурсоры в органическом синтезе могут быть получены и использованы в последующих преобразованиях.

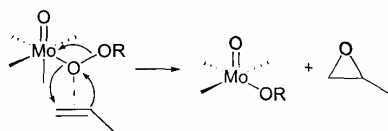


Хлорацетоксилирование 1,3-диенов протекает с высокими регио и стереоселективностью.

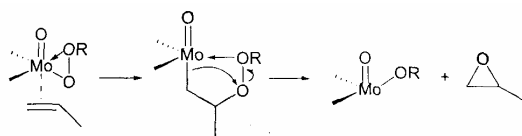
Nalco/ARCO окисрановый процесс используется в эпоксидировании пропена алкил алкилгидропероксидом, приводя к образованию важного интермедиата - окиси пропилена, который затем применяется в производстве гликолей, гликольэфиров, алканол аминов, полиэфиров и полиуретанов:



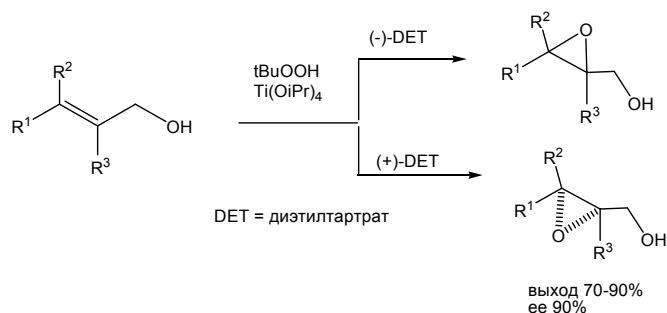
Активный катализатор содержит молибден в степени окисления Mo^{VI} , который образуется *in situ* из прекатализатора $Mo(CO)_6$. По-прежнему остается дискуссионным происходит ли перенос атома кислорода прямой атакой олефина на электрофильный атом кислорода в алкилпероксо комплексе. (Sharpless, 1977):



или путем η^2 -координации пропена и внедрения с образованием металациклического интермедиата (Mimoun, 1982):



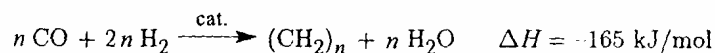
Каталитическое эпоксидирование с t-BuOOH также широко применяется в органическом синтезе. Наиболее впечатляющий пример - катализируемое Ti эпоксидирование аллиловых спиртов; их особая ценность заключается в высокой энантиоселективности в присутствии хирального вспомогательного лиганда (Sharpless, 1987):



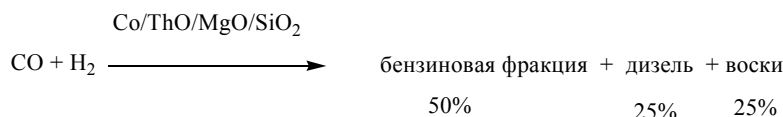
Алкил- и арил - замещенные алкены подвергаются энантиоселективному эпоксицированию в условиях гомогенного катализа (Jacobsen, 1990).

Процесс Фишера-Тропша.

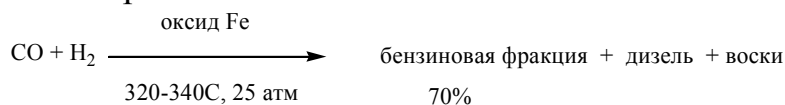
Процесс Фишера-Тропша в самом узком смысле слова нацелен на восстановление CO до углеводородов, согласно реакции:



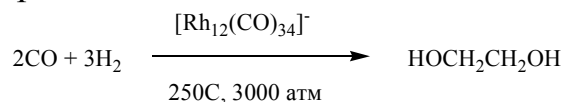
Это в основном приводит к широкому спектру продуктов: алканы, олефины и ароматические соединения, метанол, гликоли и винилацетат. Классические варианты действуют при гетерогенном катализе и низкая специфичность является проблемой:



Этот процесс разрабатывался Рурхеми с 1936 года, но от него отказались после 2-й Мировой войны. ЮАР, которая использует дешевый уголь как источник синтез-газа, удовлетворяет почти половину своих топливных потребностей таким образом:



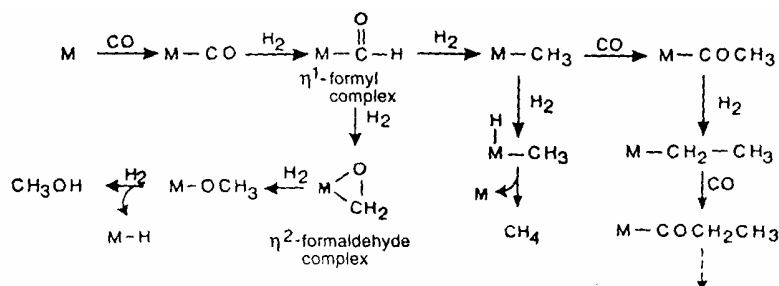
Важное значение имеет то наблюдение, что растворимые кластеры карбонила родия катализируют образование этиленгликоля из синтез-газа.



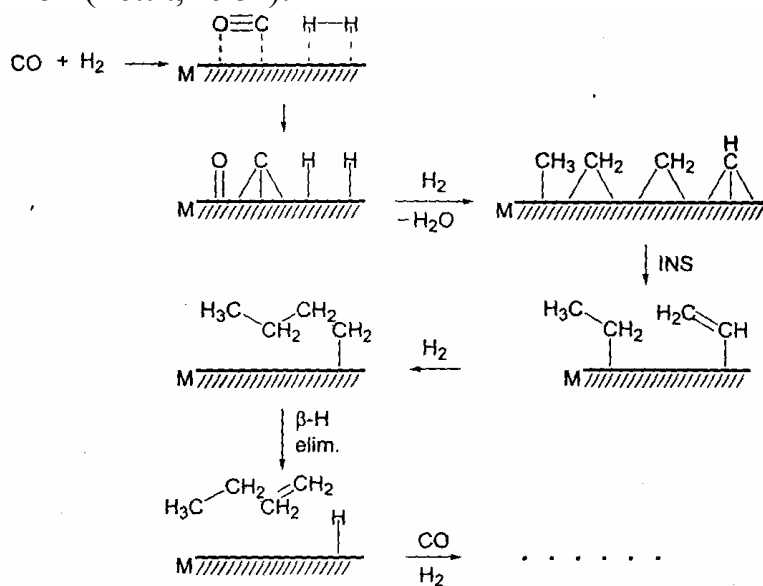
При низких давлениях преимущественным продуктом будет метанол вместо этиленгликоля. Этот гомогенно-каталитический процесс еще не был внедрен в производство из-за жестких условий реакции. Однако, существует большая потребность в этиленгликоле (антифриз, исходные соединения для

синтеза полиэфиров и т.д.). Его производство основано на окислении этилена в окись этилена и последующем гидролизе.

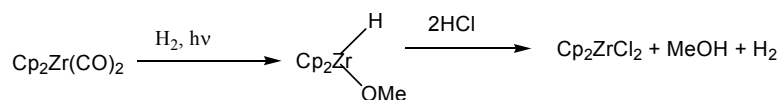
Механическое изучение процесса Фишера-Тропша основано на следующей упрощенной схеме реакции:



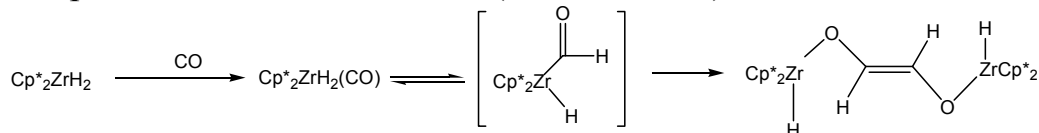
Как ни странно, оригинальное предложение Фишера-Тропша (1926) снова выходит на передний план. Эта реакция является по своей сути «полимеризацией метиленовых групп» на поверхности катализатора. Развитие химии карбеновых комплексов переходных металлов дала этой идеи новый стимул. В упрощенной форме следующая карбидо/метиленовая модель кажется предпочтительной (Pettit, 1981):



Предполагается, что механизм образования кислород-содержащих продуктов реакции Фишера-Тропша включает в себя металл-координированные гидроксиметиленовые фрагменты или внедрение CO в образующиеся σ -связи M-C. Металлорганические аспекты реакции Фишера-Тропша обсуждались Негманн (1996). Как обычно, при исследовании механизмов реакции, был предпринят направленный синтез индивидуальных металлорганических интермедиатов с целью установления их роли в реакции Фишера-Тропша. Первое экспериментальное доказательство восстановления координированного CO водородом было предложено Версау (1974):



Следующая последовательность стехиометрических реакций служит моделью образования этилен гликоля (Bergaw, 1978):

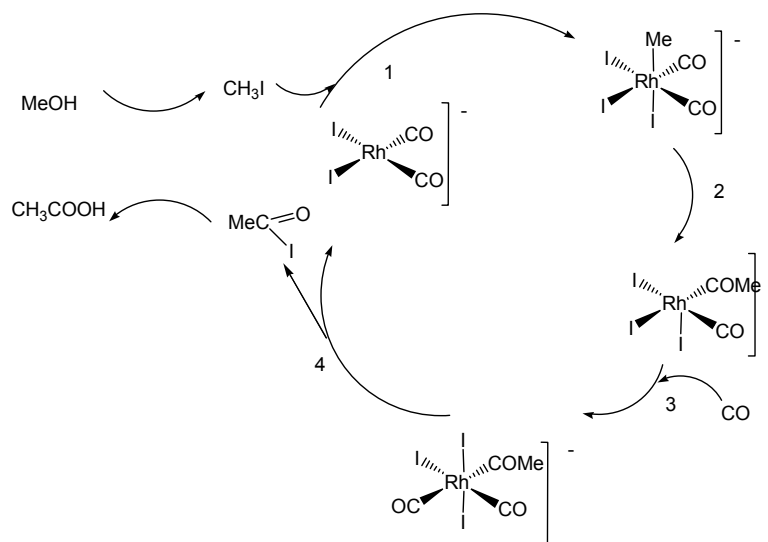


Карбонилирование спиртов

При обсуждении усилий по созданию органического технического синтеза на основании C₁-строительных блоков из угольного сырья необходимо упомянуть уксусно-кислый процесс Монсанта (Monsanto). Эта реакция представляет собой гомогенное каталитическое карбонилирование метанола



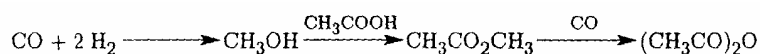
Каталитический процесс, возможно, проходит по механизму, приведенному ниже (Forster, 1979), в котором роль иодид-иона заключается в том, чтобы преобразовать метанол в более сильный электрофил - метилиодид.



В этом процессе также могут использоваться и высшие спирты, которые подвергаются гомологированию, приводящему к образованию высших карбоновых кислот.

Так как значительная часть производимой в промышленности уксусной кислоты используется в производстве уксусного ангидрида, то разработка гомогенного каталитического метода его получения является сильно востребованным. Это применялось на практике в процессе Tennessee

Eastman/Halkon SD, который используют с 1983 г в карбонилировании метилацетата.



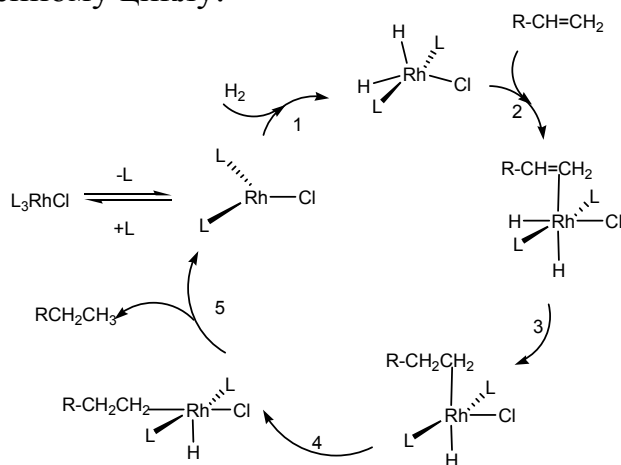
Гидрирование алкенов

Активация молекулярного водорода при комплексообразовании с переходными металлами известна достаточно давно. Промежуточные гидридные комплексы, однако, редко могут быть выделены. Многостадийный путь процесса, катализированного комплексом переходного металла, снимает запрет по симметрии, который делает невозможным прямое присоединение водорода к алкенам. Активация молекулы H_2 в гомогенной реакционной смеси может быть достигнута путем трех видов реакций:

- Гомолитическое расщепление $2[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-} + \text{H}_2 = 2[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$
- Гетеролитическое расщепление $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-} + \text{H}_2 = [\text{HPt}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-} + \text{H}^+ + \text{SnCl}_3^-$
- Окислительное присоединение $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl} + \text{H}_2 = (\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}$

Первый практический пример каталитического гидрирования в гомогенном растворе был осуществлен с комплексом $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (Wilkinson, 1965), который работает в соответствии с последним принципом и позволяет проводить гидрирование алкенов и алкинов при атмосферном давлении. Гидрирование терминальных двойных связей осуществляется быстрее, чем интернальных, а катализатор толерантен к функциональным группам таким как NO_2 и CHO . Присоединение H_2 происходит строго в цис-ориентации.

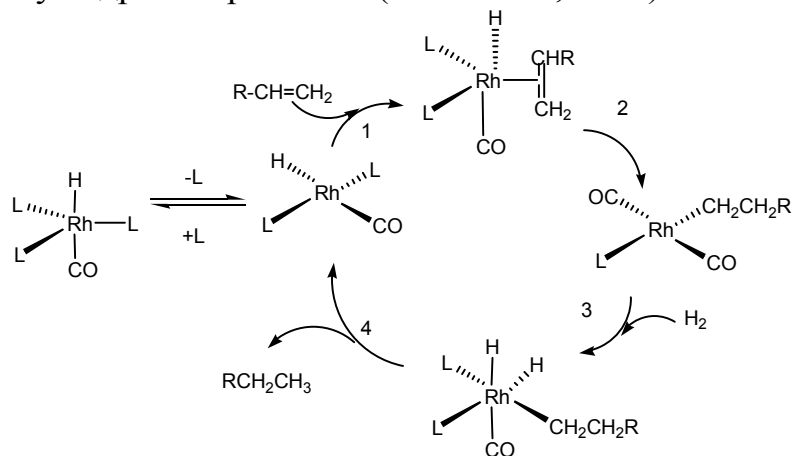
Тщательное механическое исследование каталитической системы Вилкинсона было проведено Halpern (1976). Такая реакция протекает согласно следующему упрощенному циклу:



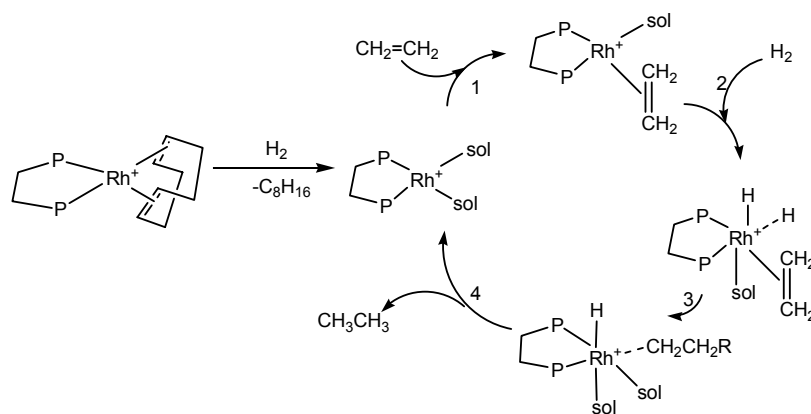
За окислительным присоединением H_2 (1) и координацией алкена (2) следует стадия внедрения, определяющая скорость данного процесса (3) и перегруппировка транс-конфигурации в цис (4); (3) и (4) часто рассматривается

как согласованный единый этап. Восстановительное элиминирование (5) позволяет получить продукт гидрирования и регенерирует каталитически активные центры. Большой вклад в понимании цикла внесло квантово-химическое исследование, проведенное Morokuma (1988) (abinitio, RHF, MP2; алкен = C₂H₄, P = PH₃). Результаты вычислений подтверждают схему механизма, установленную экспериментально. Этапы (1) и (2) экзотермичны и почти не требуют энергии активации. Этапы (3) и (4) в целом экзотермичны и имеют энергетический барьер приблизительно 80 кДж/моль. Транс интермедиа, очевидно, имеет более низкую стабильность. Этап (5) почти термонеutralен и имеет низкий энергетический барьер. Природа стадии, определяющей скорость (3), подтверждаются, т.к. внедрение требует разрыв связи Rh-H, чья сила вытекает из слабого транс-эффекта хлоридного лиганда.

Только соединения (Ph₃P)₂RhH₂Cl, (Ph₃P)₂RhCl, (Ph₃P)₂(alkene)RhCl, (Ph₃P)₂RhCl и [(Ph₃P)₂Rh(H)Cl] непосредственно наблюдались и были охарактеризованы в рабочем каталитическом цикле Вилкинсона. Как ни странно, такие совпадения совсем не характерны для цикла Хальперна; они служат просто резервом для каталитически активных частиц. Тогда как катализатор (Ph₃P)₂RhCl катализирует гидрирование терминальных и интернальных олефинов (последние, однако, с более низкой скоростью), (Ph₃P)₂Rh(CO)H катализирует высоко селективное гидрирование терминальных олефинов (Вилкинсон, 1968). Часто наблюдается побочный процесс, состоящий в изомеризации интернальных олефинов (с.635), которые затем подвергаются очень медленному гидрогенированию (Strohmeier, 1973).



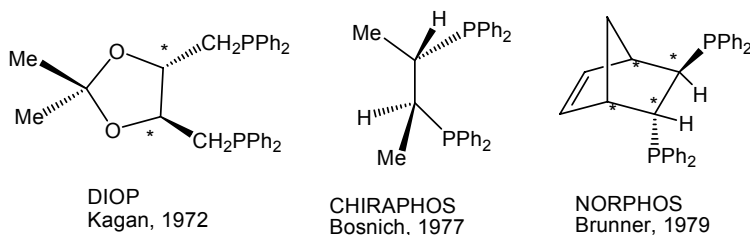
Другой тип катионного катализатора - (L₂RhSol)₂⁺ (Shrock, Osborn, 1976), в котором Sol является молекулой полярного растворителя, такого как ТГФ и ацетонитрил. Эти катализаторы образуются in situ из диолефиновых комплексов [(COD)RhL]⁺ и H₂. За координацией олефинов следует, определяющее скорость окислительное присоединение водорода (2). Внедрение(3) и элиминирование (4) завершают цикл (Хальперн, 1977)



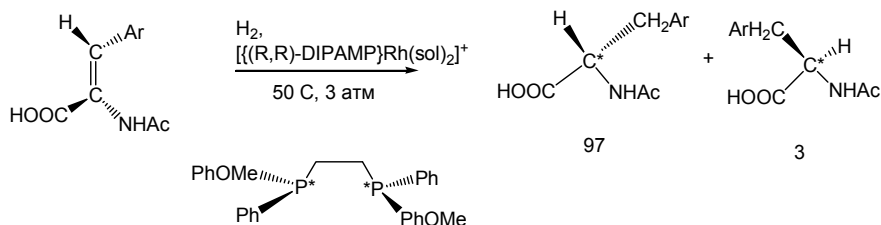
Ассиметрическое гидрирование

Если катализатор $[L_2RhSol_2]^+$ содержит хиральный дифосфиновый лиганд, гидрирование прохиральных ненасыщенных молекул может приводить к образованию хиральных продуктов (асимметричная индукция). Часто достигается высокая энантиомерная чистота.

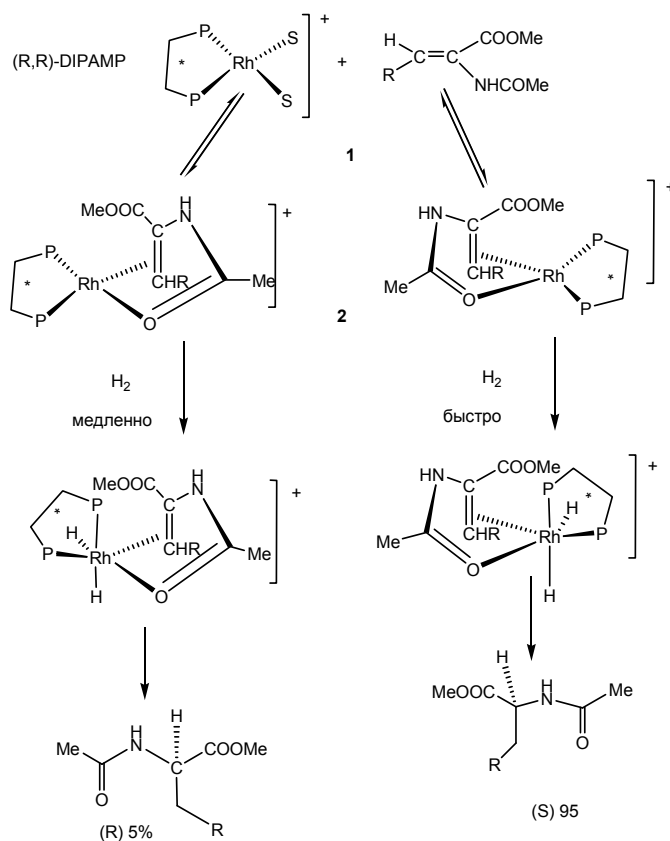
Примеры хиральных дифосфиновых лигандов:



Стереогенные центры дифосфиновых лигандов могут находиться как в углеродном фрагменте, так и на атоме фосфора. Классическим примером является производство производного хиральной аминокислоты L-Дора (Monsanto, 1974), которое эффективно в лечении болезни Паркинсона:



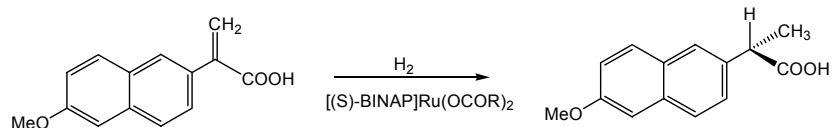
Энантиоселективной стадией этого ассиметричного гидрогенирования считается окислительное присоединение (2) H_2 к диастереомерным η^2 -олефиновым комплексам (Хальперн, 1987). Диастереомер, находящийся в низкой концентрации при равновесии быстрее реагирует с H_2 , что приводит к энантиомерному избытку. Как и в случае цикла Шрока-Осборна, далее проходит внедрение (3) и восстановительное элиминирование (4). Последняя стадия регенерирует катализатор:



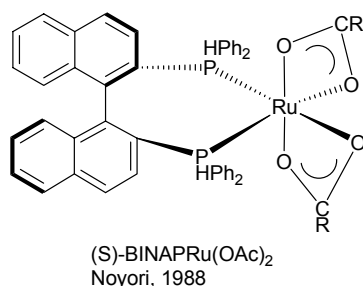
кинетическое разделение рацемической смеси

Ассиметрическому гидрированию может благоприятствовать наличие в субстрате функциональных групп, которые помогают стереоселективному закреплению молекулы в хиральном «кармане» катализатора (пример карбонильной группы ацетильного остатка показан в примере выше). Простые алкены без полярных заместителей показывают менее впечатляющие энантиомерные избытки.

Ассиметрическое гидрирование используется в производстве противовоспалительного препарата напроксена:

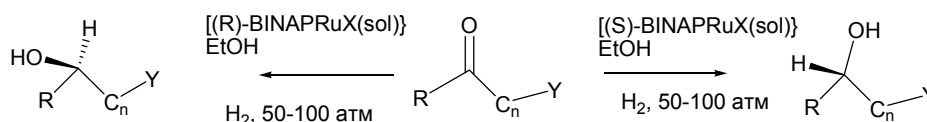


Этот пример иллюстрирует другой класс катализаторов ассиметрического гидрирования, а, именно, [(BINAP)RuX₂] комплексов, разработанных Noyori (1990), которые по своей эффективности и возможностям применения превышают ранее упомянутые родиевые комплексы.

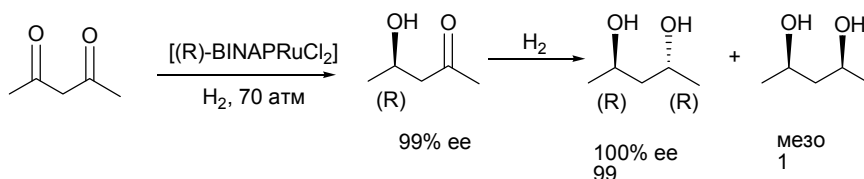


Хиральность лиганда (S)-BINAP переносится путем Ван-дер-Ваальсового отталкивания PPh₂ групп, которые в свою очередь управляют хиральностью координационной сферы атома Ru. Последующие реакции комплексов катализатор-субстрат протекают диастереоселективно и после отделения от катализатора продукт выделяют с высокой энантиомерной чистотой (пример: синтез напроксена, 97%).

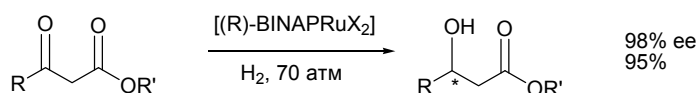
В противоположность катализаторам типа Вилкинсона, катализаторы Нойори также подходят для асимметричного гидрирования функционализированных кетонов:



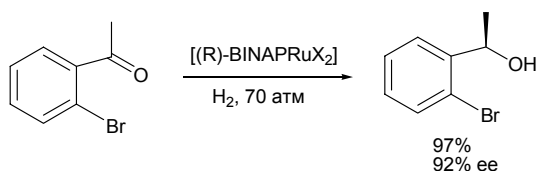
Стереоразделение может быть отнесено к промежуточному образованию хелатного комплекса, в котором субстрат координирует фрагмент [BINAP-Ru]²⁺ через атом кислорода карбонильной группы и гетероатом Y. В результате образуется пяти-(n=1), шести-(n=2), или семичленные (n=3) хелатные циклы. Гетероатом Y, таким образом, незаменим, как вторая точка координации. Подходящие прохиральные субстраты находятся среди 1,3-дикетонов β-кетоефиров и аминокетонов. Примеры:



Методы синтеза β-гидроксикарбоксильных эфиров высокой энантиочистоты имеет особое значение в синтезе натуральных продуктов:

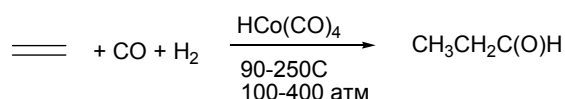


Даже атомы галогенов, расположенные соответствующим образом в субстрате могут оказывать влияние на реакцию гидрирования (мета и пара изомеры не подвержены гидрированию!):

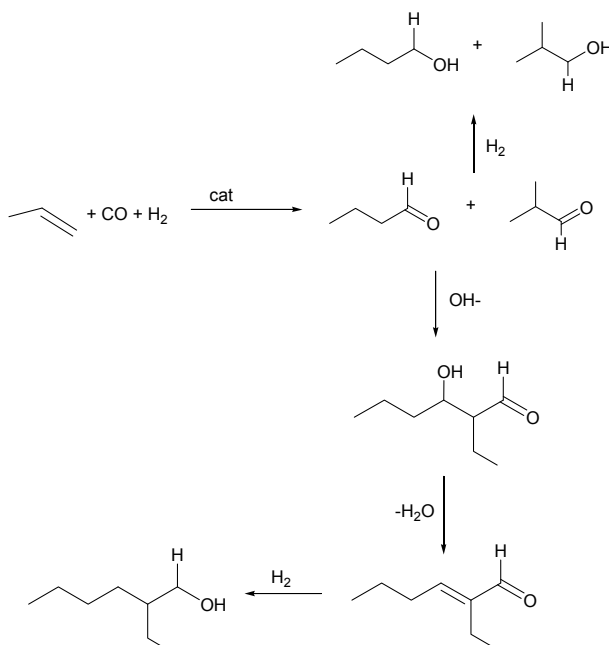


Гидроформилирование

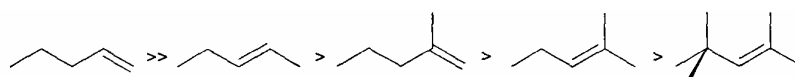
Гидроформилирование олефинов (оксосинтез) - крупномасштабный промышленный гомогенный каталитический процесс с масштабами производства около 7×10^6 тонн в год оксосоединений и продуктов их последующей переработки. В 1938 Roelen (Ruhchemie AG) была запатентована реакция получения пропиональдегид из этилена и синтез-газа в присутствии гетерогенного кобальтового катализатора. Вскоре выяснилось, что истинным катализатором реакции является карбонил-гидридный комплекс кобальта, который образуется путем восстановительного карбонилирования оксида кобальта с H_2 и CO .



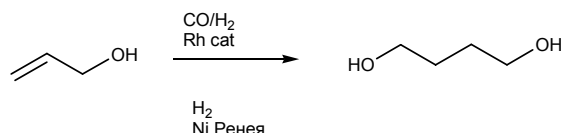
Альдегиды $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ в настоящее время получают из соответствующих олефинов по оксопроцессу и затем используются в синтезе аминов, карбоновых кислот и прежде всего, первичных спиртов. Наиболее важные оксопродукты (75%) бутанол и 2-этилгексанол:



Оксореакция состоит в присоединении H и HCO к двойной связи и поэтому называется гидроформилированием. Относительная реакционная способность возрастает в следующем ряду:

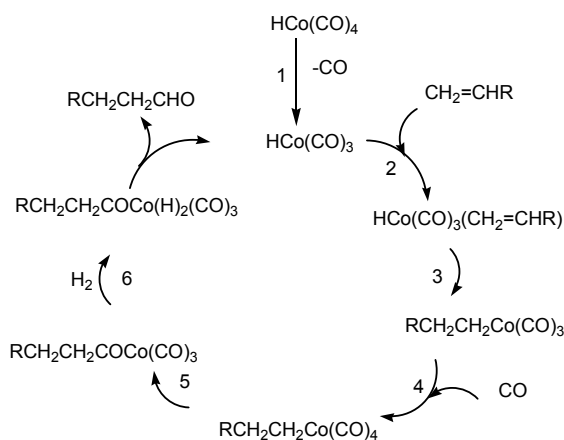


Гидроформилирование терминальных алкенов имеет промышленную важность. Гидроформилирование сопряженных диенов осложняется изомеризацией и гидрированием (Fell, 1977). Однако, некоторые функциональные алкены могут быть использованы:



1,4-бутандиол является важным интермедиатом в синтезе ТГФ. 2-этилгексанол и высшие терминальные спирты являются сырьем в получении пластификаторов и моющих средств.

Цикл был предложен Heck и Breslow (1961) и получил общее признание как механизм процесса гидроформилирования, хотя детали по-прежнему являются объектом для изучения (Марко, 1984). Альтернативные механизмы были предложены Oltaу (1976, исследовал процесс в реальных условиях) и Brown (1980, радикальный механизм).

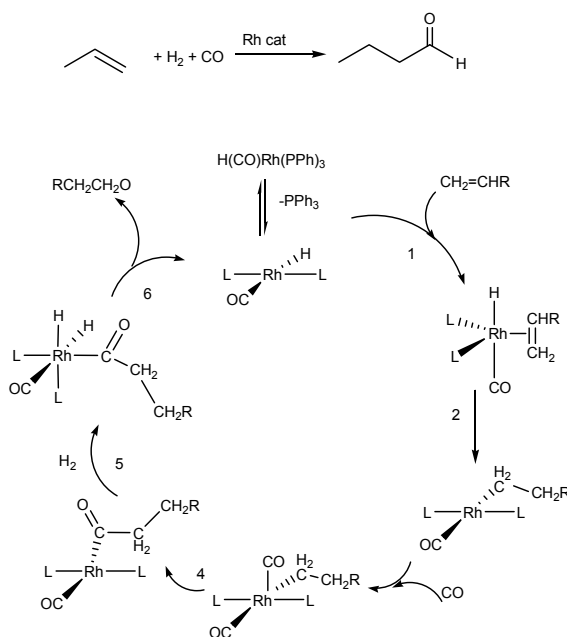


Экспериментальное подтверждение этого механизма, основанное на кинетических измерениях, представляет значительную трудность, связанную с большим количеством переменных. Стадией, определяющей скорость, вероятно, является стадия (6), окислительное присоединение H_2 .

Как показано на схеме, гидроформилирование приводит к смеси линейных и разветвленных альдегидов, с сильной предрасположенностью к образованию линейных продуктов. Разветвление является следствием стадии внедрения (3), подавить которую является целью разработки новых катализаторов. Таким образом, кобальтсодержащий катализатор, модифицированный фосфином, и, особенно, родиевый катализатор ведут к образованию линейных продуктов с высоким выходом. Родиевый катализатор дает дополнительные преимущества

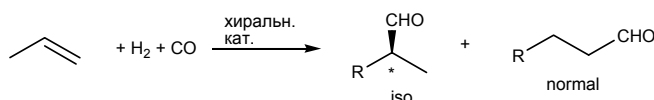
и делает возможным проведение реакции в мягких реакционных условиях (100°C, 10-20 бар). Кроме того, в случае родиевого катализатора подавляется реакция гидрирования.

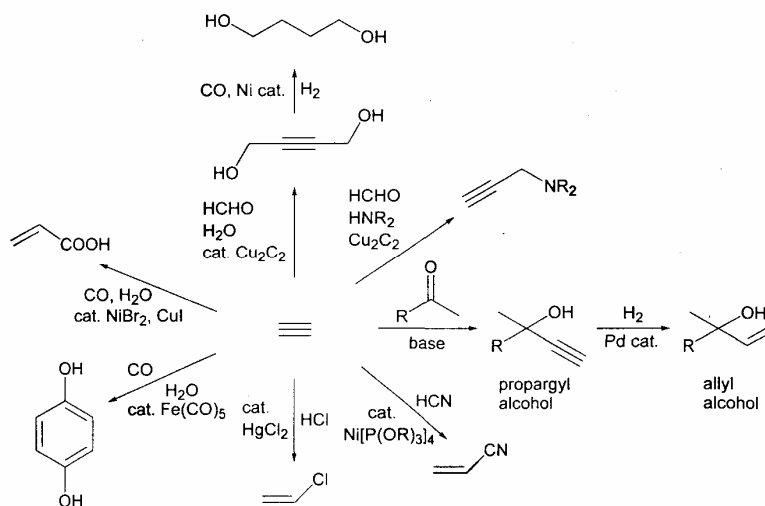
Родиевый катализатор гидроформилирования был разработан Вилкинсоном (1968, 1970) и коммерциализирован Union Carbide (1976). Этот процесс, который сегодня является преобладающим методом в производстве пропена, позволяет избежать некоторые недостатки, связанные с кобальтовым катализатором.



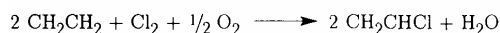
Предпочтительное образование линейных продуктов гидроформилирования может быть объяснено стадией (2), которая (по стерическим причинам) проходит против правила Марковникова. Увеличение выхода линейных продуктов может быть также достигнуто за счет использования объемных фосфинов.

Использование дорогого родиевого катализатора требует разработки эффективной процедуры регенерации катализатора. Наиболее элегантное решение этой проблемы было найдено Ruhrchemie/Rhone-Poulenc (1984), в котором металлоорганический гомогенный катализатор был впервые применен в водной среде. Был разработан растворимый в воде катализатор $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, в котором TPPTS - трифенилфосфин, трижды сульфированный в метаположении, что сделало катализатор растворимым в воде. Различие растворимостей катализатора и продукта позволяют проводить реакцию как двухфазный процесс, в котором катализатор остается в водной среде и органический продукт n-бутиральдегид может быть отделен обычной декантацией.

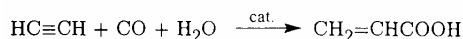




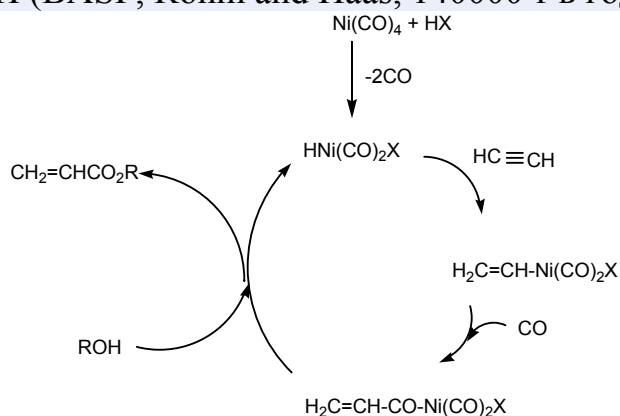
На сегодняшний день, акриловые кислоты преимущественно получают гетерогенным каталитическим окислением пропена, акрилонитрил путем аммоноокисления пропена (Sohio процесс), и винилхлорид путем хлорирования/оксихлорирования и дегидрохлорирования этилена:



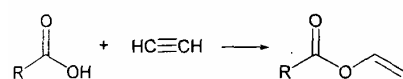
Синтез Реппе в более узком смысле представляет собой карбонилирование алкинов с добавлением HX (молекула с кислым H). В случае, если HX = H₂O, реакция гидрокарбокислирования формально проходит с добавлением H и COOH к тройной связи C≡C (Reppe, 1953):



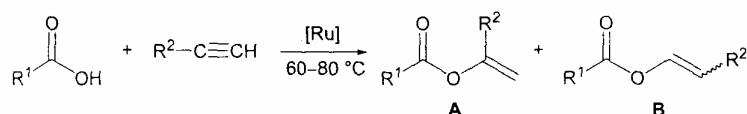
Соответствующими катализаторами являются NiCo(CO), Ni(CO)₄ и Fe(CO)₅. В качестве примера можно привести производство акрилатов из ацетилен, CO и ROH (BASF, Rohm and Haas, 140000 т в год каждый).



Если карбонильная группа уже входит в состав соединения с кислой СН-связью, то результатом будет винилирование, как и в случае присоединения карбоновой кислоты к ацетилену, приводящего к образованию винилового эфира:

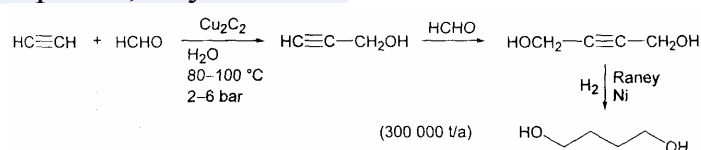


Хотя винилацетат сегодня получают в основном по катализируемой палладием газофазной реакции этилен/уксусная кислота/O₂, то вышеупомянутое винилирование ацетилен имеет значение для получения производных высших карбоновых кислот. Реакция проходит в расплаве (200-300°C) и (RCOO)₂Zn/RCOOH. Соль цинка выступает как кислота Льюиса. Винилирование проходит в достаточно мягких условиях в расплаве и катализируется при комплекском рутения (η⁵-Cp)₂Ru/PPh₃/ малеиновый ангидрид (Watanabe, 1987):



Каталитический процесс обходит применение токсичных ртутных солей и высоко региоселективен (93-99% A).

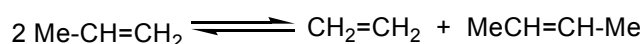
Характерной чертой этинирования по Реппе является сохранение тройной связи C≡C. В этом случае ацетилен и его протон присоединяются к карбонильной группе. Наиболее важными продуктами являются пропаргиловый спирт и 1,4-бутиндиол.



Побочный продукт пропаргиловый спирт (5%)-отличный антикоррозионный агент. Основной продукт 1,4-бутиндиол почти полностью преобразуется в 1,4- бутандиол, многофункциональный интермедиат.

Метатезис алкенов и алкинов.

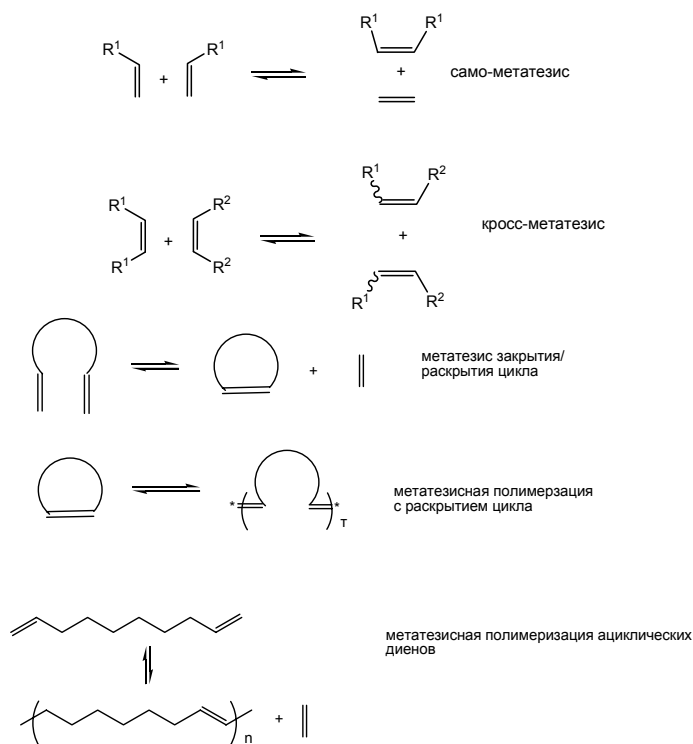
Термин «метатезис» (происходящий от греческого слова, означающего «размещать по другому или перемещать»). В данной главе речь пойдет о металл-катализируемом обмене алкилиденовых и алкилидиновых фрагментов в алкенах и алкинах соответственно. Простой пример- превращение пропилена в этилен и 2-бутен (триолефиновый процесс Phillips).



Рассматриваемые процессы метатезиса могут происходить при гомогенном и гетерогенном катализе. Впервые наблюдалось превращение линейных олефинов в более длинные и более короткие цепи в присутствии молибденового катализатора (Banks, 1964). Вскоре за этим последовал гомогенно-каталитический вариант (Calderon, 1967). Тем временем, метатезис алкенов нашел широкое применение в органическом синтезе, как в лабораторных условиях, так и в промышленности. Такие исследования относятся к самой динамичной сфере современной металлоорганической химии.

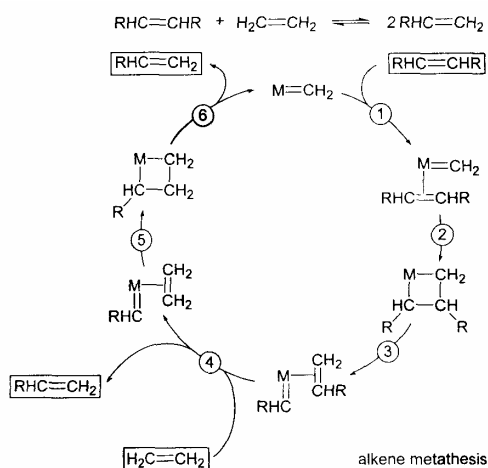
Метатезис алкенов

В зависимости от природы используемого алкена и условий реакции, реакции метатезиса могут дать различные результаты.

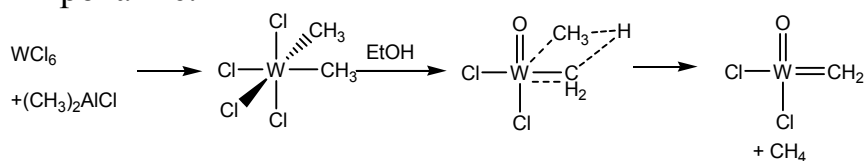


Метатезис алкенов представляет почти термонейтральные равновесия, и смещение в нужном направлении достигается при помощи устранения летучих компонентов (например этилена).

Механизм метатезиса алкенов, общепринятый сегодня был предложен Chauvin (1970). От предполагаемого в начале механизма согласованного процесса отказались в пользу механизма, который включает металлоциклобутановый интермедиат, который был изолирован и структурно охарактеризован. (Schrock, 1989).



Таким образом, металлалкилиденовый фрагмент выступает в качестве каталитически активного центра, а соединения Mo, W, Re и Ru оказались наиболее эффективными центральными атомами. Первоначально катализаторы метатезиса получали из галогенидов переходных металлов и доноров карбанионов, например комбинация $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{EtOH}$. Предполагают, что в данной системе образование металлалкилиденового фрагмента происходит через α -элиминирование.



Следующие разработанные и полностью охарактеризованные катализаторы используются сегодня

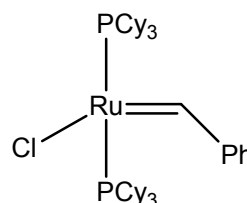
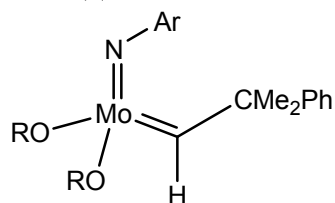


Таблица 1. Характеристики катализаторов Шрока и Граббса.

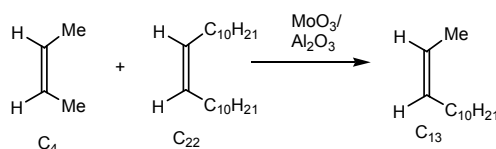
Schrock (1990)	Grubbs (1995)
Высокая реакционная способность, следовательно, низкая толерантность к функциональным группам в субстрате.	Толерантность к функциональным группам (CO, OH, NH ₂)
Каталитическая активность возрастает с возрастанием электроноакцепторной природы R.	Селективность относительно стерически незатрудненных и напряженных олефинов
Возможен метатезис три- и тетразамещенных олефинов	Три- и тетразамещенные олефины не вовлекаются в реакцию

Оба комплекса имеют низкое координационное число 4 (Ru-комплекс после диссоциации координационной связи с фосфиновым лигандом), что позволяет легкий доступ алкена к центральному атому М. Так называемые «spectator ligand или лиганды-наблюдатели, зрители», такие как имида- или оксо-группы, обычно присутствующие в катализаторах метатезиса, способствуют образованию металлоциклических интермедиатов. Катализатор Шрока несет имида-группу, тогда как каталитически активные соединения в системе $WOCl_4/Me_4Sn$ содержат оксо-группы.

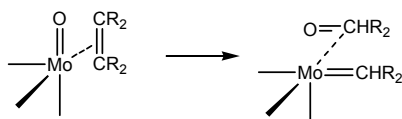
Для демонстрации разнообразия реакций метатезиса алкенов приводятся примеры для каждого типа реакций. В то время как в промышленных процессах доминируют гетерогенно-каталитические варианты, гомогенный катализ преимущественно используют в лабораторных условиях.

Кросс-метатезис (КМ)

КМ используют в промышленности для производстве высших олефинов (Shell) с 1977 г (SHOP). Этот процесс представляет сочетание реакций олигомеризации, изомеризации и метатезиса. В начале линейные α -олефиновые цепи C_4 - C_{30} получают из этилена. Обогащение C_8 - C_{18} фракцией, которая представляет интерес для дальнейшего применения возможно благодаря КМ в условиях гетерогенного катализа.

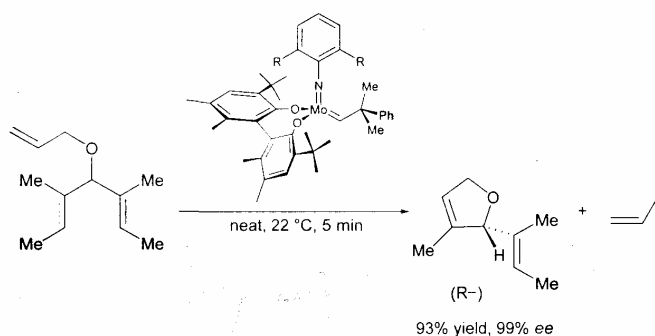


На сегодняшнем этапе лишь предположения могут быть сделаны относительно образования активного катализатора. Например, можно предположить протекание следующего гетерометатезисного процесса на поверхности катализатора:



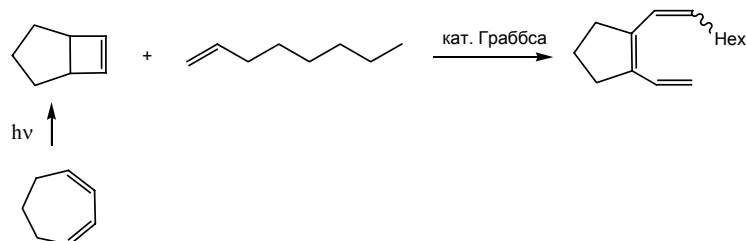
Если за процессом SHOP следует гидроформилирование, то получают важные жирные спирты (8-22 углеродных атомов).

В лабораторных условиях КМ в настоящее время имеет широкое применение в органическом синтезе. Одно из возможных применений - разветвление продукта. Однако, уже в случае с КМ терминальных олефинов наблюдается не только образование целевых гетеродимеров, но также и гомодимеров. Кроме того, эти продукты образуются как смесь изомеров Z/E.

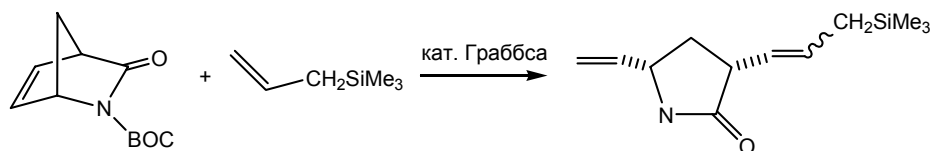


Метатезис с Раскрытием Цикла (ROM) и Метатезисная Полимеризация с Раскрытием Цикла (ROMP)

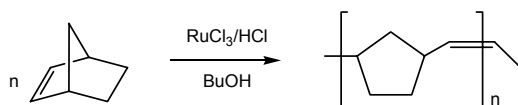
Метатезис с раскрытием цикла является процессом (ROM), обратным метатезису с закрытием цикла (RCM). Он применяется как кросс-метатезис в присутствии этилена и может применяться для получения терминальных диенов. Напряжение цикла благоприятствует его раскрытию и таким образом процессы метатезиса с раскрытием цикла типичны для норборненов и циклобутенов. Однако, синтетическое использование ограничено образованием продуктов различного кросс-метатезиса и собственного метатезиса (CM). Тем не менее, селективность может быть достигнута в нескольких случаях: (Snapper, 1995)



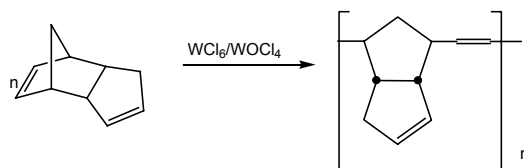
Разбавление и избыток α -алкена могут подавлять собственный метатезис циклоалкенов. Селективный метатезис олефинов с раскрытым кольцом также возможен для функционализированных монозамещенных олефинов. (Blechert, 1997)



Процессы метатезисной полимеризации с раскрытием цикла широко используются в промышленности. Первый продукт МРЦП полинорборнен производится с 1976 г.



Двойная связь C=C в полинорборнене позволяет проводить кросс-сшивку (вулканизацию). Полициклопентадиен имеет две двойные связи с разной реакционной способностью.



Двойная связь C=C в циклопентадиеновом кольце может участвовать в метатезисе и, следовательно, является потенциальным узлом для кросс-сшивки.

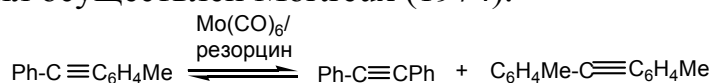


С увеличением транс-компонента кристалличность возрастает, и таким образом свойства полимера также изменяются.

Процессы МРЦП уникальны тем, что двойная связь C=C сохраняется и в полимере. Каталитически активный центр остается на конце растущей полимерной цепи («живой полимер»). Как только мономер израсходован, рост цепи может быть продолжен с участием другого мономера (блок полимеризации). Фрагмент [M]=CR₂ может быть дезактивирован реакцией с карбонильной группой, чтобы получить [M]=O (реакция Виттига). Таким образом может быть достигнуто узкое молекулярно-массовое распределение.

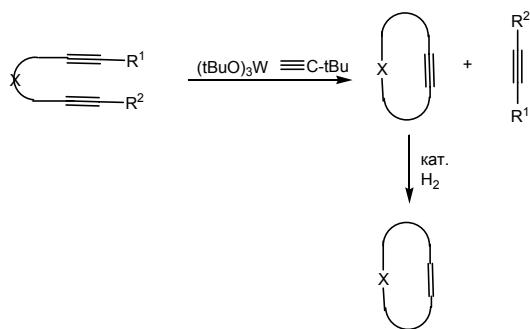
Метатезис алкинов

Метатезис, включающий тройную связь C≡C может проходить как симметрично (YneYneM), так и в смешанной форме (EneYneM). Впервые метатезис алкина был осуществлен Mortreux (1974).



Реакция метатезиса может проходить в мягких условиях в присутствии алкилидинового комплекса (t-BuO)₃W≡C-t-Bu в качестве катализатора. Трисалкоксидвольфрам циклобутадиеновый комплекс является интермедиатом в этой реакции (Шрок, 1984).

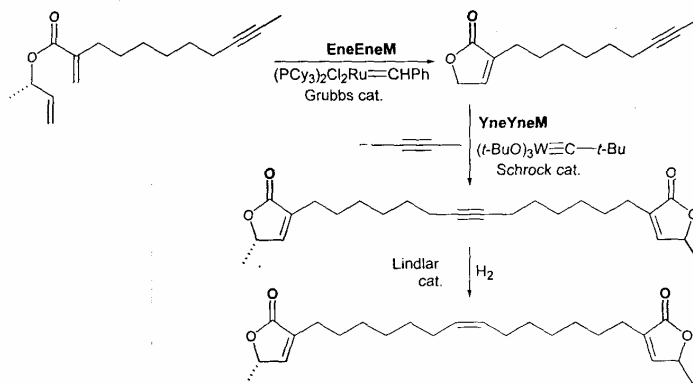
Метатезис с закрытием цикла двух алкинов (YneYneMRCM) при высоких разбавлениях приводит к циклоалкину и преимущественно летучему открытому алкину. Этот процесс выдерживает присутствие эфирной и амидной группы в субстрате. (Fürstner, 1998)



Разветвление продукта путем образования изомерной смеси E/Z, как это наблюдалось при метатезисе алкенов, не может происходить в данном случае. Однако, макроциклические алкины затем могут подвергаться гидрированию с целью образования соответствующих Z циклоалкенов. Этот метод многократно применялся в синтезе натуральных продуктов. Конкурирующая полимеризация алкина иногда вызывает проблемы.

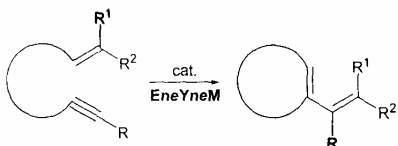
Присутствие двойной C=C и тройной C≡C связей в исходном реагенте предоставляет два возможных пути протекания реакции: селективный метатезис с образованием лишь одного типа связи (YneYneM, EneEneM) или участие обоих структурных элементов (EneYneM).

Первый сценарий был успешно воплощен Фюрстнером (2000) при помощи подбора соответствующего катализатора.

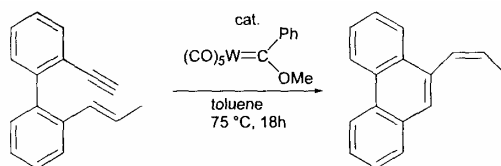


Метатезис Алкен-Алкин.

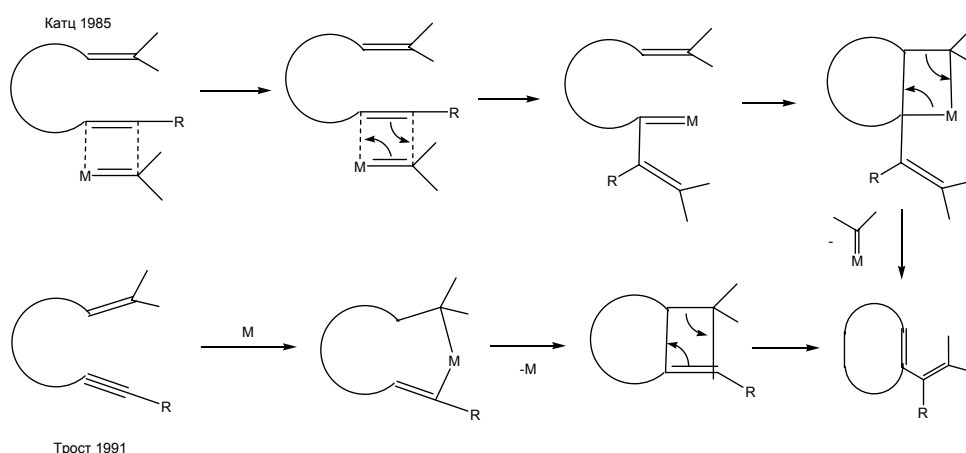
Смешанный метатезис алкен-алкин (EneYneM) в последнем примере не протекает. Но попытки его провести, однако, предпринимались и даже наблюдались в других случаях.



Впервые эта попытка была предпринята Katz (1985).

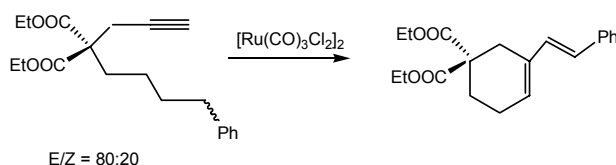


Особой чертой метатезиса (EneYneM) является его атом-экономность (концепция атом-экономности предложена Trost, 1995): все атомы углерода остаются в продукте, при этом образуется бутадиеновый сегмента, представляющий возможности для последующих реакций (например реакция Дильса-Альдера). На вопросы относительно механизма реакции нельзя ответить однозначно; механизм зависит от природы субстрата и катализатора. Тем не менее, существует два основных предложения (Mori, 1994).



Механизм, предложенный Катцем, проходит через металлциклобутеновый интермедиат и должен быть инициирован каталитически активными металлами, которые успешно образуют алкилиденные комплексы (Mo, W, Ru). По предположению Троста реакция проходит через металлоциклопентеновый интермедиат, и проходит предпочтительно в присутствии металлов, которые легко подвергаются окислительному присоединению и восстановительному элиминированию (Pd, Pt).

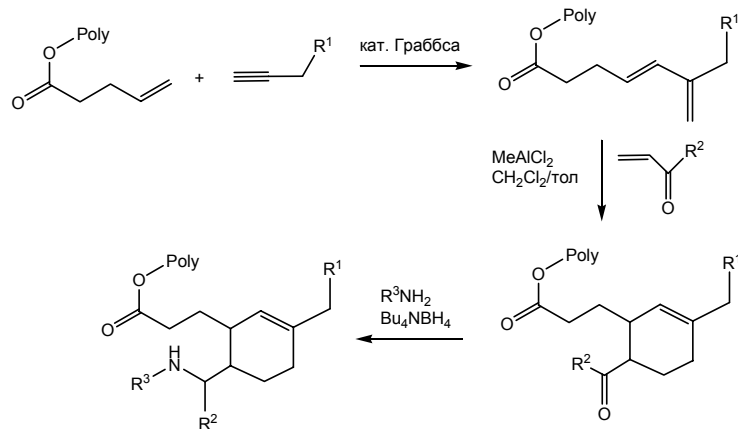
Два примера демонстрируют пользу, которая может быть извлечена из использования ен-ин метатезисов: $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ катализирует прегруппировки 1,6 и 1,7 енинов, приводящие к образованию винилциклоалкенов (Murai, 1994).



Замечательна стереоселективность этой циклизации: смесь E/Z енинов в присутствии PtCl_2 образует продукт исключительно конфигурации E.

Возможность применения КМ, проходящего с участием двух алкенов EneEneKM, ограничена конкурирующим образованием гомолигандных

побочных продуктов. Как показал Blechert (1997 г) этого можно избежать в случае КМ типа ЕнеУнеМ. Этого удалось добиться благодаря прививке одного из реагентов метатезиса к твердой фазе и последующей реакции диена с диенофилом (Блехерт, 1999):



Замещенный бициклический продукт образуется в виде смеси диастереомеров, однако может быть получен в чистой форме, если отсоединение от полимерной подложки осуществляется на последнем этапе.

Наконец, замечено, что реакции метатезиса в условиях гомогенного катализа представляют интересные альтернативы классическим методам синтеза молекул с кратными связями С-С, такими как реакция Виттига, димеризация алкинов, катализируемая медью и реакция McMurry.

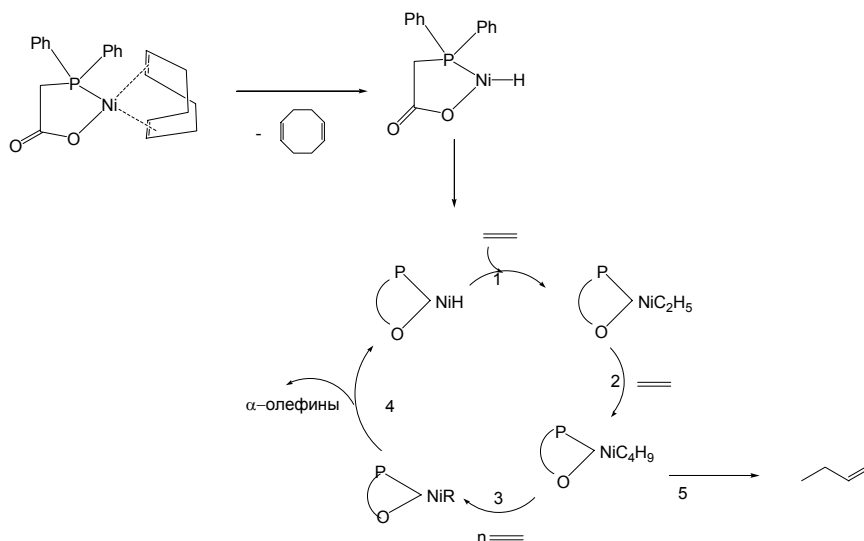
Олигомеризация и полимеризация алкенов и алкинов.

Металлокомплексная полимеризация (или координация по типу координация-внедрение) включает в себя координацию олефина на атом металла, η^2 -образование олефинового комплекса и последующего внедрения олефина по связи М-С или М-Н. Фактором, определяющим спектр образующихся продуктов, является конкуренция между стадиями роста и обрыва цепи (например через β -гидридное элиминирование).

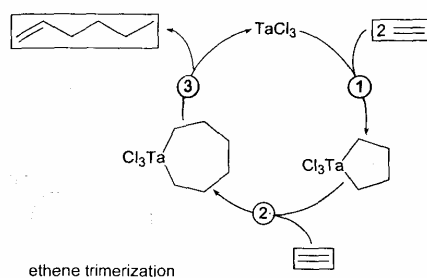
Олигомеризация

Ранее упомянутый процесс SHOP, в котором алкены C_{8-18} производятся из этилена, основан на олигомеризации, изомеризации и метатезисе алкена. Несмотря на высокие требования к катализатору, который должен осуществлять три процесса, процесс SHOP стоит в ряду наиболее востребованных гомогенных каталитических методов в промышленности (1 млн. т. в год). Олигомеризация этилена проводится в полярных растворителях (напр. бутандиол), в которых катализаторы растворяются, а олефиновые продукты - нет. Это один из первых двухфазных (Ж/Ж) каталитических процессов. Предлагаемый механизм представлен в следующем цикле. (Keim,

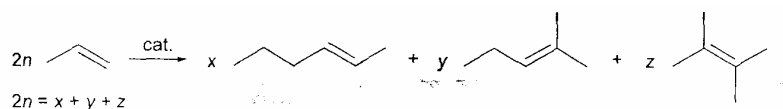
1990). Предполагается, что действительным катализатором является гидрид никеля, который получается из алкильного комплекса никеля путем β -гидридного элиминирования.



Интересно отметить, что замена растворителя на н-гексан приводит к образованию линейного полимера с высокой молекулярной массой, тогда как добавление PPh_3 влияет на стадию обрыва цепи (5), приводя к образованию бутена-1. Бутен-1 получают при помощи крекинга и он дешевле этилена; тем не менее, растущий спрос на сополимер этилен/бутен-1 означает, что производство 1-бутена через каталитическую димеризацию этилена становится все более важным. То же самое касается гексена-1. Таким образом, недавно описанная селективная тримеризация этилена в гексен-1 представляет интерес. (Sen, 2001). Препарат представляет собой смесь $TaCl_5$ и алкилирующего агента ($AlMe_3$, $SnMe_4$, $ZnMe_2$, $n-BuLi$), но, по-видимому, последний действует в качестве восстанавливающего агента, а реальным катализатором является $TaCl_3$:



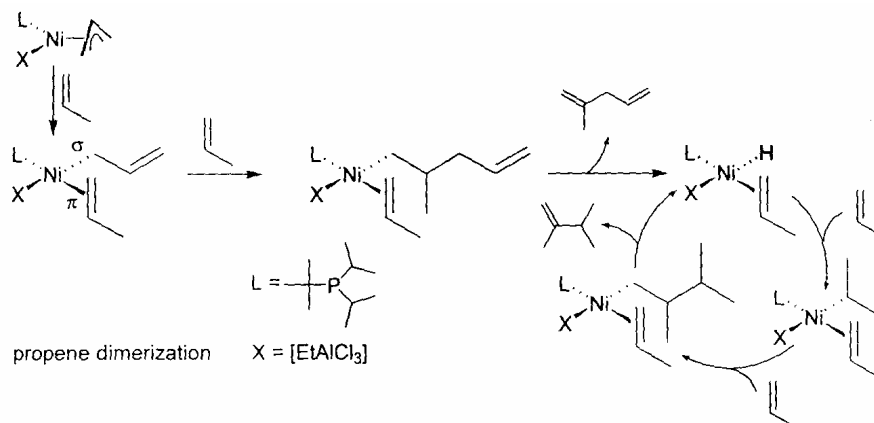
Следующей технологически важной реакцией димеризация алкена является процесс Димерсол (IFP), в котором димеризация пропена приводит к образованию разветвленных гексенов. Последние гидрируются до нефти с хорошими антидетонационными свойствами.



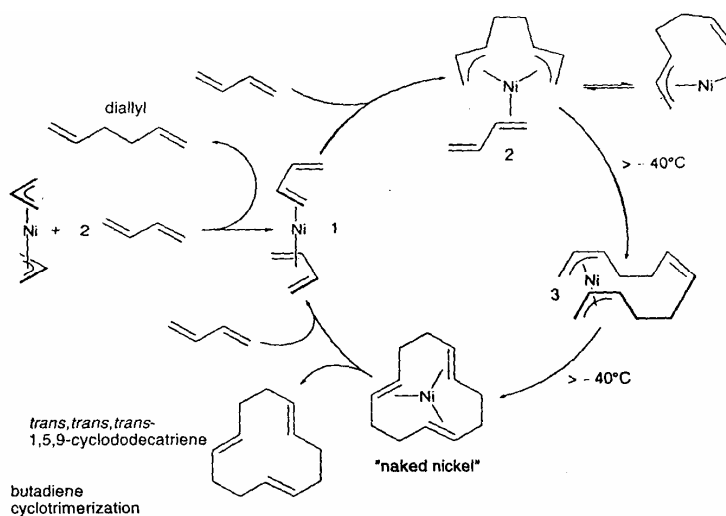
Подходящими являются катализаторы Циглера-Натта, которые могут, например, быть получены из никелевых солей и алкилалюминиевых реагентов.

Как и в случае олигомеризации этилена, димеризация пропена также может быть катализирована гидридными комплексами Ni-H, которые получают алкилированием катионного комплекса никеля с последующим β-гидридным элиминированием. В результате нерегиоселективного внедрения пропена по связи Ni-H или Ni-C и последующего β элиминирования получается смесь изомеров гексена. Использование стерически затрудненных фосфиновых лигандов в никелевом комплексе приводит к образованию 2,3-диметил-1-бутена и, после изомеризации 2,3-диметил-2-бутена.

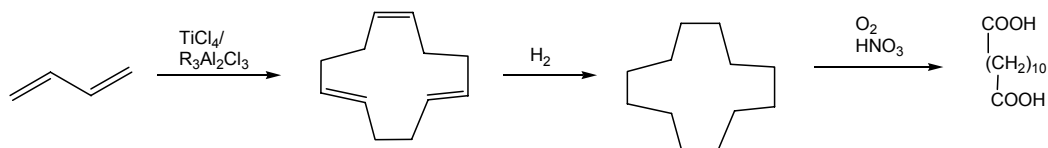
В соответствии с данными Wilke (1988), катализатор Ni-H может также получаться *in situ* в тех случаях, когда аддукт $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PR}_3)\text{Ni-Cl}\dots\text{AlCl}_2\text{Et}]$ применяется как прекатализатор.



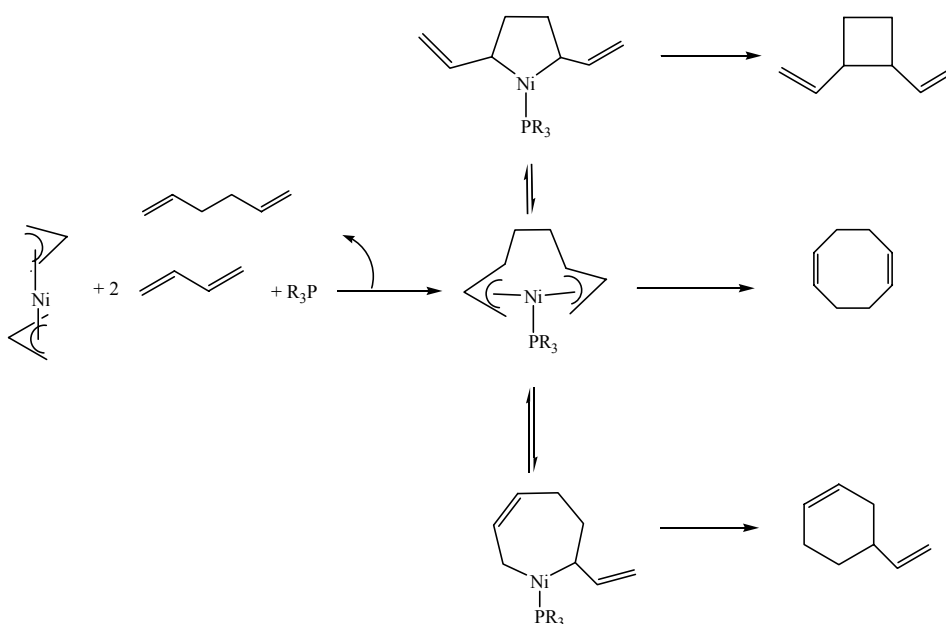
Катализируемая комплексом никеля циклотримеризация бутадиена также основана на фундаментальной работе Вилке (1960 г).



Однако, никелевые катализаторы не используют в промышленности. Вместо них используют схожие катализаторы Циглера-Натта:



Если фосфиновые лиганды R_3P добавляются в процесс, катализируемый комплексом никеля, то происходит циклодимеризация бутадиена. Распределение продуктов может регулироваться варьированием R (Вилке, 1988):



Полимеризация олефинов

Полиолефины занимают первое место в промышленном производстве полимерных материалов; их производство перемахнуло за 70 млн тонн в год. Стабильный рост в последние два десятилетия можно объяснить, главным образом, расширением сферы применения полиолефинов, который в свою очередь, является следствием более глубокого понимания взаимоотношения строение-свойства и созданием новых стереоспецифичных катализаторов полимеризации.

С точки зрения переработки среди полимерных материалов выделяют термопластики, duroпластики и эластомеры, в зависимости от их термических и механических свойств. Это во многом определяется подвижностью сегментов, которая зависит от наличия и количества межцепных сшивок. Степень разветвления полимерной цепи также играет важную роль.

Термопластики демонстрируют устойчивость формы при кратковременных деформациях. При нагревании они переходят в пластичное

состояние (т.е. легко формуется), это изменение обратимое. Термопласты состоят из линейных или частично разветвленных полимеров с низкой подвижностью сегментов. Температура переработки ниже температуры плавления (кристаллические) или стеклования (аморфные).

Дуропласты сохраняют свою форму при длительных напряжениях или высоких температурах. Они получаются из «преполимеров» путем термической сшивки, которые получили альтернативное имя «термореактивные материалы»; эти изменения необратимы. Благодаря сшивке цепей через ковалентные связи, мобильность сегментов очень низкая. Дуропласты редко бывают в кристаллическом состоянии.

Эластомеры применяются при температурах выше температуры стеклования. Они деформируются при приложении силовых нагрузок. Однако, после окончания воздействия, они возвращаются в исходное состояние с максимальной конформационной энтропией. Как и дуропласты, эластомеры получают путем сшивки преполимеров (каучук, синтетические продукты), однако, с длинной цепью. Степень сшивки также важна. Эластомеры обладают высокой подвижностью сегмента, которая позволяет параллельное расположение макромолекул при растяжении.

Кроме того, существуют два класса полимеров, которые проявляют гибридные свойства.

Эластопластические материалы (Термопластические эластомеры) лежат где-то между несшитыми термопластиками и сшитыми эластомерами в их практическом применении. Легкость обработки первых в них сочетается с требуемыми механическими свойствами последних. Это достигается в сополимерах или в смесях, которые имеют как эластомерные, так и дуропластические домены: при низких температурах преобладают механические свойства эластомерной составляющей; при более высоких температурах, происходит разрушение сшивок дуропластических доменов и материал может перерабатываться как термопластик.

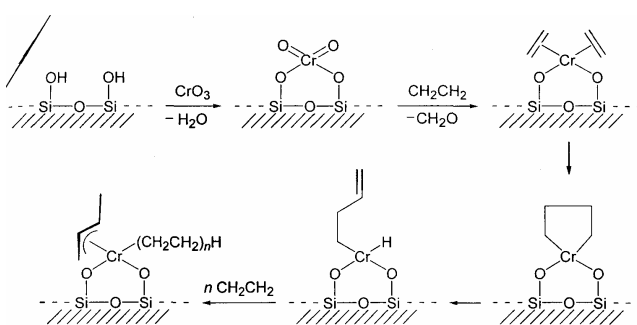
Обратимые дуропласты проявляют свойства как дуропластов, так и термопластов. В противоположность обычным дуропластам, они обратимо сшиты. Химическая сшивка в этом случае часто является результатом координации ионных полимеров на ионы металла. Обратимые дуропласты также включают и частично кристаллические термопластики. Полиэтилены классифицируются по их плотности, которая в свою очередь является следствием кристалличности, строения (число и природа сшивок).

Полиэтилен

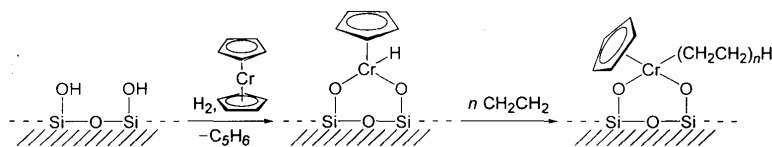
Старейший тип полиэтилена, LDPE, для которого все еще строятся новые заводы, явился результатом счастливого открытия (1933 Imperial Chemical Industries). Сегодня этилен полимеризуют при высоком давлении ($P \leq 2800$ бар, $T \leq 275^\circ\text{C}$) в присутствии радикальных инициаторов, таких как кислород (0,05%) или пероксосоединения. В таких условиях, этилен находится в

сверхкритическом состоянии и растворяет образованный полимер. Внешний и внутримолекулярный радикальный перенос приводит к разветвлению цепи, в результате чего короткие цепи снижают плотность и кристалличность, а длинные цепи гарантируют гибкость ЛДПЕ.

Гетерогенно каталитический процесс Phillips (Hogan, 1956) проводят при значительно более низком давлении и получают полиэтилен высокой плотности HDPE. Прекатализатором является CrO_3 на носителе $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. В условиях данного процесса Cr^{VI} восстанавливается предположительно до Cr^{II} . Природа каталитически активного центра все еще является предметом дискуссии. Предполагают, что образуется связи Cr-H, которые затем подвергаются внедрению этилена (Theopold, 1998). Это механистическое предложение подтверждается тем, что модельное соединение $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CH}_3)(\text{THF})_2]\text{BPh}_4$ катализирует полимеризацию этилена при 25°C и 1 атмосфере (Теопольд, 1990).



Каталитический вариант, предложенный Union Carbide использует хромоцен в качестве источника низковалентного хрома.



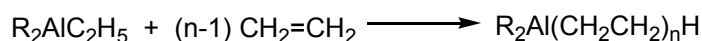
В качестве регулятора молекулярной массы в данном случае можно использовать молекулярный H_2 , взаимодействие с которым приводит к разрыву связи Cr-C, регенерации каталитически активного фрагмента Cr-H. Обрыв цепи по β -гидричному пути приводит не только к образованию Cr-H, но и к длинноцепному олефину, внедрение которого в растущую полиолефиновую молекулу приводит к разветвлению цепи. Это ветвление приводит к полимеру с более низкой плотностью, чем в случае строго линейного HDPE. Результатом присоединения короткоцепных α -алкенов (C_{4-8}) является образование линейного полиэтилена низкой плотности, содержащего многочисленные ответвления с короткой цепью.

В отличие от классического процесса Филлипс, проводимого в растворе циклогексана, процесс Unipol process, разработанный Union Carbide проводится в газовой фазе. Этилен и короткоцепные полиэтилены реагируют в газовой фазе на нанесенном катализаторе при невысоком давлении. Процесс

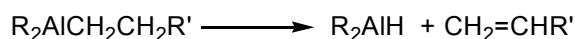
отличается своей экономичностью в результате отсутствия растворителя, и, следовательно, необходимости его отделения.

Во времена разработки катализаторов Филиппа для полимеризации этилена, также появился процесс Циглера-Натта, который основывается на самых прогрессивных открытиях металлоорганического катализа.

Реакция «aufbau»

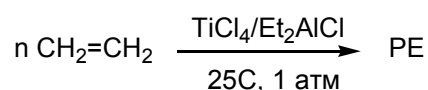


завершается дегидроалюминированием



и таким образом ограничивается образованием линейных алифатических соединений с максимальной длиной цепи примерно C_{200} . В систематических исследованиях в лабораториях Циглера, где велся поиск методов получения полимеров с длинной цепью через реакцию aufbau, одна попытка привела к противоположному результату, а именно, к количественной конверсии этилена в бутен-1. Причиной оказалось присутствие примесей-остатков никеля в автоклаве (эффект никеля).

Было обнаружено, что сочетание $TiCl_4$ и Et_2AlCl привело к особенно активным катализаторам, которые инициируют полимеризацию этилена при давлении в 1 атм. (Mühlheim normal-pressure polyethylene process, Ziegler, 1955):



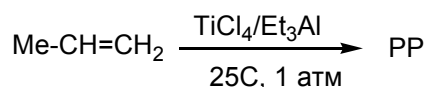
Полиэтилен высокой плотности, получаемый таким образом, является линейным и почти неразветвленным. Такая полимеризация гетерогенна по природе, т.к. поверхностно алкилированный катализатор $\beta-TiCl_3$, получаемый из $TiCl_4$ и Et_2AlCl суспензирован в гексане. Значительно более активный катализатор получается при нанесении $TiCl_3$ на подложку $MgCl_2$ и отделения катализатора от продукта больше не требуется. H_2 добавляется для контроля молекулярной массы; типичный полиэтилен имеет молекулярную массу $< 3 \times 10^5$.

Недостаток классических катализаторов Циглера и Филиппа заключается в относительно широком ММР, что является неизбежным вследствие неоднородности активных центров на поверхности катализатора. Усовершенствование может быть достигнуто благодаря использованию катализаторов с четко определенной структурой.

Полипропилен

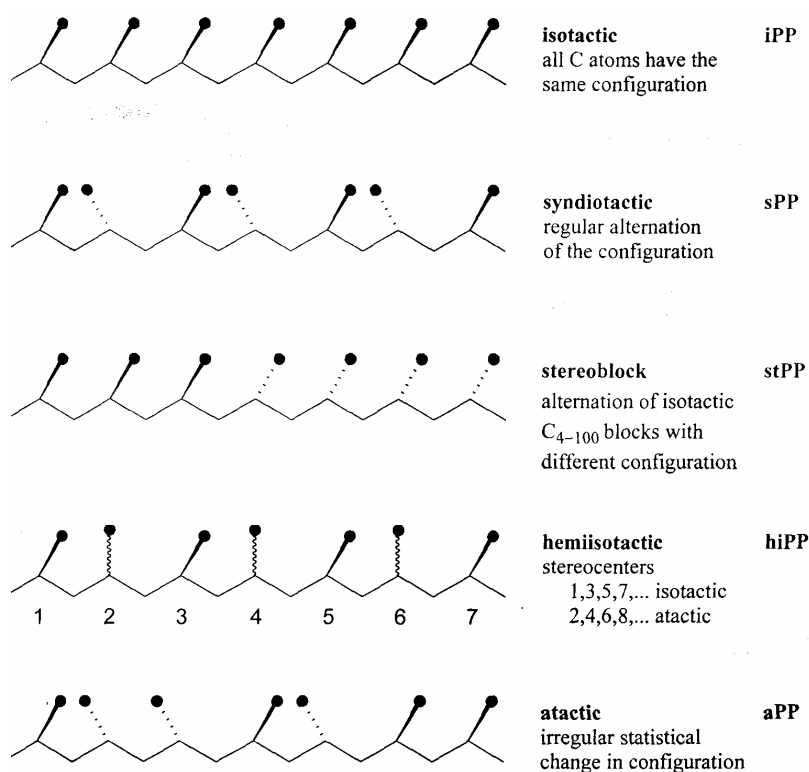
Радикальная полимеризация полипропилена приводит к образованию только масла с низкой молекулярной массой, которое состоит из сильно

разветвленных, стерически неоднородных строительных блоков. Первое применение катализаторов Циглера в полимеризации пропилена и изучение взаимосвязи между стереохимическим строением и свойствами полимерных материалов осуществил Натта (1955):



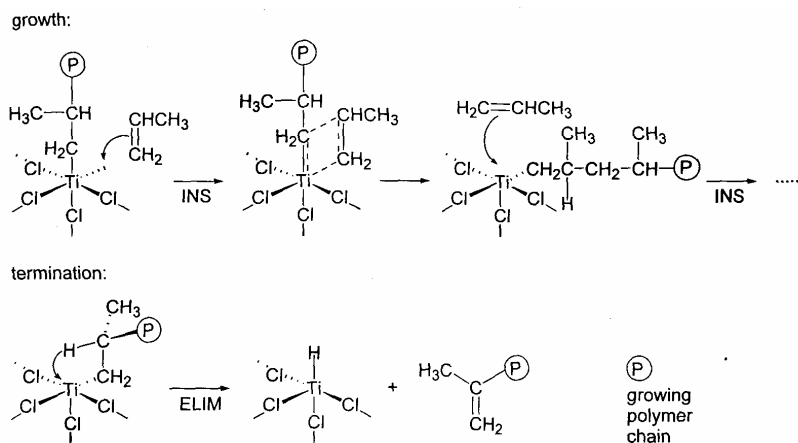
Полимеризацию пропилена проводят при низких давлениях, при этом образуются полимеры с отличными свойствами, такими как высокая плотность, прочность и пластичность в результате его изотактического строения.

В случае полимеризации пропилена, также как и в случае других α -олефинов, важными факторами являются не только молекулярно-массовое распределение и степень разветвления, но также и тактичность:



Как и ожидалось, стереоизомеры отличаются своими физическими свойствами и следовательно, областями их применения. Например, изотактический и синдиотактический полипропилены обычно имеют кристаллическое строение благодаря их спиральной структуре, в то время, как атактический полипропилен аморфен.

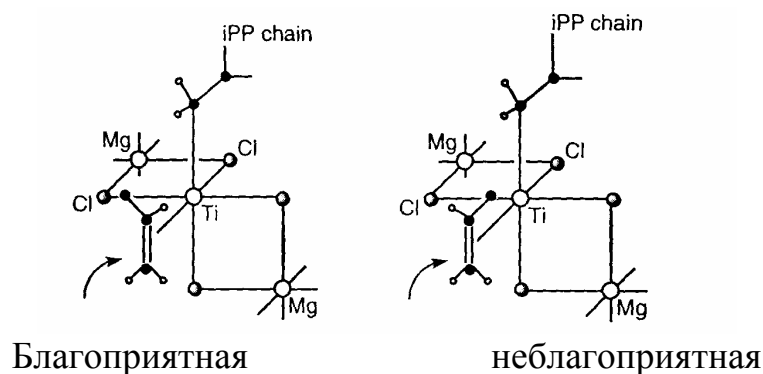
Почему полимер, получаемый на катализаторах Циглера-Натта имеет изотактическое строение? Механистическое исследование полимеризации на катализаторах Циглера-Натта проблематична, поскольку процесс гетерогенный. Наличие свободного координационного сайта в цис-положении связи Ti-C считается чрезвычайно важным. Механизм Ariman - Cossee (1964) основывается на предложении:



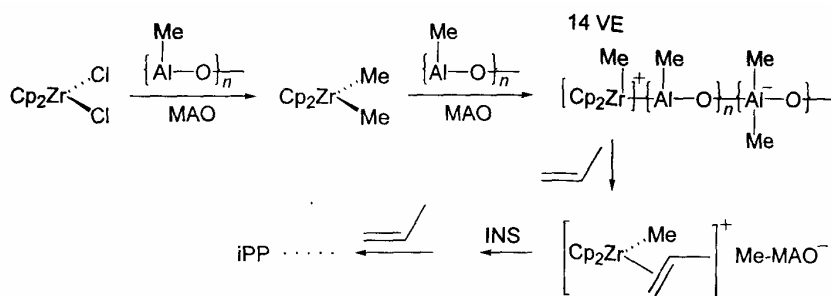
В результате последовательности внедрений голова к хвосту происходит рост цепи; обрыв цепи является результатом β -гидридного элиминирования. Образование изотактического полипропилена показывает, что каталитически активный центр может различать два прохиральных лица пропена и сохраняет конфигурацию после каждой стадии внедрения. Такое поведение не может быть достигнуто на каталитическом центре, приведенного выше, т.к. его поведение является более сложным. Большой рост в активности и стереоселективности, при нанесении катализатора Циглера-Натта к $MgCl_2$ или добавлении основания Льюиса должно быть учитываться в этом механизме.

Подробное описание каталитически активного центра полимеризации по Циглеру-Натта пока еще трудно сделать. Даже интермедиат η^2 -олефин- Ti (алкил) никогда не был зафиксирован экспериментальным путем. Brookhart (1983) высказал предположение, что агостические взаимодействия $C_\alpha-H-Ti$ могут содействовать стереохимическому фиксированию полимерной цепи и реорганизации связей на стадии внедрения.

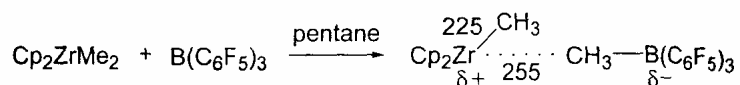
Рисунок, который дает некоторое понимание происхождения стереоселективности роста цепи включает в себя Ti -алкильный комплекс в октаэдрическом окружении на поверхности кристалла $MgCl_2$. Титановый центр является хиральным и направляет координацию пропена строго определенным образом; следовательно, строительные блоки внедряются стереоселективно в полимерную цепь, приводя к изотактичности (Sobota, 2001):



использования большого избытка MAO (Zr/Al=1:200-1:10000!) еще не установлена; возможно, это связано с необходимостью смещения равновесия.



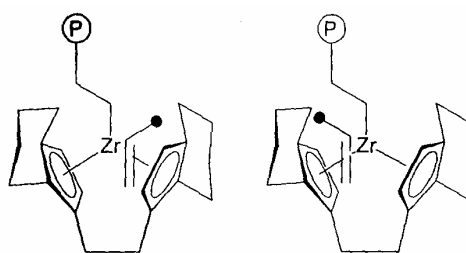
Большой анион $[\text{Me-MAO}]^-$ с низкой плотностью заряда и $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ возможно образуют контактную ионную пару со слабыми взаимодействиями, где анион легко замещается даже α -алкеном. Это инициирует каталитический цикл. Частичный катионный характер $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ был установлен на основании ^{13}C и ^{91}Zr спектров ЯМР. Для того, чтобы подтвердить вышеописанный механизм, а также получить высокоактивные металлоценовые катализаторы, большое внимание уделялось синтезу солей $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+ \text{A}^-$ с анионами очень низкой основности. Примером является замещение MAO сильной кислотой Льюиса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



Комплексы катионного типа (Marks, 1991) по своим каталитическим свойствам напоминают алюмоксановые аналоги в его каталитической активности, однако был структурно охарактеризован и оказался «оносайтовым катализатором». Особенностью односайтового катализатора является то, что он может быть модифицирован целенаправленным образом, чтобы контролировать взаимосвязи структура-активность.

Ярким примером является прекатализатор $(en)(thind)\text{ZrCl}_2$ (симметрия C_2), который при активации MAO, катализирует образование изотактического полипропилена. Cp_2ZrCl_2 (симметрия C_{2v}), в противоположность, приводит к образованию атактического полимера при подобных условиях. Очевидно, в классической полимеризации α -алкенов на катализаторах Циглера-Натта, хиральность катализатора обуславливает стереоспецифическое внедрение молекулы пропилена в растущую цепь. Это показано в ряде реакций, описанных ниже:

Прежде всего, следует отметить, что хиральное реакционное пространство вокруг атома Zr обуславливает энантиолицевое разделение в случае прохирального пропена:

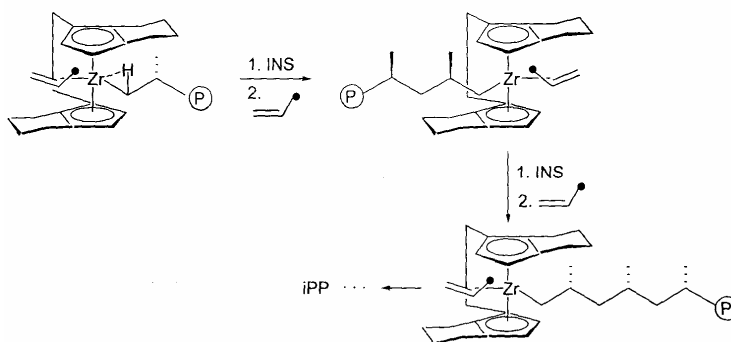


Диастереомеры:

благоприятный

неблагоприятный

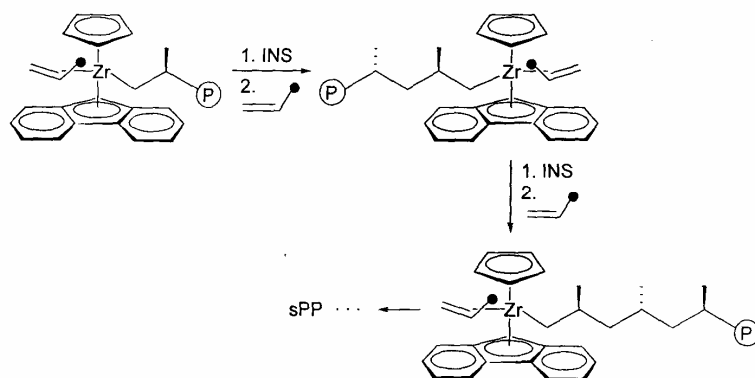
В соответствии с миграционным характером внедрения, растущая цепь мигрирует к противоположному краю координационной сферы Zr и таким образом, освобождает новый координационный сайт идентичной конфигурации. Многократное повторение этих процессов (механизм «стеклоочистителя») приводит к стереорегулярному внедрению мономеров пропена и следовательно, к изотактическому продукту.



Межкольцевое связывание задает транс-конфигурацию сэндвичевой структуры и следовательно, ее хиральность. Кроме того, оно увеличивает угол Cr-M-Cr в месте атаки мономера и облегчает координацию α -алкена. Возможно, агостическое взаимодействие $C\text{H}\alpha\dots\text{Zr}$, представленное на схеме также содействует стереоспецифичности полимеризации.

Прекатализаторы анса-цирконоценового типа могут быть модифицированы различными способами. Например, замещение межкольцевого мостика – CH_2CH_2 - на SiMe_2 меняет угол Cr-M-Cr сэндвичевой структуры при одновременном увеличении жесткости молекулярной структуры. Результатом является увеличение в степени полимеризации и изотактичности. Замещение тетрагидроинденильной части на периферийнозамещенный инденильный лиганд, оказалось более выигрышным. (Spalek, 1994).

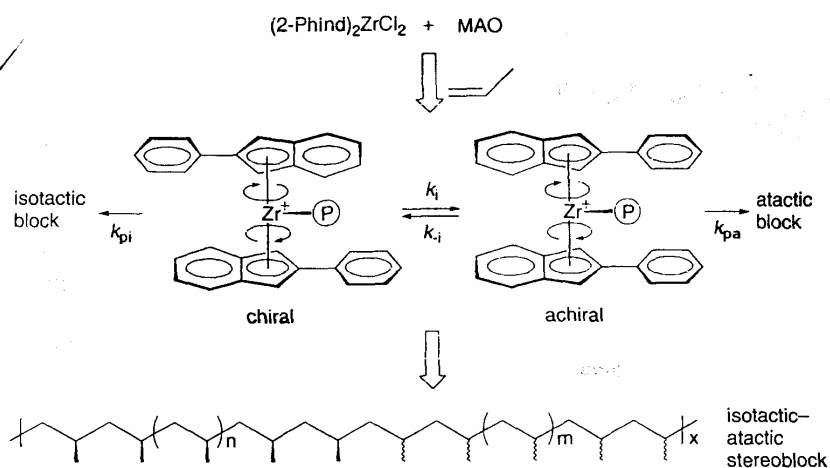
Тогда как две координационные полусферы («левая» и «правая») C_2 -симметричного комплекса $(en)(thind)ZrCl_2$ имеют одинаковую локальную хиральность, они противоположны в производных с симметрией C_s , как результат наличия вертикальной зеркальной плоскости. Последовательность внедрения пропена по механизму «стеклоочистителя» должна будет тогда привести к полимерной цепи с изменяющимися конфигурациями четвертичных атомов углерода. Действительно Ewen (1988) получил синдиотактический полипропилен sPP, используя C_s -симметричный прекатализатор (η^5 -флуоренил)CpZrCl₂:



Следует заметить, что процесс смены сайта в процессе переноса полимерной цепи является абсолютно существенный для синдиотактической полимеризации в противоположность изотактической полимеризации.

Синдиотактический пропилен (sPP) более вязкий и прозрачный, чем изотактический пропилен, но также менее жесткий и твердый. Эти свойства делают синдиотактический полимер идеальным для производства пленок и бумаги.

Наиболее широко производимые пропилены термопластичны. Однако могло бы возникнуть много новых применений, если бы пропилен был наделен свойствами эластомера. Доказано, что односайтовые катализаторы, основанные на металлоценах очень подходят для этих целей. Waymouth (1995) показал, что конформационная подвижность некоторых цирконоценовых производных может быть использована для образования стереоблочного полипропилена.



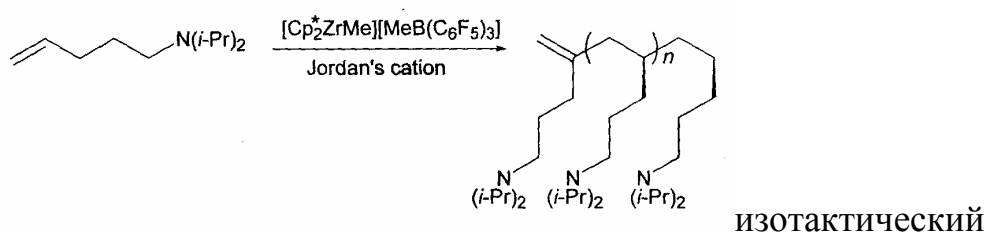
Изотактические блоки образуются в сфере хирального катализатора, в то время, как атактические блоки образуются в сфере ахирального катализатора: стереоконтроль колеблется в зависимости от k_1 . Две изомерных формы прекализатора $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ обладают близкими энергиями (они существуют вместе в одном кристалле) и, следовательно, вышеупомянутое равновесие в растворе должно быть сбалансировано. Это приводит к блокам сравнимых величин, а значения m и n и m/n контролируются давлением пропилена, температурой и заполняющими пространство группами R. Так

изотактическая область обуславливает термопластические свойства (кристалличность), а атактические фрагменты приводят к возникновению свойств эластичного (резиноподобного) характера. Этот пример наглядно иллюстрирует возможность индуцирования контроля за свойствами полимера путем дизайна координационной сферы катализатора. Первое промышленное производство LLDPE на металлоценовом катализаторе было запущено лишь в 1991 (Exxon). Это связано с тем, что металлоценовые катализаторы, разработанные для гомогенного каталитического применения, сначала должны были быть адаптированы к требованиям промышленности, которая предпочитает иметь дело с более легко отделяемыми гетерогенными катализаторами. Это может быть достигнуто путем прививки металлоценовых комплексов к поверхности твердого носителя (Alt, 1999).

Гомо- и сополимеризация; функциональные олефины, циклоолефины и диолефины.

Следующая задача, представляющая огромный интерес для технического применения - каталитическая полимеризация функционализированных олефинов. Полиалкены с полярными группами в боковых цепях, проявляют интересные поверхностные свойства.

Рассматриваемые мономеры, такие как акрилаты и виниловые эфиры, конкурируют с олефинами за свободный координационный сайт катализатора, благодаря присутствию в них гетероатомов, являющихся основаниям Льюиса, они действуют как каталитические яды. Этот эффект кажется менее выраженным для металлоценовых катализаторов, чем для классических катализаторов Циглера-Натта. Так, Waymouth (1992) показал, что α -олефины, содержащие R_3SiO или NR_2 заместители гомополимеризуются в присутствии «катионных» цирконоценовых катализаторов, но с пониженной активностью.



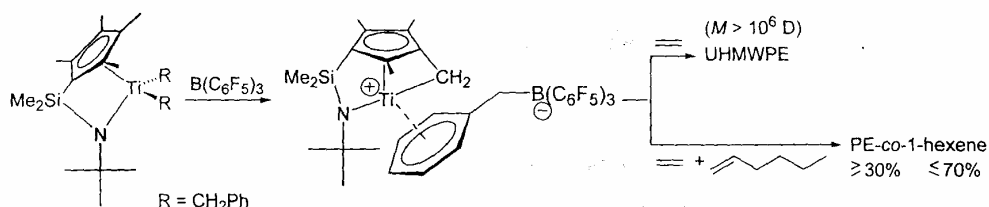
Развитие каталитических процессов для сополимеризации связано с потребностями практического применения.

Простейший пример - сополимеризация этилена с пропиленом, которая ведет к образованию аморфных эластичных продуктов (EP резины) может служить для обсуждения некоторых особенностей. Соотношение скоростей внедрения мономерных компонентов контролируется специфической активностью катализатора; при равных скоростях внедрения следует различать блок- и альтернирующее внедрение.

Очень разные скорости внедрения обнаружены в сополимеризации этилена с пропиленом на катализаторах Циглера-Натта; полимеризация этилена происходит намного быстрее, чем пропилен, и это приводит к образованию блок-сополимера.

Напротив, в присутствии гомогенных металлоценовых односайтовых катализаторов, скорости внедрения этилена и α -олефинов сопоставимы. Это приводит к продуктам, обогащенным тем или другим сомономером. Кроме того, если суммарная скорость сополимеризации этилена с α -олефинами превышает скорость гомополимеризации этилена наблюдается синергический эффект.

В последнее десятилетие были разработаны полусэндвичевые комплексы циклопентадиенил-амидного типа, которые проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации этилена, а также и в сополимеризации этилена с α -алкенами:



При использовании подобных катализаторов Marks (1997) показал возможность образования полиэтилена с ультравысокими молекулярными массами и сополимера этилен/гексен-1 с содержанием до 70% α -алкенов. Термин “constrained geometry complexes” или «комплексы с напряженной геометрией» укрепился за катализаторами такого типа. Они обладают следующими характеристиками металлоценового катализатора, которые существенны для их функционирования как катализаторов в координационной полимеризации:

Электрондефицитность

Свободный координационный сайт по близости к растущей полимерной цепи

Положительный заряд комплекса, который подавляет деактивацию путем димеризации и одновременно увеличивает тенденцию к образованию алкеновых комплексов

Объемность лигандов блокирует тенденцию к деградации (например по β -гидридному

типу) и в то же время контролирует соотношение процессов гомо- и сополимеризации.

Катализаторы, основанные на металлах других групп.

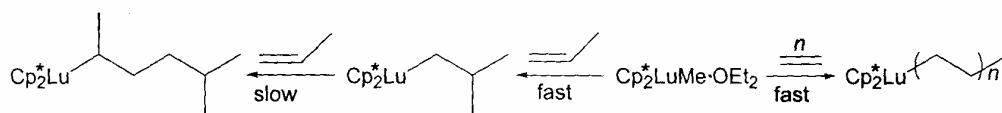
Заголовок данной главы подразумевает, что катализаторы с Ti и Zr-центрами все еще доминируют в области полимеризации олефинов;

производные гафноценов представляют меньший интерес для экономики и других сфер. Усилия, направленные на то, чтобы обойти патентно защищенные катализаторы, привели к использованию комплексов как ранних (лантаноиды), так и поздних (Fe, Co, Ni и Pd) переходных металлов в полимеризации олефинов.

Лантаноидоценовые катализаторы

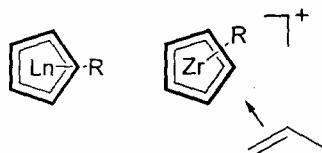
Поскольку ионные пары типа $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+[\text{R-MAO}]^-$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) являются частицами, каталитически активными в полимеризации олефинов, возник вопрос о том, могут ли изоэлектронные нейтральные частицы Cp_2LnR также служить этой цели.

Как обнаружено Watson (1982, 1985), комплекс Cp^*_2LuMe катализирует полимеризацию этилена, но претерпевает лишь единственное внедрение в случае пропилена:



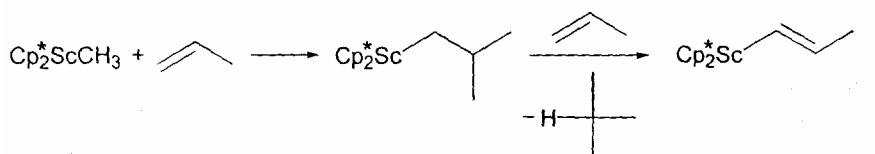
Такое малоактивное поведение алкиллантаноценовых соединений можно объяснить следующими факторами:

- DFT вычисления (Ziegler, 1994) демонстрируют, что две изоэлектронных частицы структурно различны:



координация алкена, благоприятна в случае Cp_2ZrR^+ по электростатическим и стерическим причинам

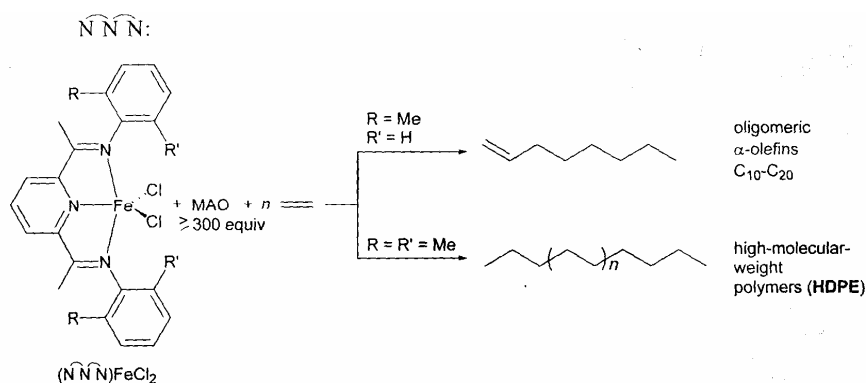
• В противоположность катионам Cp_2ZrR^+ , нейтральные комплексы Cp_2LnR имеют тенденцию к димеризации, с образованием мостиковых связей $\mu\text{-R}$. Т.о. свободный координационный сайт, необходимый для инициирования полимеризации, заблокирован. В противоположность, гидридные мостиковые димерные комплексы $\text{CpCp}(\mu\text{-H})_2\text{LnCpCp}$ с анса-структурой катализирует полимеризацию α -алкенов, только медленно (Vercauw, 1992). Кроме того, в случае лантаноидалкильных соединений, метатезис σ -связи конкурирует с внедрением:



Тем не менее, ранние переходные металлы (Sc, Y, La) играют важную роль в качестве модели, подтверждающей применимость механизма Arlman-Cossee к полимеризации этилена. Однако, эти соединения пока не нашли практического применения как катализаторы.

Комплексы железа в полимеризации олефинов

С момента открытия классических катализаторов Циглера-Натта $TiCl_4/Et_2AlCl$, почти половина столетия прошла до появления первых каталитических систем, основанных на координационных соединениях железа, активность которых конкурирует с активностью систем Циглера-Натта. Эти новые катализаторы содержат 2,6-бис(имино)пиридиновые тридентатные лиганды



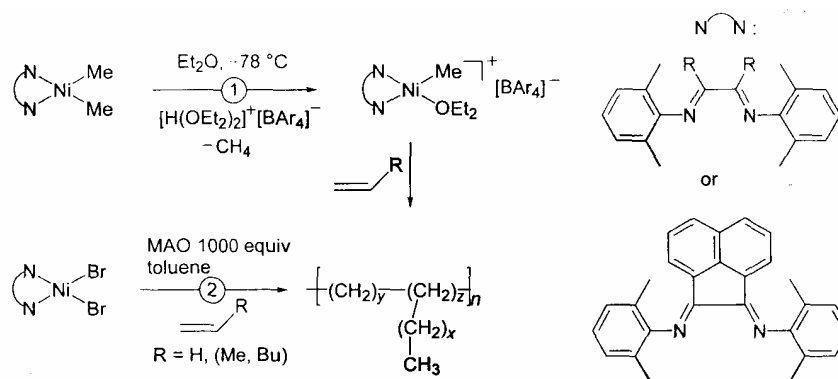
Активность катализатора $(N-N-N)FeCl_2/MAO$ сравнима с активностью самых активных катализаторов Циглера-Натта.

Степень полимеризации регулируется конкурированием между ростом и обрывом цепи; природа реакций обрыва цепи определяется анализом конечных групп продукта.

В целом, соотношение скорости переноса цепи к скорости роста цепи контролирует длину образовавшейся цепи. Ширина ММР описывается с помощью коэффициента M_w/M_n (в котором M_w - среднее значение массы, а M_n – среднечисловая молекулярная масса). Отличие значения этого коэффициента от 1 показывает неоднородность полимера. В противоположность $M_w/M_n \approx 1$ показывает на то, что обрыв цепи не конкурирует с ростом цепи.

Следующий переходный металл, интенсивно исследуемый в каталитическом процессе полимеризации алкенов - никель. Именно «никелевый эффект», наблюдаемый в лаборатории Циглера, положил начало систематическому исследованию переходных металлов, как составляющих гомогенных катализаторов.

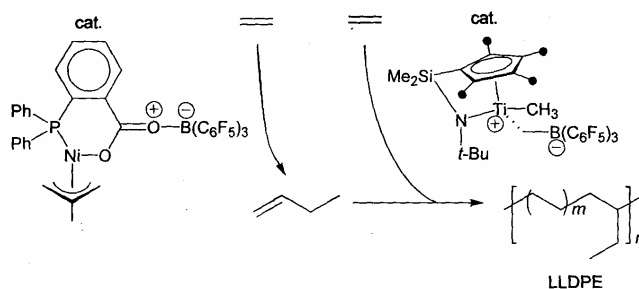
Brookhart (1995) благодаря применению объемных замещенных дииминовых комплексов никеля и палладия удалось получать полиолефины с большими молекулярными массами. Образование каталитически активного катионного алкил-никелевого комплекса $(N-N)NiMe^+$ может происходить двумя путями:



Аморфные полиэтилены, образующиеся по пути (1) очень сильно разветвлены. Напротив, по пути (2) получаются полностью линейные, либо умеренно разветвленные полиэтилены. Степень разветвления контролируется температурой, давлением этилена и заместителями в дииминном лиганде. Каталитическая активность сравнима с металлоценовыми катализаторами.

Образование полимерных продуктов с большой молекулярной массой, получаемых на никелевых катализаторах, вероятно, связано с объемными 2,6- $R_2C_6H_3$ группами. При использовании менее объемных заместителей получают α -олефины с длиной цепи C_4 - C_{26} .

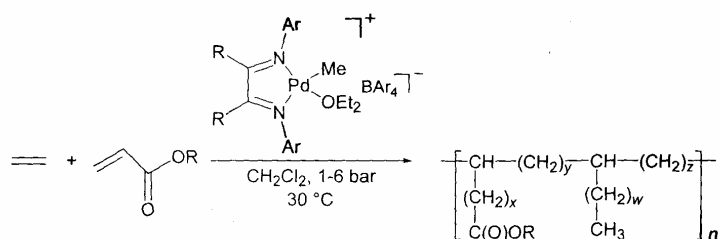
Другой никелевый катализатор, исследованный Vazan (2000), при $0^\circ C$ приводит только к димеризации этилена. Однако, этот катализатор был использован очень оригинальным образом в комбинации с титановым комплексом напряженной геометрии с целью получения сополимера поли(этилен-ко-1-бутен), в котором в качестве мономера используется лишь этилен.



В этом случае, два катализатора работают в тандеме в одной и той же среде с одним и тем же субстратом, что приводит к получению одного продукта LLDPE. При низких температурах возникают только этильные боковые цепи; их число коррелирует с соотношением Ni/Ti. С повышением температуры происходит увеличение содержания боковых бутильных цепей.

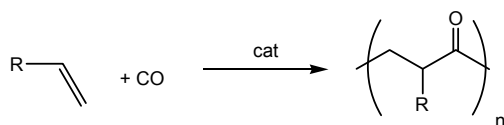
По-прежнему, важной проблемой является координационная полимеризация виниловых мономеров, содержащих полярные группы, поскольку они зачастую блокируют оксофильные центры активных частиц типа L_nMR^+ (M – ранний переходный металл), что в лучшем случае приводит к димеризации или олигомеризации. Дииминные комплексы палладия,

предложенные Brookhart (1998) позволяют получать многообещающие результаты:

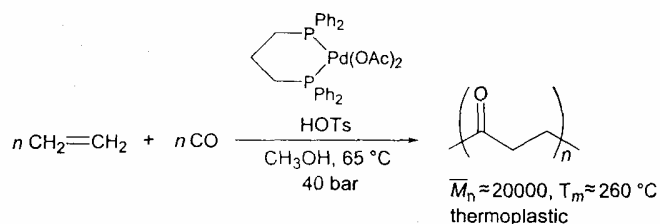


Аморфные высоко разветвленные продукты, содержат эфирные группы акрилового мономера, преимущественно находящиеся в конце боковой цепи. Как и ожидалось, производительность сополимеризации снижается с повышением содержания акрилата в смеси мономеров. Однако, это было первым примером координационной полимеризации акрилата или винилового эфира; ранее в практике приходилось использовать радикальный процесс, требующий высокого давления.

До сих пор остается открытым вопрос о возможности сополимеризации C_2H_4 с CO . Как это часто бывает, предыстория началась с работы Реппе (1952), который получил поликетоны $(C_3H_4O)_n$ (наряду с другими продуктами) CO и C_2H_4 в присутствии $K_2Ni(CN)_4$.

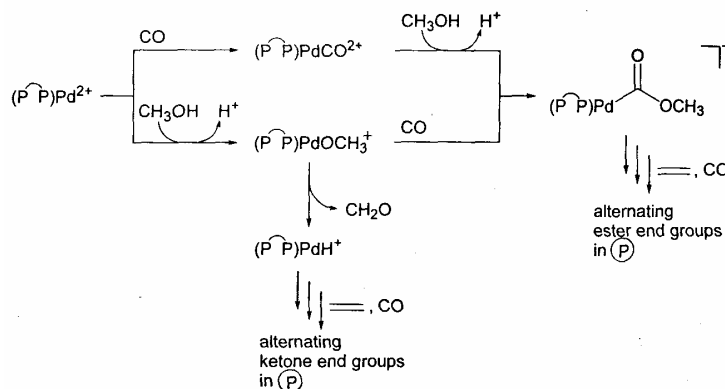


Высокоэффективная сополимеризация алкенов и CO , катализируемая палладием, использовалась в промышленности (Carilon, Shell), была разработана Drent:

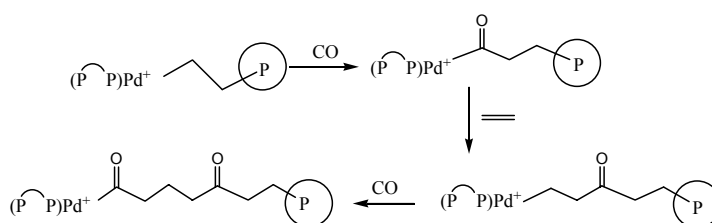


MAO требуется как сокатализатор в апротонных средах. Чередование CO и C_2H_4 почти идеально. Наблюдается почти одинаковое количество эфирных ($-COOCH_3$) и кетонных ($-COCH_2CH_3$) концевых групп, что дает информацию о стадиях инициирования и обрыва цепи. Каталитически активным центром считается плоско-квадратный катион $(P-P)Pd(P)^+$ ((P) =полимерная цепь). Четвертый координационный сайт занят противоионом OTs^- , молекулой растворителя, карбонильной группой или молекулой одного из мономеров. На

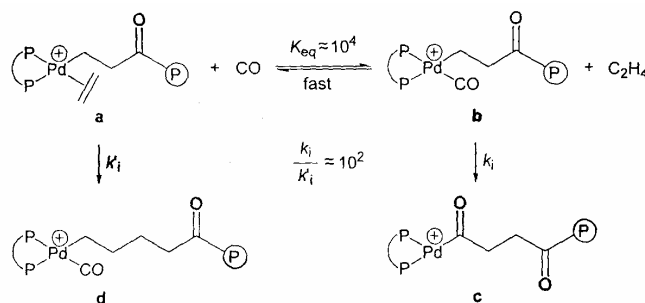
начальной стадии необходимо образование активной частицы, способной подвергаться внедрению этилена:



Полимерная цепь растет, проходя через чередующиеся стадии внедрения



Четко альтернативный характер внедрения CO и C_2H_4 объясняется тем, что повторное внедрение CO (т.е. внедрение CO в группировку Pd-ацил) приводило бы к термодинамически невыгодному продукту, именно поэтому такой маршрут не реализуется. Напротив, полное отсутствие повторного внедрения этилена удивительно, т.к. внедрение C_2H_4 в Pd-алкильные группы очевидно экзотермично ($\Delta H=90$ кДж/моль). Количественное механическое изучение Brookhart (2000) дала следующие параметры:



Двойное внедрение этилена чередующаяся полимеризация

Двойное внедрение этилена не наблюдается потому что этиленовый комплекс **a** быстро превращается в карбонильный комплекс **b** через ассоциативный обмен благодаря высокому сродству Pd^{2+} к CO . Положение равновесия (K_{eq}) и различие скоростей внедрения (k_i^1 в сравнении с k_i) приводят к тому, что осуществляется только маршрут **a-b-c**, в то время как **a-d**

отсутствует. Из приведенных данных следует, что из 10^5 внедрений CO в группировку Pd-алкил, происходит только 1 «ошибка» в виде двойного внедрения этилена по группе Pd-алкил.

Список использованной литературы

1. Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ, Координация и катализ, Мир, Москва, 1980.
2. P. A. Chaloner, Handbook of coordination catalysis in organic chemistry, Buttrworths & Co, London, 1986.
3. C. Elschenbroich, Organometallics, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
4. О.Н. Темкин, Гомогенный металлокомплексный катализ, Академкнига, Москва, 2008.
5. A. Nakamura, M. Tsutsui, Principles and applications of homogeneous catalysis, Wiley, NY, 1980.