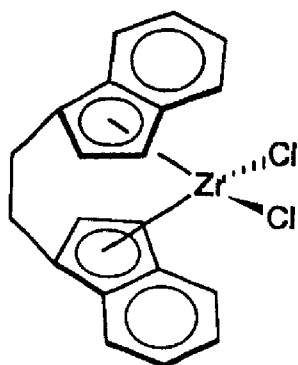


**FAKULTA
CHEMICKÉ
TECHNOLOGIE**



**CHEMIE
ORGANOKOVOVÝCH
SLOUČENIN
PŘECHODNÝCH
KOVŮ**

VŠCHT

PRAHA

Ing. Dalimil Dvořák, CSc.

Úvod

Zdůrazňovat v dnešní době význam chemie přechodných kovů pro organickou syntézu nemá asi smysl. Již letmé nahlédnutí do libovolného časopisu, který se zabývá organickou chemií, nás přesvědčí, že se komplexy přechodných kovů staly běžným a neobyčejně účinným syntetickým nástrojem v rukou organického chemika.

Ještě v polovině 80.let byl stav tohoto interdisciplinárního oboru přirovnáván ke stavu, ve kterém se nacházela organická chemie před Ingoldem. Dnes jsou však základní principy, kterými se toto odvětví chemie řídí, známy a masivně využívány v organické syntéze. Tento stav není dílem jednotlivce, zasloužila se o něj celá řada vynikajících osobností jako jsou např. S.G. Davies, J. Halpern, R.F. Heck, L.S. Hegedus, R. Noyori, M.F. Semmelhack, J.K. Stille, B. Trost, G. Wilkinson, K.P.C. Vollhardt a mnoho dalších. Většina těchto "klasiků" je stále v plném tvůrčím rozmachu a můžeme je potkat na mezinárodních symposiích. I to je důkazem mladosti a bouřlivého rozvoje tohoto vědního oboru.

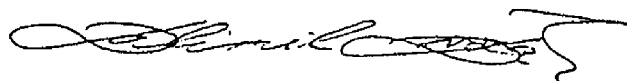
Materiál pro tato skripta pochází z knih Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G.: Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, 1987; Davies S.G.: Organotransition Metal Chemistry Application to Organic Synthesis, Pergamon Press, 1982; a z přednášek prof. L.S. Hegeduse, které jsem měl možnost absolvovat na Colorado State University na jaře 1988. Tento materiál je doplněn výběrem novějších prací, který pokrývá období do poloviny roku 1993.

Text je rozdělen do tří částí. Kapitoly 1 až 8 jsou věnovány obecným principům, kterými se řídí chemie komplexů přechodným kovů, kapitoly 9 až 11 popisují nejběžnější typy katalyzovaných reakcí a poslední část (kapitoly 12 až 19) shrnuje syntetické aplikace komplexů přechodných kovů. Tato poslední část obsahuje množství odkazů na původní literaturu, jejichž účelem je čtenáři co nejvíce usnadnit využití obrovského, u nás dosud opomíjeného, syntetického potenciálu komplexů přechodných kovů.

Děk patří mým spolupracovníkům Ing. Janě Hodačové, Ing. Svatavě Smrčkové, CSc., Mgr. Miroslavu Havránkovi a Jiřímu Šmídovi z Ústavu organické chemie VŠCHT a Dr. Ivu Starému, CSc. z ÚOCHB - AVČR za pečlivé pročtení rukopisu a spoustu cenných připomínek. RNDr. Miroslavu Valterovi, CSc. děkuji za nasazení schémat a obrázků.

Nyní už mi zbývá pouze požádat čtenáře o shovívavost, pokud narazí na chyby a nepřesnosti, kterých jsem se přes veškerou snahu dopustil. Za upozornění na ně předem děkuji. Pokud zde čtenář najde inspiraci a chuť pustit se do vlastní aplikace komplexů přechodných kovů v organické syntéze, pak bude účel tohoto textu splněn.

V Praze 21.11.1993



Obsah

Základní pojmy, vazba a struktura	1
Základní pojmy	1
Oxidační stav	1
d-Elektronová konfigurace	2
Prostorové uspořádání organokovových komplexů	6
π -Vazba v komplexech přechodných kovů	6
π -Akceptorové ligandy	7
π -Donorové ligandy	9
Isoelektronové a isolobální vztahy	11
Základní typy ligandů	14
Lewisovy báze	14
Halogenidy	14
Kyslíkaté donory	15
Dusíkaté donory	15
Terciální fosfiny a obdobné ligandy	16
Hydridy	18
Uhlíkaté ligandy vázané σ -vazbou	20
Alkylové komplexy přechodných kovů	20
σ -Vázané aryle a vinyly	22
η^1 -Acylové komplexy	23
Uhlíkaté ligandy vázané σ a π vazbou	25
Karbonylové komplexy	25
Karbenové komplexy	26
Organické ligandy vázané více než jedním atomem	31
η^2 -alkenové komplexy	31
Alkinové komplexy	33
η^6 -Arenové komplexy	33
η^5 -cyklopentadienylové komplexy	34
π -Allylové komplexy	36
Makrocyclické iminy a příbuzné ligandy	38

3.	Substituce ligandů	40
3.1	16 Elektronové komplexy	41
3.2	17 Elektronové komplexy	42
3.3	18 elektronové komplexy	42
3.4	Katalyzované a jinak vyvolané substituční reakce	44
3.4.1	Reakce katalyzované přenosem elektronu	44
3.4.2	Ostatní metody substituce ligandů	45
4.	Oxidativní adice a reduktivní eliminace	47
4.1	Adice nepolárních činidel	48
4.2	Oxidativní adice polárních, elektrofilních činidel	50
4.2.1	Dvouelektronový mechanismus oxidativní adice elektrofilních činidel	51
4.2.2	Jednoelektronový mechanismus oxidativní adice	51
	a) Odtřžení atomu radikálem, který je lokalizovaný na kovu a kombinace vzniklého radikálu s dalším atomem kovu	51
	b) Přenos elektronu řízený mechanismem vnitřní sféry	53
	c) Radikálová řetězová reakce	53
	d) Přenos elektronu řízený mechanismem vnější sféry	54
4.3	Reduktivní eliminace	55
5.	Intramolekulární inserce	58
5.1	Inserce oxidu uhelnatého	59
5.2	Inserce karbenů	61
5.3	Inserce alkenů a alkinů	61
6.	Reakce koordinovaných ligandů s nukleofily	63
6.1	Reakce nukleofilů s komplexovaným CO	63
6.2	Reakce nukleofilů s karbenovými a karbinovými ligandy	65
6.3	Nukleofilní štěpení σ -vazby kov uhlík	65
6.4	Reakce nukleofilů s nenasycenými uhlovodíkovými ligandy	67
6.4.1	η^2 -Alkenové komplexy	68
6.4.2	η^2 -Alkinové komplexy	71
6.4.3	η^3 -Allylové komplexy	72
6.4.4	η^4 -Dienové komplexy	73
6.4.5	η^5 -Dienylové komplexy	74
6.4.6	η^6 -Arenové komplexy	75

7.	Reakce koordinovaných ligandů s elektrofilny	78
7.1	Elektrofilní štěpení σ -vazby kov-uhlík	78
7.2	Elektrofilní modifikace koordinovaných ligandů	80
7.2.1	Reakce v α -poloze	80
7.2.2	Reakce v β -poloze	80
7.2.3	Reakce v γ -poloze	81
7.3	Reakce elektrofilů s koordinovanými polyeny	82
8.	Metalocykly	83
8.1	Metalacyklobutany	83
8.1.1	Metatéza alkenů	86
8.2	Metalacyklobutadieny, metalacyklobuteny	88
8.3	Metalacyklopentany	88
8.4	Metalacyklopenteny	90
8.5	Metalacyklopentadieny	92
9.	Homogenní katalytická hydrogenace, hydrosilylace a hydrokyanace	94
9.1	Homogenní katalytická hydrogenace alkenů	94
9.1.1	Mechanismus homogenně katalyzované hydrogenace alkenů	94
9.1.1.1	Monohydridové hydrogenační katalyzátory	95
9.1.1.2	Dihydridové hydrogenační katalyzátory	96
9.1.2	Některé aplikace dihydridových homogenních katalyzátorů	102
9.2	Homogenní katalytická hydrosilylace	104
9.3	Homogenní katalytická hydrokyanace	106
10.	Katalyzovaná polymerizace alkenů a alkinů	108
10.1	Mechanismus polymerizace a oligomerizace alkenů	108
10.2	Metatéza cyklických alkenů	112
10.3	Elektrofilní polymerizace alkenů katalyzovaná přechodnými kovy	112
10.4	Oligomerizace alkenů	113
10.5	Oligomerizace a polymerizace konjugovaných dienů	115
10.6	Cyklooligomerizace 1,3-dienů	117
10.7	Oligomerizace a polymerizace alkinů	119
10.7.1	Lineární polymerizace alkinů	119
10.7.2	Cyklooligomerizace alkinů	119

11.	Katalyzované reakce využívající oxid uhelnatý	122
11.1	Hydrokarbonylace alkenů ("oxo process")	122
11.2	Katalytická alkoxykarbonylace alkenů	124
11.3	Karbonylace methanolu (Monsanto's Acetic Acid Process)	125
11.4	Dekarbonylace	127
11.5	Fischer - Tropschova syntéza	127
12.	Syntetické aplikace hydridů přechodných kovů	129
13.	Syntetické aplikace komplexů, které obsahují σ -vazbu kov-uhlík	132
13.1	Alkylové komplexy vzniklé reakcí karbaniontu s halogenidy kovů; Organokupráty	133
13.2	Alkylové komplexy vzniklé adicí hydridů nebo alkylových sloučenin kovů na alkeny a alkyny	138
13.3	Alkylové komplexy vzniklé transmetalací a následující inzercí	141
13.4	Alkylové komplexy vzniklé oxidativní adicí a následnou transmetalací	144
13.5	Alkylové sloučeniny přechodných kovů vytvořené oxidativní adicí a následnou inzercí	153
13.6	Kaskádové reakce	156
13.7	Alkylové komplexy vzniklé cyklometalací	157
14.	Syntetické využití karbonylových komplexů přechodných kovů	162
14.1	Kapling allylhalogenidů	162
14.2	Reaktivita Fe^{2+} stabilizovaných oxallylových kationtů	163
14.3	Karbonylační reakce	165
14.3.1	Karbonylace neutrálními karbonyly	165
14.3.2	Karbonylace aniontovými komplexy	168
14.3.3	Karbonylace acylátovými komplexy	171
14.4	Dekarbonylace aldehydů a chloridů kyselin	173
14.5	Reakce acylenolátů s alektrofily	175
15.	Syntetické využití karbenových komplexů přechodných kovů a metalacyklů	178
15.1	Reakce elektrofilních karbenových komplexů	178
15.1.1	Reakce karbenových komplexů s alkyny	178
15.2	Reakce karbenových komplexů přechodných kovů s alkeny	183
15.3	Rozklad diazolaték katalyzovaný přechodnými kovy	188
15.4	Fotochemické reakce elektrofilních karbenových komplexů chromu	190
15.5	Reakce nukleofilních karbenových komplexů	194

Syntetické využití komplexovaných alkenů, dienů a dienylových komplexů	200
Reakce η^2-alkenových Pd(II) komplexů	200
Reakce s kyslíkatými nukleofily	201
Reakce s dusíkatými nukleofily	204
Reakce η^2-alkenových komplexů Fe(II) s nukleofily	210
Reakce η^4-1,3-dienových a η^5-dienylových komplexů železa s nukleofily	212
Syntetické využití komplexovaných alkinů	219
Reakce komplexovaných alkinů s nukleofily	219
Syntetické aplikace alkinových komplexů $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	221
Katalyzované cyklooligomerizační reakce alkinů	224
Inzerce CO	224
Inzerce CO_2 a isokyanátů	226
Cyklotrimerizace alkinů	227
Syntetické využití η^3-allylových komplexů přechodných kovů	233
Palladiem katalyzovaná telomerizace konjugovaných dienů	233
Stechiometrické reakce η^3-allylových komplexů palladia	234
Palladiem katalyzované reakce allylových substrátů	236
Reakce 1,3-dienů zahrnující η^3-allylpalladiové intermediáty	243
Aplikace allylových komplexů ostatních kovů	245
Syntetické aplikace arenových komplexů přechodných kovů	250
Adice C-nukleofilů na arenové komplexy $\text{Cr}(\text{CO})_3$	250
Reakce v benzylové poloze	254
sterické efekty chromitnkarbonylové skupiny	258
arenové komplexy ostatních kovů	261
seznam použitých zkratk	263

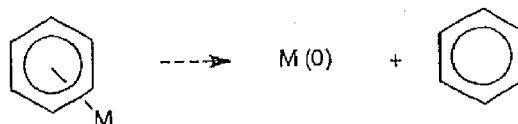
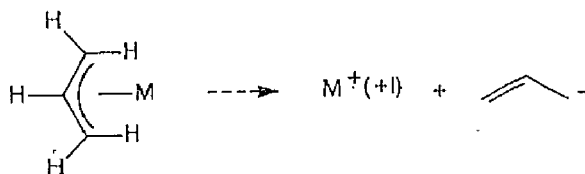
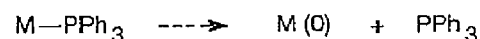
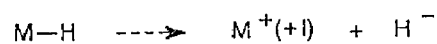
1. ZÁKLADNÍ POJMY, VAZBA A STRUKTURA.

1.1 Základní pojmy.

Jako **přechodné** jsou označovány prvky, které mají v základním nebo některém běžném oxidačním stavu *neúplně obsazené d-orbitaly*. Popis vazby v komplexech přechodných kovů je relativně složitý a proto se k jeho usnadnění používá zjednodušující formalismus, který je velmi užitečný. Při jeho používání je však třeba pamatovat na to, že se jedná o *formální popis, který nemusí zcela odpovídat skutečnosti*.

Oxidační stav - je definován jako *náboj, který zůstane na centrálním atomu po odtržení ligandů v jejich normální konfiguraci s uzavřenou elektronovou slupkou nebo někdy také jako náboj, který zůstane na centrálním atomu poté, kdy je každý elektronový pár sdílený kovem a příslušným ligandem přiřazen elektronegativnějšímu atomu*.

Příklady:



V koordinační chemii má oxidační stav jasný fyzikální význam. Například $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ je komplexní kationt složený ze šesti neutrálních molekul amoniaku koordinovaných k Co^{3+} . Kobáltu je tak přiřazen oxidační stav III a tento oxidační stav je také možno různými způsoby experimentálně stanovit. Naproti tomu je oxidační stav v organokovových sloučeninách formální a neodráží skutečný kladný náboj kovu. Např. formální oxidační stav rhenia v ReH_9^{2-} je VII (vodík jako ligand je formálně považovaný za "hydrid" t.j. H^{-}), ačkoliv ReH_9^{2-} vzniká redukcí ReO_4^{-} (anorganický komplex Re(VII)) sodíkem v ethanolu. Vzhledem k formálnosti oxidačního stavu, nemusí nutně formální "oxidace" snížit elektronovou hustotu na atomu kovu a naopak formální "redukce" nemusí tuto elektronovou hustotu zvýšit. Tato skutečnost je způsobena tím, že vázané ligandy mohou vzniklý náboj rozptýlit.

d-Elektronová konfigurace je počet d-elektronů, který má kov v daném oxidačním stavu. Úzce souvisí s formálním oxidačním stavem. I když je v podstatě také formální, umožňuje v některých případech předpovědět geometrii komplexu¹. Např. stejně jako v koordinační chemii jsou komplexy se čtyřmi ligandy planární, pokud mají osm d-elektronů (konfigurace d^8) a tetrahedrické, pokud mají konfiguraci d^{10} .

Tabulka 1.1. d-Elektronová konfigurace přechodných kovů jako funkce formálního oxidačního stavu¹

Skupina								
Staré číslování	IVb	Vb	VIb	VIIb	8	VIIIb	10	IB
Nové číslování ^a	4	5	6	7	8	9	10	11
1. řada (3d)	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2. řada (4d)	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
3. řada (5d)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Oxidační stav	0	4	5	6	7	8	9	10
	I	3	4	5	6	7	8	9
	II	2	3	4	5	6	7	8
	III	1	2	3	4	5	6	7
	IV	0	1	2	3	4	5	6

^a Arabské číslování přijaté komisí IUPAC²

Při určování d-elektronové konfigurace vycházíme ze zjednodušujícího předpokladu, že jsou všechny valenční elektrony přechodných kovů umístěny v příslušných d-orbitalech, jak je znázorněno v Tabulce 1.1. Předpokládáme tedy, že se $(n-1)d$ orbitály obsazují před ns orbitály (n je hlavní kvantové číslo). Tento předpoklad je však v rozporu s konfigurací volných atomů přechodných kovů, jak jsou obvykle uváděny v učebnicích anorganické chemie. Podle nich má např. Ti(0) elektronovou konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, ale podle Tabulky 1.1 je elektronová konfigurace Ti(0) $4s^0 3d^4$. Uvedené zjednodušení odpovídá skutečnosti, pokud atom kovu nese kladný náboj a u kovů z pravé strany periodického systému. Ukazuje se však, že je dostatečným přiblížením i pro většinu komplexů, ve kterých je kov v nízkém oxidačním stavu.

K určení d-elektronové konfigurace podle Tabulky 1.1 je třeba znát formální oxidační stav kovu, který však můžeme určit pouze při znalosti formálního náboje ligandu. Tabulka 1.2 uvádí hodnoty formálních nábojů ligandů nejčastěji užívané v literatuře. Tyto náboje většinou odpovídají částicím, které jsou stálé nebo známé jako reakční intermediáty.

Tabulka 1.2. Formální náboje a počet dodaných elektronů pro nejběžnější ligandy.

Ligand	Formální náboj	Počet dodaných elektronů
H (koncový nebo můstkový) ^a	-1	2
X (koncový halogen)	-1	2
X (můstkový halogen)	-1	4
R (koncový alkyl)	-1	2
Ar (η^1 -aryl) ^b	-1	2
Ar (η^6 -aryl)	0	6
RCO (η^1 -acyl)	-1	2
RCO (η^2 -acyl)	-1	4
R ₃ Z (Z = N, P, As, Sb)	0	2
R ₂ E (E = O, S, Se, Te)	0	2
CO (η^1 -karbonyl)	0	2
RNC: (η^1 -isokyanid)	0	2
R ₂ C: (koncový karben, kde R je zbytek schopný π -interakce s karbenovým atomem uhlíku) ^c	0	2
R ₂ C: (koncový karben, kde žádný R není schopný π -interakce s karbenovým atomem uhlíku) ^d	-2	4
R ₂ C=CR ₂ (η^2 -alken)	0	2
RC≡CR (η^2 -alkin)	0	2

	4	
η^3 -cyklopropenyl ^o	-1	4
η^3 -allyl	-1	4
η^4 -dien	0	4
η^5 -cyklopentadienyl (nebo acyklický pentadienyl)	-1	6
η^7 -cykloheptatrienyl ^e	-1	8
NO (nitrosyl)	+1	2

^a Mústkové ligandy t.j. takové, které spojují dva a více atomů kovu se označují μ .

^b η Vyznačuje, kolika atomy uhlíku je ligand vázáný ke kovu. η^1 -aryl tedy značí aromát vázáný jedním atomem uhlíku (tedy σ -vazbou), zatímco η^6 -benzen značí benzen vázáný všemi šesti atomy uhlíku (tedy π -elektrony).

^c Karbenové ligandy tohoto typu jsou v literatuře běžně označovány jako "elektrofilní" nebo také "Fischerovy" karbenové komplexy (kapitoly 2 a 15).

^d Tyto karbenové ligandy jsou v literatuře uváděny jako "nukleofilní" někdy také "Schrockovy" karbenové komplexy (kapitoly 2 a 15).

^e Ve starší literatuře jsou tyto ligandy uváděny jako formální kationty, což odpovídá jejich aromaticitě ve volném stavu. Zde uvedený způsob je jednak konzistentní s ostatními uváděnými ligandy a navíc, jak uvidíme později, lépe vystihuje reaktivitu těchto ligandů.

Pokud, podle Tabulky 1.2, pokládáme karbonyl za neutrální ligand, je železo v $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ v oxidačním stavu -II a podle Tabulky 1.1 má Fe(-II) elektronovou konfiguraci d^{10} . Podobně, když považujeme methylový ligand za formální anion CH_3^- a $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ za formální anion $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]^-$, je iridium v $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrMe}_4$ v oxidačním stavu V s elektronovou konfigurací d^4 . Stejně dostaneme pro $\text{Ru}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3$ (t.j. NO^+ , 2PPh_3 , 3Cl^-) Ru(II) a d^6 .

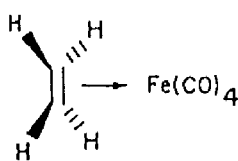
Tabulka 1.2 rozlišuje dva typy karbenových ligandů. Ligandy nesoucí alespoň jeden heteroatom nebo jiný substituent schopný π -interakce s "karbenovým" atomem uhlíku jsou považovány za formálně neutrální (např. $\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$, $\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}$, CPh_2). Karbenové ligandy bez takových substituentů považujeme za dianionty. Tak $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}$ je komplex Cr(0), zatímco $[(\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{Ta}=\text{C}(\text{H})\text{CMe}_3]$ považujeme za komplex Ta(V). Přitom je důležité si uvědomit, že toto přiřazení náboje je čistě formální a neopentylidenový ligand v druhém komplexu ve skutečnosti zcela jistě nenesl dvojnásobný negativní náboj.

Součet celkového počtu elektronů dodaných ligandy a počtu d -elektronů (ten je dán formální d -elektronovou konfigurací) udává celkový počet valenčních elektronů. Tento počet u mononukleárních diamagnetických komplexů nikdy nepřesáhne 18. Tato skutečnost je známa jako tzv. 18 elektronové pravidlo³. Komplexy, které mají všech 18 valenčních elektronů, bývají označovány jako *koordináčně*

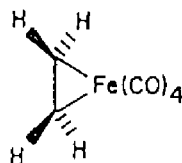
nasycené. Naopak komplexy, které mají méně než 18 elektronů ve valenční sféře, jsou *koordinálně nenasycené* a atomy kovu v těchto komplexech obvykle snadno podléhají reakcím s nukleofily.

Často jsou komplexy kovů klasifikovány podle formálního koordinačního čísla - *počtu ligandů vázaných na kov*. Přitom je každý elektronový pár, který se účastní vazby, považován za zvláštní ligand. Podle tohoto principu má Ru v $\text{Ru}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3$ koordinační číslo šest, Mo v $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ koordinační číslo sedm a Pt v $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{n-Bu})_2$ koordinační číslo čtyři.

Celkový počet valenčních elektronů v organokovových sloučeninách nezávisí na způsobu, který byl k výpočtu použit. Např. komplex ethylenu $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ je možno považovat buď za komplex se čtyřmi karbonylovými ligandy a jednou formálně neutrální molekulou ethylenu, tedy komplex $\text{Fe}(0)$, d^8 (Obr. 1.1a), nebo můžeme považovat železo za kovalentně vázané σ -vazbou ke každému uhlíkovému atomu ethylenu. V druhém případě (Obr. 1.1b) nese železo čtyři neutrální karbonylové a dva formálně záporné alkylové ligandy. V takovém komplexu je železo ve formálním oxidačním stavu (II) a má elektronovou konfiguraci d^6 . Počet valenčních elektronů je však v obou případech stejný - 18*.



Obr. 1.1a



Obr. 1.1b

* Uvedený způsob určení počtu elektronů dodaných ligandy a následný výpočet formálního oxidačního stavu a elektronové konfigurace není jediný. V evropské literatuře se můžeme setkat i s jiným způsobem, který klasifikuje ligandy podle počtu elektronů (0-n), kterým přispívají do koordinační sféry kovu následujícím způsobem:

Heteroatomy:

- 0e Lewisovy kyseliny AlX_3 , BX_3
- 1e $-\text{X}$, $-\text{H}$
- 2e Lewisovy báze, PR_3 , CO , RCN , RNC , NR_3 , ...
- 3e NO

Uhlovodíkové ligandy:

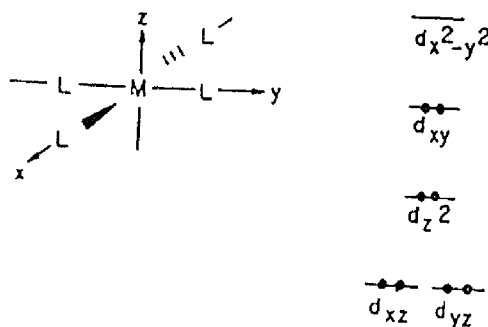
(klasifikace podle hodnoty η)

- 1e η^1 alkyl, aryl, σ -allyl
- 2e η^2 olefiny, karbeny
- 3e η^3 π -allyl

- .
- .
- .
- ne η^n

Počet elektronů v daném komplexu je pak: (počet elektronů volného atomu kovu ve valenční sféře) + (součet všech čísel η uhlovodíkových ligandů) + (počet záporných nábojů, které nese kov v komplexu) - (počet kladných nábojů, které nese kov v komplexu). Podle tohoto způsobu výpočtu je Re v ReH_9^{2-} $\text{Re}(-II)$, d^9 , ale celkový počet elektronů ve valenční sféře je opět 18. Je vidět, že oba způsoby jsou použitelné. Do problémů se dostaneme pouze tehdy, pokud budeme oba uvedené způsoby kombinovat. V tomto textu se však bude me důsledně držet způsobu, který je uveden v tabulce 1.2.

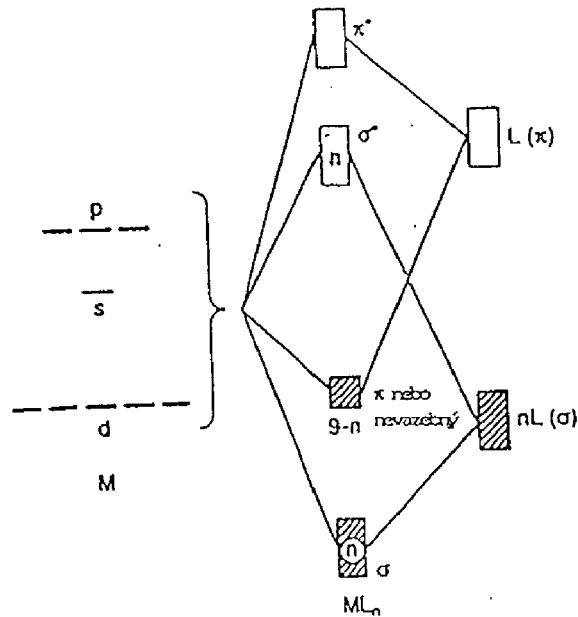
Prostorové uspořádání organokovových komplexů je dáno především počtem valenčních elektronů komplexu a formální d-elektronovou konfigurací kovu. V prvním přiblížení je geometrie určena sterickými faktory. Situace je zde obdobná jako v chemii prvků hlavních podskupin. Pokud nemá sloučenina stericky aktivní elektronové páry, je základní uspořádání se dvěma ligandy lineární, se třemi ligandy trigonálně planární, se čtyřmi ligandy tetrahedrální, základní uspořádání s pěti ligandy je trigonální bipyramida a základní uspořádání se šesti ligandy je oktahedrání. Kombinace některých d-elektronových konfigurací s určitými počty valenčních elektronů vedou z elektronových důvodů k jiným geometrickým uspořádáním. Tak např. komplexy s konfigurací d^8 a 16 valenčními elektrony jsou planární. Důvod je dobře známý z koordinační chemie: v planárním uspořádání je energie orbitalu $d_{x^2-y^2}$ tak vysoká, že tento orbital zůstává neobsazený (Obr. 1.2). Příkladem může být planární $PtCl_4$ s konfigurací d^8 ve srovnání s tetrahedrálním $Ni(CO)_4$, který má konfiguraci d^{10} .



Obr. 1.2

1.2 π -Vazba v komplexech přechodných kovů.

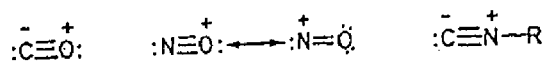
Dosud jsme podle Tabulky 1.2 uvažovali, že ligandy jsou především σ -donory. Velmi zjednodušeně je tato situace znázorněna na Obr. 1.3. Přechodný kov M má devět valenčních orbitalů ($1s$, $3p$, $5d$). Při tvorbě komplexu s n ligandy L bude n těchto valenčních orbitalů využito k tvorbě σ vazebných molekulárních orbitalů $M-L$. Zbývá $9-n$ nevazebných orbitalů. Pokud jsou nevazebné orbitály kovu obsazeny elektrony a ligand obsahuje prázdné π -orbitály, může dojít k překryvu a tvorbě π -vazby. V tomto případě je atom kovu donorem a ligand akceptorem (π -akceptorové ligandy). Stejně tak je možný i opačný případ, kdy je ligand donorem π -elektronů do prázdných d -orbitalů kovu (π -donorové ligandy).



Obr. 1.3

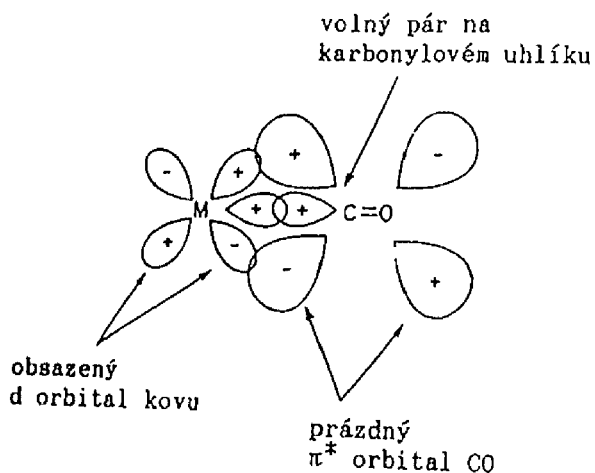
1.2.1 π -Akceptorové ligandy (často označované jako π -kyseliny).

Tento typ ligandů je velmi důležitý při stabilizaci nízkých formálních oxidačních stavů přechodných kovů, ke kterým dojdeme, když považujeme některé běžné ligandy pouze za formální σ -donory. Nejúčinnější π -akceptorové ligandy jsou oxid uhelnatý, nitrosylový kationt (NO^+) a isokyanidový aniont (Obr. 1.4).



Obr. 1.4

Všechny tyto ligandy obsahují prázdné antivazebné π^* orbitály, které interagují se zaplněnými d orbitály kovu (Obr. 1.5). Výsledkem je delokalizace elektronové hustoty z atomu kovu na karbonylový ligand. Takto může být delokalizováno na ligand dokonce více elektronové hustoty, než jí bylo původně ligandem (σ -vazbou) kovu dodáno. Tento jev je označován jako "zpětná donace" (back donation nebo backbonding). Zvýšení elektronové hustoty v antivazebném orbitalu ligandu vede k částečnému snížení vazebného řádu vazby uhlík - kyslík, což je zřejmě např. z IČ spekter.

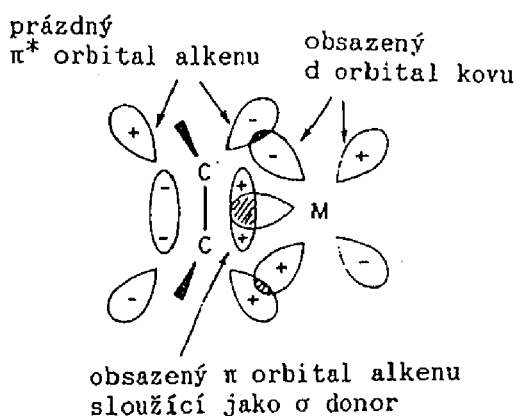


Obr. 1.5

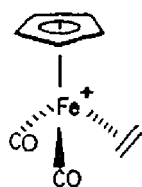
Jinou důležitou skupinu π -akceptorových ligandů tvoří alkeny a podobné sloučeniny. V tomto případě se uplatňuje π -vazba uhlík - uhlík jako σ -donor (Obr. 1.6). I zde dochází k interakci prázdných π^* orbitalů alkenu se zaplněnými d-orbitaly kovu, čímž opět dochází k delokalizaci elektronové hustoty z kovu na ligand a ke snížení vazebného řádu vazby uhlík - uhlík. Na rozdíl od karbonylů, u kterých vždy převládá π -akceptorové vlastnosti, mohou alkeny fungovat buď jako σ -donory nebo jako π -akceptory. To, která z uvedených možností převáží, závisí především na povaze kovu, ke kterému je alken vázán. V komplexech, ve kterých nese atom kovu kladný náboj (kov je ve vyšším oxidačním stavu), působí alkenové ligandy převážně jako σ -donory. Délka C-C vazby se v těchto komplexech příliš neliší od délky C-C vazby volných alkenů. To svědčí o tom, že se zpětná donace prakticky neuplatní. Takto vázané alkeny snadno reagují s nukleofily, což je důsledkem snížení π -elektronové hustoty alkenu. Typickým příkladem takového komplexu je $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}_2\text{H}_4]^+$ (Obr. 1.7).

V komplexech, kde je na atomu kovu lokalizována dostatečná elektronová hustota (většinou kovy v nízkém formálním oxidačním stavu jako je $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]^-$ na Obr. 1.8), působí alkenové ligandy převážně jako π -akceptory. V těchto komplexech vede delokalizace elektronové hustoty do antivazebných π^* orbitalů alkenu k prodloužení vazby C-C a atomy uhlíku dvojně vazby tak získávají částečný sp^3 charakter, který se projeví např. vychýlením substituentů směrem od kovu. Krajním případem, kdy zpětná donace proběhne úplně, je tvorba metalacyklopropanu, který odpovídá formálnímu popisu $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_5)$ na Obr. 1.1b.

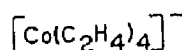
Také ostatní typy násobných vazeb (např. $\text{C}\equiv\text{C}$ a $\text{C}=\text{O}$) mohou při komplexaci působit obdobně jako kombinace σ -donoru a π -akceptoru.



Obr. 1.6



Obr. 1.7

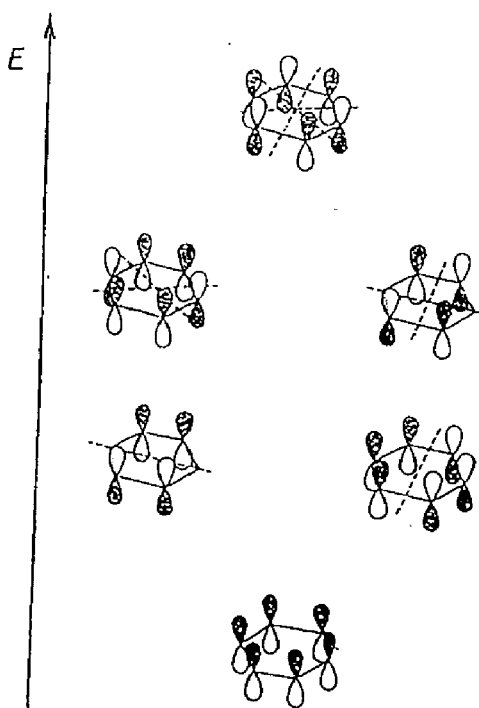


Obr. 1.8

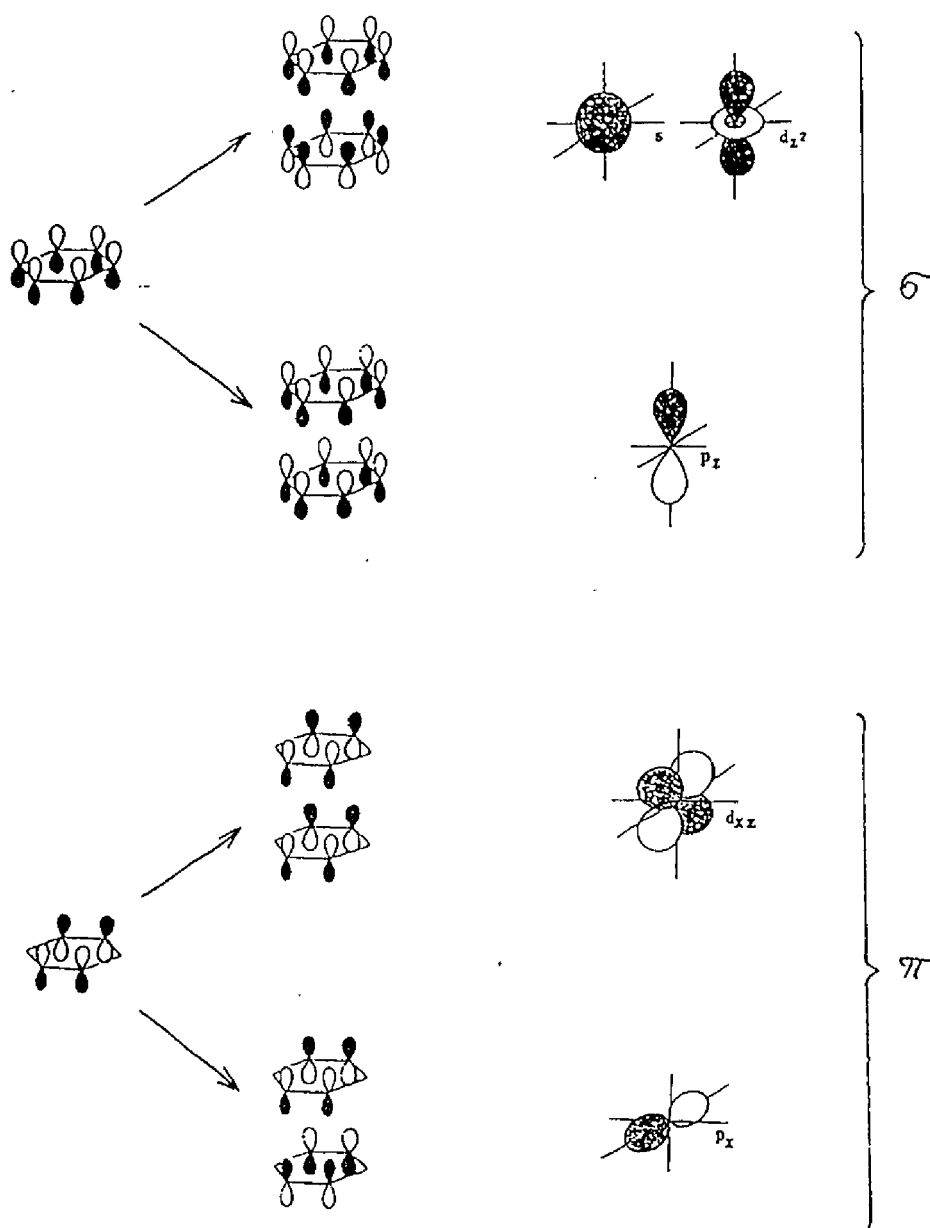
1.2.2 π -Donorové ligandy.

Nejdůležitější ligandy tohoto typu jsou komplexované polyeny a aromáty. Podle předcházejícího výkladu by bylo možno považovat např. η^6 -benzen za šestielektronový ligand, kde je každá izolovaná dvojná vazba nezávislým σ -donorem dvou elektronů. Mnohem přesněji jsou však vazebné poměry popsány pomocí molekulárních orbitalů benzenu, které se mohou uplatnit jako σ - i π -donory. Podrobný výklad tohoto problému se vymyká možnostem tohoto textu, proto se omezíme jen na nezákladnější principy. Budeme uvažovat bis(benzen)chrom, který je příkladem tzv. "sendvičových" sloučenin. Obr. 1.9 znázorňuje molekulové orbitály benzenu. Tři molekulové orbitály s nejnižší energií jsou vazebné a proto obsazené každý dvěma elektrony. Přitom dvě dvojice orbitalů mají stejnou energii (jsou degenerované). Molekulové orbitály ligandu jsou tvořeny lineární kombinací molekulových orbitalů dvou benzenových jader. Ty pak interagují s orbitály chromu odpovídající symetrie. Tak např. orbital benzenu s nejnižší energií poskytne dva orbitály ligandu (považujeme oba benzenové kruhy bis(benzen)chromu za jeden ligand), které mají různou symetrii. První z nich má symetrii vhodnou k vazebnému překryvu s s orbitalem chromu, zatímco symetrie

druhého odpovídá symetrii p_z orbitalu chromu. V obou případech má překryv σ -symetrii a orbitaly benzenu zde působí jako σ -donory. Podobně jeden z obsazených degenerovaných orbitalů benzenu poskytne dva molekulové orbitaly ligandu, z nichž jeden má symetrii vhodnou k překryvu s d_{xz} orbitalem chromu, zatímco druhý poskytuje vazebnou interakci s p_x orbitalem chromu. V tomto případě však má překryv π -symetrii a uvažovaný orbital benzenu zde tedy působí jako π -donor. Oba popsané případy jsou znázorněny na Obr. 1.10. Podobně mohou interagovat také obsazené d-orbitaly chromu s neobsazenými antivazebnými orbitaly benzenu vhodné symetrie. Výsledkem všech těchto interakcí je, že interakce mezi atomem chromu a benzenovými jádry je vazebná. Podobné vztahy jako u benzenu je možno najít i u ostatních cyklických a acyklických polyenů. V literatuře se obvykle znázorňují interakce jednotlivých orbitalů pomocí *korelačních diagramů*.



Obr. 1.9



Obr. 1.10

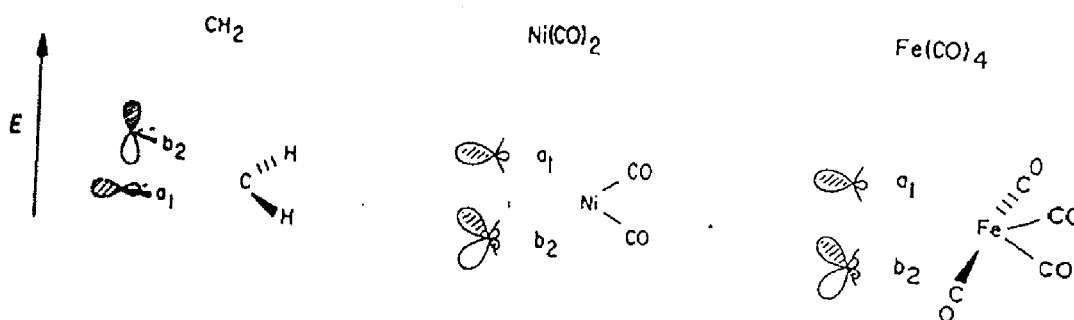
1.3 Isoelektronové a Isolobální vztahy.

Jako isoelektronové se označují *komplexy, které mají stejnou strukturu, stejný počet valenčních elektronů, ale jeden nebo dva atomy jsou nahrazeny atomy, které s původními bezprostředně sousedí v periodické tabulce*. Například $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ tvoří isoelektronovou sérii, kde záměna kovu způsobuje změnu celkového náboje komplexu. Podobnou sérii tvoří $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ a $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$. Zde současná záměna kovu a uhlíku za dusík

v ligandu způsobuje, že náboj komplexu v této sérii zůstává konstantní. Někdy jsou jako isoelektronové označovány také komplexy jako $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ a $[\text{CpRu}(\text{CO})_3]^+$ a to přesto, že obsahují kovy z různých řad periodického systému.

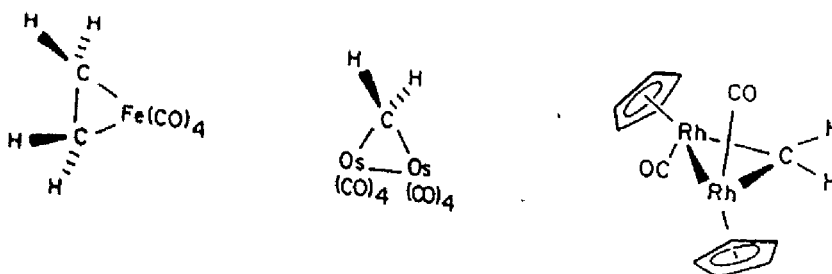
Jiným vztahem podobnosti, který umožňuje porovnávat části molekul, je tzv. **isolobalita**, pojem zavedený R. Hoffmannem⁴. Podle jeho definice jsou dva molekulové fragmenty **isolobální** pokud jsou *počet, symetrie, přibližná energie, tvar hraničních orbitalů a počet elektronů v nich podobné*. Ne stejné, ale podobné. (Hraniční orbitály jsou nejvyšší obsazený - HOMO a nejnižší neobsazený - LUMO molekulový orbital).

Jak je zřejmé z Obr. 1.11, jsou hraniční orbitály fragmentů $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_2$ a CH_2 podobné. Přesto, že je energie orbitalů se stejnou symetrií (a_1 , b_2) u CH_2 fragmentu v porovnání s karbonylovými fragmenty obrácená, jsou všechny tři fragmenty isolobální. Podobným postupem je možno dojít k závěru, že je $\text{Mn}(\text{CO})_5$ isolobální s radikálem CH_3^\cdot . Odebrání elektronů z těchto částic vede ke vzniku kationtů a je zřejmé, že $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ je isolobální s CH_3^+ . Podobně je $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ isolobální s CH_3^- . Vzhledem k tomu, že fragmenty, které jsou isoelektronové (např. $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ a $\text{Cr}(\text{CO})_5$) jsou nutně i isolobální, je $\text{Cr}(\text{CO})_5$ isolobální s CH_3^+ .



Obr. 1.11

Mnohé organokovové komplexy jsou si příbuzné navzájem a s organickými molekulami izolobální substituací (nahrazení části molekuly izolobálním fragmentem). Isolobální vztahy spirovaly k syntéze mnoha nových organokovových sloučenin. Některé z nich jsou uvedeny na x. 1.12⁵.



Obr. 1.12

Poznámky a reference:

1. Geometrii koordinačních sloučenin je možno vysvětlit pomocí teorie ligandového pole, např.: Bamard, A.K. *Teoretické základy anorganické chemie*, SNTL 1975, str. 262.
2. Fluck, E. *Pure & Appl. Chem.* 1988, 60, 431.
3. Mitchell, P.R.; Parish, R.V. *J. Chem. Educ.* 1969, 46, 811.
4. Hoffmann, R. *Science* 1981, 21, 995; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1982, 21, 711.
5. Motyl, K.M.; Norton, J.R.; Schauer, C.K.; Anderson, O.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 7325; Theopold, K.H.; Bergman, R.G. *Organometallics* 1982, 1, 1571.

2. ZÁKLADNÍ TYPY LIGANDŮ.

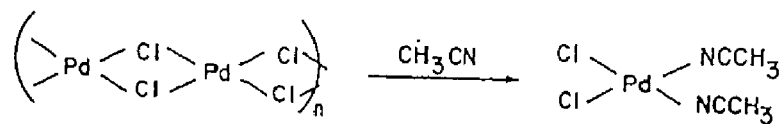
Vzhledem k tomu, že prakticky každá organická funkční skupina je schopna koordinace k atomu přechodného kovu, a to v mnoha případech několika způsoby, je zde úplný výčet jednotlivých ligandů a jejich vlastností nemožný. Omezíme se proto jen na několik nejběžnějších ligandů, se kterými se setkáváme při aplikacích komplexů přechodných kovů v organické syntéze nejčastěji.

2.1 Lewisovy báze.

Do této skupiny je možno zařadit ligandy, které mají volný elektronový pár, např. na halogenu, kyslíku, síře nebo dusíku, t.j. klasické donory, jak je známe z koordinační chemie. Tyto Lewisovy báze je možno dělit na monodentátní a multidentátní podle toho, jestli obsahují jeden nebo více donorových atomů. Multidentátní ligandy mohou tvořit cyklické cheláty, z nichž pětičlenné jsou obvykle nejstabilnější. Přitom snadno polarizovatelné (měkké) donory tvoří silnější vazbu s kovy třetí řady přechodných kovů, s kovy, které leží napravo v periodickém systému a s kovy v nižších oxidačních stavech. Naopak obtížně polarizovatelné (tvrdé) báze mají větší afinitu ke kovům, které jsou na levé straně periodického systému, jsou elektropositivnější a ve vyšších oxidačních stavech.

2.1.1 Halogenidy.

Vzhledem k tomu, že mají atomy halogenů v halogenidech tři volné elektronové páry, tvoří halogenidy přechodných kovů často polymerní můstkové struktury. Tyto halogenidové můstky mohou být snadno rozštěpeny jinými ligandy. Příkladem je PdCl_2 , který tvoří nerozpustný polymer se čtvercově planární geometrií. Působením acetonitrilu vzniká rozpustný, čtvercově planární komplex (Schéma 2.1).



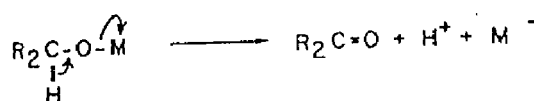
(2.1)

Podobně tvoří CrCl_3 a RhCl_3 nerozpustné polymery, zatímco jejich solváty $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ a $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ jsou rozpustné.

2.1.2 Kyslíkaté donory.

Klasické monodentátní kyslíkaté donory jsou rozpouštědla jako H_2O , MeOH , THF , MeCOMe a DMSO . Tyto obtížně polarizovatelné (tvrdé) donory se jen slabě váží k většině přechodných kovů v nízkém oxidačním stavu. Často proto slouží jako zdroj volného koordinačního místa katalyzátoru. Typickým příkladem jsou hydrogenační katalyzátory (Kapitola 9).

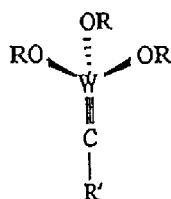
Jednoduché alkoxidové anionty mají velký sklon k tvorbě můstkových struktur a nejsou proto vhodnými ligandy pro přechodné kovy. Navíc mohou alkoxy, které mají v β poloze C-H vazby, redukovat přechodné kovy mechanismem, který je podobný vzniku alkenů z alkylového komplexu přechodného kovu β -eliminací (Schéma 2.2).



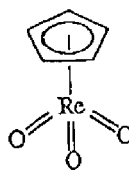
(2.2)

Uvedené nevýhody alkoxidových ligandů odstraní Schrock zavedením velmi objemných ligandů jako je *t*-butoxid nebo dokonce *tri-t*-butyl methoxid (*triox*). Tyto ligandy nemají v β polohách vodíkové atomy a objemné substituenty brání tvorbě můstků. Příkladem je komplex 1, který je velmi účinným katalyzátorem metatézy alkinů.

Jiným kyslíkatým ligandem je dianiont kyslíku O^{2-} . Pro tento ligand je typická tvorba μ -oxo můstků M-O-M, ale jsou známy i komplexy s koncovými oxo ligandy. Některé z nich, např. 2, jsou účinné katalyzátory metatézy alkenů¹.

R' = *t*-Bu

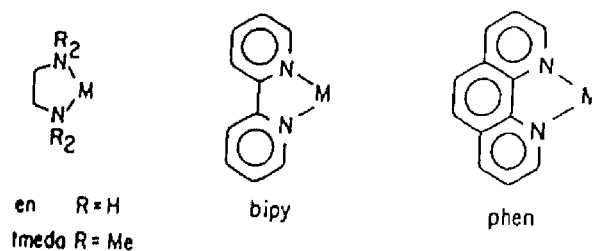
1



2

2.1.3 Dusíkaté donory.

Amoniak a aminy, které jsou klasickými ligandy v koordinační chemii, se v chemii organokovových sloučenin přechodných kovů příliš neuvžívají. Primární a sekundární aminy se totiž mohou oxidovat na iminy eliminací α -vodíku obdobným mechanismem, jako je dříve uvedena oxidace alkoholů. Z tohoto důvodu se jako chelatující ligand často používá tetramethyldiamin (*tmeda*) místo ethylendiaminu (*en*). Pyridin a jeho chelatující analoga bipyridyl (*bipy*) a fenanthrolin (*phen*) (Obr. 2.1) jsou vhodné ligandy pro přechodné kovy ve všech oxidačních stavech.



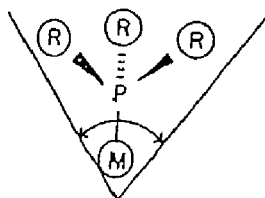
Obr. 2.1

2.1.4 Terciální fosfiny a obdobné ligandy.

Přechodné kovy tvoří velmi snadno komplexy se sloučeninami trojmocného fosforu a arsenu. K nejobvyklejším ligandům patří terciální fosfiny. Často se využívají např. v homogenní katalýze k ovlivnění reaktivity a selektivity katalyzátoru. Nedávné zjištění, že se vazba C-P může za redukčních podmínek (hydrogenace, hydroformylace) degradovat oxidativní adicí (Kapitola 4), vede k omezení jejich použitelnosti při průmyslových aplikacích.

Vlastnosti fosfinových komplexů je možno měnit v širokém rozsahu vhodnou substitucí. Například PH_3 je mnohem menší než objemný PCy_3 ; PF_3 a $(\text{R}_\text{F}\text{O})_3\text{P}$ (R_F je perfluorovaný alkyl) jsou díky negativním substituentům silné π -kyseliny srovnatelné s CO; fluorovaný isopropoxidový ligand $((\text{CF}_3)_2\text{CHO})_3\text{P}$ je velmi objemný a zároveň je i silnou π -kyselinou. Na Obr. 2.2 jsou znázorněny nejběžnější typy fosfinových ligandů, včetně bidentálních a chirálních fosfinů, které našly uplatnění při enantioselektivních syntézách.

K posuzování sterických nároků jednotlivých fosfinových ligandů navrhl Tolman konický úhel² (tzv. "cone angle") (Obr. 2.3, Tabulka 2.1). Nedávno byl stejný postup využit i pro posuzování sterických nároků terciárních aminů³.



Obr. 2.3

Tabulka 2.1. Konické úhly některých fosfinových ligandů

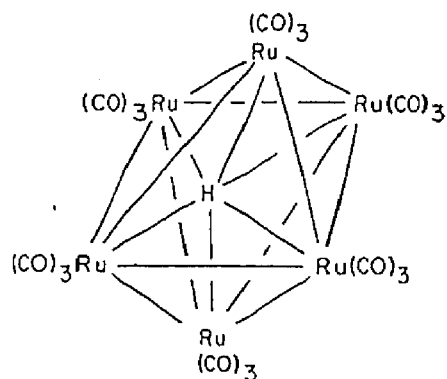
Ligand	Konický úhel Θ°	Ligand	Konický úhel Θ°
PH_3	87	PPh_3	145
$\text{P}(\text{OMe})_3$	107	PCy_3	170
PMe_2Ph	122	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	182
PEt_3	132	$\text{P}(\text{mesityl})_3$	212

2.1.5 Hydridy.

Hydridové komplexy slouží často jako výchozí látky pro přípravu jiných důležitých komplexů a to jak při stechiometrických tak i katalytických reakcích. Odtud pramení jejich důležitost.

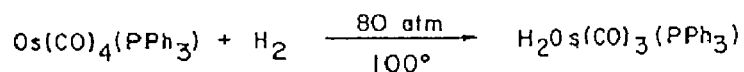
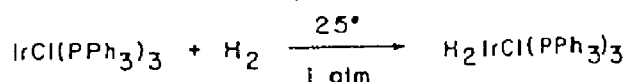
Vodíkové ligandy jsou tradičně označovány jako hydridy bez ohledu na to, jestli se jako hydridy chovají nebo ne. Částečně je to způsobeno tím, že v ^1H NMR spektrech mají vodíkové atomy často záporný chemický posun. Z toho byl vyvozován "hydridový charakter" těchto komplexů. Například v ^1H NMR spektru $\text{HCo}(\text{CO})_4$ má vodíkový atom chemický posun -10.7 a v $\text{HMn}(\text{CO})_5$ -7.5 přesto, že jsou oba tyto "hydridy" kyselé. Záporné chemické posuny se však projevují jen u komplexů s elektronovou konfigurací d^1 až d^9 a jsou způsobeny mícháním nízkoležících excitovaných stavů do základního stavu při aplikaci magnetického pole. Hydridové komplexy s konfigurací d^0 a d^{10} záporné ^1H NMR posuny nevykazují.

Na hydridech přechodných kovů je možno ilustrovat rozmanitost struktury kovových komplexů. Tak jednoduchý ligand, jako je vodíkový atom, může být terminální (vázaný k jedinému atomu kovu), můstkový (vázaný na dva nebo tři kovové atomy) nebo intersticiální (v tomto případě je vodíkový atom "uvězněn" v jakési kleci tvořené atomy kovu) (Obr. 2.4).



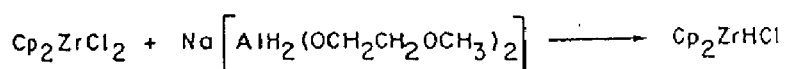
Obr. 2.4

Mezi nejčastější metody přípravy hydridových komplexů přechodných kovů patří oxidativní adice H_2 . Přitom reagují koordinálně nenasycené komplexy obvykle rychleji než koordinálně nasycené protože v druhém případě musí nejdříve dojít k disociaci ligandu (Schéma 2.4).



(2.4)

Jiné metody přípravy jsou založeny na oxidativní adici molekul typu H-X (X = např. $SiCl_3$, CN nebo redukci halogenidů přechodných kovů hydridy prvků hlavních podskupin v přítomnosti vhodného ligandu (Schéma 2.5).



(2)

Jak již bylo uvedeno, jsou mnohé "hydridy" přechodných kovů kyselé. Kyselost těchto komplexů je v některých případech značná. Např. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ se svou kyselostí blíží H_2SO_4 a kyselost $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ve vodě ($\text{p}K_1 = 4.00$) je srovnatelná s kyselinou octovou.

2.2 Uhlíkaté ligandy vázané σ vazbou.

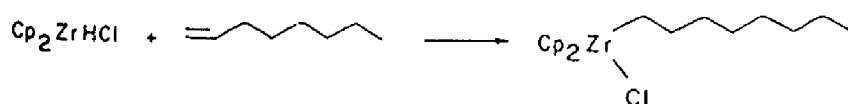
2.2.1 Alkylové komplexy přechodných kovů.

Komplexy přechodných kovů s alkylovými ligandy patří (přinejmenším z hlediska využití v organické syntéze) mezi nejdůležitější organokovové sloučeniny. Nejobecnější metodou jejich přípravy je transmetalace, t.j. působení alkylových sloučenin kovů hlavních podskupin MR, jako jsou organolithná, Grignardova nebo organohlinitá činidla, na halogenidy přechodných kovů $\text{M}'\text{X}$ (Schéma 2.6). Použití uvedených činidel je výhodné vzhledem k jejich snadné přípravě a také vzhledem k tomu, že Li, Mg a Al jsou silně elektroaktivní, takže je rovnováha v rovnici 2.6 posunuta vpravo. Kombinace neelektroaktivnějšího kovu s elektronegativním X je stabilizována iontovým charakterem vazby kov-halogen a vede k posunu rovnováhy doprava.

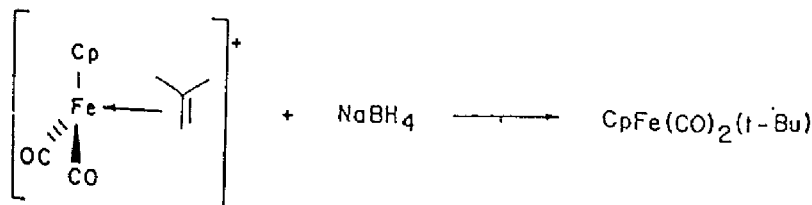


(2.6)

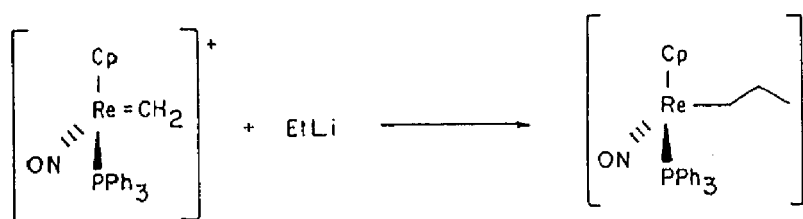
K alkylovým komplexům přechodných kovů vede celá řada dalších reakcí. Příkladem mohou být inserční reakce (Schéma 2.7), adice nukleofilů na koordinované alkeny (Schéma 2.8) a reakce nukleofilů s karbenovými ligandy (Schéma 2.9).



(2.7)

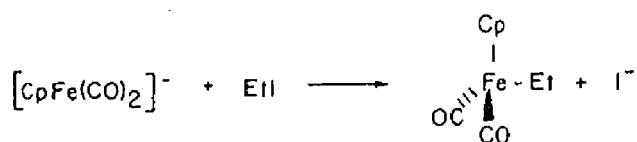


(2.8)

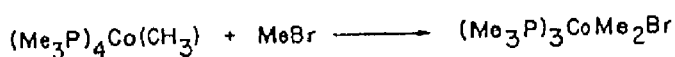


(2.9)

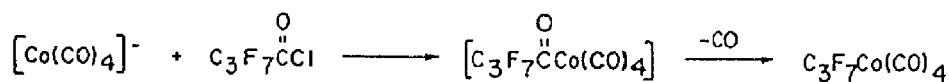
Velmi obecným způsobem přípravy alkylových sloučenin přechodných kovů je alkylace kovových komplexů. Tyto alkylace se formálně řadí mezi oxidativní adice a jako takové budou podrobněji probrány v kapitole 4. Alkylovat je možno jak komplexní anionty, tak neutrální komplexy (Schéma 2.10). Pro přípravu perfluorovaných alkylových ligandů, které nemohou být získány přímou alkylací (perfluorované alkyhalogenidy nejsou alkylační činidla), se využívá dekarboxylace perfluoracylových komplexů (Schéma 2.11).



(2.10a)

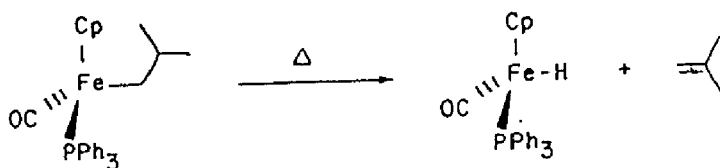


(2.10b)



(2.11)

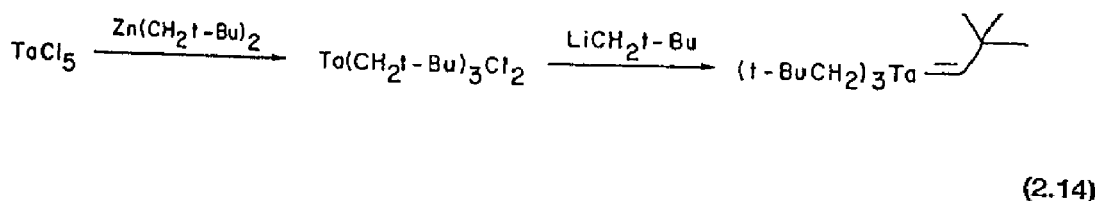
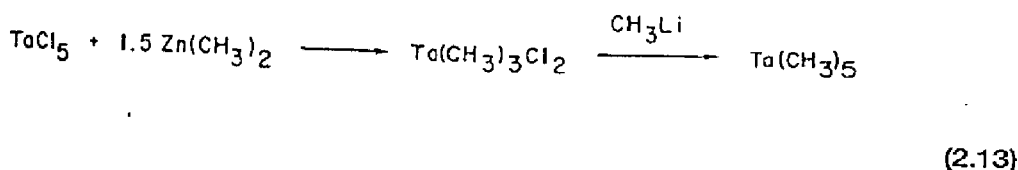
Nejběžnější reakcí alkylových komplexů je β -eliminace (Schéma 2.12). Tato reakce je obrácením inserce alkenu do vazby M-H (Kapitola 5) a bývá často příčinou rozkladu alkylových komplexů.



(2.12)

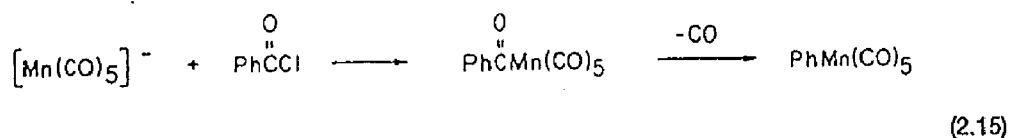
Aby byla možnost β -eliminace vyloučena, používají se často ligandy jako methyl, benzyl, neopentyl a trimethylsilylmethyl, které nemají vodíkové atomy v poloze β . K tomu, aby β -eliminace proběhla, je však potřeba i volné koordinační místo na atomu kovu. Proto jsou vůči β -eliminaci relativně stabilní i alkylové komplexy, které β vodíky mají, a to za předpokladu, že jsou dostatečně inertní vůči disociaci ligandu. Příkladem takového komplexu je $[(H_2O)_5CrCH(CH_3)_2]^{2+}$. Vzhledem k nestabilitě alkenů vzniklých β -eliminací 1-adamantyl a 1-norbomyl derivátů jsou i tyto alkylové komplexy stálé. Jiným faktorem, který ovlivňuje stabilitu alkylových komplexů přechodných kovů, jsou sterické efekty. $Cr(t-Bu)_4$ je stabilní přesto, že terciární alkylové ligandy většinou β -eliminují mnohem snadněji než sekundární a primární. V tomto případě jsou β -vodíky v takovém prostorovém uspořádání, které neumožňuje interakci s kovem.

Jiný způsob, kterým se mohou alkylové komplexy přechodných kovů rozkládat, je α -eliminace. Přitom vznikají alkylidenové komplexy přechodných kovů. S tímto typem reakce se nejčastěji setkáváme u přechodných kovů, které mají malý počet d elektronů a může být komplikací při pokusech připravit alkylové komplexy těchto kovů transmetalací. Zatímco $TaMe_5$ může být snadno připraven transmetalací (Schéma 2.13) (reakci je lépe uskutečnit ve dvou krocích), pokusy připravit neopentylový analog $Ta(CH_2C(CH_3)_3)_5$ vedly pouze k neopentylidenderivátu - produktu α -eliminace (Schéma 2.14).

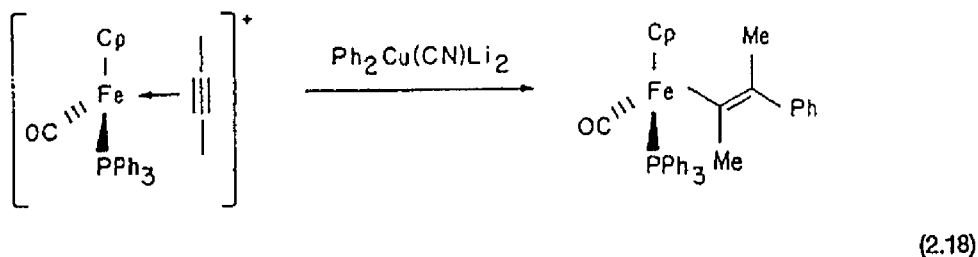
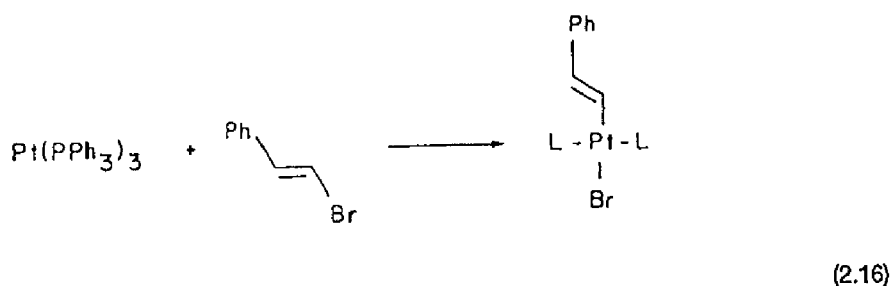


2.2 σ -Vázané arylty a vinyly.

Metody přípravy těchto komplexů jsou obdobné metodám používaným pro přípravu alkylových komplexů. K transmetalacím reakcím se v tomto případě často využívá ganortuňatých sloučenin, které jsou snadno dostupné merkurací aromátů nebo alkinů. Příprava aryllových komplexů arylací komplexních aniontů je méně obecná než obdobná příprava alkylových komplexů, vzhledem k mnohem menší elektrofilitě arylhalogenidů. Často se proto postupuje tak, se komplexy nejprve acylují chloridem příslušné aromatické kyseliny a vzniklý acylový komplex dekarboxylací převede na σ -arylový komplex (Schéma 2.15).

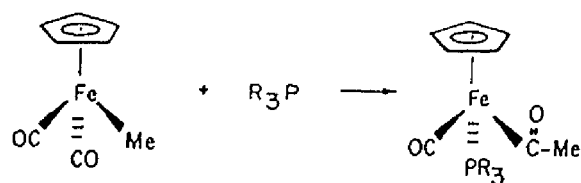


Kromě uvedených metod se pro přípravu vinylových komplexů často využívá reakce vinylhalogenidů s komplexy kovů v nízkém oxidačním stavu (oxidativní adice), která probíhá se zachováním stereochemie na dvojně vazbě (Schéma 2.16); adice hydridových komplexů na alkyny (Schéma 2.17), jejíž stereochemie je cis, a trans adice nukleofilů na komplexované alkyny (Schéma 2.18).



2.2.3 η^1 -Acylové komplexy.

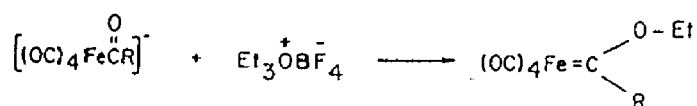
Tento typ komplexů je velmi běžný, je známý prakticky u všech přechodných kovů a je meziproduktem mnoha užitečných katalytických i stechiometrických reakcí. Nejčastějším způsobem přípravy je intramolekulární inserce CO (Kapitola 5) (Schéma 2.19).



(2.19)

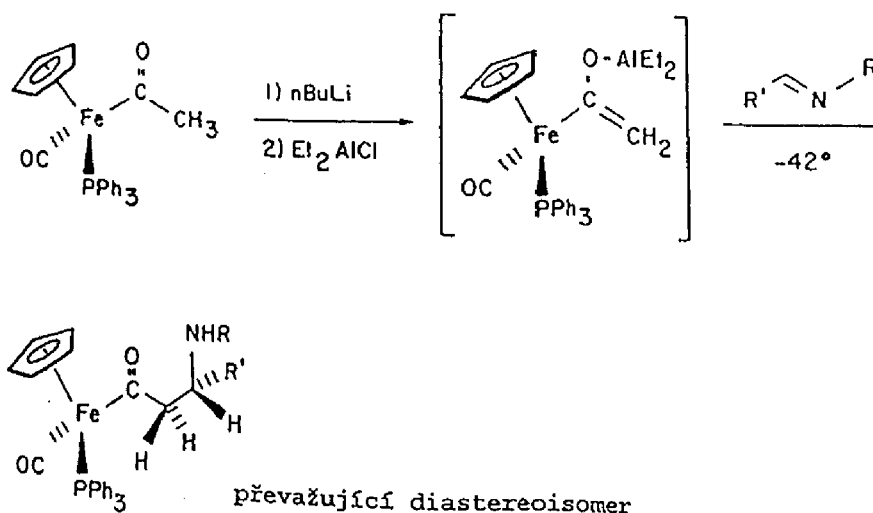
V případech, kdy k intramolekulární inzerci CO nedochází, je možno využít oxidativní adice kyslíkatých kyselin (viz příprava perfluorovaných alkylderivátů (Schéma 2.11) a arylových komplexů (Schéma 2.15)). S využitím směsných anhydridů kyseliny mravenčí je tato metoda použitelná i pro přípravu formylových komplexů, které rovněž nelze připravit inzerčními reakcemi.

Kyslíkový atom v acylových komplexech je relativně basický, což se projevuje například tím, že acylové komplexy mohou být alkylovány na kyslíku. Přitom vznikají karbenové komplexy (Schéma 2.20).



(2.20)

Acylové komplexy přechodných kovů mají podobně jako organické karbonylové sloučeniny malé α vodíky a jsou proto schopné enolizace. Tato reakce může být, zvláště v případě chirálních komplexů, synteticky velmi užitečná. Příklad uvádí Schéma 2.21. Poměr vzniklých diastereoisomerů v tomto případě 2:1.



(2.21)

2.3 Uhlíkaté ligandy vázané σ a π vazbou.

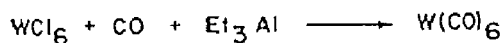
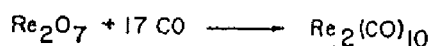
2.3.1 Karbonylové komplexy.

Karbonyly přechodných kovů jsou relativně snadno dostupné a často proto slouží jako výchozí sloučeniny pro přípravu mnoha dalších organokovových komplexů. Nejběžnější stabilní karbonyly jsou uvedeny v tabulce 2.2.

Tabulka 2.2. Stabilní neutrální karbonyly přechodných kovů.

$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$
			$Fe_2(CO)_9$	$Co_4(CO)_{12}$	
			$Fe_3(CO)_{12}$	$Co_6(CO)_{16}$	
	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$	$Ru(CO)_5$		
			$Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_4(CO)_{12}$	
				$Rh_6(CO)_{16}$	
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$		
			$Os_3(CO)_{12}$	$Ir_4(CO)_{12}$	
				$Ir_6(CO)_{16}$	

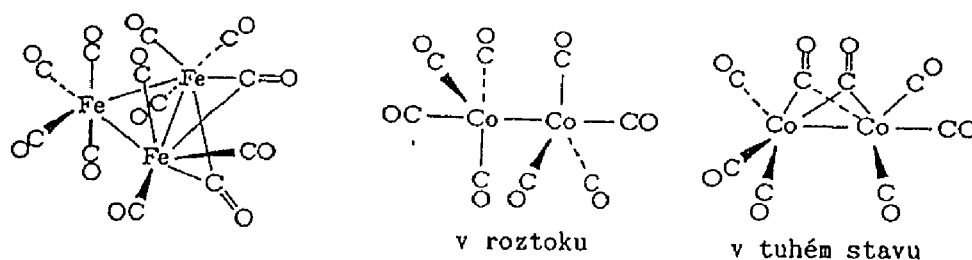
Některé karbonyly lze připravit přímo reakcí příslušného kovu (Fe, Ni) s CO za vyšší teploty a tlaku. $Ni(CO)_4$ takto vzniká již za laboratorní teploty a při atmosférickém tlaku. Většina karbonylů se však připravuje reduktivní karbonylací (Schéma 2.22). Jako redukčního činidla se využívá elektropositivních kovů, alkylových sloučenin hliníku nebo samotného oxidu uhelnatého.



(2.22)

Většina karbonylů splňuje 18 elektronové pravidlo, výjimkou je paramagnetický 17 elektronový $V(CO)_6$. Existuje celá řada kationtů a především aniontů karbonylů přechodných kovů, např. $[Re(CO)_6]^+$, $[Nb(CO)_6]^-$ a $[Fe(CO)_4]^{2-}$, jejichž struktura rovněž vyhovuje 18-ti elektronovému pravidlu. Vzhledem k π -akceptorovým vlastnostem CO jsou komplexní karbonylové anionty velmi běžné. Karbonylový ligand může také vytvářet můstky, se kterými se setkáváme především u polynukleárních karbonylů první přechodné řady. Např. $Fe_3(CO)_{12}$ má dva můstkové karbonyly,

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ v tuhém stavu rovněž dva, zatímco v roztoku existuje forma bez karbonylových můstků (Obr. 2.5).



Obr. 2.5

Zpětná donace elektronové hustoty z kovu do antivazebného π^* orbitálu CO vede ke snížení vazebného řádu vazby $\text{C}\equiv\text{O}$. Tomu odpovídají mesomerní struktury $\text{M}=\text{C}=\text{O}$ a $^+\text{M}\equiv\text{C}-\text{O}^-$. Snížení vazebného řádu se výrazně projevuje ve vibračních spektrech karbonylového ligandu. Zatímco se $\nu(\text{CO})$ kationoidních karbonylových komplexů (zanedbatelná zpětná donace) blíží $\nu(\text{CO})$ volného CO (2143 cm^{-1}), hodnota $\nu(\text{CO})$ v komplexních aniontech často dosahuje hodnoty běžné pro $\nu(\text{C}=\text{O})$ a v některých případech se dokonce blíží hodnotě pro jednoduchou vazbu C-O. (Tabulka 2.3).

Tabulka 2.3. Vibrační frekvence CO binárních karbonylů kovů.

Karbonyl	$\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$	Karbonyl	$\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$
$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	2090	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2050
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1980	$\text{Co}(\text{CO})_4^-$	1890
$\text{V}(\text{CO})_6$	1860	$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$	1790
$\text{Ti}(\text{CO})_6^{2-}$	1750	$\text{Mn}(\text{CO})_4^{3-}$	1670
$\text{Cr}(\text{CO})_4^{4-}$	1460		

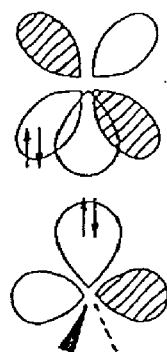
2.3.2 Karbenové komplexy.

Ligandy vázané ke kovu dvojnásobným uhlíkovým atomem jsou označovány jako karbeny, přestože z volných karbenů nevznikají, ani se při reakcích těchto komplexů volné karbeny netvoří. Vlastnosti karbenových komplexů silně závisí na povaze substituentů, které jsou vázány na "karbenový" uhlíkový atom.

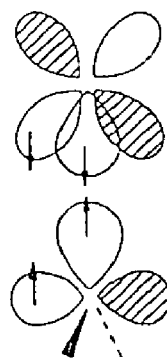
Elektrofilní karbenové ligandy jsou obvykle takové, které existují jako volné karbeny v singletovém základním stavu (t.j. nevazebné elektrony jsou spárované v jednom p orbitalu). Jsou

to nejčastěji karbeny, které nesou elektronegativní substituenty. Elektrofilní karbenové komplexy (často označované jako Fischerovy podle O.E.Fischera, který je poprvé připravil) proto obvykle mají minimálně jeden heteroatom vázaný na "karbenový" uhlíkový atom. Podle Tabulky 1.2, str. 3 jsou elektrofilní karbenové ligandy formálně považovány za neutrální dvouelektronové donory. Vazebné poměry v elektrofilních karbenových komplexech můžeme nejlépe popsat tak, že singletový karben dodává elektronový pár do prázdného d orbitalu kovu. Tato interakce je doplněna zpětnou donací z kovu do prázdného p orbitalu ligandu (Obr. 2.6).

Nukleofilní karbenové ligandy jsou často označovány jako alkylidenové ligandy, protože nesou pouze alkylové substituenty na "karbenovém" uhlíkovém atomu. Ve volném stavu existují tyto ligandy v tripletovém základním stavu. Vznik nukleofilního karbenového komplexu pak můžeme formálně popsat jako interakci karbenu v tripletovém stavu s dvěma elektrony kovu (Obr. 2.7).



Obr. 2.6

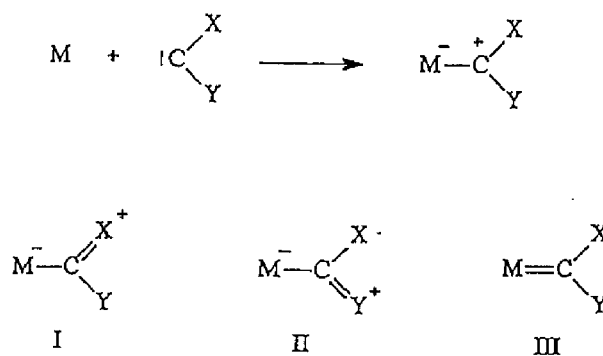


Obr. 2.7

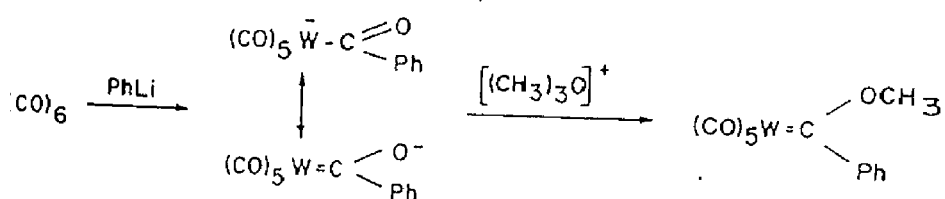
Struktura karbenových komplexů může být rovněž diskutována pomocí mezních struktur (I, II a III), které přispívají ke stabilizaci elektronově deficitního karbenového ligandu (Obr. 2.8). V mezních strukturách I a II substituent X a Y slouží jako π donor, zatímco mezní struktura III je stabilizována π donací z atomu kovu. Pokud je tato zpětná donace dostatečně velká, projeví se nukleofilním charakterem "karbenového" uhlíkového atomu.

Elektrofilní karbenové komplexy se nejčastěji připravují původní Fischerovou metodou alkyací acylových komplexů na kyslíku. Anionidní acylové komplexy potřebné pro přípravu neutrálních karbenových komplexů jsou obvykle snadno přístupné reakcí karbonylových komplexů s organolithnými nebo Grignardovými činidly (Schéma 2.23a). Jinou možností je, že se komplex acylové anionty nejprve acetyluje acetylbromidem za vzniku nestálých a velmi reaktivních acyloxykarbenových komplexů. Ty pak poskytnou reakcí s alkoholy nebo aminy příslušné alkoxy případně aminokarbenové komplexy. Tato reakce je obdobou reakce anhydridů karboxylových kyselin s nukleofily (Schéma 2.23b). Alkyací neutrálních acylových komplexů vznikají kationoidi

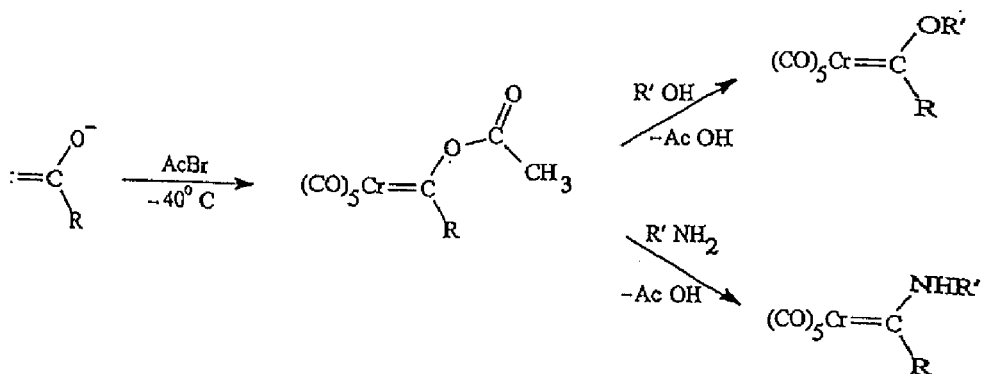
ré komplexy. Použití protonu jako elektrofilu vede ke vzniku hydroxykarbenových komplexů (2.24).



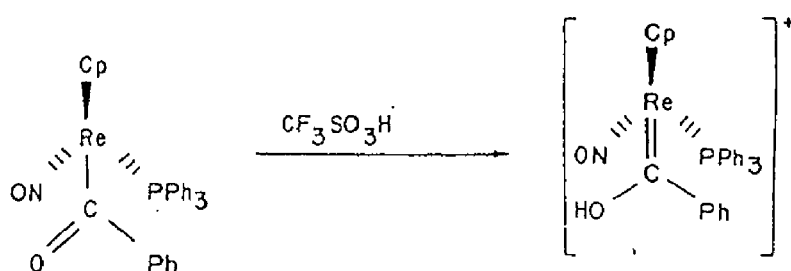
Obr. 2.8



(2.23a)

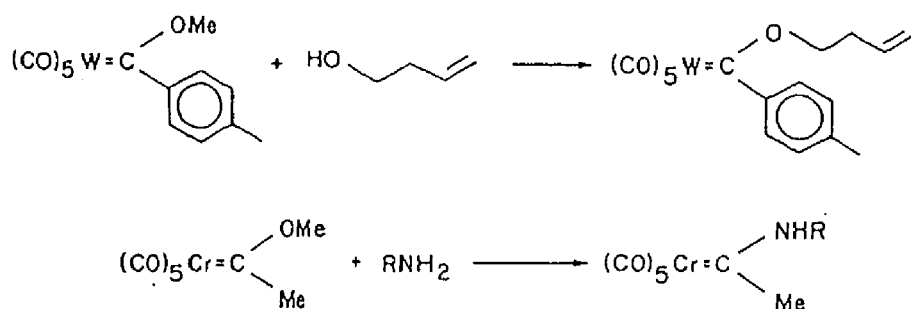


(2.23b)



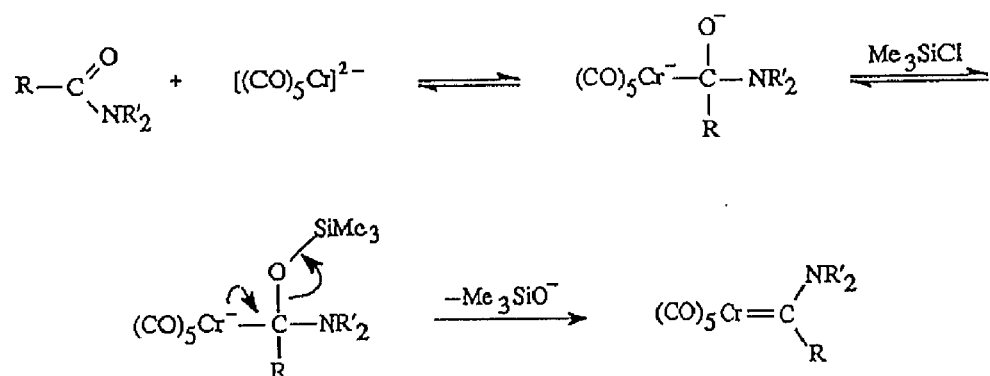
(2.24)

Fischerovy karbenové komplexy je možno řadou výměnných reakcí převést na jiné elektrofilní karbenové komplexy. Nejběžnější je nukleofilní výměna (Schéma 2.25). Mechanismus těchto výměn je obdobný transesterifikaci a aminolýze esterů karboxylových kyselin.



(2.25)

Elegantní metodou přípravy aminokarbenových komplexů je reakce N,N-dialkylamidů karboxylových kyselin s karboxylátovými anionty a trimethylsilylchloridem⁴ (Schéma 2.26).



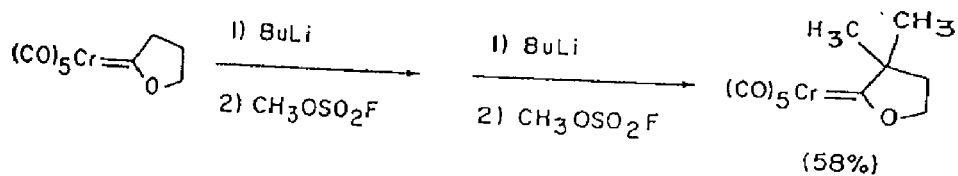
(2.26)

Další vlastnost, kterou alkoxykarbenové komplexy připomínají estery karboxylových kyselin, je značná kyselost vodíkových atomů na uhlíku sousedícím s karbenovým uhlíkovým atomem. Je způsobena stabilizací aniontu vzniklého deprotonací (Obr. 2.9). Např. pK_a $(CO)_5Cr=C(OCH_3)CH_3$ v THF je zhruba stejná jako pK_a p-kyanofenolu (pK_a ve vodě = 8).



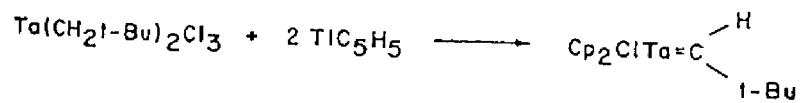
Obr. 2.9

Acidita vodíků v α -poloze karbenových komplexů umožňuje modifikaci karbenového ligandu alkylací, která je však vzhledem k vysoké stabilitě aniontu omezena pouze na velmi reaktivní alkylační činidla (Schéma 2.27).



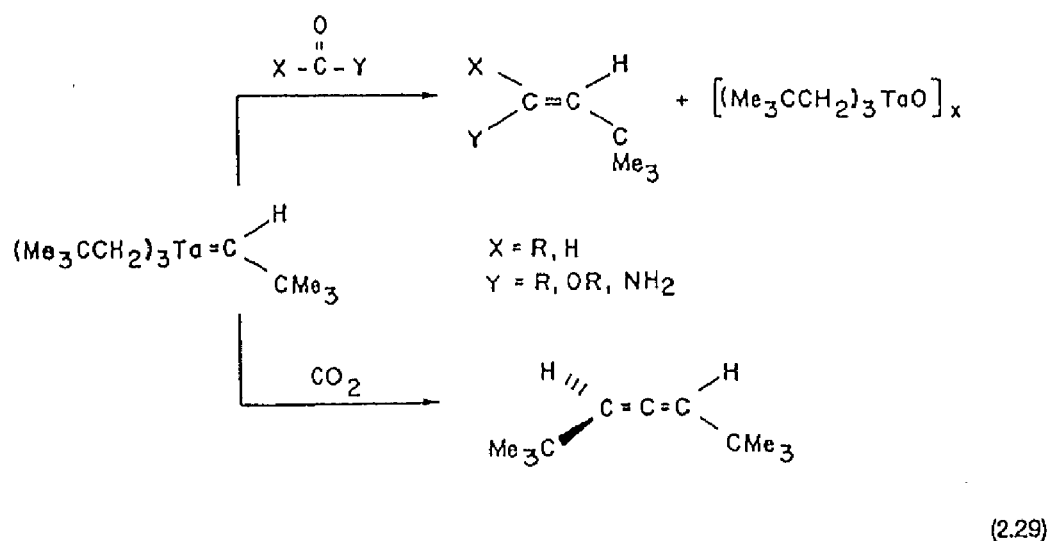
(2.27)

Nukleofilní karbenové komplexy se nejčastěji připravují z alkylových komplexů α -eliminací (Schéma 2.14). Sterické napětí většinou indukuje odštěpení alkanu a vznik alkylidenového ligandu z dialkylového komplexu, který nemá β -vodíky. Proto pokusy připravit $Ta(CH_2CMe_3)_5$ vedou k tvorbě $(Me_3CCH_2)_3Ta=CHCMe_3$ a neopentanu. Náhrada halogenu cyklopentadienylovým ligandem působí obdobně (Schéma 2.28).



(2.28)

Nukleofilitu alkylidenových ligandů lze nejlépe demonstrovat na jejich reakci s aldehydy, ketony, estery, amidy a dokonce oxidem uhlíčitým. Ve všech těchto případech reagují alkylidenové komplexy jako Wittigovo činidlo (Schéma 2.29).



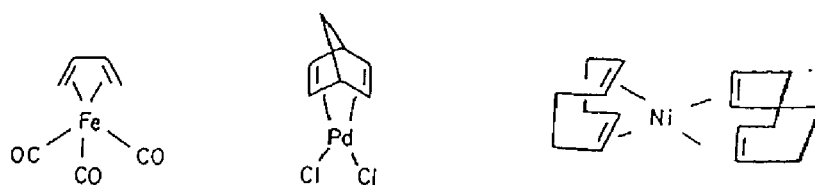
2.4 Organické ligandy vázané více než jedním atomem.

2.4.1 η^2 -alkenové komplexy.

Alkenové komplexy se účastní celé řady reakcí, které jsou katalyzovány přechodnými kovy a kterým bude věnována pozornost v dalším textu. Jsou to např. hydrogenace, dimerizace, polymerizace, cyklizace, hydrokarbonylace, hydrokyanace, isomerizace alkenů a některé typy oxidace ("Wacker - Schmidt" proces).

Pro alkenové komplexy jsou charakteristické dva typy interakcí. Elektrony vazebného π -orbitalu alkenu slouží jako σ -donor, zatímco antivazebný π^* -orbital alkenu funguje jako π -akceptor (Kap. 1). Relativní důležitost těchto dvou interakcí závisí na povaze kovu a substituci alkenu. Elektronově bohaté kovy, jako je Ni(0), se váží silněji k alkenům, které nesou substituenty odčerpávající elektrony, jako je např. CN nebo CO_2R . Kationoidní Ag(I) alkenové komplexy jsou naopak takovými substituenty destabilizovány. Vzhledem k důležitosti zpětné donace se jen zřídka setkáváme s alkenovými komplexy, ve kterých má kov formální náboj větší než +1.

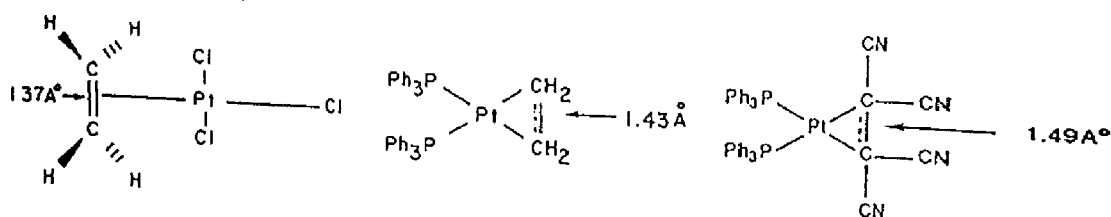
Alkenové komplexy jsou značně citlivé ke sterickým vlivům. Ethylen tvoří mnohem stabilnější komplexy než propen; komplexy cis alkenů jsou stabilnější než komplexy trans alkenů a terminální alkeny tvoří stabilnější komplexy než alkeny s dvojnou vazbou uvnitř řetězce. Zvlášť stabilní komplexy tvoří dieny, které jsou schopny tvořit cheláty, např. 1,3-butadien, norbornadien nebo 1,5-cyklooktadien (Obr. 2.10).



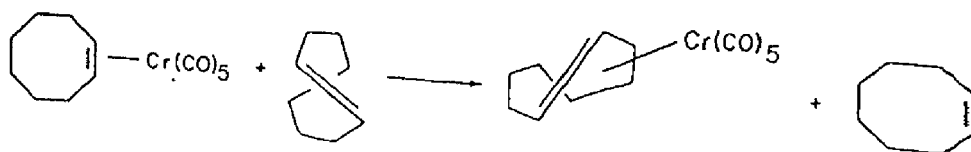
Obr. 2.10

Zpětná donace vede ke snížení vazebného řádu vazby C=C a uhlíkové atomy alkenu tak částečně získávají sp^3 charakter (Kapitola 1). Tyto efekty lze nejlépe pozorovat na délce C-C vazby koordinovaných alkenů. V komplexech, kde je kov v nízkém formálním oxidačním stavu, je zpětná donace značná, a v důsledku toho dochází po koordinaci alkenu ke zřetelnému prodloužení vazby C-C. Obr. 2.11 srovnává délku C-C vazby Zeissových solí (Pt(II) komplex), obdobného Pt(0) komplexu a Pt(0) komplexu tetrakynoethylenu. V případě Zeissových solí je délka C-C vazby koordinovaného ethylenu téměř stejná jako u volného ethylenu, u Pt(0) komplexu se významně uplatní zpětná donace a délka C-C vazby ethylenu odpovídá přechodu mezi jednoduchou (1.54 Å) a dvojnou (1.34 Å) C-C vazbou. Pt(0) komplex tetrakynoethylenu představuje extrémní případ, kde převažuje struktura metalacyklopropanu.

Posun k sp^3 hybridizaci na uhlíku po koordinaci způsobuje, že se alkeny, které mají větší pnutí, koordinují silněji než alkeny bez pnutí (pokud jsou sterické efekty podobné). Toto ilustruje např. substituce cis-cyklooktenu trans isomerem (Schéma 2.30).



Obr. 2.11



(2.30)

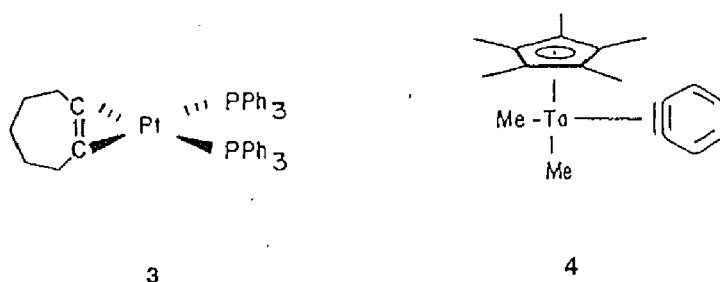
Z chemických vlastností koordinovaných alkenů je třeba zmínit jejich inertnost při katalytické hydrogenaci a při cykloadičních reakcích. To však platí pouze v případě, kdy je kov koordinačně nasycený. Např. 1,3-butadien-trikarbonylželezo(0) nereaguje s maleinanhydridem, ani se nehydrogenuje vodíkem na Pt katalyzátoru.

Další důležitou vlastností alkenových komplexů, ve kterých je kov ve vysokém formálním oxidačním stavu, je jejich schopnost reagovat s nukleofily. Nukleofil přitom přistupuje z opačné strany, než je koordinován kov (Kapitola 6).

2.4.2 Alkinové komplexy.

Komplexy přechodných kovů s alkiny jsou důležitými intermediáty při cyklooligomerizaci acetyleny za vzniku cyklooktatraenu a derivátů benzenu. Alkinové komplexy jsou rovněž meziprodukty katalyzované polymerizace a metatézy alkinů.

Vazba alkinů k přechodným kovům se podobá vazbě alkenů. Na rozdíl od alkenů mají alkiny dva vazebné a dva antivazebné π orbitály, které se mohou zúčastnit vazby. Při komplexaci dochází k deformaci molekuly alkinu směrem k geometrii cis-alkenu (vliv zpětné donace). U napnutých systémů vede tato deformace k uvolnění napětí. Důsledkem je stabilizace cyklických alkinů s malým kruhem, které jsou nestálé jako volné molekuly, ale tvoří stabilní komplexy (např. Pt komplex cykloheptinu 3 nebo komplexované benzyny 4, Obr. 2.12).



Obr. 2.12

Podobně jako koordinované alkeny reagují i alkinové komplexy snadno s nukleofily. Intermolekulární reakce vede k trans adici, zatímco intramolekulární inserce poskytuje produkty c adice (Kapitola 5).

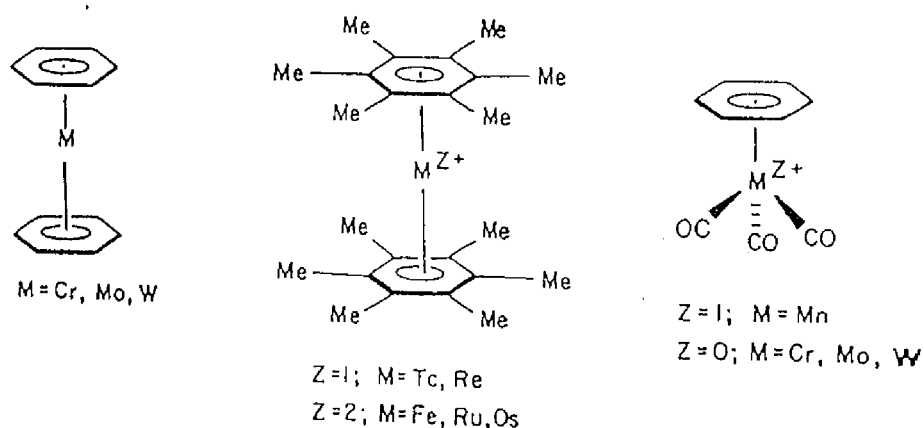
2.4.3 η^6 -Arenové komplexy.

Aromatické sloučeniny benzenového typu tvoří π komplexy prakticky se všemi přechodnými kovy. Arenové ligandy mohou v komplexech přechodných kovů vystupovat nejvíce jako stabilní ligandy, ale mohou být i labilními ligandy, které přechodně obsazují koordinace

rásto, katalytickými jedy a také substráty při katalytické nebo stechiometrické transformaci aromátů.

Komplexace výrazně mění chemické vlastnosti aromátů. Toho se široce využívá v organické syntéze, kde se až dosud nejvíce uplatnily chromtrikarbonylové komplexy arenů. Komplexace areny vede k odčerpání části π -elektronové hustoty z aromatického jádra. Výsledkem je, že například $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$ je mnohem slabší báze než anilin a naopak $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})\text{Cr}(\text{CO})_3$ je silnější kyselina než kyselina benzoová. Jiným projevem nedostatku elektronů na aromatickém jádře je značné usnadnění nukleofilní substituce komplexovaných halogenbenzenů a naopak potlačení elektrofilních substitučních reakcí. Methylové skupiny kationoidních arenových komplexů jsou tak kyselé, že mohou být v přítomnosti silné báze alkylovány.

Areny jsou obvykle šestielektronovými donory, jsou však známy i komplexy, ve kterých aromatické jádro vystupují jako donory čtyř nebo dokonce dvou elektronů. Běžné jsou neutrální a kationoidní benzenové komplexy, zatímco s anionoidními arenovými komplexy se setkáváme jen zřídka. Struktura těchto komplexů většinou vyhovuje 18 elektronovému pravidlu, např. $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ 18-elektronový komplex $d^6\text{Cr}(0)$. Nejběžnější typy η^6 -arenových komplexů jsou uvedeny na Obr. 13.



Obr. 2.13

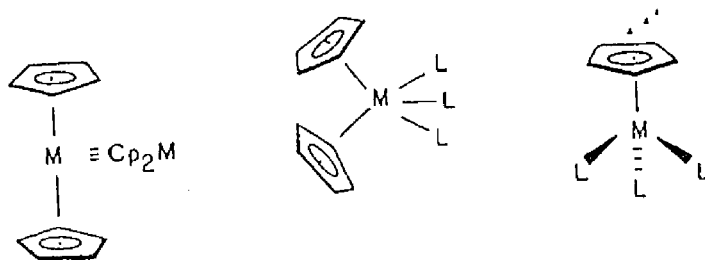
Arenové komplexy jsou nejčastěji připravovány substitucí labilních ligandů areny nebo reakcí sloučenin přechodných kovů ve vyšším oxidačním stavu v přítomnosti arenu.

4 η^5 -cyklopentadienylové komplexy.

η^5 -cyklopentadienyl nebo "Cp" je jedním z nejobvyklejších ligandů a jeho komplexy jsou u všech přechodných kovů. Objev a charakterizace ferrocenu (1951) významně přispěly k rozvoji moderní chemie organokovových sloučenin přechodných kovů. Existují tři základní typy

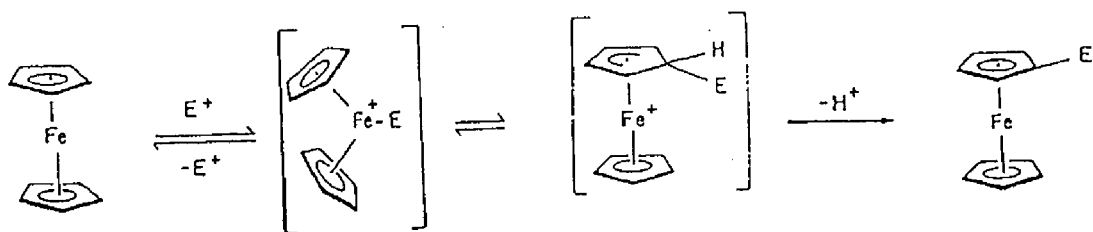
η^5 -cyklopentadienových komplexů (Obr. 2.14): a) Cp_2M - symetrické molekuly s prakticky rovnoběžnými cyklopentadienovými kruhy. Tyto komplexy jsou obvykle označovány jako "metalloceny". b) Cp_2ML_x - "ohnuté (bent) metalloceny", kde x (1 - 3) udává počet monodentátních ligandů (H, R, CO, atd.). c) CpML_y - "poloviční (half) sandwichové" komplexy, kde počet monodentátních ligandů y může být 1 až 4.

Příprava cyklopentadienylových komplexů je většinou založena na reakci halogenidu přechodného kovu s cyklopentadienylovým aniontem.



Obr. 2.14

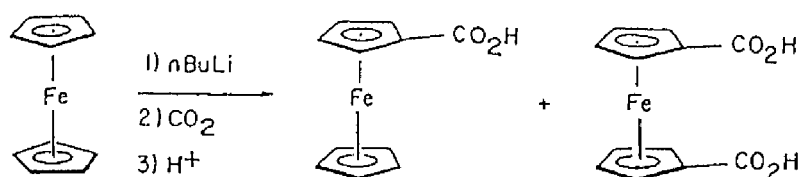
Ferrocen podléhá řadě elektrofilních reakcí, jako je Friedel-Craftsova acylace a alkylace, formylace a merkurace. Podobně reagují i ostatní metalloceny, jsou však méně reaktivní než ferrocen, který je při Friedel-Craftsově acylaci 10^6 krát reaktivnější než benzen. V některých případech elektrofil při elektrofilní substituci nejprve napadá kov a teprve potom následuje migrace elektrofilu na Cp kruh a odštěpení protonu (Schéma 2.31).



(2.31)

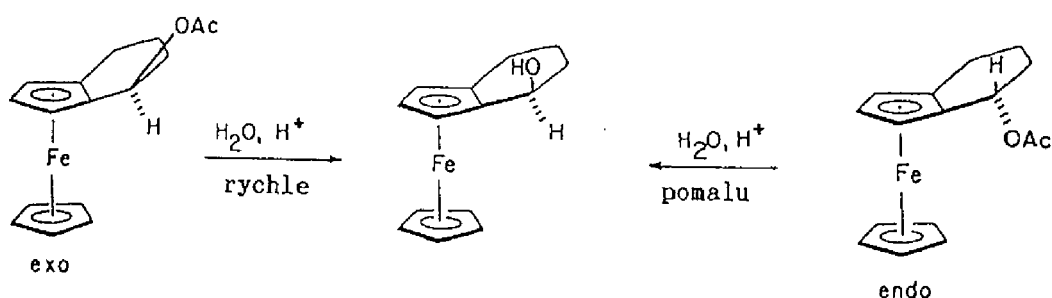
Ferrocen se snadno reverzibilně oxiduje a používá se proto v elektrochemii jako redox standard pro nevodná prostředí. Produktem jednoelektronové oxidace je sedmnáctielektronový ferriciniový kationt Cp_2Fe^+ . Snadná oxidace ferrocenu silně omezuje rozsah použití elektrofilních substitučních reakcí. Ferrocen proto nemůže být přímo halogenován, nitrován nebo sulfonován. Tyto sloučeniny však mohou být připraveny nepřímo např. přes merkurideriváty.

Užitečnou metodou pro přípravu řady derivátů ferrocenu je snadno probíhající lithiace ferrocenu butyllithiem (Schéma 2.32).



(2.32)

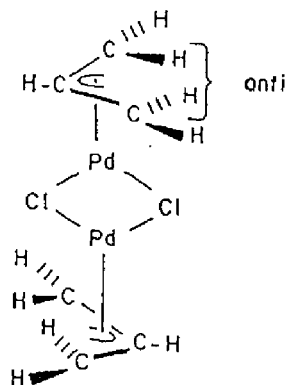
d-Elektrony železa stabilizují karboniové ionty v α poloze Cp kruhu ferrocenu. Tato "účást usední skupiny" je stereospecifická; exo-isomer (Schéma 2.33) solvolysuje 2000 krát rychleji než endo-isomer. Produktem je však v obou případech exo-alkohol.



(2.33)

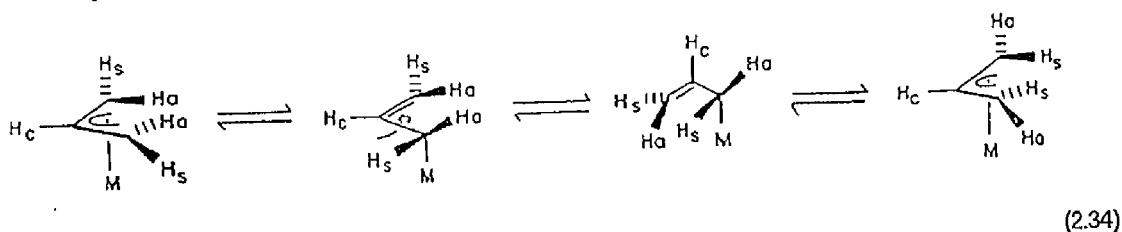
1.5 π -Alylové komplexy.

Tento velmi běžný typ ligandu hraje důležitou roli při řadě synteticky významných reakcí (příloha 18). Typickým příkladem π -allylového komplexu je dimerní (η^3 -allyl)palladium chlorid. π -allylový ligand je symetrický se zhruba ekvivalentními délkami C-C vazeb. Substituenty na C-1 a C-3, které směřují na opačnou stranu než substituent na C-2, se označují *anti*, substituenty směřující na stejnou stranu jako substituent na C-2 označujeme *syn* (Obr. 2.15).

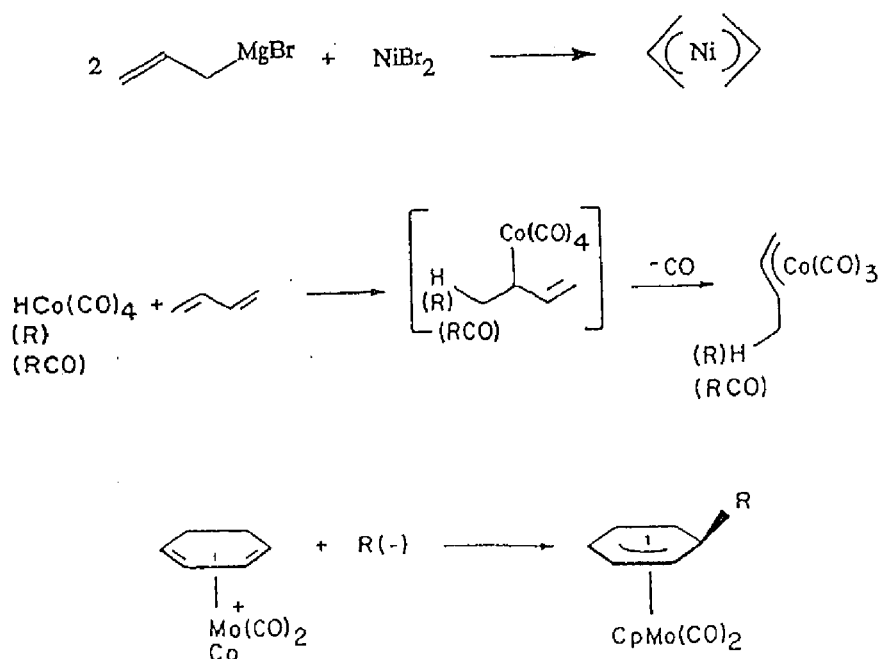


Obr. 2.15

Jednoduché η^3 -allylové ligandy, které jsou stabilní v NMR časové škále, mají charakteristické ^1H NMR spektrum. *Anti* protony, které jsou nejbližší kovu, jsou nejvíce stíněny, proto mají jejich signály nejmenší posun. Typické hodnoty jsou v oblasti δ 1-3. Signály *syn* protonů se objevují v oblasti δ 2-5, signál centrálního protonu v rozmezí δ 4-6.5. *Syn* a *anti* protony spolu navzájem neinteragují, v obou případech se však objevuje interakce s centrálním protonem zhruba 7 Hz v případě *syn* a 11 Hz pro *anti* protony. Mnoho η^3 -allylových komplexů však podléhá množství dynamických procesů, které komplikují jejich ^1H NMR spektra. Nejčastěji je to výměna *syn* a *anti* protonů, o které se předpokládá, že probíhá přes σ -allylový komplex, který umožňuje rotaci kolem vazby kov-uhlík a tím i překlopení allylového ligandu (Schéma 2.34). Tento přechod z η^3 - na η^1 -allylový komplex je zodpovědný za řadu reakcí, které jsou typické pro allylové komplexy přechodných kovů.

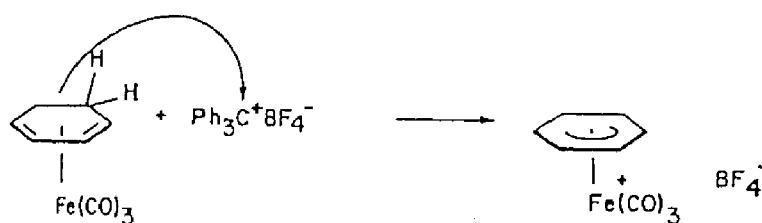


Existuje mnoho metod přípravy π -allylových komplexů. Většinou zahrnují přípravu σ -allylového derivátu, který se přesmykne na π formu odštěpením ligandu. Příklady těchto reakcí jsou uvedeny na Schématu 2.35. σ -Allylové komplexy mohou být připraveny substitucí ligandu allylovým Grignardovým činidlem, adicí hydridu, alkylového nebo acylového komplexu na konjugovaný dien, reakcí 1,3-dienového komplexu s nukleofily a protonací 1,3-dienových komplexů (tato poslední metoda je reverzibilní a stereospecifická).

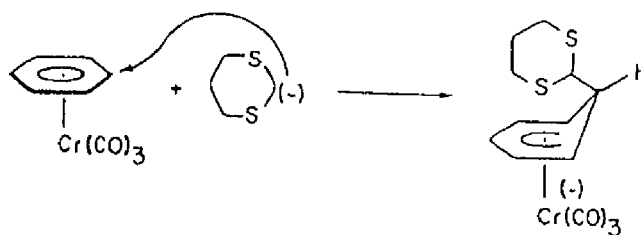


V organické syntéze se velmi často využívá oxidativní adice allylových substrátů na komplexy přechodných kovů v nízkém oxidačním stavu (Ni(0), Pd(0) a Mo(0)) viz Kapitola 18. Této reakci podléhá celá řada allylových substrátů včetně halogenidů, esterů, etherů, epoxidů, karbonátů, amínů a alkoholů.

Existují i další polyhaptoligandy příbuzné π -allylovým. Mnoho těchto ligandů vzniká adicí protonu nebo odštěpením hydridového aniontu z komplexovaných polyenů, případně adicí nukleofilu na koordinované areny (Schéma 2.36). Tyto komplexy mají často syntetické využití a jako takové budou diskutovány dále.



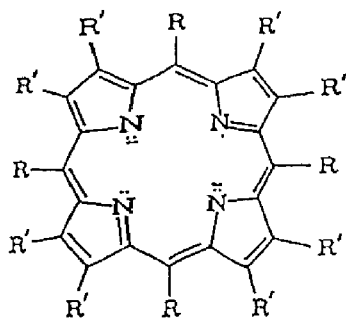
(2.36a)



(2.36b)

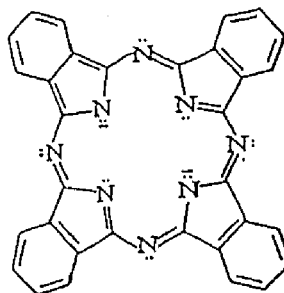
2.4.6 Makrocyclické liny a příbuzné ligandy.

Typickým zástupcem těchto ligandů jsou porfyriny a ftalocyaniny (Obr. 2.16a,b) - planární dianionty, které jsou formálně donory osmi elektronů. Komplexy přechodných kovů s těmito ligandy byly obvykle zahrnovány do koordinační chemie, v současné době je však známa celá řada komplexů porfyrinů, které obsahují alkylové, karbenové, π -alkenové a π -alkinové ligandy. Porfyrinové komplexy železa, známé jako hemy jsou součástí enzymů, které aktivují nebo přenášejí molekulární kyslík.



R=Ph, R' = H meso-tetrafenylporfyrin (TPP)
R = H, R' = Et oktaethylporfyrin (OEP)

Obr. 2.16a



ftalocyanin (Pc)

Obr. 2.16b

Komplexy makrocyclických ligandů nemají volná cis koordinační místa, což spolu se sterickou zábranou, která je způsobena makrocyklem, výrazně ovlivňuje jejich reaktivitu. Reakce, které vyžadují cis koordinaci, jako jsou β -eliminace, redukční eliminace nebo intramolekulární inserce neprobíhají. Naopak se zde setkáváme s novými typy reakcí.

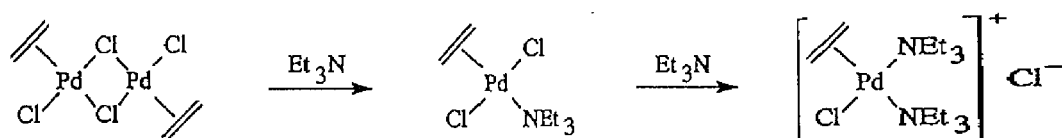
Poznámky a reference:

1. Hermann, W.A.; Wagner, W.; Flessner, U.N.; Volkhardt, U.; Komber, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1636.
2. Tolman, C.A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
3. Seligson, A.L.; Trogler, W.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2520.
4. Imwinkelreid, R.; Hegedus, L.S. *Organometallics* **1988**, *7*, 702.

3. SUBSTITUCE LIGANDŮ

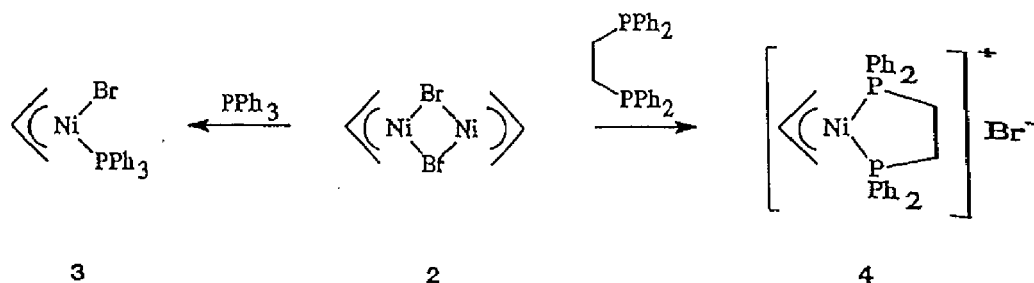
Substituce ligandu má pro chemii organokovových sloučenin přechodných kovů **zásadní význam**. Například při katalytických reakcích musí obvykle nejprve dojít k substituci ligandu, aby mohlo dojít ke koordinaci substrátu, a po reakci je pak molekula produktu nahrazena další molekulou substrátu.

V některých případech vede záměna ligandů k dramatickému zvýšení reaktivity. Tak např. dimerní komplex **1** je inertní vůči nukleofilům. Reakcí s triethylaminem dojde nejprve ke vzniku monomerního komplexu a následnou substitucí chloridového aniontu druhou molekulou triethylaminu vznikne kationt, který pak s nukleofily snadno reaguje (Schéma 3.1).



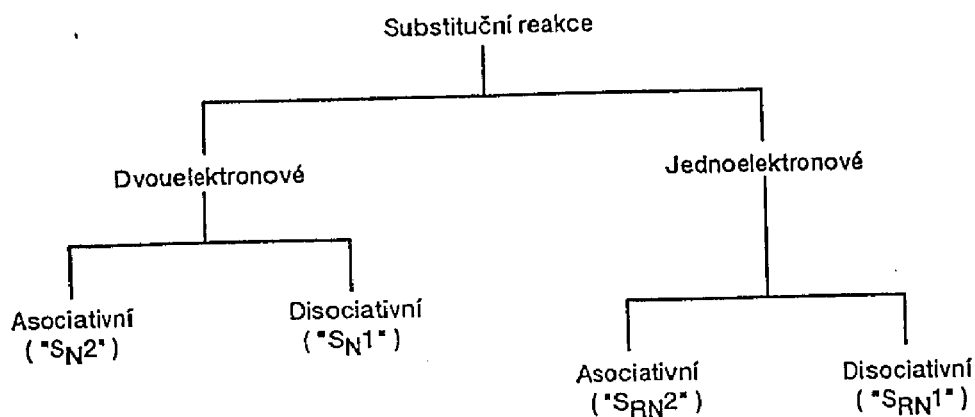
(3.1)

V jiných případech je naopak možno substitucí vhodným ligandem dosáhnout **stability** jinak nestálých komplexů. Zatímco se dimerní allylový komplex **2** oxiduje vzdušným kyslíkem velmi snadno, komplex **3**, který vznikne reakcí původního komplexu s trifenylofosfinem, je na **vzduchu stálý** a pokud chceme oxidovat obdobný komplex s difosfinem **4**, musíme použít lučavku **královskou** (Schéma 3.2).



(3.2)

Z mechanistického hlediska rozeznáváme podobně jako v organické chemii dva krajní případy. Asociativní mechanismus, který odpovídá S_N2 mechanismu a disociativní, který je obdobou S_N1 mechanismu. Přitom oba mechanismy mohou probíhat jako *dvouelektronové* i jako *jednoelektronové* (t.j. radikálové). Tyto možnosti jsou schematicky znázorněny na Obr. 3.1.



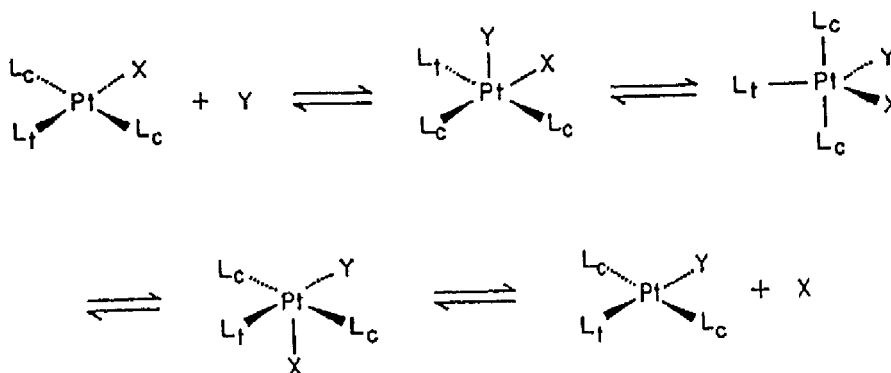
Obr. 3.1

Z termodynamického hlediska je zajímavé, že síla vazby kov - ligand je asi poloviční ve srovnání se silou vazby C-C t.j. asi 100-190 kcal/mol, a poněkud stoupá od první přechodné řady ke třetí. Důsledkem toho je, že ke štěpení vazby kov ligand dochází již při relativně nízkých teplotách (50 - 150°C), t.j. za podmínek, kdy je vazba C-C vůči homolýze (štěpení na radikály) stálá.

Zda se uplatní S_N2 nebo S_N1 mechanismus, závisí především na povaze komplexu. Pro koordinačně nenasycené komplexy (d^{16} a d^{14}) je obvyklý asociativní mechanismus S_N2 , zatímco u koordinačně nasycených komplexů (d^{18}) probíhá substituce ligandů obvykle disociativním S_N1 mechanismem.

3.1 16 Elektronové komplexy.

Typickým a do detailu studovaným případem je substituce ligandu v čtvercově planárních komplexech Pt(II), které mají elektronovou konfiguraci d^{16} (Schéma 3.3).

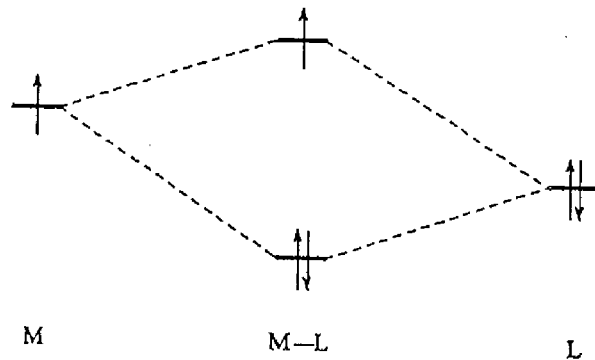


(3.:

U těchto komplexů rychlost substituce silně závisí na povaze substituentu v poloze *trans* k odstupující skupině. Tak např. pro $L_t = \text{H}^-$ je substituce 10^4 x rychlejší, než když $L_t = \text{Cl}^-$. Tento jev je dobře známý jako *trans* efekt¹.

3.2 17 Elektronové komplexy.

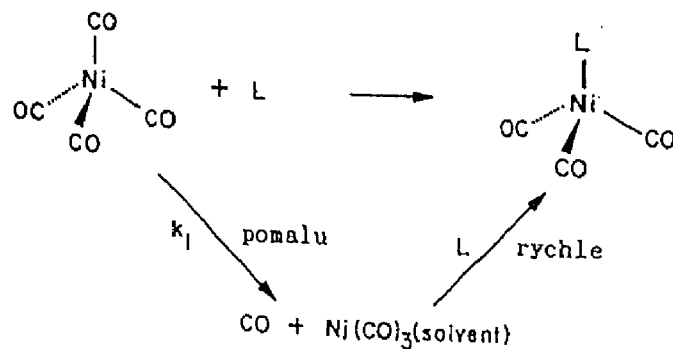
V tomto případě se rovněž uplatňuje asociativní S_N2 mechanismus. Toto zjištění je na první pohled poněkud překvapivé, protože vyžaduje vznik 19 elektronového a tedy 18 elektronového pravidlu odporujícího meziprojektu. Z Obr. 3.2 je však zřejmé, že 17 elektronový komplex získá adicí ligandu 1/2 energie vazby M-L (antivazebný orbital komplexu je obsazený pouze jedním elektronem)². Často se setkáváme s tím, že atom kovu má konfiguraci d^{18} a nadbytečný, 19. elektron je delokalizován na ligandech. Substituční reakce v těchto systémech probíhají extrémně rychle. Urychlení je řádově $10^3 - 10^7$ ve srovnání s obdobnými 18 elektronovými komplexy.



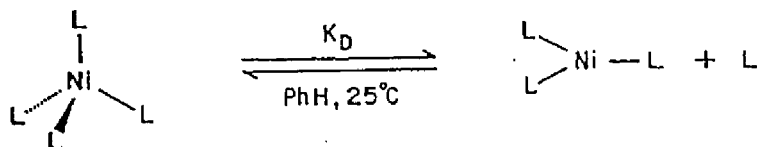
Obr. 3.2

3.3 18 Elektronové komplexy.

Substituční reakce probíhají u těchto komplexů mnohem pomaleji než u odpovídajících 16-17 a 17-18 elektronových analogů. Obvyklý je disociativní t.j. S_N1 mechanismus. Typickým příkladem jsou substituční reakce $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Schéma 3.4).



Stericky objemné ligandy disociaci komplexu usnadňují. Přitom se může měnit velikost disociační konstanty komplexů v závislosti na ligandu v rozmezí mnoha řádů. Velmi názorná je v tomto směru závislost disociační konstanty fosfinových komplexů NiL_4 na velikosti ligandu (Schéma 3.5, Tabulka 3.1).

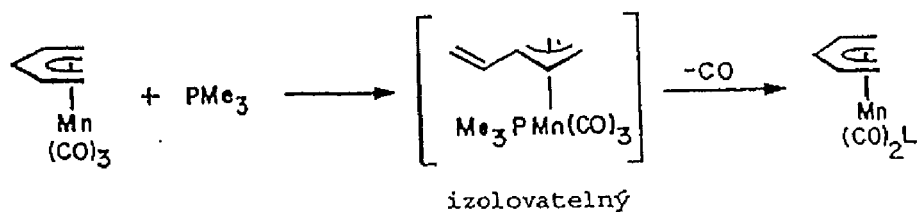


(3.5)

Je zajímavé, že se i u 18 elektronových komplexů může uplatnit asociativní mechanismus. Nejčastěji se s ním setkáváme u η^5 -cyklopentadienylových a η^5 -pentadienylových komplexů, které mohou přejít na η^3 - nebo dokonce η^1 -komplexy a tak uvolnit koordinační místo a vyhnout se 20 elektronovému komplexu s vysokou energií (Schéma 3.6). Odpovídající η^3 -komplexy byly v některých případech izolovány. Tento jev bývá označován jako "slippage"³.

Tabulka 3.1. Závislost K_D ve schématu 3.5 na velikosti L.

L	P(OEt) ₃	P(O- <i>p</i> -tolyl) ₃	P(O- <i>i</i> -Pr) ₃	P(O- <i>o</i> -tolyl) ₃	PPh ₃
Tolmanův úhel	109°	128°	130°	141°	145°
$K_D(\text{M})$	$\leq 10^{-10}$	6×10^{-10}	2.7×10^{-5}	4.0×10^{-2}	NiL_4 nebyl detekován

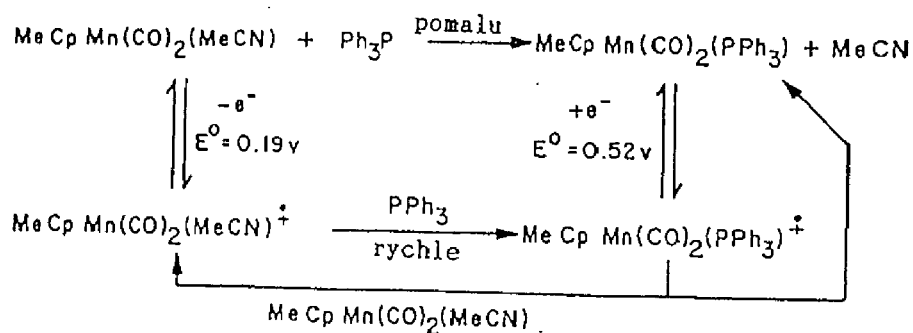


(3.)

Katalyzované a jinak vyvolané substituční reakce.

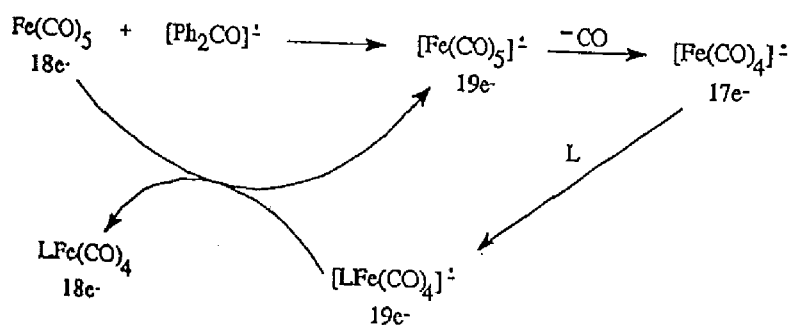
1.1 Reakce katalyzované přenosem elektronu.

Jak 17, tak 19 elektronové komplexy jsou při substitučních reakcích velmi reaktivní. Substituční reakce 18 elektronových komplexů proto mohou být značně urychleny jak oxidačně (reakce 17 elektronového intermediátu), tak i redukčně (substituce přes 19 elektronový intermediát). Příkladem reakce iniciované jedoelektronovou oxidací je substituce karbonylového ligandu v $\text{MeCpMn(CO)}_2(\text{MeCN})$ trifenylofosfinem (Schéma 3.7). Tuto reakci, která termicky prakticky neprobíhá, je možno iniciovat elektrochemickou redukcí katalytického množství výchozího komplexu. Pro katalytický průběh reakce je rozhodující, že radikálaniont vzniklý substitucí má vyšší redukční potenciál než výchozí látka (a je tedy schopna ji oxidovat).



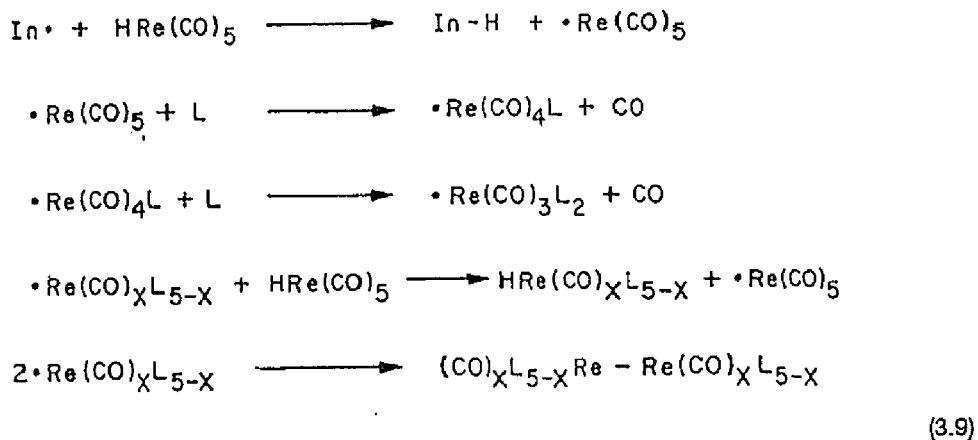
(3.7)

Pro příklad reakce katalyzované jedoelektronovou redukcí je substituce oxidu uhelnatého (CO)₅ fosfinovým ligandem iniciovaná ketylovým radikálaniontem $\text{Ph}_2\text{C-O}^-\text{Na}^+$ (Schéma 3.8).

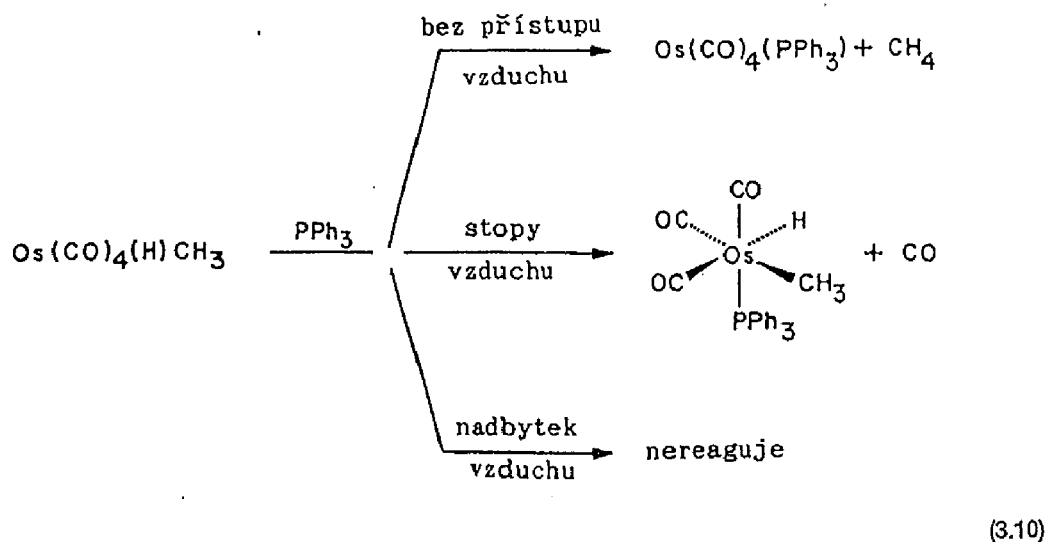


(3.8)

V některých případech jako je např. reakce $\text{HRe}(\text{CO})_5$ s tributylfosfinem byl pozorován radikálový řetězový mechanismus (Schéma 3.9, In=iniciátor).



V této souvislosti je zajímavé zjištění, že jako zdroj radikálů může sloužit i stopové množství kyslíku (cca 10 - 20 ppm) t.j. zhruba takové množství, které je přítomno při používání standardní laboratorní techniky, která využívá septa jehel. Jakou důležitost může mít pro průběh reakce přítomný O_2 a jeho množství, ukazuje Schéma 3.10. Zatímco malé množství kyslíku působí katalyticky, větší množství reakci inhibuje.

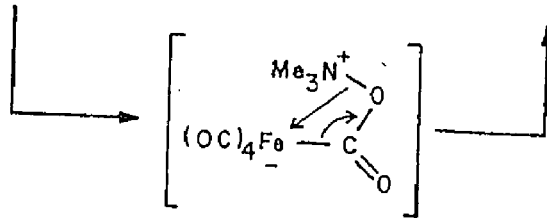
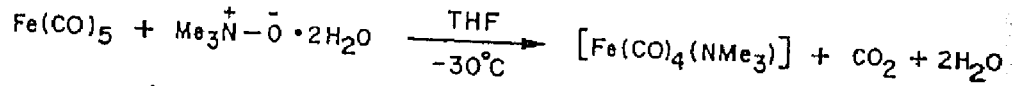


3.4.2 Ostatní metody substituce ligandů.

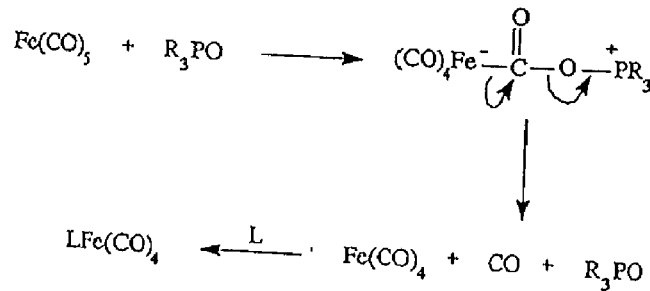
Z jiných metod aktivace komplexů pro substituci ligandu je třeba zmínit náhradu CO v přítomnosti stechiometrického množství trimethylaminoxidu. Toto činidlo nejprve nukleofilně atakuje koordinovaný CO, který je ireverzibilně oxidován na CO_2 a nahrazen trimethylaminem. Substitucí

trimethylaminu novým ligandem pak vznikne konečný produkt (Schéma 3.11).

Podobným mechanismem působí i tributylfosfinoxid. Vazba P-O je však silnější než vazba N-O, proto nedochází k jejímu štěpení a Bu_3PO působí pouze katalyticky (Schéma 3.12).



(3.11)



(3.12)

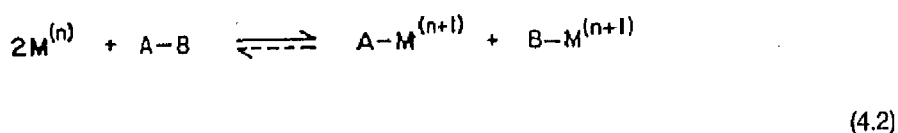
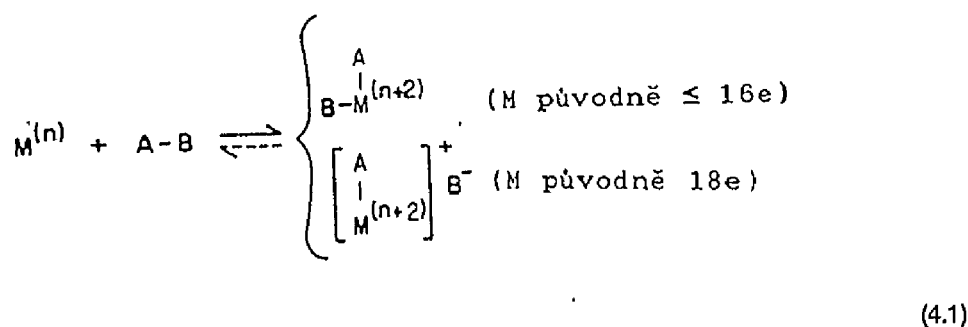
Rovněž fotolýza je často vhodnou metodou ke štěpení vazby M-L. Je to způsobeno tím, že neobsazené orbitály komplexů jsou většinou M-L antivazebné a ozařování vede k vybuzení elektronů právě do těchto orbitalů a tím k oslabení vazby kov-ligand.

Poznámky a reference:

1. Trans efekt je podrobně diskutován v základních učebnicích anorganické chemie např.: Heslop, R.B.; Jones, K. Anorganická chemie, SNTL Praha 1982, str. 610.
2. Nejnovější přehled o 19 elektronových aduktech: Tyler, D.R. Acc. Chem. Res. 1991, 24, 325.
3. O'Connor, J.M.; Casey, Ch.P. Chem. Rev. 1987, 87, 307.

4. OXIDATIVNÍ ADICE A REDUKTIVNÍ ELIMINACE.

Oxidativní adice zavádí na atom přechodného kovu nové, obvykle organické ligandy za současného zvýšení formálního oxidačního stavu kovu. Hraje významnou roli jak při katalytických, tak stechiometrických reakcích, které využívají organokovových činidel. Oxidativní adice může být *dvouelektronová* (schéma 4.1), nebo *jednoelektronová* (schéma 4.2). V prvním případě ligandy formálně odejmou kovu dva elektrony a oxidační stav kovu se zvýší o 2. V druhém případě ztratí atom kovu pouze jeden elektron a formální oxidační stav se zvýší o 1. Tento děj však proběhne na dvou atomech kovu, takže celkově opět dojde k výměně dvou elektronů. V obou případech dojde ke zvýšení koordinačního čísla kovu. Pokud tato reakce probíhá opačným směrem (t.j. zprava doleva), mluvíme o reduktivní eliminaci.

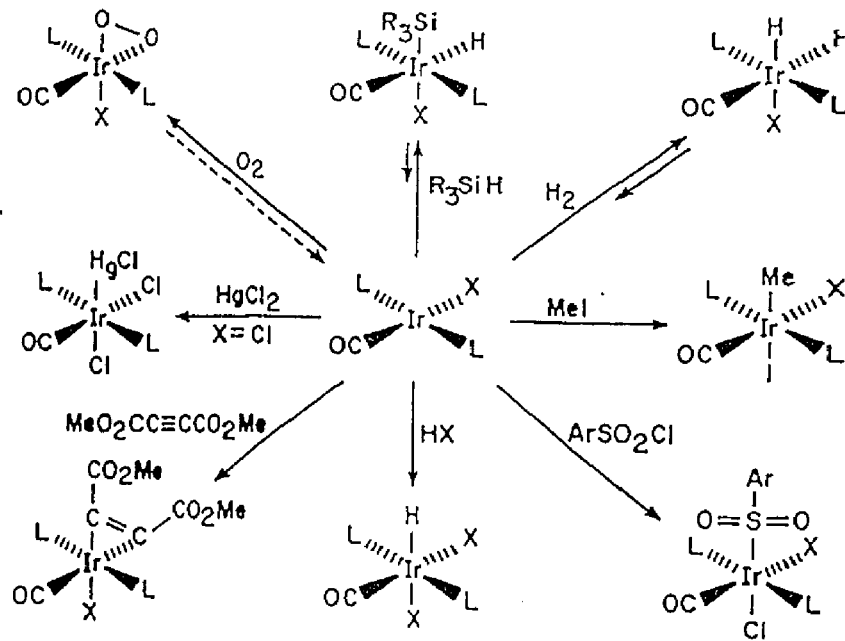


Nejběžnější jsou dvouelektronové oxidativní adice. Typickým příkladem těchto reakcí jsou oxidativní adice koordinačně nenasyceného komplexu Ir(I), známého jako Vaskův komplex (Schéma 4.3). Molekuly A-B, které se při reakci adují, je možno rozdělit do tří skupin:

I. Nepolární a málo polární molekuly: H_2 , R_3SiH , RH , ArH , R_3SnH , RSH , $RSSR$, $RTeTeR$ (SCN)₂, $NC-CN$, $Ph-PPh_2$, $B-H$, $R_3Sn-SnR_3$.

II. Elektrofílní činidla: HX , X_2 , RCO_2H , RX , ArX , $ArCN$, CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2X_2 , $ROTs$, $RC(O)X$, RSO_2X , $HCHO$, $RCHO$, H_2O , ROH , HgX_2 , $SnCl_4$, $GeCl_4$, R_3SnCl , R_3PbCl , Ar_2SnCl_2 , Ar_2PbCl_2 , $SnCl_6^{2-}$.

III. Činidla, kde A a B zůstanou vázány vazbou: O_2 , S_2 , Se_2 , cyklopropan a ostatní napnuté kruhy, epoxidy, 1,3-dipóly.

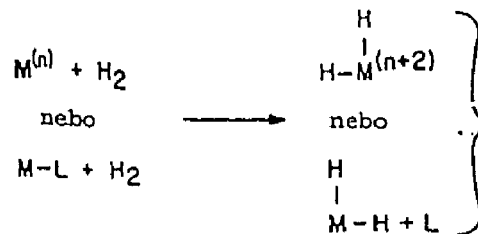


(4.3)

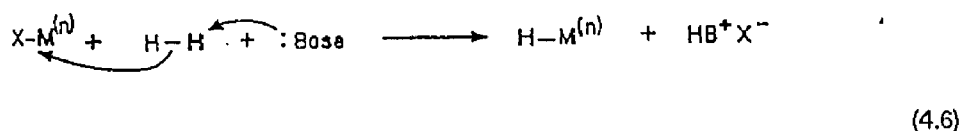
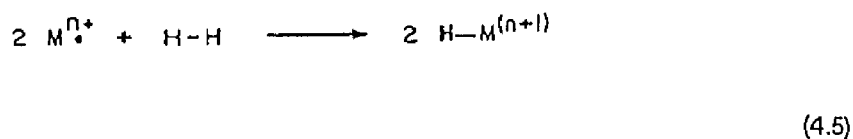
Oxidativní adice může probíhat různými mechanismy, včetně synchronního, přenosu elektronu, radikálového, radikálové řetězové reakce, S_N1 a S_N2 reakce. Přitom malé změny reakčních podmínek, jako např. přítomnost O_2 , světla a změna rozpouštědla, mohou mechanismus oxidativní adice zcela změnit. Obecně je možno říci, že ligandy, které jsou dobrými σ -donory (např. PR_3), reaktivitu při oxidativních adicích zvyšují, zatímco dobré π -akceptory (např. CO, C=C) reaktivitu snižují. Z těchto obecných trendů však existuje mnoho výjimek.

4.1 Adice nepolárních činidel.

Tento typ adice vyžaduje koordinačně nenasycený komplex. Nejběžnější a nejpodrobněji studovaná reakce tohoto typu je cis adice vodíku, která je základním krokem v katalytických cyklech, jako je hydrogenace alkenů, alkinů a arenů, hydroformylace a reduktivní oligomerizace oxidu uhelnatého ("Fischer-Tropschova syntéza"). Jsou známy tři mechanismy aktivace H_2 (Schéma 4.4; 4.5; 4.6):

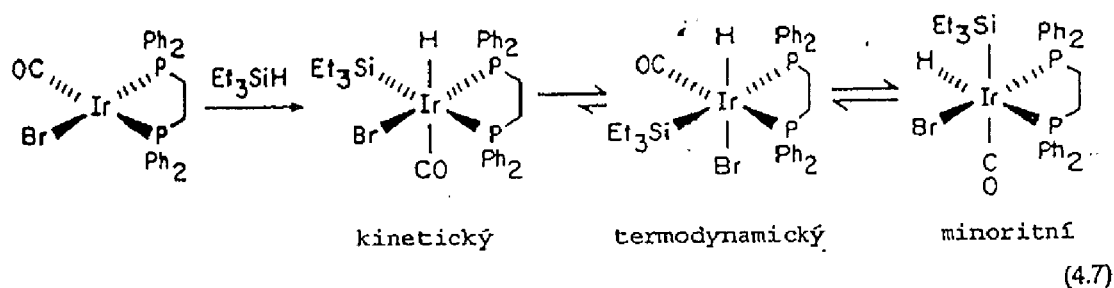


(4.4)

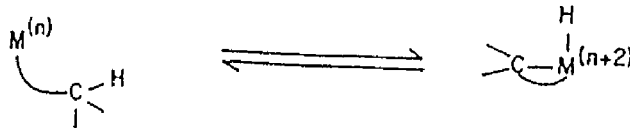


První dvě reakce jsou oxidativní adice, zatímco třetí reakce - heterolytická aktivace, oxidativní reakcí není (nemění se formální oxidační stav kovu). Kinetickým produktem adice je cis - dihydrid, který se však může dále isomerizovat na trans isomer.

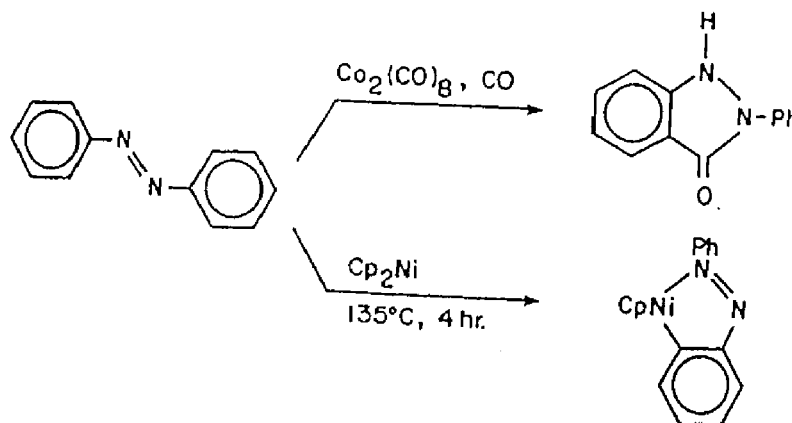
Oxidativní adice Si-H je jedním z nejjednodušších způsobů tvorby vazby kov - křemík. Je známa pro řadu přechodných kovů a uplatňuje se při katalyzované hydrosilylaci alkenů, alkinů a ketonů. Z mechanistického hlediska je adice Si-H velmi podobná oxidativní adici H-H (Schéma 4.7).



Oxidativní adice C-H. Tento typ reakce - selektivní aktivace C-H a následná funkcionlizace, je středem pozornosti organometalických chemiků vzhledem k potenciálnímu technologickému významu. Jsou známy příklady všech tří mechanismů uvedených pro adici H-H. Radikálový mechanismus je poměrně řídký, obvyklejší jsou zbývající dva mechanismy (heterolytická aktivace a oxidativní adice). Přes značnou pozornost, která je této oblasti věnována, jsou tyto reakce dosud poměrně vzácné. Mnohem obvyklejší než intermolekulární adice je intramolekulární oxidativní adice C-H, známá jako *cyklometalace*, nebo *orthometalace* (pokud je aktivována C-H vazba v ortho poloze aromátu) (Schéma 4.8).

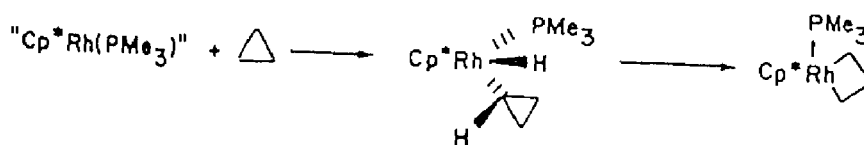


např.:



(4.8)

Oxidativní adice C-C je prakticky omezena pouze na cyklopropanové deriváty a podobné napnuté systémy. Tomuto ději je mnohdy předřazena oxidativní adice C-H (Schéma 4.9). Štěpení C-C vazeb, které nemají pnutí, je velmi vzácné.



(4.9)

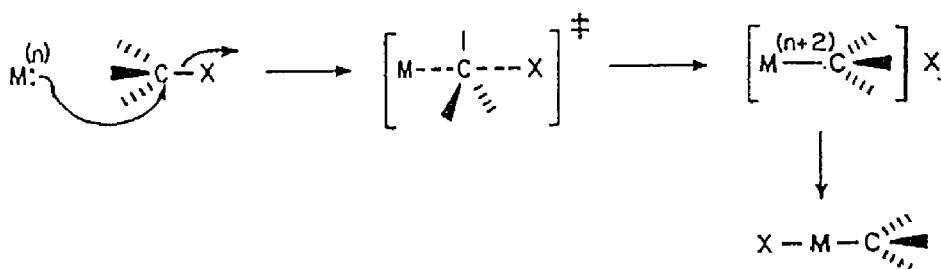
2 Oxidativní adice polárních, elektrofilních činidel.

Některé příklady oxidativních reakcí tohoto typu byly uvedeny již dříve v souvislosti s aktivitou "Vaskova komplexu". Oxidativní adice elektrofilních činidel jsou často komplikované kolika navzájem si konkurujícími mechanismy. Kromě dvouelektronové oxidace zde prakticky dý nelze vyloučit jednoelektronový (radikálový) průběh.

4.2.1 Dvouelektronový mechanismus oxidativní adice elektrofilních činidel.

a) Cis adice - obdobná adici H_2 a RH , je v mnohých případech předpokládána, ale dosud nebyla bezpečně prokázána.

b) S_N2 oxidativní adice. Klasický S_N2 mechanismus (Schéma 4.10) je nejlépe dokumentovaný na oxidativních adicích $Fe(CO)_4^{2-}$. Tento aniont je velmi silným nukleofilem a reaguje s alkyhalogenidy způsobem, který je obdobou alkylace terciárních aminů. Jako nukleofil zde působí atom kovu. S_N2 mechanismus je doložen kinetikou druhého řádu, inverzí konfigurace na uhlíku a pořadím reaktivity RX : $Me > \text{primární} > \text{sekundární} > \text{terciární}$ a $I > Br > Cl > F$ (Schéma 4.11). Tento mechanismus je pravděpodobný pro reakci většiny komplexů s konfigurací d^8 a d^{10} s primárními, sekundárními, allylovými a benzylovými halogenidy.



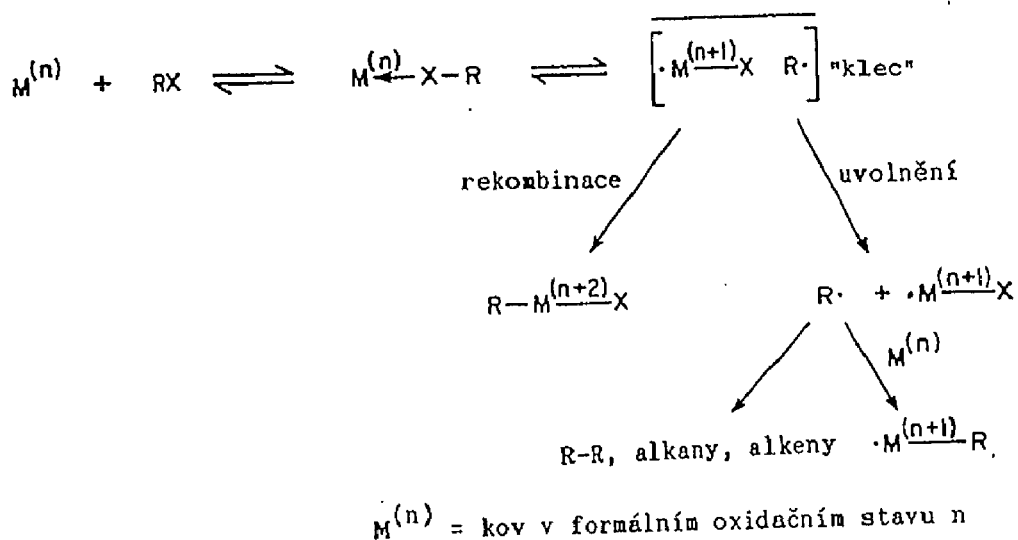
(4.10)

4.2.2 Jednoelektronový mechanismus oxidativní adice.

Jak již bylo uvedeno, může tento mechanismus prakticky vždy konkurovat mechanismu dvouelektronovému. Bylo zjištěno několik typů jednoelektronových oxidativních adicí.

a) Odtřzení atomu radikálem, který je lokalizovaný na kovu a kombinace vzniklého radikálu s dalším atomem kovu. Při tomto typu adice dochází k jednoelektronové oxidaci na dvou kovových centrech t.j. $2M^{(n)}$ na $2M^{(n+1)}$ (Schéma 4.12). Tento mechanismus je obvyklý pro komplexy $Co(II)$ a $Rh(II)$, které mají elektronovou konfiguraci d^7 a jsou výbornými jednoelektronovými, ale špatnými dvouelektronovými redukčními činidly. Charakteristickými rysy tohoto typu reakce jsou: stechiometrie 2:1, racemizace na uhlíku (R^\cdot intermediát), kinetika druhého řádu (rychlost úměrná $[M^\cdot][RX]$), relativní reaktivita charakteristická pro radikálové reakce t.j. $\text{terciární} > \text{sekundární} > \text{primární} > CH_3$ a důkazy existence volných radikálů (inhibice, EPR).

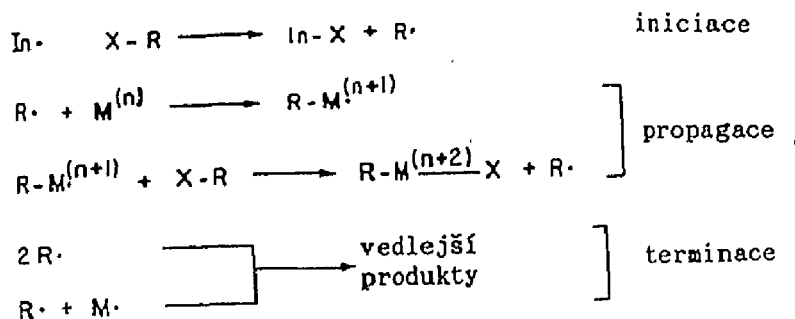
b) Přenos elektronu řízený mechanismem vnitřní sféry. Tento typ oxidativní adice vyžaduje koordinačně nenasycený kov schopný dvouelektronové oxidace. Organický halogenid se nejprve koordinuje ke kovu a následující přenos elektronu poskytne dvojici radikálů ($R\cdot$ a komplex kov-halogen), která je držena pohromadě v jakési "kleci" okolními molekulami rozpouštědla. Rekombinací těchto radikálů vznikne produkt oxidativní adice, zatímco uniknutí $R\cdot$ vede ke vzniku vedlejších produktů. (Schéma 4.13).



(4.13)

Produkt této reakce je stejný jako při S_N2 mechanismu, rozdíl je pouze ve stereochemii na uhlíkovém atomu (racemizace místo inverze).

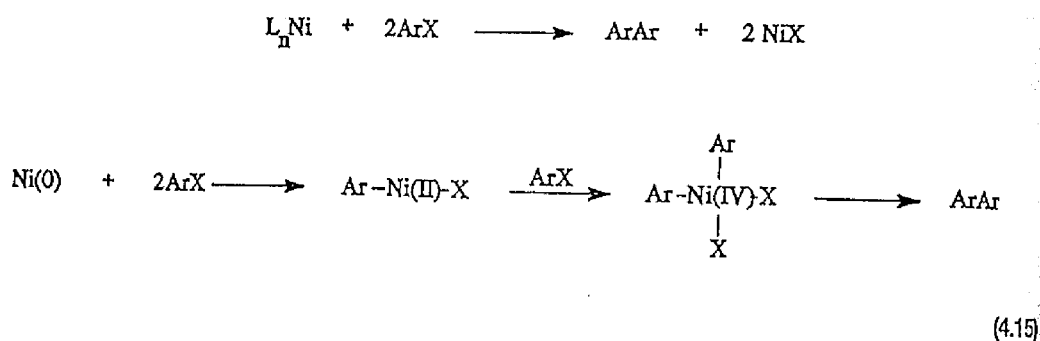
c) Radikálová řetězová reakce. Tento typ mechanismu (Schéma 4.14) rovněž vyžaduje koordinačně nenasycený kov schopný dvouelektronové oxidace a navíc zdroj volných radikálů k iniciaci. Mezi obvyklé iniciátory patří $h\nu$, stopové nečistoty, stopy O_2 (může působit jako iniciátor i inhibitor!), případně samotný substrát RX (viz případ ad b)).



(4.14)

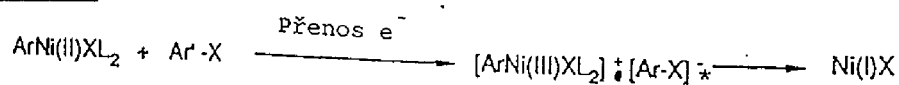
Přítomnost volných radikálů je zřejmá z racemizace na uhlíku, přítomností produktů rekombinace R' a inhibicí reakce látkami, které likvidují volné radikály.

Snad nejnámějším případem radikálové řetězové reakce je kapling arylhalogenidů působením d^{10} komplexů nejčastěji Ni(0). O této reakci se předpokládalo, že nejprve vznikne dvojnásobnou oxidativní adicí ArX na Ni(0) $Ar_2Ni(IV)X_2$, který poskytne reduktivní eliminací produkt a NiX_2 (Schéma 4.15).

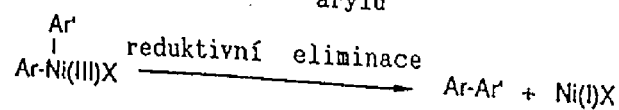
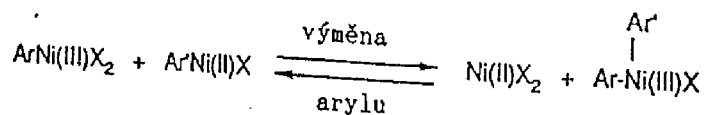
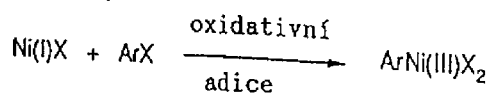


Ve skutečnosti však jde o radikálovou řetězovou reakci, která zahrnuje cyklus Ni(I) - Ni(III) (Schéma 4.16).

Iniciace



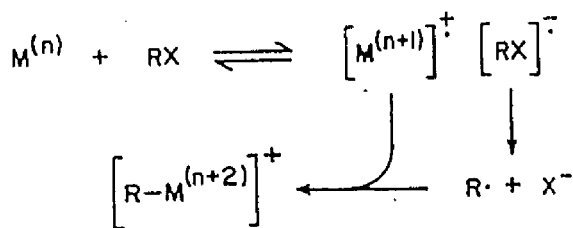
Propagace



(4.16)

d) Přenos elektronu řízený mechanismem vnější sféry. Při tomto typu reakce (Schéma 4.17) redukuje *koordinčně nasycený* komplex substrát (RX nebo ArX). Vzniklý radikálaniont $RX^{\cdot-}$ (na rozdíl od případu b) volný) se štěpí na radikál R' a halogenidový aniont. R' pak reaguje s kationtem kovu za vzniku produktu. Na rozdíl od jednoelektronových mechanismů b) a c) není výsledkem R-

$M^{(n+2)}-X$ ale $[R-M^{(n+2)}]^+$, formální produkt adice R^+ ke koordinčně nenasycenému M . Vedlejší reakce jsou zdvojení a disproportionace R^+ .

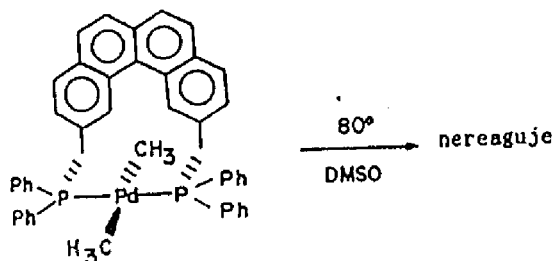
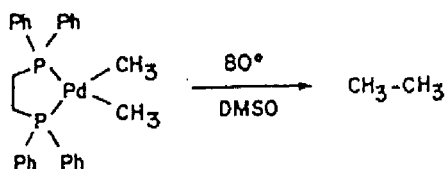


(4.17)

4.3 Reduktivní eliminace.

Reakce, které jsou uvedeny ve schématech 4.1 a 4.2, mohou probíhat i opačným směrem t.j. zprava doleva. Přitom dochází ke snížení formálního oxidačního stavu kovu a proto jsou tyto reakce označovány jako reduktivní eliminace. Velký význam reduktivní eliminace vyplývá z toho, že se při ní tvoří C-C vazba, případně vazba uhlíku s jinými prvky. Největší význam má eliminace dvou ligandů z jednoho atomu kovu (Schéma 4.1). Tento typ reduktivní eliminace bývá posledním krokem při homogenně katalyzovaných reakcích, ve kterém dochází k uvolnění organického produktu z kovu. Mnohé reduktivní eliminace jsou tak exotermní, že odpovídající oxidativní adice nemohou (z termodynamických příčin) vůbec proběhnout. Snadnost a průběh reduktivní eliminace je ovlivněn následujícími faktory:

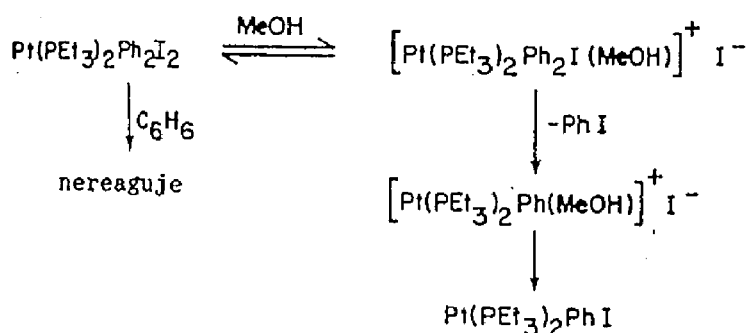
a) Eliminované ligandy musí být v cis- uspořádání. Tato podmínka je zřejmá ze Schématu 4.18. Zatímco první komplex snadno eliminuje ethan, druhý, ve kterém nemohou methylové skupiny vzájemně zaujmout cis- uspořádání, za stejných podmínek nereaguje.



(4.18)

b) Rychlost reduktivní eliminace zvyšuje kladný náboj na atomu kovu. Klasickým případem je reakce uvedená ve schématu 4.19. Výchozí Pt(IV) komplex je v benzenovém roztoku stabilní, v methanolu však snadno eliminuje jodbenzen. Reakce je zpomalována jodidovými anionty. Zjevně tedy komplexní kationt, vzniklý disociací $I^{(-)}$ v methanolu, eliminuje jodbenzen mnohem rychleji než původní neutrální komplex.

Oxidace, t.j. zvýšení formálního oxidačního stavu kovu, může rovněž iniciovat reduktivní eliminaci. Příklad uvádí schéma 4.20. Termolýza neutrálního komplexu poskytne ethan a ethylen jako výsledek β -eliminace v prvním kroku. Elektrochemická oxidace vede k monokationtu, který eliminuje ethan, ethylen a butan, t.j. produkty homolýzy vazby Fe-Et vedoucí k ethylovým radikálům. Další oxidací vznikne dikationt, který rychle a selektivně poskytne butan, t.j. produkt reduktivní eliminace.



(4.19)

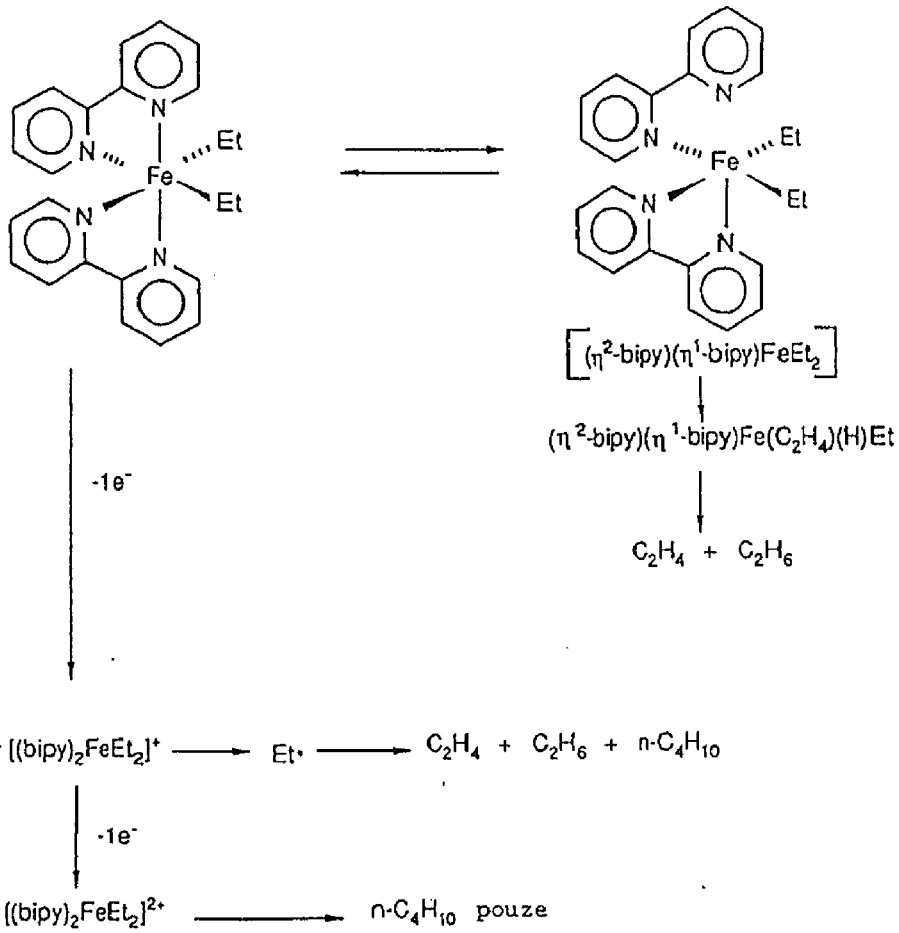
Stejně jako oxidace může v některých případech posloužit i tvorba "charge transfer" komplexu s elektronově deficitním alkenem, jako je např. tetrakynoethylen nebo maleinanhydrid.

Urychlení reduktivní eliminace lze v uvedených případech vysvětlit tím, že při reduktivní eliminaci nedochází pouze k formálnímu, ale ke skutečnému snížení náboje na atomu kovu (přesto, že přiřazení oxidačního stavu je formální záležitostí).

Disociace σ -donorového atomu rovněž snižuje elektronovou hustotu na atomu kovu a může tak indukovat reduktivní eliminaci.

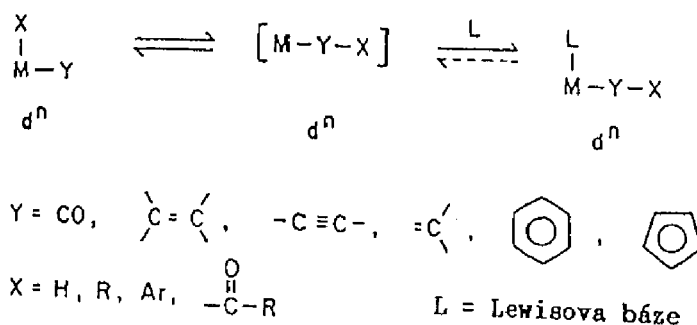
c) Reduktivní eliminace vedoucí k tvorbě C-H vazby (a vazby C-COR) jsou obvykle mnohem rychlejší než eliminace vedoucí k vazbám C-C a C-X.

d) Existují nepřímé důkazy o tom, že reduktivní eliminace vedoucí k tvorbě vazeb C-C, C-H a C-X probíhá vždy s retencí konfigurace na uhlíku.



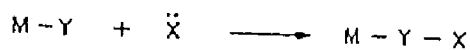
5. INTRAMOLEKULÁRNÍ INZERCE.

Mnoho organometalických reakcí má za následek vmezeření nenasyceného ligandu **Y** do sousední vazby kov-ligand M-X. Přitom se uvolní koordinační místo, které obvykle obsadí **další** ligand L (Schéma 5.1). Tímto vstupujícím ligandem může být jakákoliv Lewisova báze, **včetně** rozpouštědla.



(5.1)

Tuto intramolekulární reakci je nutno odlišit od intermolekulární adice nukleofilu X na koordinovaný ligand M-Y (Schéma 5.2). Tento typ reakce bude diskutován v Kapitole 6.



(5.2)

Intramolekulární inzerce jsou součástí mnoha důležitých reakcí. Karbonylační reakce a hydroformylace zahrnují inzerce CO (Kapitola 11) a při katalytické hydrogenaci a polymerizaci alkenů dochází k inzerce alkenů. β -Eliminace, která je nejběžnějším způsobem rozkladu alkylových sloučenin přechodných kovů, je naproti tomu zpětnou reakcí k inzerce alkenů do vazby M-H.

Intramolekulární inzerce mají tyto základní rysy:

- Během reakce nedochází ke změně formálního oxidačního stavu (s výjimkou karbenových a karbinových ligandů).
- Reagující ligandy musí být navzájem v cis uspořádání. Pokud jsou cis polohy blokovány, inzerce ani zpětná reakce (např. β -eliminace) neprobíhají.
- Vzhledem k tomu, že se při inzerce uvolní jedno koordinační místo, je koordinační nenasycenost nutná pro zpětnou reakci. Koordinačně nasycené (18 elektronové) komplexy proto nepodléhají β -eliminaci. V těchto případech musí zpětné reakci předcházet disociace ligandu.

d) Pokud je migrujícím ligandem chirální uhlíkový atom, probíhá reakce se zachováním konfigurace na uhlíku.

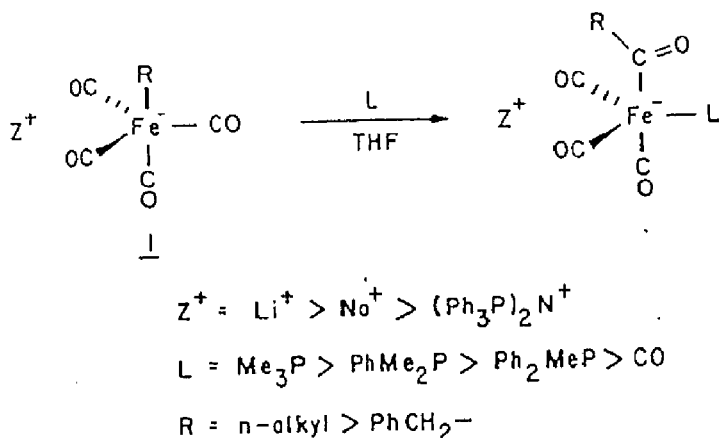
e) Jsou známy jak případy, kdy migruje X na Y (uvolní se koordinační místo, kde byl původně vázán ligand X), tak i případy, kdy se vmezeří Y do vazby M-X (uvolní se tak místo, kde byl původně vázán ligand Y).

f) Poloha rovnováhy reakce závisí na síle vazeb M-X, M-Y a M-(YX).

g) V mnoha případech může být reakce urychlena jednoelektronovou oxidací výchozího komplexu X-M-Y. Stejný efekt mají Lewisovy kyseliny.

5.1 Inzerce oxidu uhelnatého.

Tato reakce patří mezi nejdůležitější a z mechanistického hlediska nejstudovanější intramolekulární inzerce. Je známa u všech přechodných kovů a u všech d-elektronových konfigurací. Typickým příkladem je reakce alkyltetrakarbonylferátového aniontu s přidáním ligandem, která vede k acylovému komplexu (Schéma 5.3).



(5.3)

Na tomto případě je možno demonstrovat některé charakteristické rysy intramolekulární inzerce.

Tvorba silného iontového páru reakci urychluje. Důvodem je elektrofilní katalýza kovovým kationtem, který se koordinuje ke kyslíkovému atomu acylové skupiny produktu silněji než ke karbonylovému ligandu. Schopnost koordinace kationtů ke kyslíku klesá v pořadí uvedeném ve Schématu 5.3.

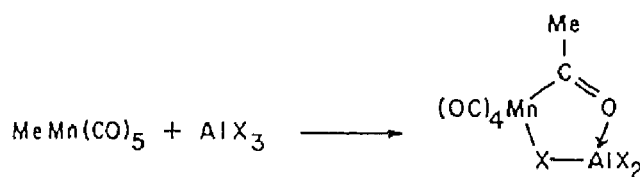
Vzrůst nukleofility vnějšího ligandu vede k urychlení reakce, protože se usnadní obsazení uvolněného koordinačního místa.

Snadnost migrace jednotlivých ligandů klesá v pořadí: $n\text{-alkyl} \geq \text{Et} > \text{Me} > \text{PhCH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH} \geq \text{Ph}, \text{ROCH}_2 > \text{HOCH}_2 \gg \text{H} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{CF}_3$. Přitom poslední tři uvedené skupiny obvykle nemigrují.

Z mechanistických studií vyplývá, že v případě inserce CO migruje alkyl na karbonylovou skupinu a nedochází tedy ke "vmezeření" CO do vazby kov-alkyl. Migrace alkylu přitom probíhá stereospecificky, s retencí konfigurace na uhlíku alkylové skupiny. Rovněž migrace *cis*- a *trans*-alkenylderivátů (-CH=CHR) probíhá s retencí konfigurace na dvojně vazbě.

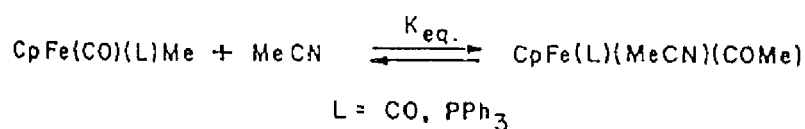
Zvýšení polarity rozpouštědla vede ve většině případů k urychlení inserce, jsou však známy i případy, kdy je zvýšená polarita rozpouštědla bez vlivu nebo dokonce vede ke zpomalení reakce. Důvody nejsou zcela jasné.

Rovněž přítomnost silné Lewisovy kyseliny, jako je např. AlCl_3 , způsobuje značné zvýšení reakční rychlosti. Např. v případě uvedeném ve Schématu 5.4 je inserce urychlena 10^8 x! Tento efekt je způsoben mnohem větší basicitou karbonylového kyslíku acylové skupiny ve srovnání s kyslíkem karbonylového ligandu ve výchozím komplexu.



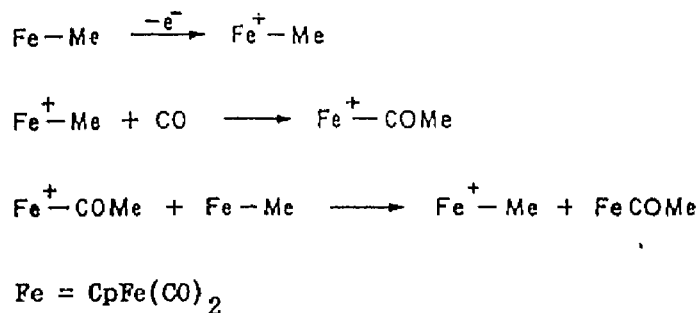
(5.4)

Výrazný vliv na rychlost a polohu rovnováhy inserčních reakcí má oxidace výchozího komplexu. Typickým příkladem je reakce na Schématu 5.5. Oxidací Fe^{II} na Fe^{III} se zvýší rychlost inserce více než 10^{11} x a rovněž hodnota rovnovážné konstanty se zvýší asi 10^{11} x. Stechiometrickým množstvím oxidačního činidla tak můžeme převést CpFe(CO)(L)Me na $[\text{CpFe(L)(MeCN)(COMe)}]^+$.



(5.5)

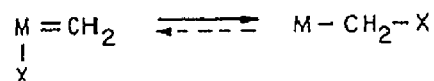
Pokud je termodynamika elektronového přenosu příznivá a rychlost přenosu dostatečně vysoká, může dojít k redox katalýze a celý proces proběhne pouze s malým množstvím oxidačního činidla (Schéma 5.6). Podmínkou, aby mohl uvedený proces probíhat katalyticky, je, aby byla oxidovaná forma produktu inserční reakce silnějším oxidačním činidlem než je výchozí alkylový komplex. Protože je acylový ligand elektronegativnější než alkyl, je tato podmínka často splněna.



(5.6)

5.2 Inzerce karbenů.

Tato reakce (Schéma 5.7) byla pozorována a studována poměrně nedávno. Podobně jako v případě inzerce CO může být inzerce karbenů (pokud $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{OR}$) vratná. Zpětná reakce, známá jako α -eliminace, umožňuje přípravu některých karbenových komplexů.

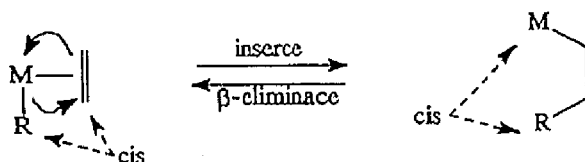


(5.7)

Charakteristickým rysem karbenových komplexů je, že inzerce může probíhat opakovaně za vzniku polymerních produktů. Takto dochází například k polymerizaci diazomethanu za vzniku polyethylenových komplexů a obdobná reakce na povrchu kovu je základem Fischer-Tropschovy syntézy lineárních uhlovodíků z CO a H_2 (Kapitola 11).

5.3 Inzerce alkenů a alkinů.

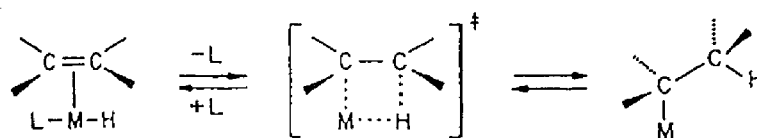
Inzerce alkenů je klíčovým krokem mnoha katalytických i stechiometrických reakcí, které vedou ke vzniku σ -alkylových komplexů a tvorbě C-C vazby (Schéma 5.8).



(5.8)

Stereochemie této reakce je opět *cis*- a to jak z hlediska uspořádání migrující skupiny a alkenu na atomu kovu, tak i z hlediska samotného alkenu. Jedná se o *cis*- adici na dvojnou C=C vazbu. Přitom, stejně jako v případě inserce CO dochází k retenci konfigurace na migrujícím atomu uhlíku. Snadnost migrace jednotlivých ligandů obvykle klesá v pořadí H >> R, vinyl, Ph > R-C(O)- >> -OR, -NR₂.

Migrace hydridového ligandu. Intramolekulární migrace vodíku na koordinovaný alken je součástí katalytické hydrogenace alkenů, hydroformylace a mnoha dalších reakcí. Obrácená reakce - *β*-eliminace, je nejobvyklejším způsobem rozkladu σ-alkylových komplexů. Obecný průběh inserce alkenu znázorňuje Schéma 5.9. V transitním stavu jsou kov, alken a vodíkový atom koplanární a tvoří tak čtyřcentrický transitní stav. Migrace vodíku probíhá většinou tak snadno, že komplexy, které obsahují hydridový a alkenový ligand vedle sebe prakticky neexistují. Vyjimku tvoří komplexy, kde je hydridový ligand v *trans*- poloze vůči alkenu. Rovněž *β*-eliminace probíhá velmi snadno a je příčinou nestálosti σ-alkylových komplexů, které mají v *β*-poloze vodíkové atomy a kde není *β*-eliminace znemožněna např. sterickými vlivy.

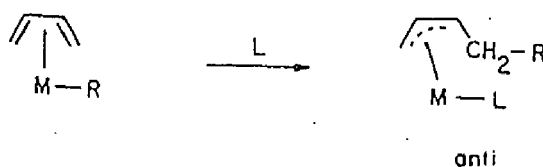


(5.9)

Migrace alkylových skupin. Tento typ inserce je předpokládán u mnoha reakcí, dosud však byl přímo pozorován jen v několika případech. Nejvýznamnější reakcí, při které dochází k migraci alkylového ligandu k alkenu, je Ziegler-Nattova polymerizace alkenů, která bude probírána v Kapitole 10.

Inzerce alkinů je obdobou inserce alkenů. Stejně jako při inserci alkenů dochází k *cis* adici na trojnou vazbu a retenci konfigurace na migrujícím atomu uhlíku. Neznámější případy jsou katalytická trimerizace a karbalkoxidace alkinů (Kap. 17).

Inzerce polyenů je mezistupněm např. při katalyzované polymerizaci dienů (Kapitola 10). K inserci dochází v těchto případech mnohem snadněji než u jednoduchých alkenů. Důvodem je, že produkt inserce polyenu zůstává stále π-komplexem (Schéma 5.10).



(5.10)

V některých případech bývá obtížné odlišit intramolekulární inserci od intermolekulární reakce. Charakteristickým znakem intramolekulárního průběhu je vznik anti-η³-allylového komplexu (Schéma 5.10).

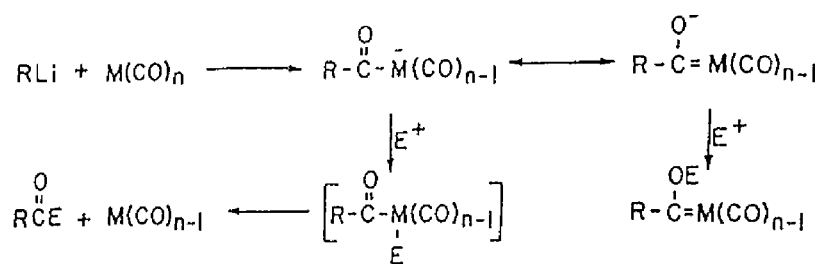
6. REAKCE KOORDINOVANÝCH LIGANDŮ S NUKLEOFILY.

Reakce komplexů přechodných kovů s nukleofily můžeme rozdělit do dvou skupin: Reakce, při nichž je nukleofilem napadán přímo kov, a reakce, kdy nukleofilní částice reaguje s vázaným ligandem. Prvně jmenovaný proces je základem reakcí, které vedou k výměně ligandů (Kapitola 3), zatímco reakce druhého typu nacházejí stále větší uplatnění v organické syntéze.

Většina nenasycených ligandů, jako je např. CO, R-NC, alkeny, dieny a areny jsou elektronově bohaté molekuly, které snadno podléhají elektrofilním reakcím, ale za normálních okolností s nukleofily nereagují. Komplexace elektronově deficitním přechodným kovem však vede ke snížení elektronové hustoty ligandu a obrácení reaktivity. Komplexací aktivované molekuly pak snadno reagují s nukleofily. Tato aktivace je tím větší, čím větší je elektronový deficit na kovovém atomu. Komplexní kationty jsou proto reaktivnější než neutrální komplexy a ty svou reaktivitou předčí komplexní anionty. Obvykle se uvádějí tyto faktory, které usnadňují přímou adici nukleofilu (bez předchozí koordinace nukleofilu ke kovu): 1. vysoká reaktivita nukleofilu; 2. koordinační nasycenost kovu; 3. formální kladný náboj kovu; 4. přítomnost π -akceptorových ligandů, které odčerpávají elektrony dodané kovu adicí nukleofilu.

6.1 Reakce nukleofilů s komplexovaným CO.

Karboonylové komplexy reagují s řadou nukleofilů, jako jsou např. některé hydridy, organolithná a Grignardova činidla, alkoxidy, hydroxidy, aminy a aminové anionty. S alkyl- a aryllithnými sloučeninami vznikají anionoidní acylové komplexy ("ate" komplexy). Záporný náboj těchto komplexů je, podobně jako v organických enolátech, delokalizován po celém systému acyl-kov. Reakce těchto komplexů s elektrofilu pak může probíhat buď na kovu (tato reakce je většinou následována redukční eliminací vedoucí ke vzniku C-C vazby), nebo na kyslíku za vzniku karbenových komplexů (Schéma 6.1). Průběh reakce s elektrofilu je dán především povahou kovu, ale dá se do určité míry ovlivnit i výběrem elektrofilu. "Měkké" elektrofilu, jako organické halogenidy a tosyláty, reagují přednostně na kovovém atomu, zatímco "tvrdá" činidla jako Meerweinovo činidlo ($R_3O^+BF_4^-$), nebo fluorsulfonáty reagují přednostně na kyslíku.



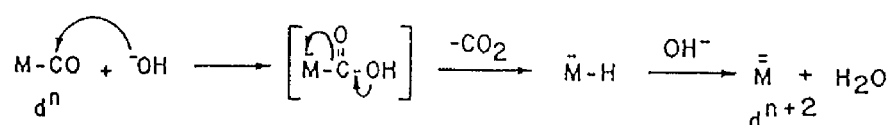
M = Cr, Mo, W; n = 6

M = Fe; n = 5

M = Ni; n = 4

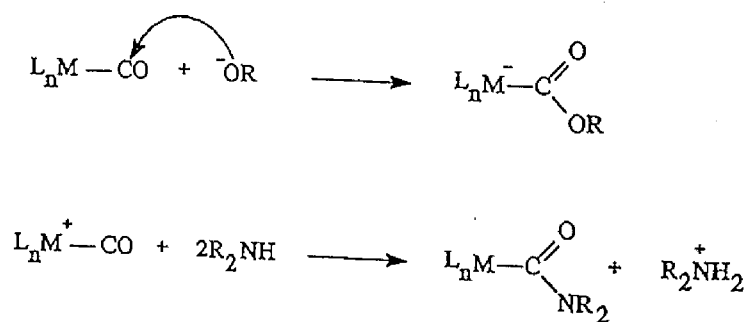
(6.1)

Reakce karbonylových komplexů s hydroxylovým aniontem vede k hydroxykarbonylovým komplexům, které jsou většinou nestabilní a dekarboxylují za vzniku hydridu. Mnohé hydridy jsou kyselé, takže přebytkem báze dochází k deprotonaci za vzniku dianiontu. Výsledkem je celkově dvouelektronová redukce kovového komplexu (Schéma 6.2). Oxid uhelnatý a vodný roztok silné báze se proto často využívají k redukci komplexů přechodných kovů.



(6.2)

Alkoxidy a amidy reagují s komplexovaným oxidem uhelnatým za vzniku alkoxykarbonylových a karbamoylových komplexů (Schéma 6.3). Některé komplexy tohoto typu jsou nezapomenutelné produkty řady synteticky významných karbonylačních reakcí (Kapitola 11).

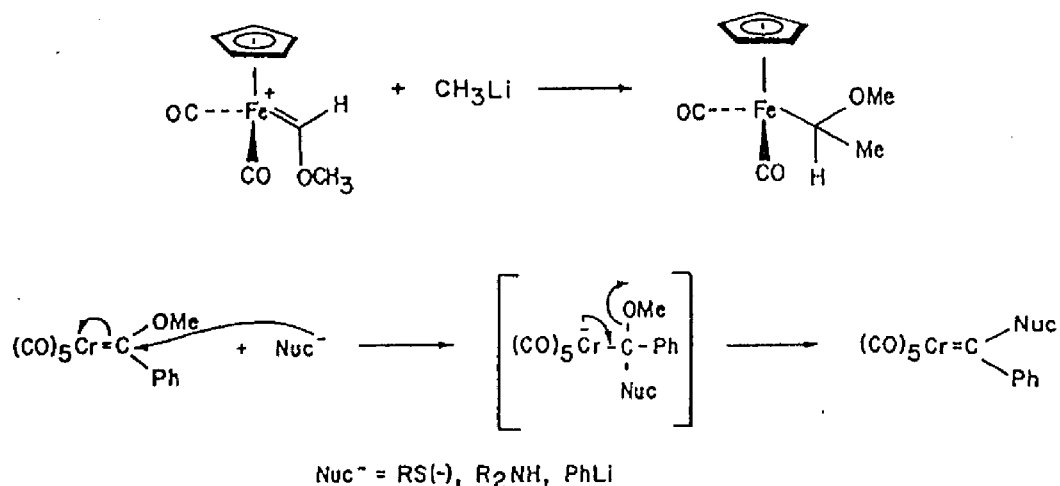


(6.3)

6.2 Reakce nukleofilů s karbenovými a karbinovými komplexy.

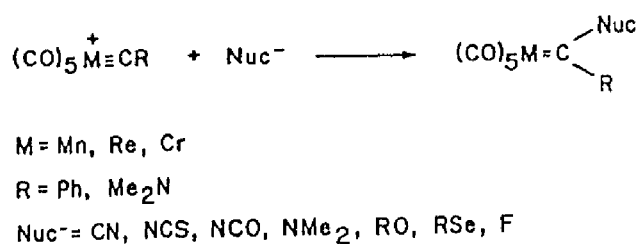
Kationoidní karbenové komplexy adují nukleofily za vzniku neutrálních alkylových komplexů. Neutrální karbenové komplexy mohou reagovat jak adičním, tak i adičně - eliminačním mechanismem (Schéma 6.4). Druhý způsob je velmi užitečný především pro přípravu substituovaných karbenových komplexů obsahujících heteroatom a svým mechanismem připomíná některé reakce (transesterifikaci a aminolýzu) esterů karboxylových kyselin.

Uvedené nukleofilní adiční reakce jsou omezeny na elektrofilní karbenové komplexy, t.j. takové, které mají kladný náboj nebo nesou ligandy (jako CO), které stabilizují záporný náboj.



(6.4)

Produktem reakce karbinů s nukleofily jsou karbenové komplexy (Schéma 6.5). Protože se však karbinové komplexy většinou připravují z karbenových, nemá tato reakce pro jejich přípravu velký význam.

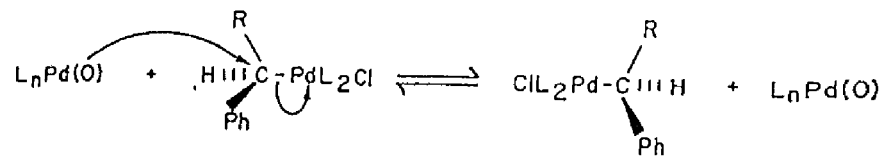


(6.5)

6.3 Nukleofilní štěpení σ-vazby kov-uhlík.

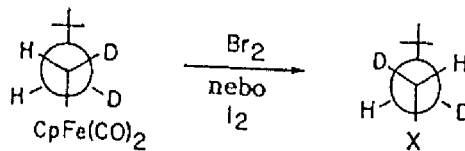
Nukleofilní štěpení σ-vazby kov-uhlík hraje důležitou roli při mnoha syntetických reakcích. Nejjednodušším případem této reakce je výměna alkyly znázorněná na Schématu 6.6. Tato reakce probíhá relativně velmi snadno, protože je "termicky neutrální" (výchozí látky a produkty mají

stejnou energií) a může být nepříjemnou komplikací při reakcích opticky aktivních substrátů, neboť vede k racemizaci.



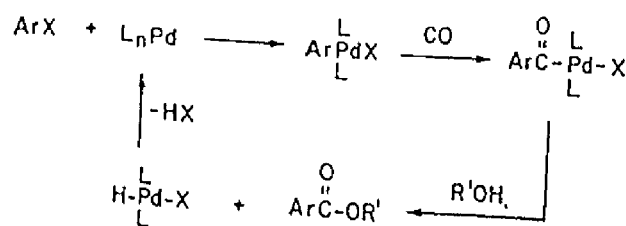
(6.6)

Štěpení σ -alkylových komplexů ostatními nukleofily je mnohem méně časté, protože kovové komplexy jsou obecně špatné odstupující skupiny. Nukleofilní štěpení je možno usnadnit oxidací kovu, která vede k oslabení vazby kov-uhlík a vytváří z kovu lepší odstupující skupinu. Takových, oxidací vyvolaných nukleofilních štěpení je známa celá řada a některé z nich našly syntetické uplatnění. Bylo prokázáno, že oxidativní štěpení probíhá s inverzí konfigurace na uhlíku (Schéma 6.7).



(6.7)

Snadno také dochází k nukleofilnímu štěpení σ -vazby kov-uhlík v acylových komplexech. Produktem jsou deriváty karboxylových kyselin. Protože acylové komplexy vznikají většinou velmi snadno z σ -alkylových komplexů inzercí CO, je tato reakce základem mnoha karbonylačních reakcí katalyzovaných přechodnými kovy (Schéma 6.8).



(6.8)

6.4 Reakce nukleofilů s nenasycenými uhlovodíkovými ligandy.

Nenasycené uhlovodíky jako alkeny, polyeny a aromáty jsou elektronově bohaté a za normálních okolností s nukleofily nereagují. Komplexace elektronově deficitního kovu však způsobí aktivaci těchto ligandů. Kov zde působí jako aktivující skupina přitahující elektrony. Ne všechny komplexy nenasycených uhlovodíků však reagují s nukleofily. Kov musí být v relativně vysokém oxidačním stavu (II - IV), musí mít kladný náboj a (nebo) dostatečný počet elektronakceptorových ligandů (např. CO), které usnadňují stabilizaci záporného náboje vzniklého adicí nukleofilu. Velmi podrobně byly studovány nukleofilní adice na *18-elektronové komplexní kationty*, obsahující nenasycené uhlovodíkové ligandy. Na základě velkého množství experimentálních dat byla formulována tzv. **Davisova pravidla**, která umožňují, pokud jsou správně aplikována, předpovědět u *kineticky řízených reakcí* nejpravděpodobnější místo nukleofilního útoku. Pro potřebu těchto pravidel jsou uhlovodíky klasifikovány jako *liché* a *sudé* (podle čísla η) a na *uzavřené* (cyklicky konjugované) a *otevřené* (necyklické) (Obr. 6.1).

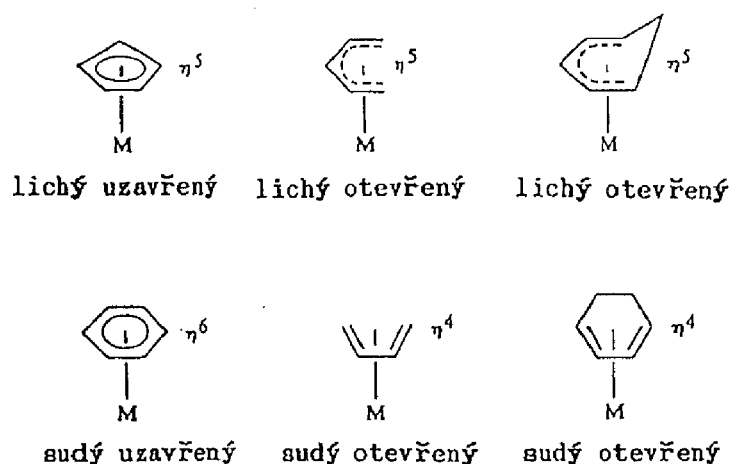
Pravidla:

1. K adici nukleofilu dochází přednostně na sudém koordinovaném alkenu, který nemá nepárové elektrony ve svém HOMO.
2. Nukleofilní adice na otevřené koordinované polyeny je preferovaná před adicí na polyeny uzavřené.
3. U sudých otevřených polyenů dochází k nukleofilnímu útoku vždy přednostně na koncovém uhlíkovém atomu. V případě lichých otevřených polyenů dochází k útoku na koncovém uhlíku pouze tehdy, když je $[M^+]$ skupina silně přitahující elektrony.

První dvě pravidla je možno zjednodušit takto:

Pravidlo 1: *Sudý před lichým*

Pravidlo 2: *Otevřený před uzavřeným*

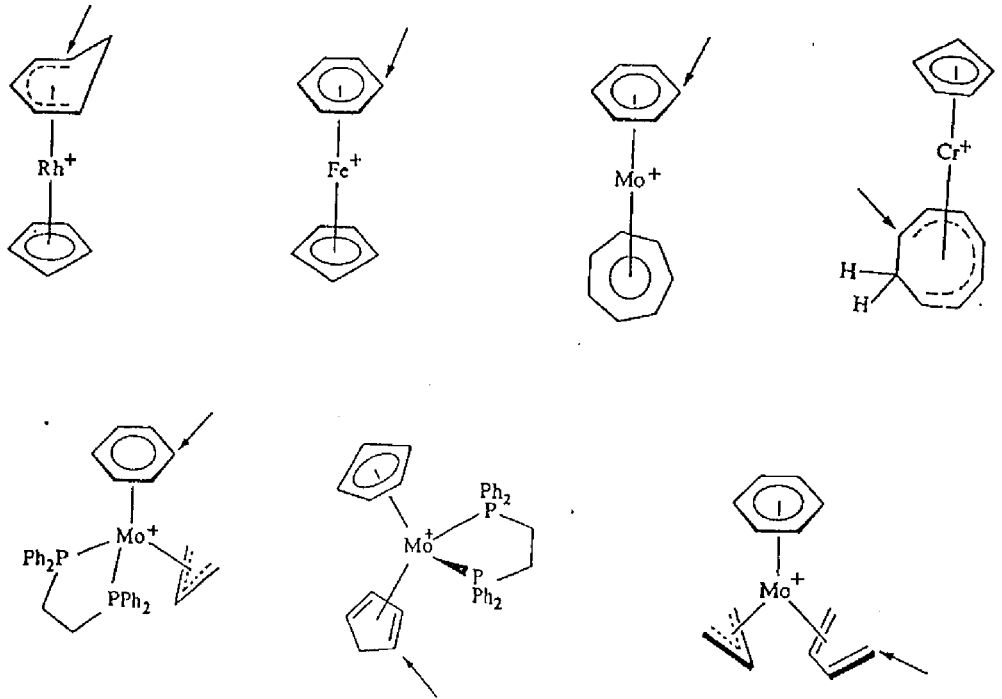


Obr. 6.1

Aplikace těchto pravidel vede k následujícímu celkovému pořadí reaktivity:



Příklady využití Davisových pravidel jsou uvedeny na Obr. 6.2.



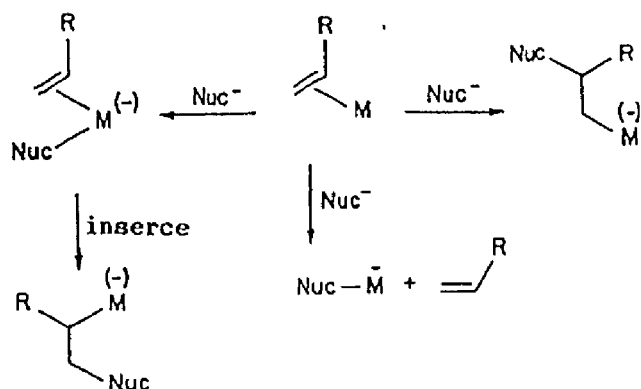
Obr. 6.2

6.4.1 η^2 -Alkenové komplexy.

Většina alkenových komplexů (nejčastěji Pd(II), Pt(II) a Fe(II)) reaguje s nukleofily za vzniku σ -alkylových komplexů. Reakce může proběhnout dvěma způsoby, které se liší jak sterickým průběhem, tak regioselektivitou.

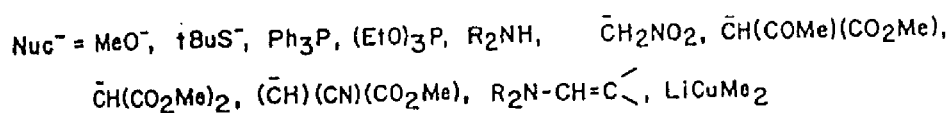
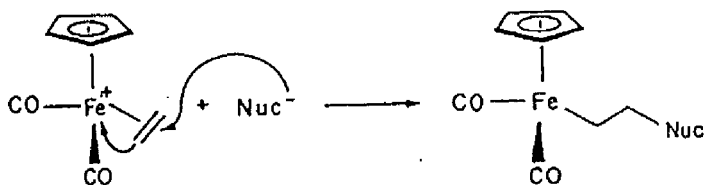
Ve většině případů nukleofil napadá alkenový ligand přímo, bez předchozí koordinace ke kovu. Nukleofil se přitom aduje na dvojnou vazbu z opačné strany než je vázán kov a u nesymetricky substituovaných alkenů přitom dochází k přednostní adici nukleofilu na více substituovaný konec dvojně vazby. V některých případech reaguje nukleofil nejdříve s atomem kovu. Následuje inserce alkenu do vazby kov-nukleofil, takže celkovým výsledkem je cis- adice nukleofilu a kovu na dvojnou vazbu. Přitom k inserci většinou dochází na méně substituovaném konci dvojně vazby alkenu. Oba tyto typy reakcí jsou obvykle omezeny pouze na mono- a

disubstituované alkeny, protože více substituované alkeny se koordinují jen slabě, a jsou proto obvykle snadno substituovány nukleofilem. Substituce alkenu nukleofilem je nejběžnější vedlejší reakcí, zvláště v těch případech, kdy je nukleofil dobrým ligandem. Přehled uvedených reakcí komplexovaných alkenů s nukleofily uvádí Schéma 6.9.



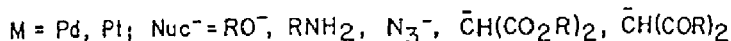
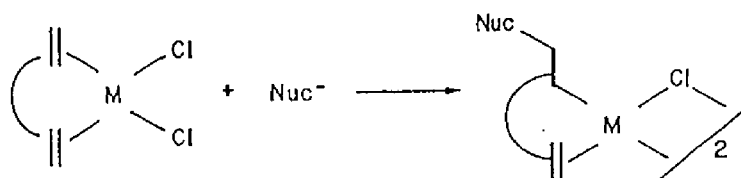
(6.9)

Typickým příkladem jsou reakce η^5 -cyklopentadienylových alkenových komplexů železa, které reagují velkým množstvím různých nukleofilů za vzniku stabilních σ -alkylových komplexů železa (Schéma 6.10). Stereochemie těchto reakcí je jasně trans, zatímco regioselektivita závisí na nukleofilu.



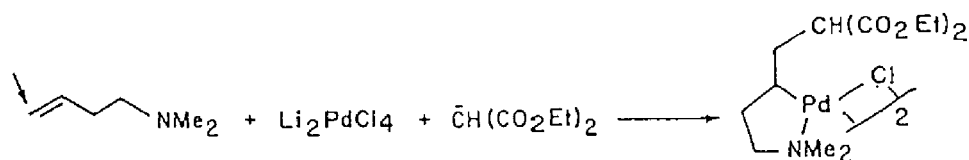
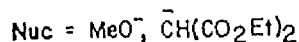
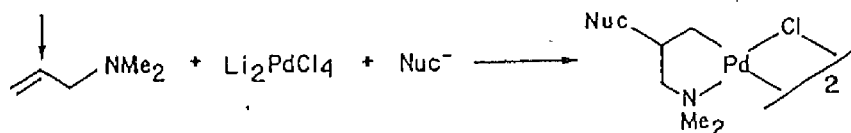
(6.10)

Podobně se chovají komplexy Pd(II) a Pt(II) s alkeny, které jsou schopny tvořit cheláty, např. 1,5-dieny, allylaminy nebo allylsulfidy. Reakce je opět trans vzhledem ke kovu a na rozdíl od nechelatujících alkenů při ní nedochází k substituci ligandu nukleofilem. Produktem reakce 1,5-dienů s nukleofily jsou stabilní cyklické σ -alkylové komplexy, které nereagují s nadbytečným nukleofilem na zbývající koordinované C=C vazbě (Schéma 6.11).



(6.11)

Allylaminy reagují podle očekávání na více substituovaném konci dvojné vazby za vzniku stabilních pětičlenných chelátů. Naproti tomu homoallylaminy ađují nukleofil na koncovém uhlíku, opět za vzniku pětičlenného σ -alkylového komplexu. Tento výsledek je v souladu s pozorováním, že pětičlenné kruhy obsahující palládium jsou značně stáejší než odpovídající kruhy čtyř- a šestičlenné (Schéma 6.12).

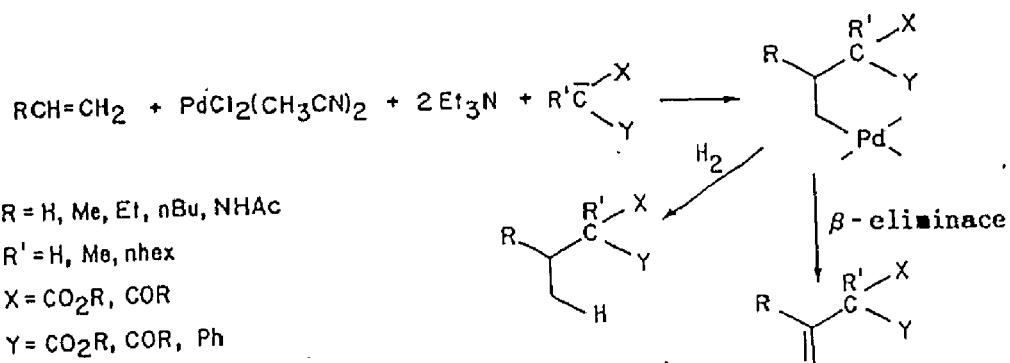
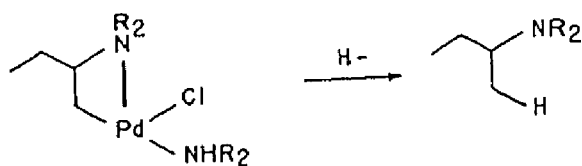
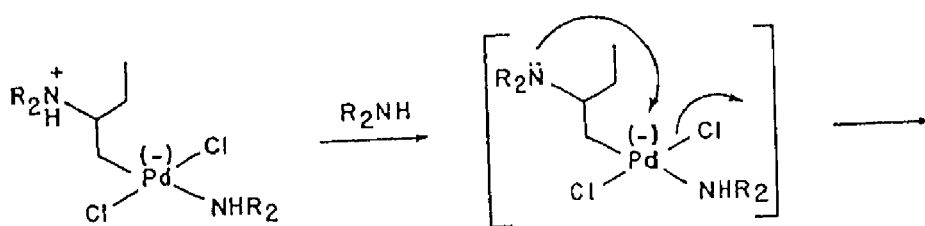
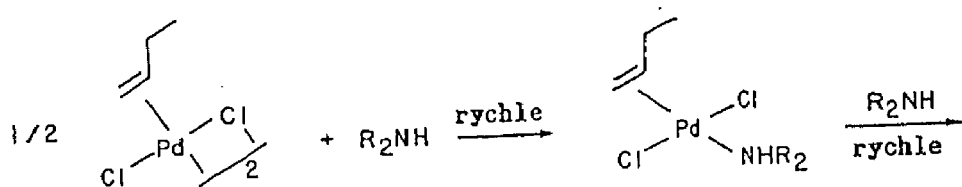


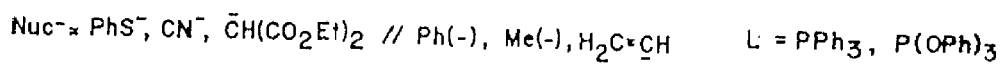
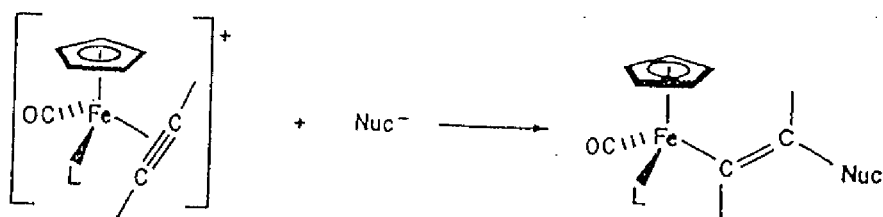
(6.12)

Reakce palladiem komplexovaných monoalkenů s nukleofily je komplikována konkurenční substitucí alkenu nukleofilem, která je obvykle silně preferována. Tento problém byl vyřešen nejprve pro kyslíkaté nukleofily, které se slabě komplexují palladiem, a nedochází proto k substituci alkenu. Na reakci alkenových komplexů Pd(II) s vodou je založen tzv. "Wacker proces" t.j. "oxidace" ethyenu na acetaldehyd. Ostatní alkeny jsou podobně oxidovány na ketony, přičemž dochází k adici nukleofilu na více substituovaný uhlík dvojné vazby (Kapitola 16). Průlom přineslo zjištění, že rozštěpení chlorového můstku dimerních alkenových chlorokomplexů palladia aminy vede k monomerním chloraminokomplexům, jejichž alkenové ligandy snadno reagují s nukleofily. Tohoto zjištění bylo využito k aminaci a alkylnaci alkenů (Schéma 6.13). Tato reakce je příkladem toho, jak jsou reakce organokovových komplexů citlivé na povahu ligandu, a to i v případě, že se ligand reakce přímo neúčastní.

6.4.2 η^2 -Alkinové komplexy.

Stabilní alkinové komplexy přechodných kovů jsou mnohem méně běžné než alkenové komplexy, a to především proto, že jsou velmi reaktivní a snadno vyvolávají oligomerizaci alkinů. Nejznámější jsou kationoidní alkinové komplexy železa, které reagují s řadou nukleofilů za vzniku stabilních trans σ -alkenylových komplexů (Schéma 6.14). V organické syntéze však tato reakce dosud nenalezla uplatnění.

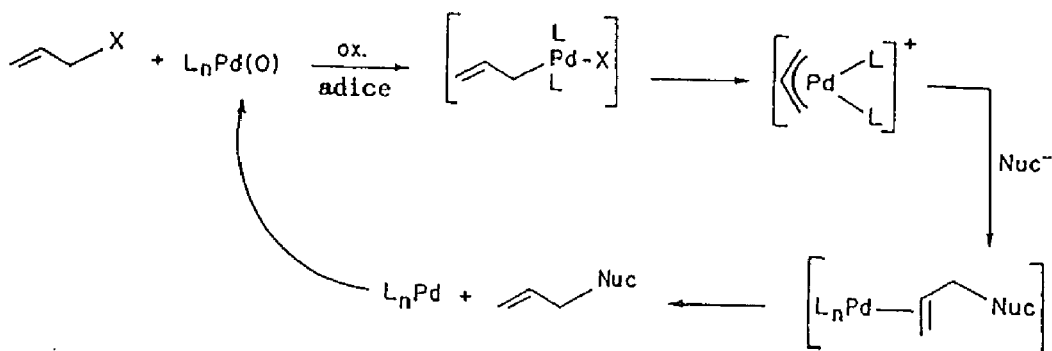




(6.14)

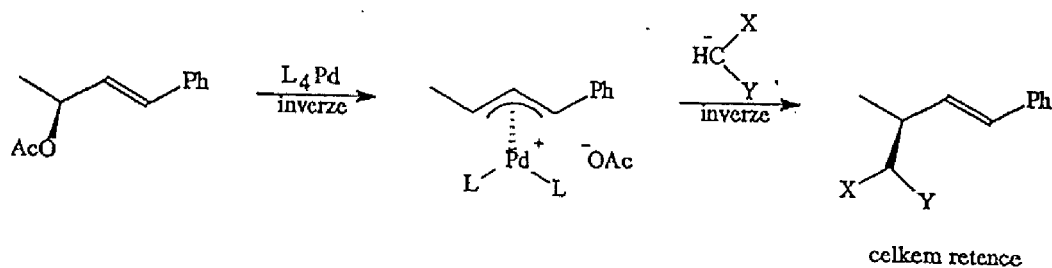
6.4.3 η^3 -Allylové komplexy.

η^3 -Allylový ligand mnoha allylových komplexů přechodných kovů snadno reaguje s nukleofily. Velmi podrobně byly studovány reakce (η^3 -allyl)palladiových komplexů, které hrají důležitou roli při palladiem katalyzovaných reakcích allylových substrátů (Schéma 6.15).



(6.15)

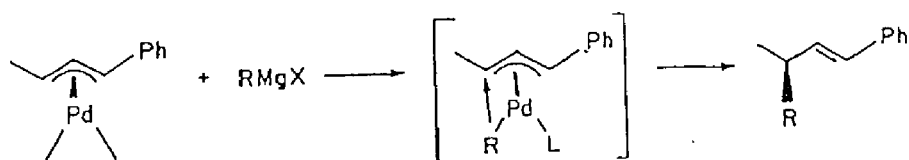
Klíčovým krokem těchto reakcí je adice nukleofilu na η^3 -allylový ligand. Na reakcích opticky aktivních substrátů bylo prokázáno, že oba kroky, t.j. oxidativní adice a následná reakce s nukleofilem, probíhají s inverzí konfigurace, takže výsledkem je celková retence konfigurace na asymetrickém centru (Schéma 6.16).



(6.16)

Inverze byla při oxidativní adici allylových substrátů mnohokrát ověřena a synteticky využita. Ale ukazuje se, že ani v této oblasti nejsou překvapení vyloučena. Podle nedávného zjištění¹ probíhá totiž oxidativní adice allylhalogenidů na Pd(0) komplexy v přítomnosti elektronově deficitních ligandů, např. maleinanhydridu (místo obvykle užívaných fosfinů) v nepolárním prostředí, jako je benzen nebo CH_2Cl_2 (obvykle se užívá THF nebo DMF), se *syn* stereochemií!

Většina nukleofilů přistupuje k η^3 -allylovému ligandu z opačné strany než je vázán kov. Vyjímkou je reakce nestabilizovaných karbaniontů jako jsou allyl nebo fenylmagnesiumchlorid, které reagují s chirálními η^3 -allylovými komplexy s retencí konfigurace, zatímco při reakci těchto chirálních allylových komplexů s aminy a stabilizovanými karbanionty (např. $\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})_2^-$) dochází k inverzi. Retence konfigurace vyžaduje adici nukleofilu ze stejné strany jako je vázán kov a pravděpodobně zahrnuje reakci nukleofilu s kovem a následnou reaktivní eliminaci (Schéma 6.17).

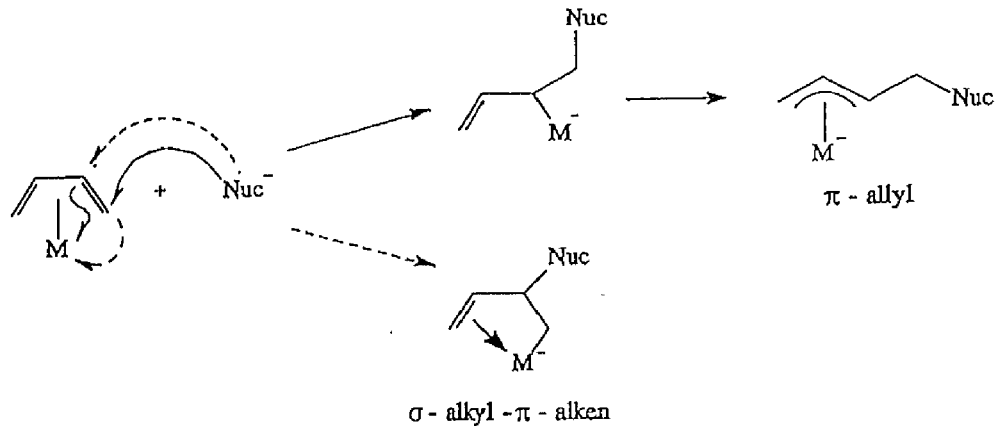


(6.17)

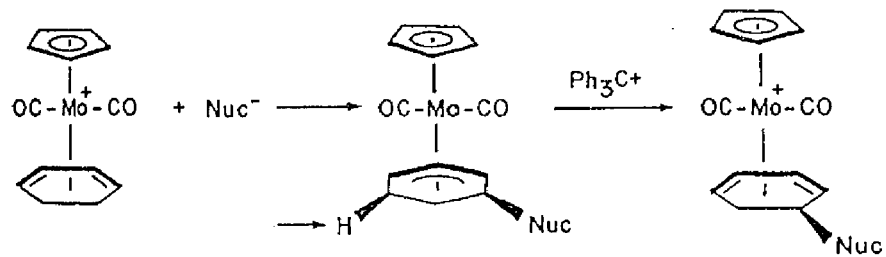
6.4.4 η^4 -Dienové komplexy.

Podle Davisových pravidel by měly kationoidní η^4 -dienové komplexy patřit mezi nejreaktivnější substráty pro nukleofilní činidla. Těchto reakcí je však známo překvapivě málo. Podle polohy ligandu, kterou nukleofil atakuje, vzniká buď π -allylový nebo σ -alkyl- η^2 -alkenový komplex (Schéma 6.18). K adici nukleofilu přitom dochází podle očekávání výlučně z opačné strany než je vázán kov. Produkt reakce s nukleofilem může být odštěpením hydrídového aniontu, např. reakcí s tritylovým kationem, převeden na nový η^4 -dienový komplex. K odtržení hydrídového aniontu dochází opět výlučně na té straně ligandu, kde není vázán kov (Schéma 6.19). Reakcí tohoto typu bylo využito k stereoselektivní syntéze substituovaných cyklohexenů (Kapitola 16).

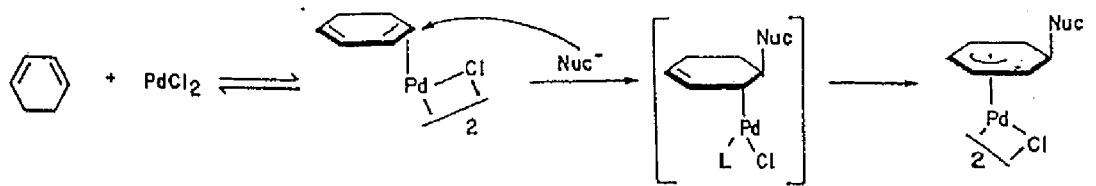
Reakce nukleofilů s neutrálními η^4 -dienovými komplexy jsou ještě méně běžné než reakce s kationoidními komplexy. V přítomnosti Pd(II) reaguje s nukleofily řada 1,3-dienů, ale v tomto případě je reakčním intermediátem η^2 -alkenový komplex a ne η^4 -dienový komplex (Schéma 6.20).



(6.18)



(6.19)

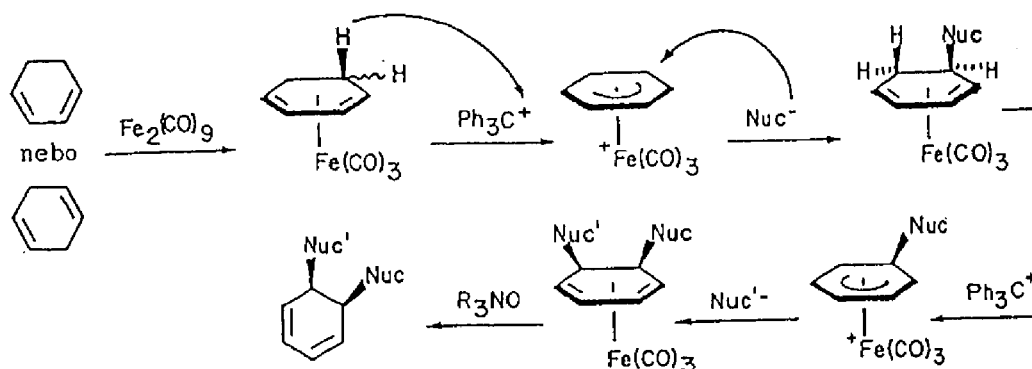


(6.20)

6.4.5 η^5 -Dienylové komplexy.

Nejobvyklejším η^5 -dienylovým ligandem je bezesponu cyklopentadienylový ligand C_5H_5^- (Cp). Jedním z důvodů pro jeho rozsáhlé použití je relativní inertnost k většině činidel včetně nukleofilů. Otevřené η^5 -dienylové komplexy jsou naopak velmi reaktivní. Nejznámější z nich jsou kationoidní η^5 -dienylové komplexy trikarbonylželeza. Připravují se odtržením allylového hydridového

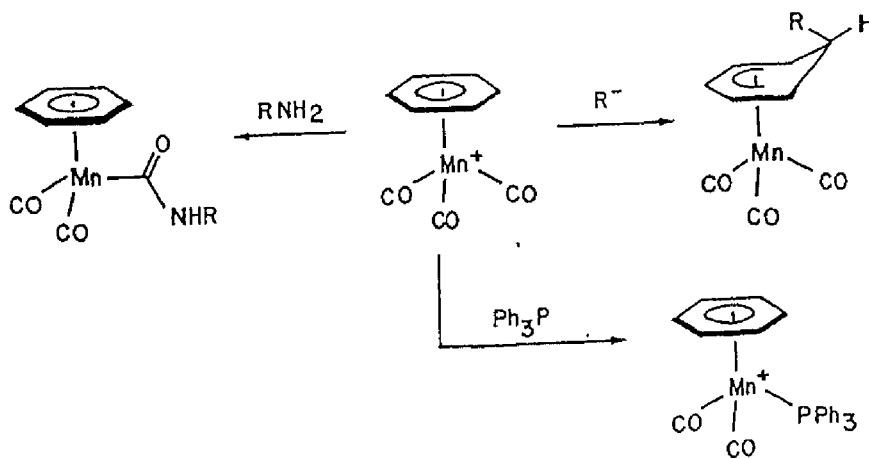
aniontu z η^4 -dienových komplexů, které lze snadno získat reakcí 1,3- nebo 1,4-dienů s $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Protože cyklohexadieny jsou snadno dostupné Birchovou redukcí aromátů, byla reaktivita kationoidních cyklohexadienylových komplexů nejvíce studována a následně využita v organické syntéze. Tyto komplexy reagují s řadou nukleofilů, jako jsou organolitná, měďná, kadmennatá a zinečnatá činidla, enoláty ketonů, anionty nitrolátek, aminy a dokonce nukleofilní aromatické sloučeniny jako je indol a trimethoxybenzen. K reakci dochází opět na opačné straně, než je koordinován kov, a výlučně na koncovém uhlíkovém atomu dienylového systému, což vede k opětovnému vytvoření η^4 -dienového komplexu. Održení hydridového aniontu a opakování adice nukleofilu vede k zavedení dvou vicinálních cis substituentů na cyklohexanový kruh. Dekomplexace, např. oxidací aminoxidem, poskytne volný organický ligand (Schéma 6.21).



(6.21)

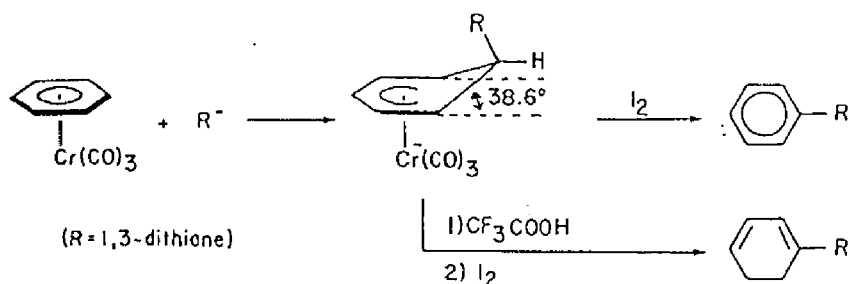
6.4.6 η^6 -Arenové komplexy.

Stejně jako i u ostatních nenasycených uhlovodíků má komplexace aromátů přechodným kovem za následek výraznou změnu reaktivity, způsobenou převážně silnými elektronakceptorovými vlastnostmi kovového fragmentu, kterým je obvykle kationt a (nebo) skupina $\text{M}(\text{CO})_3$. Průběh reakce s nukleofilem silně závisí na povaze použitého nukleofilu a může proběhnout jak na samotném kovu, tak na arenovém ligandu (Schéma 6.22).



(6.22)

Na reakci neutrálních chromtrikarbonylových arenových komplexů s nukleofily je založena velmi užitečná syntetická metoda, kterou vypracoval Semmelhack. Reakci a použitelné nukleofily znázorňuje Schéma 6.23. Oxidativní dekomplexací vzniklého intermediátu vzniká alkylovaný aromát, zatímco protonace vede ke vzniku cyklohexadienu. Regioselektivita reakcí substituovaných aromátů odpovídá regioselektivitě očekávané pro aromatickou nukleofilní substituci. Přitom reaktivita komplexovaných aromátů klesá v pořadí $\text{PhCl} > \text{PhCH}_3 > \text{PhOCH}_3$. Methoxylová skupina silně orientuje do meta polohy, stejně jako methylová skupina, jejíž vliv je podle očekávání mnohem slabší. Rovněž chlor orientuje adici do meta polohy.

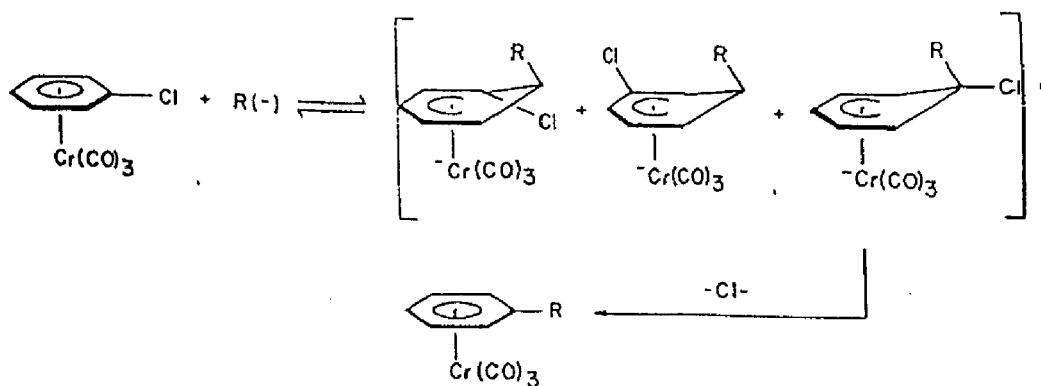


Nereaguje: $\text{LiCH}(\text{CO}_2\text{R})_2$, LiCH_2COR , MeMgBr , $t\text{-BuMgBr}$, Me_2CuLi , $\text{LiCH}=\text{CH}_2$

Reaguje: $\text{LiCH}_2\text{CO}_2\text{R}$, LiCH_2CN , $\text{KCH}_2\text{CO}_2t\text{Bu}$, $\text{LiCH}(\text{CN})(\text{OR})$, LiCH_2SPh ,
 Li-1,3-dithione , LiPh , $\text{LiC}\equiv\text{CR}$, $\text{LiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{Li}t\text{Bu}$

(6.23)

Při reakci chromtrikarbonylových komplexů halogenbenzenů se stabilizovanými karbanionty dochází k substituci halogenu. Tato reakce je omezena na nukleofily, které se adují na aromatický systém reverzibilně. Halogeny sice orientují nukleofil do meta polohy, ale vzhledem k tomu, že reakce probíhá reverzibilně, aduje se nukleofil občas i na uhlíkový atom, kde je vázán halogen. Následující nevratné odštěpení halogenidového aniontu vede k substituci (Schéma 6.24).



(6.24)

Poznámky a reference.

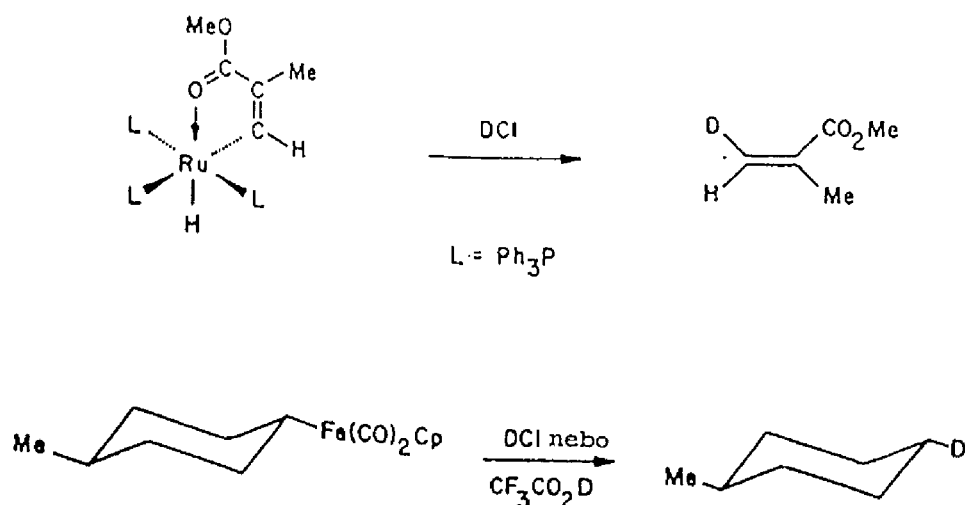
1. Kurosawa, H.; Kajimaru, H.; Ogoshi, S.; Yoneda, H.; Miki, K.; Kasai, N.; Murai, S.; Ikeda I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8417.

7. REAKCE KOORDINOVANÝCH LIGANDŮ S ELEKTROFILY.

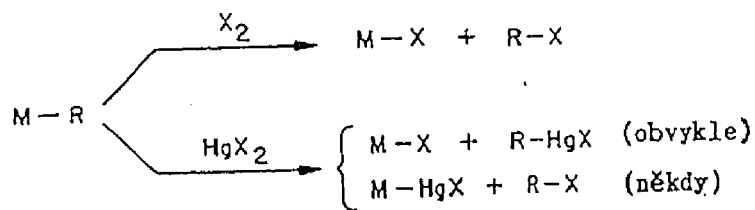
Nejpravděpodobnějším místem, kde napadne elektrofil komplex přechodného kovu, je, zvláště pokud se jedná o komplex koordinačně nasycený, atom kovu. Je to způsobeno tím, že kov má relativně nízký ionizační potenciál a většinou podstatně přispívá svými elektrony do nejvyššího obsazeného orbitalu (HOMO) komplexu. Z kinetických důvodů však může primární reakce s elektrofilem proběhnout i na ligandu, který je stericky mnohem přístupnější než kov. Reakce volných elektronových párů na kyslíku a dusíku s elektrofilem (např. protonace) vyžaduje většinou menší reorganizaci systému než reakce na atomu uhlíku nebo kovu, což vede k tomu, že tyto reakce jsou obvykle rychlejší.

7.1 Elektrofilní štěpení σ -vazby kov-uhlík.

Reakce organokovových komplexů s elektrofilem se často využívá k uvolnění organického ligandu z komplexu. Nejběžnějším elektrofilem je proton. Důležitým rysem těchto štěpení je, že stereochemie na sp^2 i sp^3 uhlíku ligandu zůstává zachována (Schéma 7.1). Dalšími často používanými činidly jsou halogeny a halogenidy rtuťnaté. Výhodou těchto činidel je, že při štěpení zároveň dochází k funkcionalizaci ligandu (Schéma 7.2).

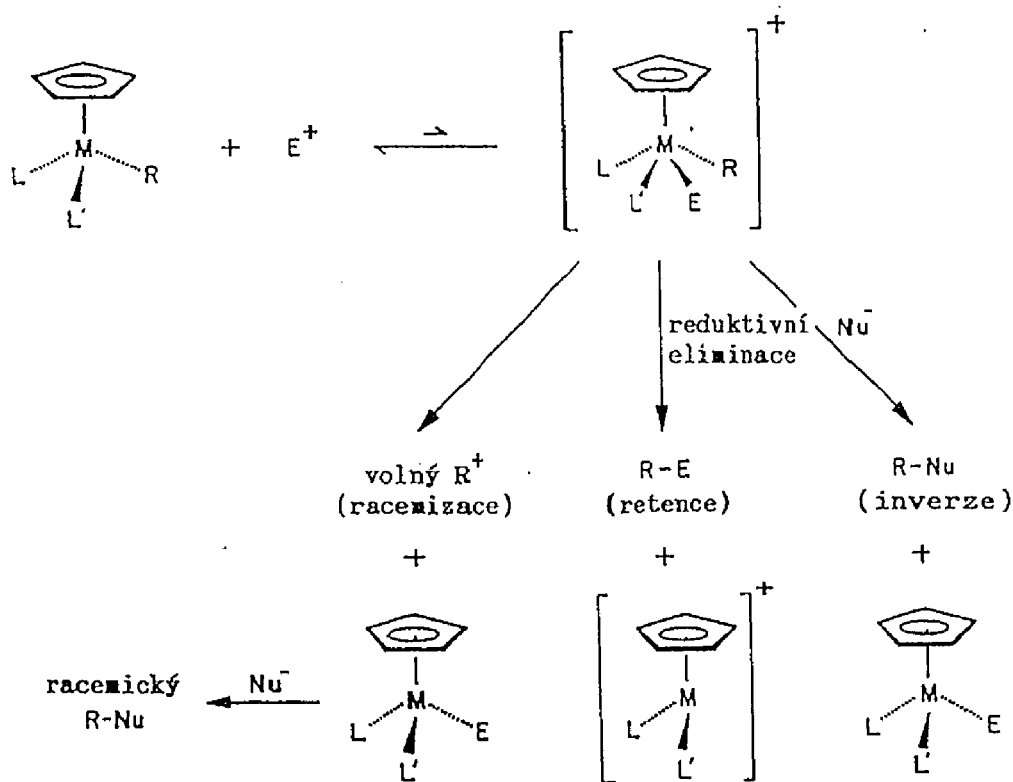


(7.1)



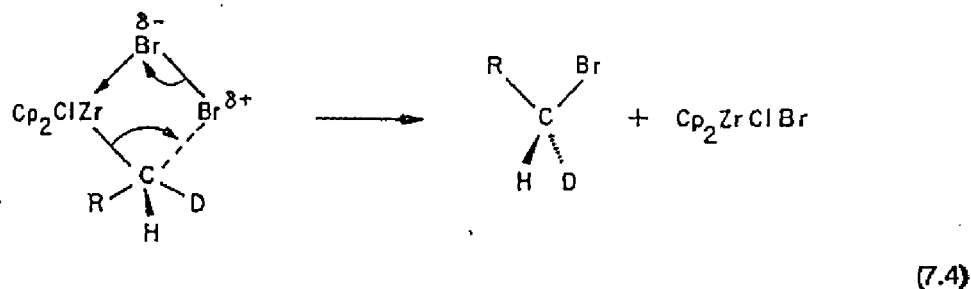
(7.2)

Z mechanistického hlediska může elektrofilní štěpení M-C vazby proběhnout několika způsoby, které se odrazí ve stereochemii produktu. Po adici elektrofilu na atom kovu dojde buď k reaktivní eliminaci produktu (v tom případě pozorujeme zachování konfigurace na uhlíku), k uvolnění karbokationtu (tento proces je provázen racemizací) nebo může dojít, pokud je přítomen dostatečně silný nukleofil (např. při štěpení halogeny), k nukleofilní substituci kovu (stereochemie charakteristická pro S_N2 reakci t.j. inverze). Všechny tyto možnosti znázorňuje Schéma 7.3.



(7.3)

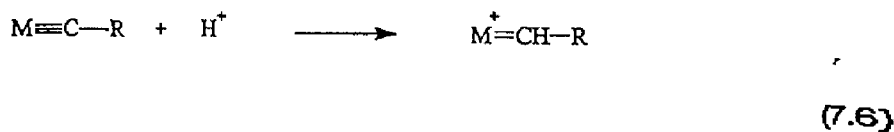
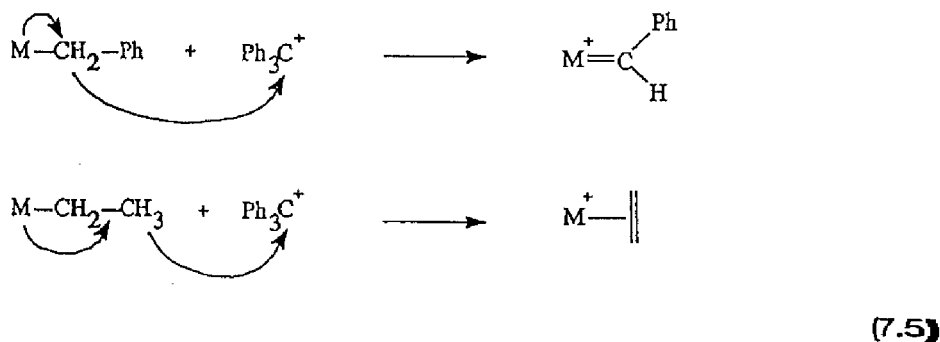
Popsaný mechanismus štěpení se nemůže uplatnit u komplexů s formální elektronovou konfigurací d^0 , protože atom kovu nemá d-elektrony přispívající do HOMO komplexu, a nemůže tak dojít k reakci elektrofilu s d-elektrony kovu. V těchto případech probíhá štěpení většinou s retencí konfigurace na uhlíku a předpokládá se cyklický mechanismus znázorněný na schématu 7.4.



7.2 Elektrofilní modifikace koordinovaných ligandů.

7.2.1 Reakce v α -poloze.

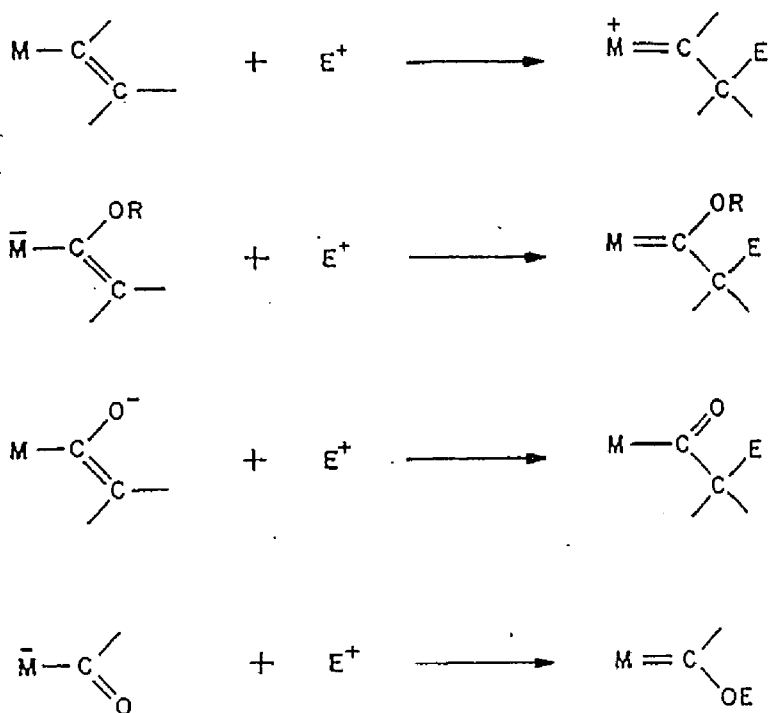
Alkylové komplexy přechodných kovů mohou reagovat s tritylovým kationtem (Ph_3C^+) za odtržení hydridového aniontu, a to jak v α -, tak i β -poloze uhlíkatého řetězce. V prvním případě je produktem karbenový komplex, zatímco reakce v β -poloze vede ke vzniku komplexovaného alkenu (Schéma 7.5). Odtržení protonu z α -polohy je často stereospecifické a vede pouze k jednomu geometrickému isomeru produktu. Jiným příkladem elektrofilní modifikace na α -uhlíku je vznik karbenů protonací karbinových komplexů (Schéma 7.6).



7.2.2 Reakce v β -poloze.

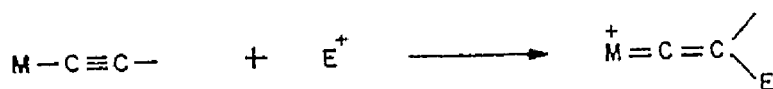
Některé elektrofilní skupiny se adují do β -polohy vinylových ligandů (při reakci s protonem přitom často dochází ke štěpení, viz Schéma 7.1). Produktem jsou opět karbenové komplexy. Přítomnost α -alkoxylové skupiny adici elektrofilu do β -polohy usnadňuje. Obdobně probíhá alkylace vinylových aniontů, které vzniknou deprotonací alkoxykarbenových komplexů (Kapitola 2), alkylace vinylových

aniontů, vzniklých deprotonací acylových komplexů, a alkylace acylových ligandů na kyslíku, která slouží k přípravě alkoxykarbenových komplexů přechodných kovů (Schéma 7.7).



(7.7)

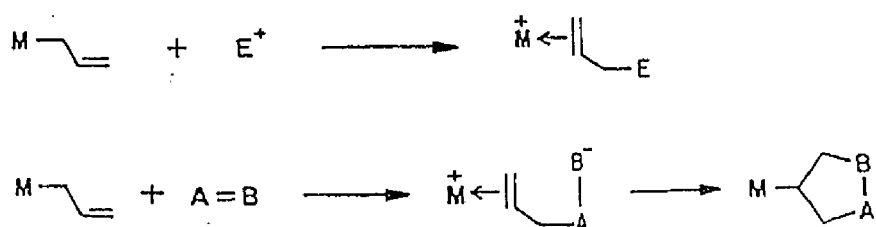
Běžná je i reakce elektrofilů na β -uhlíkovém atomu karbinových komplexů. Produktem jsou kationoidní vinylidenové komplexy (Schéma 7.8).



(7.8)

7.23 Reakce v γ -poloze.

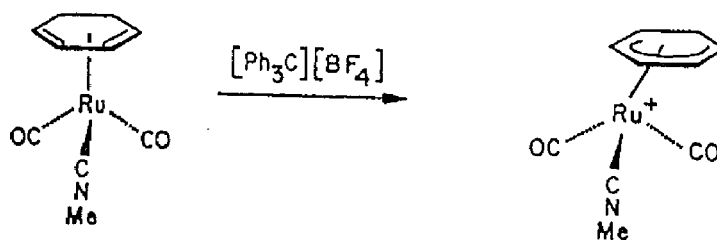
η^1 -Allylové komplexy reagují s elektrofilů na γ -uhlíkovém atomu za vzniku alkenových komplexů. Při reakci s dipolárními substráty $A=B$ dochází po primárním elektrofilním útoku k cyklizaci (Schéma 7.9).



(7.9)

7.3 Reakce elektrofilů s koordinovanými polyeny.

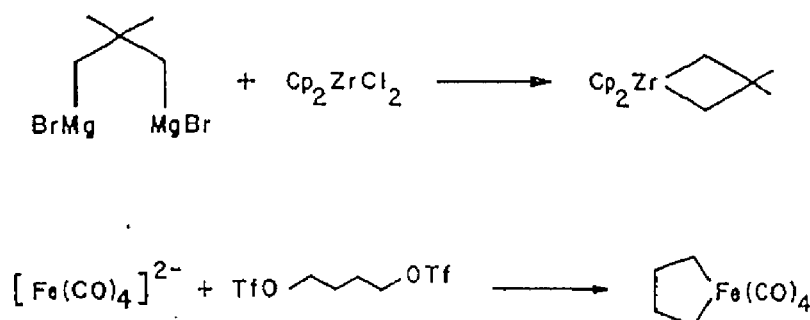
Vzhledem k tomu, že v těchto komplexech kov působí jako elektronakceptor, jsou komplexované polyeny méně reaktivní vůči elektrofilům než volné ligandy. Pokud tyto ligandy s elektrofilu vůbec reagují, proběhne reakce většinou tak, že nejprve dojde k adici elektrofilu na kov a přímámi produkt pak poskytne dalšími reakcemi (např. inzercí) konečný produkt reakce. Tento průběh se pak odrazí ve stereochemii reakce (adice elektrofilu ze strany kovu). Při reakci polyenových ligandů s tritylovým kationtem Ph_3C^+ dochází k odtržení hydridového aniontu z sp^3 uhlíkového atomu, který bezprostředně sousedí s polyenovým systémem. Této reakce, která probíhá výlučně na opačné straně než je vázán kov, se často využívá k rozšíření koordinovaného π -systému (Schéma 7.10).



(7.10)

8. METALACYKLY

Jako *metalacykly* označujeme *karbocyklické systémy, ve kterých je jeden nebo více uhlíkových atomů nahrazen atomem přechodného kovu*. Formálně lze takové molekuly považovat za dialkylové komplexy přechodných kovů, ale jejich chemické vlastnosti jsou natolik odlišné od acyklických dialkylových komplexů, že je užitečné zmínit se o nich ve zvláštní kapitole. Takovou odlišností je např. zvýšená stabilita metalacyklů vůči β -eliminaci, která je způsobena tím, že metalacykly nemohou zaujmout zhruba čtvercové uspořádání atomů M-C-C-H vyžadované pro β -eliminaci. Metalacykly se od acyklických analogů liší i způsobem přípravy. Některé z nich sice mohou být připraveny způsoby, které jsou obvyklé pro přípravu alkylových komplexů (Schéma 8.1), hlavním způsobem přípravy metalacyklů jsou však cykloadiční reakce. Většina těchto cykloadičních reakcí je vratná, přičemž zpětná reakce může proběhnout i jiným způsobem než metalacyklus původně vznikl. Takové reakce se uplatňují při některých důležitých reakcích, jako je např. metatéza alkenů a alkinů.

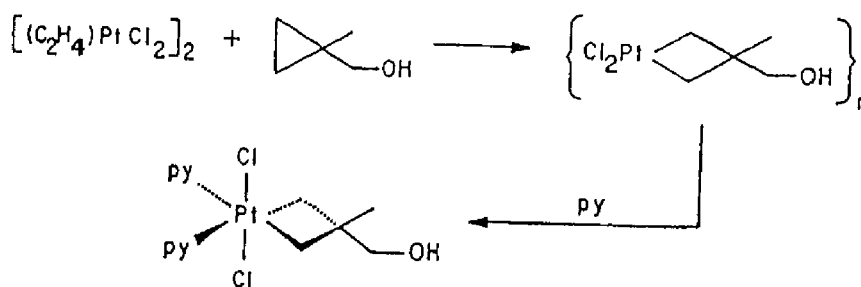


(8.1)

Vztah η^2 -alkenových a η^2 -alkinových komplexů k metalacyklopropanům, resp. metalacyklopropenům, byl již zmíněn. Dále budou stručně probrány vlastnosti nejdůležitějších metalacyklů s větším než tříčlenným kruhem.

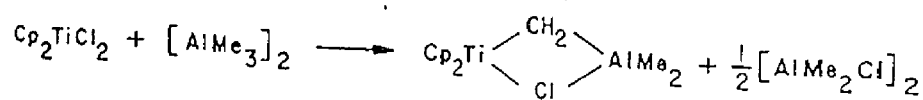
8.1 Metalacyklobutany.

Nejobvyklejším způsobem přípravy *stabilních* metalacyklobutanů je adice cyklopropanů na komplexy přechodných kovů v nízkém formálním oxidačním stavu. Typický příklad takové reakce je uvádí schéma 8.2. Náhradou ethylenu vzniká polymerní metalacyklobutanový derivát, který se převede na monomer přidáním dalšího ligandu, např. pyridínu.

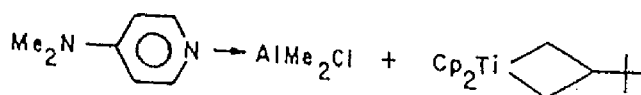
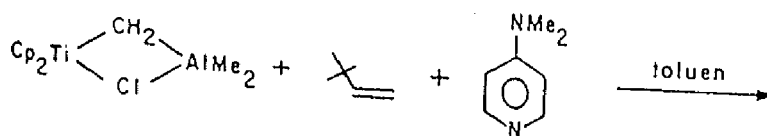


(8.2)

Metalacyklobutany odvozené od "early transition metals" jsou často meziprodukty reakcí alkenů s karbenovými komplexy. Některé takto vzniklé metalacyklobutany byly izolovány a charakterizovány. Pro jejich přípravu se nejčastěji používá tzv. Tebbeho činidlo, které vzniká reakcí dicyklopentadientitandichloridu s trimethylalumiem (Schéma 8.3). Tento komplex reaguje v přítomnosti base jako $Cp_2Ti=CH_2$ (Schéma 8.4).

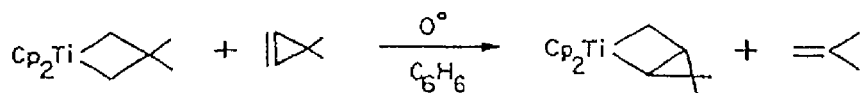


(8.3)

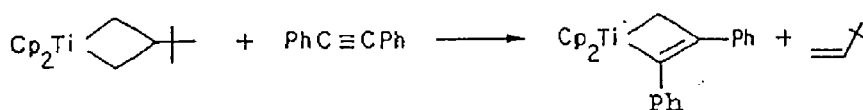


(8.4)

Nejdůležitější reakcí metalacyklobutanů je jejich fragmentace na alkeny a karbenové komplexy. Tato reakce je základem metatézy alkenů a metalacyklobutany v ní hrají klíčovou roli. Důsledkem této fragmentace je i snadná výměna s přidaným alkenem (Schéma 8.5). V případě "napnutých" alkenů je rovnováha posunuta silně doprava, protože v průběhu reakce dochází k uvolnění sterického pnutí alkenů na levé straně rovnice. Alkeny se stericky náročnými substituenty jako je *i*-Pr a *i*-Bu se přednostně váží tak, že je tento substituent v poloze β. Také jiné energeticky bohaté násobné C - C vazby jsou schopné výměny s titanacyklobutany (Schéma 8.6).



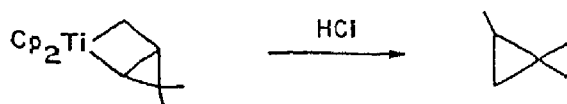
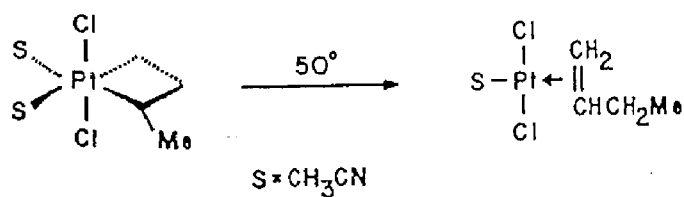
(8.5)



(8.6)

Titanacyklobutany, které snadno vyměňují alken, jsou syntetickým ekvivalentem $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ a přeměňují ketony, estery a amidy na odpovídající methylenové deriváty bez vedlejších reakcí, ke kterým dochází při použití Wittigova činidla (podrobně Kapitola 15).

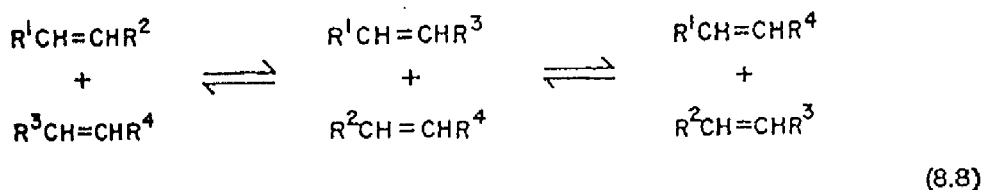
Z dalších reakcí je nutno zmínit přesmyk některých titanacyklobutanů na alkenové komplexy a protolýzu M-C vazby, která vede k alkanům (Schéma 8.7).



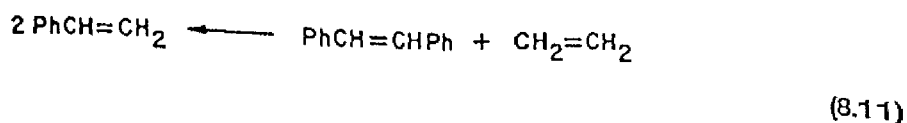
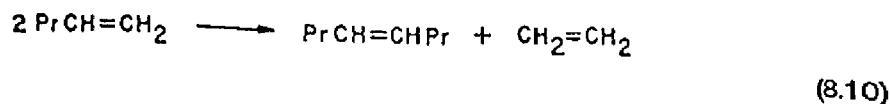
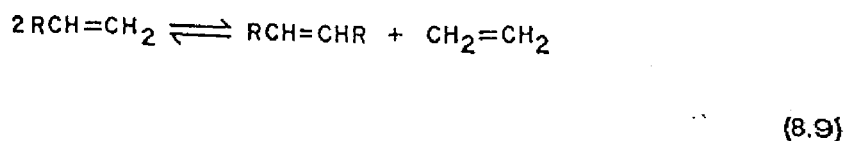
(8.7)

8.1.1 Metatéza alkenů.

Tato reakce je nejdůležitější katalytickou reakcí metalacyklobutanů. Při metatéze alkenů dochází k výměně alkyldenových skupin CHR mezi alkeny. Přitom každá polovina jednoho alkenu může být vázána ke kterékoli polovině alkenu druhého (Schéma 8.8). Metatéza alkenů, které mají více než jeden substituent na alkyldenovém uhlíku je známa, nikoli však běžná. Ze schématu 8.8 je zřejmé, že původní dvojice alkenů, kde $R^1 \neq R^2 \neq R^3 \neq R^4$ poskytne šest různých kombinací alkyldenových skupin. Stejná reakce ovšem proběhne také mezi dvěma molekulami stejného alkenu (tzv. "self metathesis") za vzniku dvojice symetrických alkenů. Např. $R^1CH=CHR^2$ poskytne $R^1CH=CHR^1$ a $R^2CH=CHR^2$, zatímco $R^3CH=CHR^4$ poskytne $R^3CH=CHR^3$ a $R^4CH=CHR^4$. Ze dvou nesymetrických alkenů dostaneme takto čtyři symetrické a šest nesymetrických kombinací alkyldenových skupin. Vzhledem k tomu, že každý alken může existovat jako cis a trans isomer, a že většina katalyzátorů způsobuje cis - trans isomerizaci během metatézy, dostaneme z původní směsi dvou alkenů směs dvaceti různých alkenů!

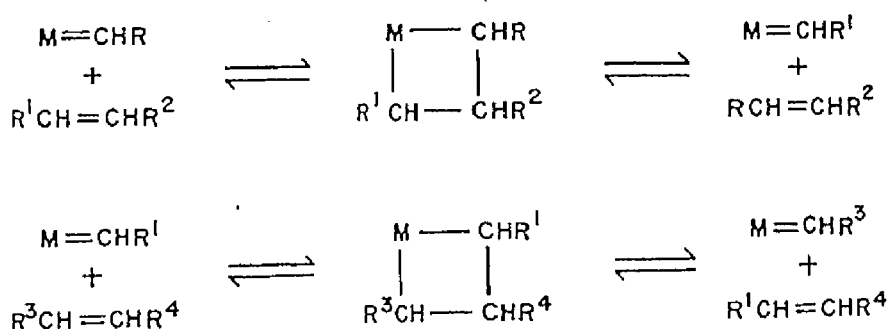


Pro praktické použití je vznik uvedené složité směsi alkenů nepřijatelný. Množství produktů je však možno značně zredukovat, pokud se provádí "self metathesis". V tomto případě je zvlášť výhodné použití terminálních alkenů (Schéma 8.9). Reakce pak může být vedena ve dvou směrech. Odstraňování ethylenu z reakční směsi (např. Schéma 8.10) vede k posunu rovnováhy doprava a konverze 1-pentenu na 4-okten proběhne ve vysokém výtěžku. Na druhé straně nadbytkem ethylenu lze ve vysokém výtěžku převést stilben na styren (Schéma 8.11).



Metatězu alkenů je možno katalyzovat mnoha homogenními i heterogenními systémy, které nejčastěji obsahují molybden, wolfram nebo rhenium. Běžné katalyzátory jsou např.: $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{Cl}_2/[\text{RAlCl}_2]_2$, $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/[\text{EtAlCl}_2]_2$, $\text{WOCl}_4/[\text{EtAlCl}_2]_2$ a $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$. Některé katalyzátory lze použít i v přítomnosti funkčních skupin¹. Mezi takové patří např. systém $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$, který katalyzuje metatězu nenasycených esterů, etherů, aminů, nitrilů a chloridů.

Aktivními katalyzátory metatězy v homogenních systémech jsou karbenové komplexy, většinou takové, které obsahují π -donorové ligandy. Mechanismus, který je nyní všeobecně přijímán², je pro výchozí dvojici alkenů ze Schématu 8.8 a katalyzátor - karbenový komplex $\text{M}=\text{CHR}$ znázorněn na Obr. 8.1. Nejprve se z katalyzátoru a jednoho z reagujících alkenů vytvoří metalacyklobutan. Rozštěpením vzniklého metalacyklobutanu se vytvoří alken a nový karbenový komplex. Opakování těchto kroků vede postupně k produktům, které neobsahují karbenový ligand katalyzátoru, t.j. ke všem produktům uvedeným ve Schématu 8.8 a produktům "self" metatězy. Předpokládá se, že katalyzátor - karbenový komplex $\text{M}=\text{CHR}$ vzniká α -eliminací z σ -alkylového komplexu přechodného kovu.

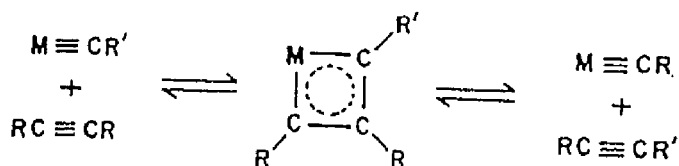


Obr. 8.1

Tvorba metalacyklobutanu uvedeným mechanismem je formální 2 + 2 cykloadicí. Takové reakce je, pokud reagující látky obsahují jenom uhlíkové atomy, termicky zakázaná. Přítomnost d orbitalů však zcela mění situaci. *Ab initio* výpočty ukazují, že transitní stav této reakce má velmi nízkou energii a pro reakci prakticky neexistuje energetická bariéra. Podle těchto výpočtů je energii transitního stavu navíc ještě snižována přítomností oxoligandů. (Zvyšování vazebného řádu π -vazby M-O vede ke snížení vazebného řádu vazby M=C.) Z tohoto důvodu všechny účinné homogenní katalyzátory metatězy alkenů obsahují oxoligandy nebo jiné π -donorové ligandy.

8.2 Metalacyklobutadieny, metalacyklobuteny.

Metalacyklobutadieny vznikají z alkinů a karbenových komplexů stejným způsobem, jako metalacyklobuteny z alkenů a karbenových komplexů. Podobně jako tvorba metalacyklobutanů je i tato reakce vratná, což umožňuje výměnu alkinu a v katalytickém uspořádání metatézu alkinů (Schéma 8.12). Účinnými katalyzátory metatézy alkinů jsou stabilní karbinové komplexy W a Mo např. $(t\text{-BuO})_3\text{W}=\text{C}(t\text{-Bu})$.



(8.12)

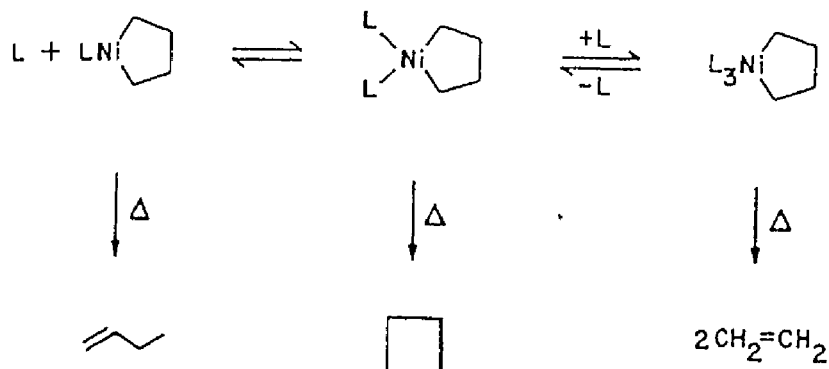
Metalacyklobuteny vznikají adicí alkinů na karbenové komplexy. Tato reakce našla široké uplatnění v organické syntéze (Kapitola 15) a je prvním stupněm katalyzované polymerizace alkinů (Kapitola 10).

8.3 Metalacyklopentany.

Kromě obecných způsobů přípravy, které jsou uvedeny na začátku této kapitoly, je nejobvyklejším (a nejzajímavějším) způsobem přípravy metalacyklopentanů adice dvou molekul alkenů k vhodnému kovovému komplexu. Některé alkyliidencyklopentadienylové komplexy tantalu takto tvoří metalacyklopentany z α -alkenů. Reakce vyžaduje tři ekvivalenty α -alkenu. První ekvivalent alkenů se spotřebuje na odstranění původního alkyliidenového ligandu a další dva pak vytvoří β,β' -disubstituovaný metalacyklopentan. Přitom jsou β,β' -substituenty navzájem v trans uspořádání (Schéma 8.13). Zvláště snadno se metalacyklopentany tvoří z energeticky bohatých alkenů, jako jsou aleny a methylenocyklopropány.

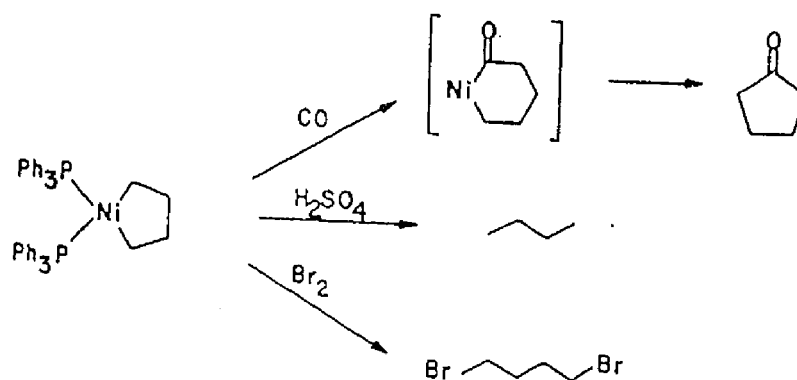
Reakce s α,ω -diény vede k bicyklickým systémům. Zde je stereochemie produktu závislá na délce uhlovodíkového řetězce. Krátký řetězec 1,6-heptadienu má za následek, že se tvoří výlučně cis isomer, zatímco v případě 1,7-oktadienu vzniká trans isomer (Schéma 8.14).

Pravděpodobně nejvýznamnější reakcí metalacyklopentanů je tvorba 1-butenů. K této reakci nejčastěji dochází u Ni(II), Pd(II), Pt(II) a Pt(IV) komplexů (Schéma 8.15).



(8.16)

Vedle uvedených reakcí podléhají metalacyklopentany také reakcím, které jsou běžné pro σ -alkylové komplexy, t.j. inserci CO a štěpení elektrofilů (Schéma 8.17).



(8.17)

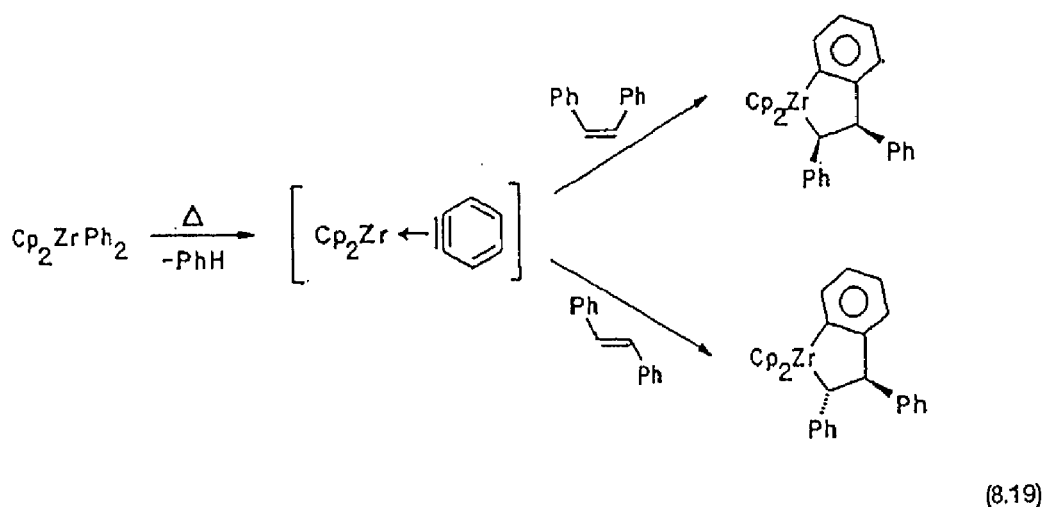
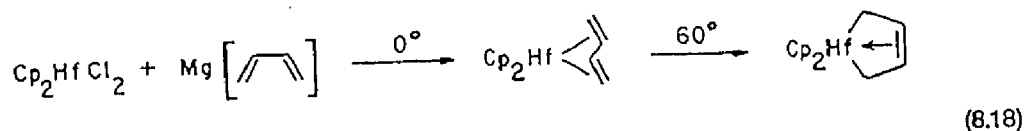
8.4 Metalacyklopenteny

Metalacyklopenteny jsou zajímavé svým vztahem k dienovým komplexům. V komplexech kovů, které mají dostatek d-elektronů, jako je např. (butadien)Fe(CO)₃, jsou všechny uhlíkové atomy vzdáleny od atomu železa zhruba stejně, což odpovídá struktuře π -dienového komplexu. Naproti tomu struktura komplexů dienů s kovy, které mají malý počet d-elektronů (komplexy kovů IVb a Vb podskupiny) spíše odpovídá komplexu se dvěma σ vazbami M-C a koordinovaným alkenem. Příkladem může být (cis-2,3-difenyl-butadien)ZrCp₂, ve kterém jsou vnější uhlíkové atomy ligandu o 0.43 Å blíže k atomu zirkonia než atomy vnitřní (Obr. 8.2).

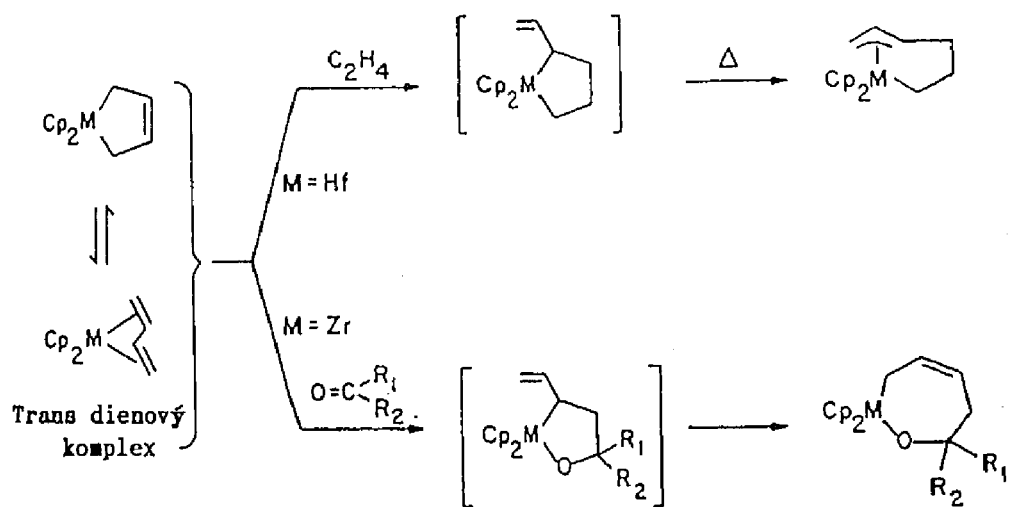


Obr. 8.2

Metalacyklopenteny "early transition metals"⁴ se nejčastěji připravují reakcí dianiontu dienu, např. butadien magnesia s dihalogenidy. Kinetickým produktem reakce je trans-butadienový komplex, který se termicky isomerizuje na stabilnější cis komplex (Schéma 8.18). Pro přípravu benzometalacyklopentenů je často využívána cykloadice alkenů s koordinovaným arylem (Schéma 8.19).



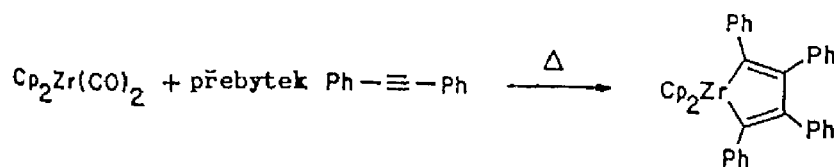
Metalacyklopenteny snadno reagují s nenasycenými uhlovodíky a karbonylovými sloučeninami. V prvním případě se tvoří komplexy, které obsahují jeden alkylový a jeden η^3 -allylový ligand, zatímco v druhém případě dochází ke vzniku sedmičlenného kruhu. Je však velmi pravděpodobné, že do těchto reakcí nevstupuje samotný metalacyklopenten, ale trans dienový komplex, který je s ním v rovnováze (Schéma 8.20).



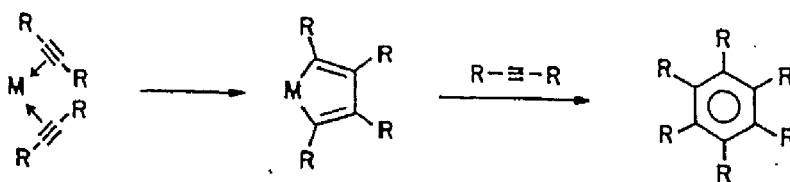
(8.20)

8.5 Metalacyklopentadieny.

Tyto komplexy obvykle vznikají cykloadicí dvou koordinovaných molekul alkinu (Schéma 8.21). Přitom metalacyklopentadieny pak často reagují s další molekulou alkinu za vzniku aromátu. Jsou proto pokládány za intermediáty trimerizace alkinů (Schéma 8.22).



(8.21)



(8.22)

Ostatní metalacykly byly studovány jen relativně málo, připravují se většinou z odpovídajících dihalogenidových komplexů a organolitních činidel. Cykloadičními reakcemi nevznikají. Jejich reaktivita se s rostoucí velikostí kruhu blíží reaktivitě nocyklických dialkylových komplexů.

Poznámky a reference:

1. Mol, J. C. *Chemtech.* 1983, 250.
2. Hérisson, J.-L.; Chauvin, Y. *Makromol.Chem.* 1970, 141, 161.
3. Grubbs, R.H.; Miyashita, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 2418.
4. Jako "early transition metals" jsou označovány prvky ze začátku přechodného systému, (obvykle IVb a Vb podskupina), které mají malý počet d-elektronů.

9. HOMOGENNÍ KATALYTICKÁ HYDROGENACE, HYDROSILYLACE a HYDROKYANACE

9.1 Homogenní katalytická hydrogenace alkenů.

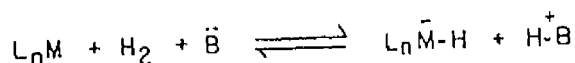
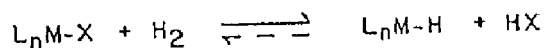
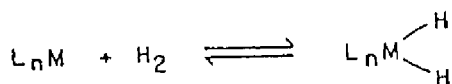
Mnoho rozpustných komplexů přechodných kovů katalyzuje hydrogenaci alkenů a ostatních nenasycených substrátů. Tyto komplexy se obvykle neúčastní katalytických cyklů přímo, ale působí jako prekursor, ze kterého vzniká vlastní katalyzátor odštěpením ligandu, reakcí s vodíkem nebo substrátem.

Výhodou homogenních katalyzátorů je jejich vysoká selektivita včetně asymetrické hydrogenace prochirálních alkenů. Nevýhodou je jejich citlivost k nečistotám (hlavně stopám kyslíku), sklon k isomerizaci alkenů, obtížná separace produktu od katalyzátoru (to je problém všech homogenně katalyzovaných reakcí) a z toho vyplývající komplikovaná regenerace katalyzátoru.

Většina homogenních hydrogenačních katalyzátorů jsou koordinačně nenasycené komplexy. Jejich volná koordinační místa jsou důležitá pro komplexaci substrátu a oxidativní adici H_2 . Existuje několik způsobů, jak tato koordinační místa uvolnit. Jedním z nich je použití ligandů, které snadno disociují, jako je CH_3CN nebo $MeOH$ (např. $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$, $[Rh(PR_3)_2(MeOH)_2]^+$). Některé nenasycené ligandy jako alkeny nebo dieny mohou být ireverzibilně odstraněny hydrogenací. Ligandy, které jsou vázány více než jedním atomem, mohou uvolnit koordinační místo otevřením chelátového kruhu. Tak např. přechod η^3 -allylového ligandu na η^1 -allylový uvolní jedno koordinační místo. Důsledkem koordinační nenasycenosti hydrogenačních katalyzátorů je jejich sklon asociovat za vzniku katalyticky inaktivních forem. Použitím labilních ligandů, které nevytvářejí můstky, jako je $MeOH$, nebo objemných ligandů jako Cy_3P je však možno tuto asociaci pollačit.

9.1.1 Mechanismus homogenně katalyzované hydrogenace alkenů.

Základem všech homogenně katalyzovaných hydrogenací je vznik hydridu přechodného kovu z molekulárního vodíku. Vznik hydridu je v zásadě možný třemi různými způsoby: oxidativní adicí, hydrogenolýzou a heterolytickým štěpením vodíku (Schéma 9.1). Všechny tři způsoby (byly již zmíněny v kapitole 4) vyžadují volné koordinační místo a jsou proto inhibovány přidanými ligandy jako je CO . Nejobvyklejším způsobem aktivace H_2 je oxidativní adice.



(9.1)

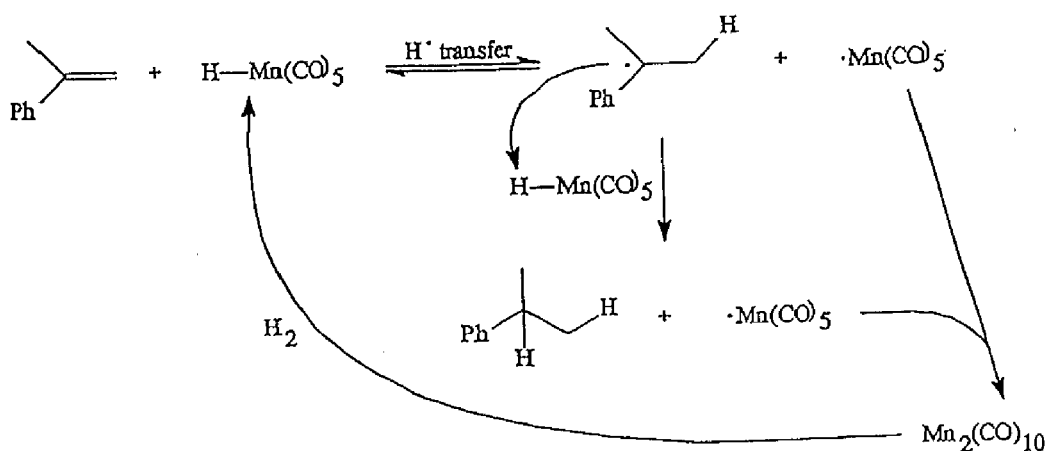
Uvedené způsoby aktivace vodíku vedou k rozdělení hydrogenačních katalyzátorů do dvou skupin, které se liší selektivitou a reakčním mechanismem:

- Katalyzátory, kde se katalytického cyklu účastní monohydridové komplexy (M-H);
- Systémy, kde v katalytickém cyklu vystupují dihydridy MH_2 .

9.1.1.1 Monohydridové hydrogenační katalyzátory.

Společným rysem těchto katalyzátorů je jejich vysoká selektivita pro terminální alkeny, zatímco alkeny s dvojnou vazbou uprostřed řetězce jsou isomerizovány, ne však kompletně hydrogenovány. Mechanismus těchto hydrogenací může být různý, záleží na použitém katalyzátoru.

Radikálový mechanismus byl prokázán při hydrogenaci katalyzované $HMn(CO)_5$ (Schéma 9.2). V tomto případě jsou nejreaktivnější konjugované alkeny, protože vzniklé radikály jsou stabilizovány konjugací. Při radikálovém průběhu hydrogenace dochází nejdříve k přenosu vodíkového radikálu z $HMn(CO)_5$ na alken a vzniklý organický radikál odtrhne vodíkový atom z další molekuly $HMn(CO)_5$ za vzniku produktu. Radikály lokalizované na manganu pak dimerizují za vzniku $Mn_2(CO)_{10}$, který je následně oxidativní adicí H_2 převeden na $HMn(CO)_5$.



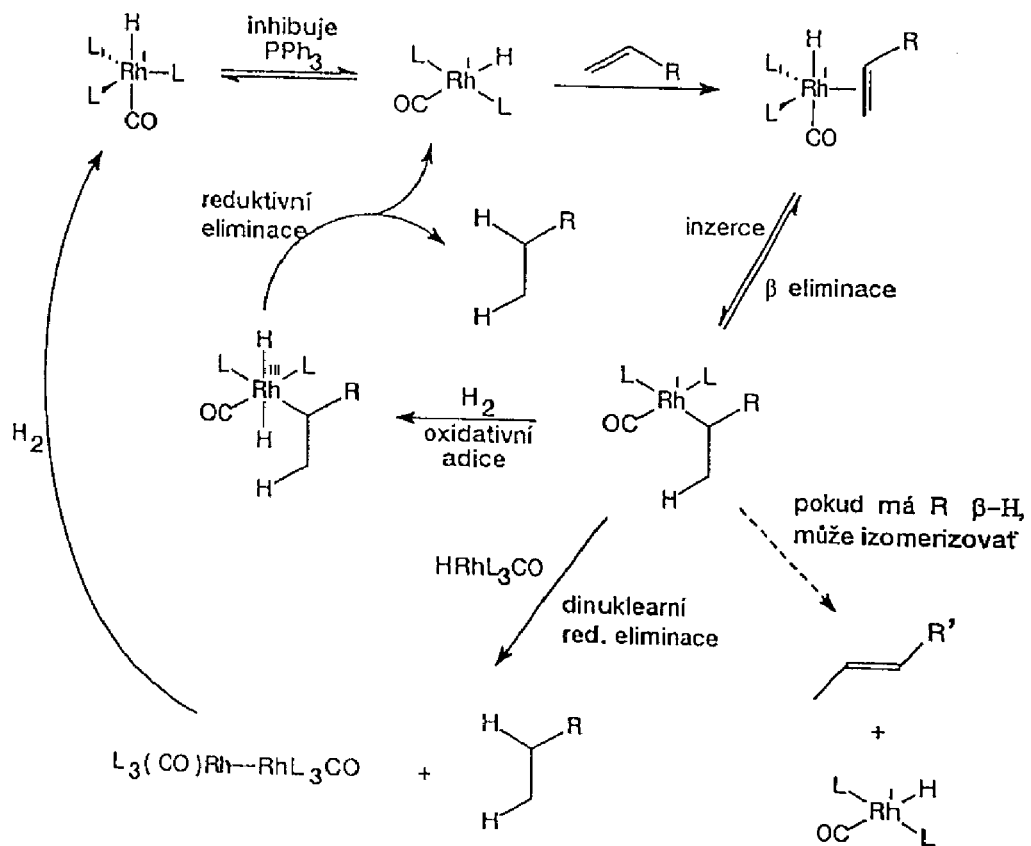
(9.2)

Jiným mechanismem probíhá hydrogenace v přítomnosti $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Tento katalyzátor se vyznačuje značnou selektivitou pro terminální alkeny, přičemž funkční skupiny jako RCHO , RCN , RCI a $\text{RCO}_2\text{R}'$ redukovány nejsou. Komplex je koordinačně nasycený, ale přidavek trifenylofosfinu inhibuje hydrogenaci. To ukazuje na to, že reaktivním meziproductem je koordinačně nenasycený komplex vzniklý disociací trifenylofosfinu. Celý katalytický cyklus znázorňuje Schéma 9.3.

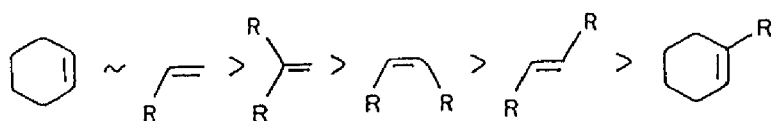
9.1.1.2 Dihydridové hydrogenační katalyzátory.

Tato skupina hydrogenačních katalyzátorů je zdaleka nejužívanější a z mechanistického hlediska nejlépe prostudována.

Nejznámějším katalyzátorem této skupiny je Wilkinsonův katalyzátor - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, který je pro svou spolehlivost, selektivitu, vysokou účinnost a vysoký počet katalytických cyklů široce využíván. V přítomnosti Wilkinsonova katalyzátoru jsou nekonjugované alkeny a alkiny rychle hydrogenovány, a to za atmosferického tlaku H_2 a laboratorní teploty, nejčastěji v benzenu a v přítomnosti polárního kosolventu, např. ethanolu.



Rychlost hydrogenace závisí na struktuře substrátu a klesá v následujícím pořadí asi 50x:



Toto pořadí reaktivity odpovídá koordinační schopnosti uvedených alkenů. Silně komplexující alkeny, jako je ethylen nebo chelatující 1,3-butadien, působí jako kompetitivní inhibitory.

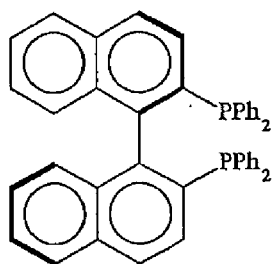
Za detailní znalosti mechanismu hydrogenace Wilkinsonovým katalyzátorem vděčíme především Halpemovým studiím¹. Halpemův mechanismus je znázorněn na Obr. 9.1. Komplexy, které jsou vně čárkovaného rámečku, jsou ty, které je možno v reakční směsi přímo detekovat. Paradoxně jsou to ty, které se katalytického cyklu neúčastní. Meziprodukty katalytického cyklu se v reakční směsi vyskytují v tak nízké koncentraci, že nemohou být přímo detekovány. Tento jev bývá někdy zevšeobecňován: Co je při katalytických reakcích vidět, není aktivní.

Reakce může být rozdělena do dvou částí: a) Hydrogenace RhClL_3 ; b) Reakce RhH_2ClL_3 s alkenem. Protože reakce probíhá v tomto pořadí, je označována jako "hydridová cesta". Ze schématu vyplývá role polárního kosolventu (označený jako S). Působí jako labilní ligand, který urychluje stupeň určující reakční rychlost - inzerci alkenů - tím, že obsadí uvolněné koordinační místo. 14-elektronový komplex RhClL_2 má značný sklon dimerizovat za vzniku dimeru, který se katalytického cyklu přímo neúčastní. Při dostatečné koncentraci vodíku je však tato vedlejší reakce potlačena.

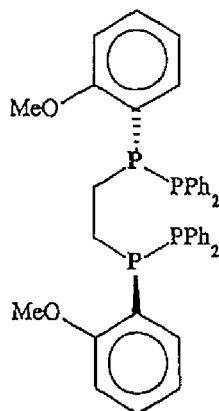
Katalytická homogenní hydrogenace je velmi komplikovaná reakce a uvedený mechanismus není zdaleka jediný, kterým může probíhat. Změna katalyzátoru, ligandu nebo substrátu může vést ke změně mechanismu. V případě silně komplexujících alkenů se např. může uplatnit mechanismus, při kterém je koordinace alkenů předřazena adici vodíku.

Druhou důležitou skupinou dihydridových homogenních hydrogenačních katalyzátorů jsou katinoidní rhodiové komplexy typu $[\text{RhL}_2(\text{S})_2]^+$, kde S představuje molekulu polárního rozpouštědla jako je THF nebo MeOH a L_2 jsou dva, obvykle chelatující, terciární fosfinové ligandy. Tyto katalyzátory jsou obvykle připravovány in situ hydrogenací snadno dostupných dienových komplexů (Schéma 9.4). Uvolněná koordinační místa jsou obsazena molekulami rozpouštědla.

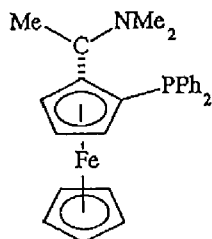
Katinoidní rhodiové komplexy s chirálními bidentátními ligandy jako DiOP, CHIRAPHOS a PROPHOS (Obr. 9.2) se vyznačují vysokou enantioselektivitou při asymetrické hydrogenaci aminoskořicových kyselin. Mechanismus hydrogenace za použití těchto katalyzátorů využívá, na rozdíl od Wilkinsonova katalyzátoru, "alkenové cesty" (t.j. nejdříve dochází ke koordinaci alkenů). Kineticky důležité kroky jsou: 1) koordinace alkenů, 2) oxidativní adice H_2 , 3) inzerce alkenů, 4) reduktivní eliminace. V některých případech dosahuje enantiomerní přebytek (ee) téměř 100% a blíží se tak stereoselektivitě dosahované při enzymatických reakcích. Tato reakce našla komerční uplatnění při výrobě L-Dopy (Monsanto).



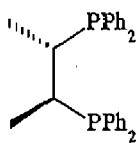
BINAP
(axiální chiralita)



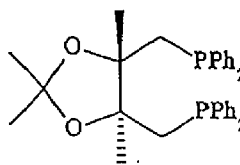
DIPAMP
(chirální na fosforu)



BPPFA
(planární chiralita)



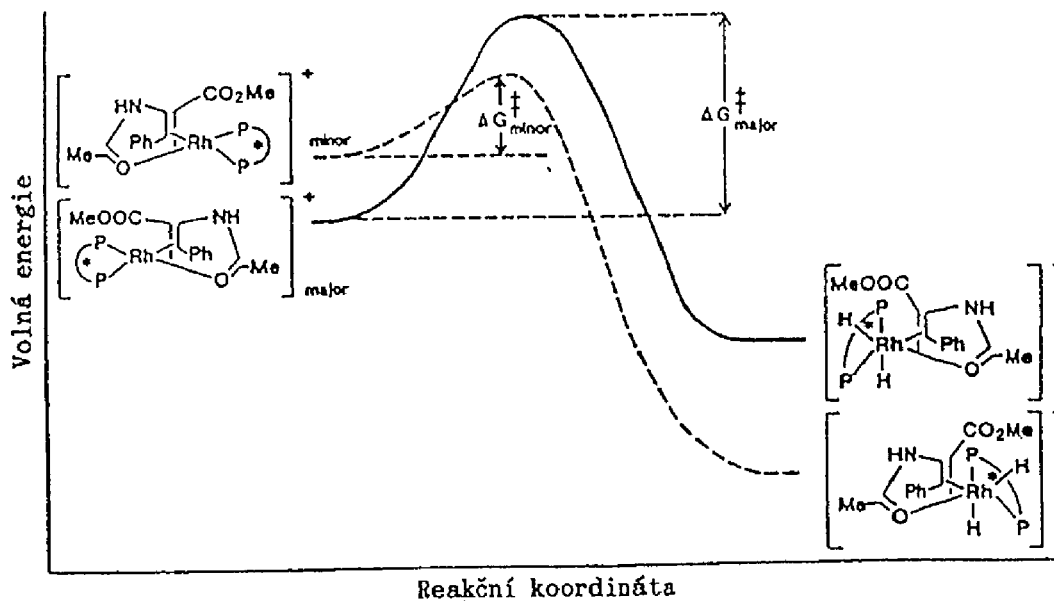
CHIRAPHOS
(chiralita podpůrného skeletu)



DIOP

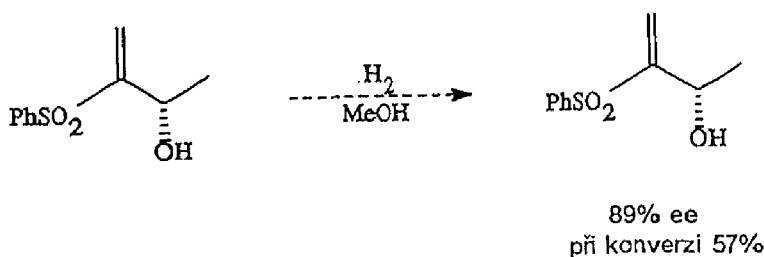
Obr. 9.2

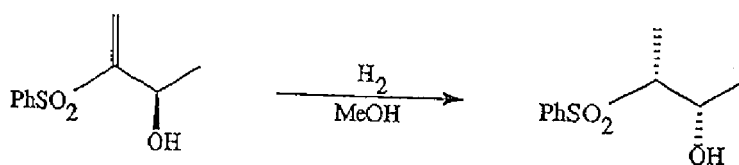
Mechanismus asymetrické hydrogenace (*Z*)- α -acetylamidoskořičanu methylnatého (MAC) je znázorněn na Obr. 9.3. NMR studie reakce s použitím (*S,S*)-CHIRAPHOSU prokázaly přítomnost pouze jednoho diastereomerního komplexu (B). Na první pohled se tedy zdá, že je chiralita produktu způsobena tím, že pouze jeden ze dvou možných způsobů komplexace substrátu je preferován. Tento předpoklad se však ukázal nesprávný! Převládající diastereoisomer byl izolován, ale jeho rentgenová analýza ukázala, že se jedná o diastereoisomer, z něhož vzniká *S* produkt. Skutečným produktem reakce je však methylester *N*-acetyl-(*R*)-fenylalaninu. Další studium ukázalo, že minoritní diastereoisomer je při oxidativní adici asi 10^3 x reaktivnější než diastereoisomer, který v reakční směsi převládá! Rozdíly v reaktivitě vyjádřené volnou aktivační energií musí být větší než rozdíly



Obr. 9.4

Dosud popisovaná enantioselektivita katalytických hydrogenací je způsobena kontrolou sterického průběhu hydrogenace prochirálních alkenů katalyzátorem. Pokud molekula substrátu již obsahuje asymetrické centrum, může při použití výše uvedených katalyzátorů dojít k tomu, že jeden z enantiomerů reaguje rychleji. U racemického substrátu pak dochází ke kinetickému štěpení a reakční směs se obohacuje méně reaktivním enantiomerem, zatímco reaktivnější enantiomer je přednostně hydrogenován. Mluvíme o substrátové kontrole průběhu reakce. Příklad s využitím DIPAMP/Rh⁺ katalyzátoru je znázorněn na Schématu 9.5. Přítomnost silně polární skupiny (PhSO₂ nebo CO₂Me) je v tomto případě nutná².





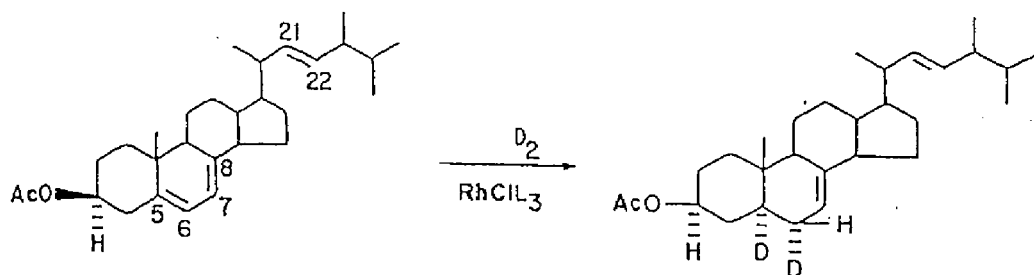
de 99%, ale nízký ee

(9.5)

9.1.2 Některé aplikace dihydridových homogenních katalyzátorů.

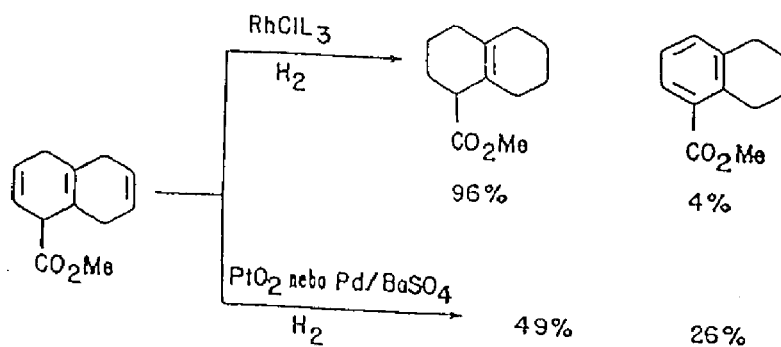
Na rozdíl od heterogenních katalyzátorů toleruje Wilkinsonův katalyzátor většinu funkčních skupin. Je regioselektivní, stereospecifický a při deuteraci vede k zavedení deuteria pouze na dvojnou vazbu (nenastává tzv. "isotopic scrambling"). Dále je uvedeno několik příkladů.

Z ergosterolu vzniká za mírných podmínek $5\alpha,6\alpha$ -dideuteroderivát (Schéma 9.6). Tato reakce vykazuje všechny charakteristické rysy Wilkinsonova katalyzátoru uvedené v předcházející diskusi. Je deuterována nejméně bráněná dvojná vazba, a to z méně stericky bráněné α strany steroidu. Neredukuje se ani zbývající Δ^7 dvojná vazba, ani trans disubstituovaná Δ^{21} dvojná vazba (konjugovaný dien komplexuje silněji než izolovaná dvojná Δ^{21} vazba).



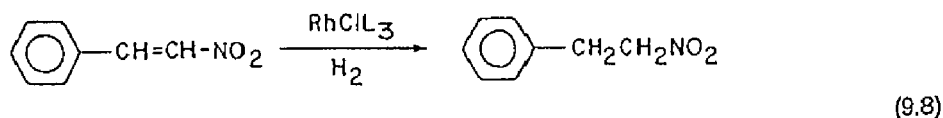
(9.6)

Jiným příkladem vysoké selektivity Wilkinsonova katalyzátoru je hydrogenace 1,4-dihydrobenzenů - produktů Birchovy redukce arenů (Schéma 9.7). Použití heterogenních katalyzátorů vede v tomto případě k rozsáhlé disproportionaci a vzniku aromátu.

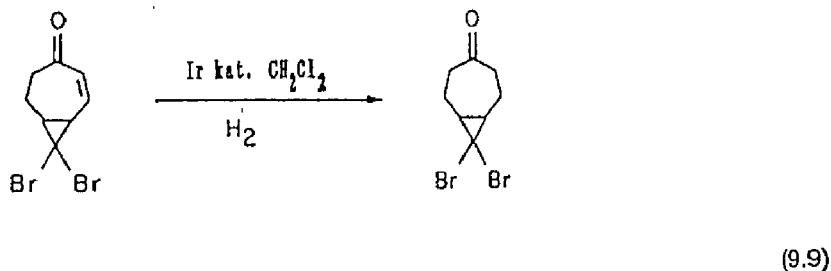


(9.7)

Wilkinsonův katalyzátor selektivně hydrogenuje i dvojnou vazbu uhlík - uhlík v nitroalkenech (Schéma 9.8), zatímco heterogenní katalyzátory redukuje nitroskupinu. Na rozdíl od heterogenních katalyzátorů je Wilkinsonův katalyzátor schopný hydrogenovat dvojnou vazbu jak v rozpustných, tak i v zesíťovaných polymerech.



Zajímavý, vysoce nenasycený iridiový katalyzátor vyvinul Crabtree. Vzniká in situ hydrogenací precursoru $\text{Ir(COD)(PCy}_3)_2(\text{py})^+\text{PF}_6^-$ v nekoordinujícím rozpouštědle jako např. CH_2Cl_2 . Tento katalyzátor je pozoruhodně reaktivní při hydrogenaci stericky bráněných alkenů, ale přitom je inertní vůči ostatním funkčním skupinám. Příkladem jeho použití je hydrogenace dvojnou C=C vazbu v přítomnosti geminální dibromskupiny a cyklopropanového kruhu (Schéma 9.9).

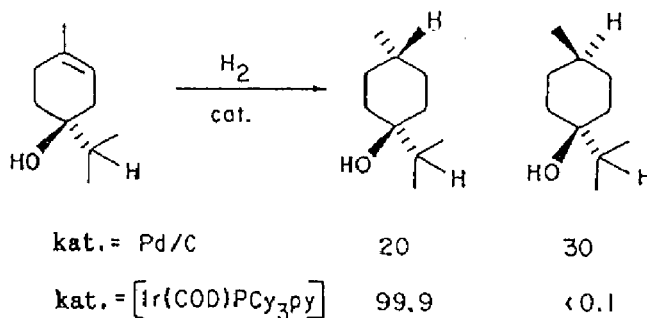


Vyšší reaktivita Crabtreeova katalyzátoru ve srovnání s Wilkinsonovým vynikne při srovnání jejich relativní reaktivity pro několik různě stericky bráněných alkenů:

	1-hexen	cyklohexen	tetramethylethylen
$[\text{Ir(COD)(PCy}_3)_2(\text{Py})]^+$	6400	4500	4000
$[\text{RhCl(PPh}_3)_3]$	650	700	0

Crabtreeův katalyzátor má velkou afinitu k polárním skupinám. Výsledkem je přednostní hydrogenace dvojnou vazbu z té strany molekuly, kde je vázána polární skupina (Schéma 9.10).

Existuje mnoho dalších homogenních katalytických systémů, které našly uplatnění např. při hydrogenaci konjugovaných dienů, aromátů a různých funkčních skupin. Jejich diskuse však překračuje možnosti tohoto textu.

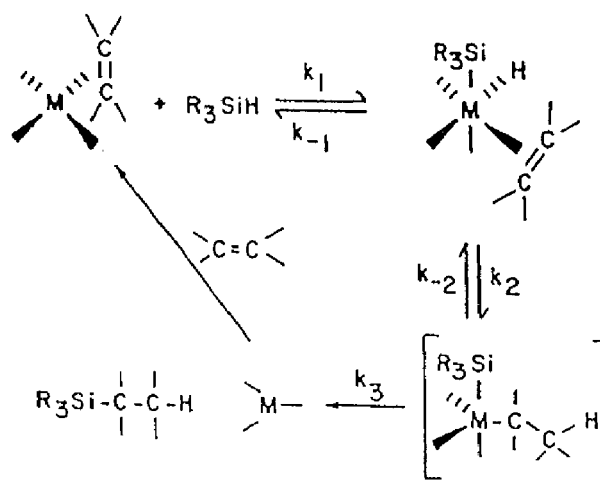


(9.10)

9.2 Homogenní katalytická hydrosilylace.

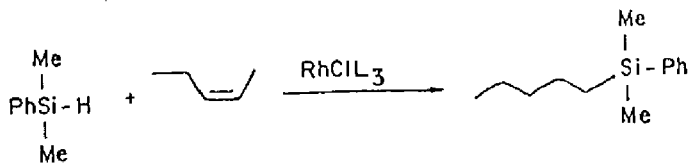
Mnohé komplexy přechodných kovů katalyzují hydrosilylaci, tj. adici skupiny Si-H na alkeny, alkiny, aldehydy a ketony. Hydrosilylace je velmi podobná hydrogenaci, je však poněkud exotermičtější. Z mechanistického hlediska je o hydrosilylaci známo mnohem méně než o homogenní katalytické hydrogenaci. Příčinou je, že hydrosilylace je často komplikována faktory, jako je indukční perioda, nereprodukovatelná kinetika, zdánlivě radikálový průběh, isomerizace alkenů a isotopická výměna mezi alkenem a silylačním činidlem.

Pro katalytickou hydrosilylaci je možno formulovat podobný mechanismus jako pro katalytickou hydrogenaci. Základními kroky jsou opět oxidativní adice - tentokrát Si-H, inserce alkenů a redukční eliminace produktu. To, že se některé hydrosilylační katalyzátory v nepřítomnosti alkenů působením silanů rozkládají, ukazuje, že reakce využívá tzv. alkenovou cestu (tj. nejdříve se koordinuje alken a teprve potom dojde k oxidativní adici Si-H) (Schéma 9.11). V poslední době bylo prokázáno, že při mnohých hydrosilylačních reakcích dochází ke koordinaci dvou molekul alkenů (tzv. dvoualkenová cesta).

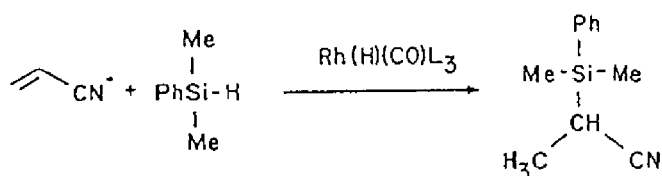


(9.11)

Hydrosilylační reakce obvykle vedou k n-alkylsilanům. Tento fakt spolu s tendencí některých hydrosilylačních katalyzátorů k isomerizaci alkenů může vést ke vzniku n-alkylsilanů i z 1,2-disubstituovaných alkenů (Schéma 9.12). Hydrosilylace silně polarizované dvojně vazby akrylonitrilu však vede k selektivnímu zavedení Si do α -polohy (Schéma 9.13).

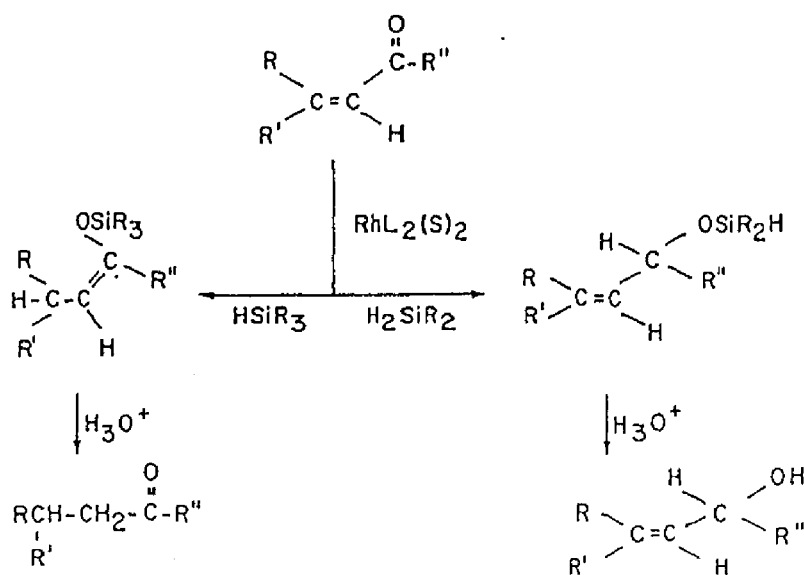


(9.12)



(9.13)

Vzhledem k velké afinitě křemíku ke kyslíku není překvapující, že se při hydrosilylaci aldehydů a ketonů váže křemík výlučně na kyslík a produktem jsou O-silylované alkoholy. Následnou hydrolyzou vznikají alkoholy. Sled reakcí hydrosilylace, hydrolyza může proto být alternativou pro katalytickou hydrogenaci aldehydů a ketonů. Zajímavější je hydrosilylace α,β -nenasycených ketonů. Udává se, že použití monohydrosilanů vede výlučně k 1,4-adici (tedy hydrogenaci C=C vazby), zatímco v případě dihydrosilanů dochází převážně k 1,2-adici (hydrogenaci C=O) (Schéma: 9.14).

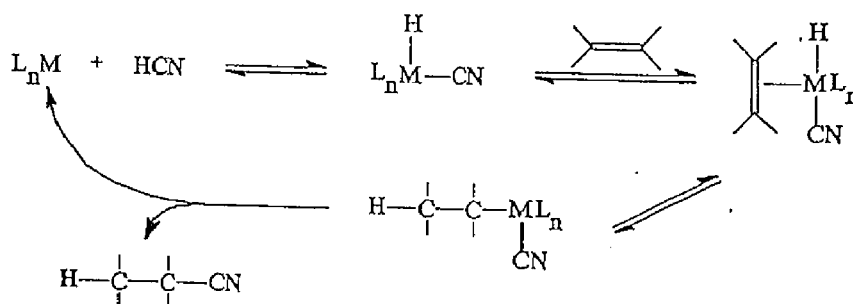


(9.14)

Mnoho úsilí bylo věnováno hydrosilylacím v přítomnosti asymetrických ligandů. Výsledky připomínají asymetrickou hydrogenaci prochirálních alkenů. Jednoduché α,β -nenasycené ketony poskytují optické výtěžky, které jen zřídka překračují 50%. Vyšších optických výtěžků bylo dosaženo katalytickou hydrosilylací 1,4- a 1,2-dikarbonylových sloučenin, které jsou schopné tvořit s katalyzátorem cheláty (srovnej s asymetrickou katalytickou hydrogenací)³.

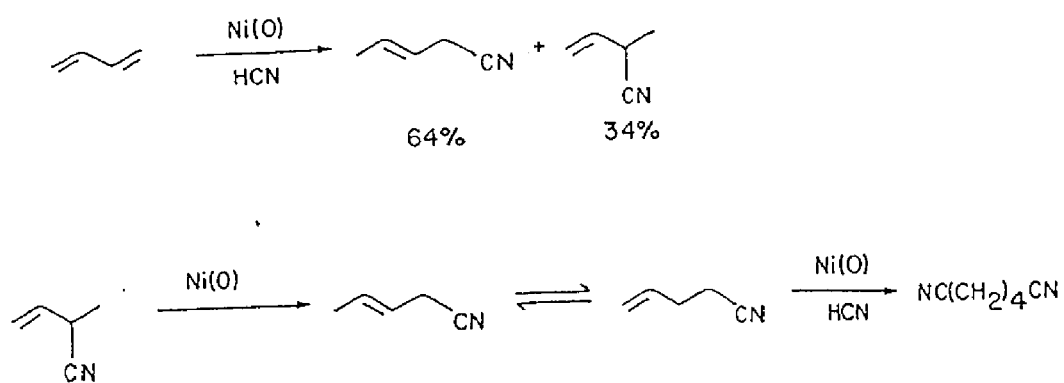
9.3 Homogenní katalytická hydrokyanace.

Zatímco samotný kyanovodík s alkeny nereaguje, mnoho komplexů přechodných kovů katalyzuje adici HCN na alkeny a alkiny. Katalyzovaná reakce je svým mechanismem příbuzná hydrogenaci a hydrosilylací a je pro ni možno sestavit obdobný katalytický cyklus (Schéma 9.15). Regioselektivita reakce je určena inzercí alkenu. Ta vede u terminálních alkenů a při použití velkých ligandů k adici proti Markovnikovovu pravidlu. Reduktivní eliminace produktu je v některých případech usnadněna přítomností Lewisovy kyseliny jako kokatalyzátoru.



(9.15)

Největšímu zájmu se těší katalyzovaná adice kyanovodíku na dieny. Dvojnásobná adice kyanovodíku na 1,3-butadien vyvinutá DuPontem (1971) je základem průmyslové výroby adipové kyseliny. Tato výroba dodnes představuje jeden z neúspěšnějších případů využití homogenní katalýzy komplexů přechodných kovů. Předpokládá se, že reakce probíhá ve třech stupních. Prvním je 1,4- a 1,2-adice HCN, následuje isomerizace na terminální alken, který aduje druhou molekulu HCN za vzniku produktu. Jako katalyzátor se údajně používá fosfitový komplex $Ni(0)$ a Lewisova kyselina jako kokatalyzátor (Schéma 9.16). Vyrobený adiponitril se z části hydrolyzuje na adipovou kyselinu a zčásti hydrogenuje na hexamethyldiamin. Jejich kombinací je pak vyráběn nylon 6,6.



(9.16)

Poznámky a reference:

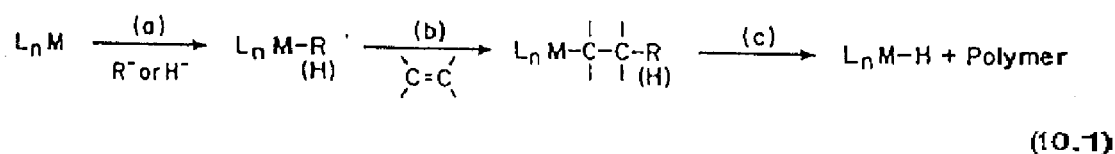
1. Halpern, J.; Okamoto, T.; Zakhariev, A. *J.Mol. Catal.* 1976, 2, 65. Chan, A.S.C.; Halpern, J. *J.Am.Chem.Soc.* 1980, 102, 838.
2. Brown, J.M. *Chem.Soc.Rew.* 1993, 22, 25 a tam uvedené citace.
3. Podrobný přehled: Ojima, I.; Hirai, K. *Asymmetric Synthesis*; Morrison, J.D., Ed.; Academic: New York, 1985; Vol. 2, Kap. 4.

10. KATALYZOVANÁ POLYMERIZACE ALKENŮ A ALKINŮ.

Polymerizace alkenů a alkinů je vzhledem ke své důležitosti pro průmyslovou výrobu polymerů jako např. polyethylen a polypropylen předmětem obrovského množství prací, přehledných článků a knih. Jednotlivé výsledky bývají rozporuplné a navíc detaily průmyslových postupů jsou často předmětem firemních tajemství. Proto zde budou uvedeny jen zcela základní principy polymerizačních reakcí, které jsou katalyzované přechodnými kovy, za jejichž objevení byla Zieglerovi a Nattovi udělena v roce 1963 Nobelova cena za chemii.

10.1 Mechanismus polymerizace a oligomerizace alkenů.

Polymerizace nebo oligomerizace alkenů zahrnuje tři základní kroky: a) iniciaci, b) propagaci a c) terminaci. Katalyticky aktivní centrum, na kterém dochází k polymerizaci, je alkylový komplex přechodného kovu (Schéma 10.1).



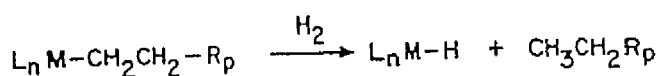
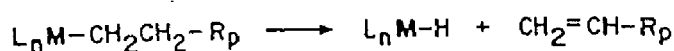
Při prvním kroku - iniciaci (a) dochází ke vzniku koordinačně nenasyceného alkylového komplexu přechodného kovu $L_n M-R$, často reakcí halogenidu přechodného kovu s alkylovou sloučeninou elektroaktivního kovu (např. AlR_3). Jinou možností je tvorba koordinačně nenasyceného hydridu $L_n M-H$, ze kterého pak vznikne katalytické centrum $L_n M-R$ inzercí alkenů.

Inzerční reakce (b) se skládá ze dvou stupňů: koordinace alkenů a tvorby C-C vazby. Pro koordinaci alkenů je nutné volné koordinační místo. To však samo o sobě nestačí. Aby byla polymerizace efektivní, musí být alken zároveň i dobrým ligandem. Proto jsou polymerizační reakce tohoto typu obvykle omezeny na ethylen a stericky nebráněné terminální alkeny (ethylen > propen > 1-buten). Alkeny s dvojnou vazbou uvnitř řetězce účinkem těchto katalyzátorů obvykle nepolymerizují. Alkeny, které se koordinují lépe, působí jako kompetitivní inhibitory pro alkeny s menší koordinační schopností. Jako katalytické jedy působí i nečistoty, které jsou schopné koordinace k přechodnému kovu.

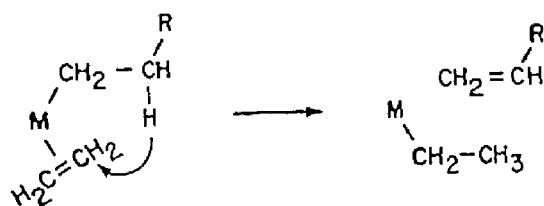
Nejjednodušší a nejčastěji přijímanou možností tvorby C-C vazby je intramolekulární inzerce - migrace koordinovaného alkylu na koordinovaný alken (tzv. Cosseeho mechanismus). Regioselektivita a stereochemie této ireverzibilní inzerce je zodpovědná za stereoregularitu rostoucího polymerního řetězce. Celková rychlost propagace je důležitým faktorem, který ovlivňuje molekulovou hmotnost polymeru. Pro polymery s vysokou molekulovou hmotností jsou typické

velmi vysoké reakční rychlosti (až 10000 monomerních jednotek na jedno katalytické centrum za sekundu).

K terminaci (c) může dojít několika způsoby. Nejjednodušší je β -eliminace vodíkového atomu. Tím se regeneruje výchozí hydrid a vznikne molekula polymeru s dvojnou vazbou na konci řetězce (Schéma 10.2a). Jinou možností je hydrogenolýza vazby kov -uhlík přidaným vodíkem. Tato metoda se někdy používá k ovlivnění molekulové hmotnosti polymeru. Produktem je nasycený polymer (Schéma 10.2b). Třetím typem terminace polymerizace je intramolekulární přenos β -vodíku z rostoucího polymerního řetězce na koordinovaný monomer (Schéma 10.2c).



(10.2ab)



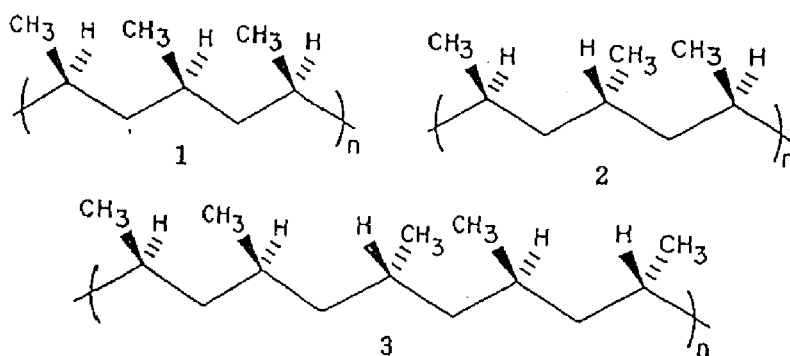
(10.2c)

Relativní rychlost propagace (k_p) a terminace (k_t) je určující pro molekulovou hmotnost polymeru. Mohou nastat tři případy. V případě, kdy je k_p mnohem větší než k_t , je produktem vysokomolekulární polymer. V druhém případě, kdy jsou k_p a k_t zhruba stejné, vznikají nízkomolekulární oligomery. Pokud je k_t mnohem větší než k_p , vzniká výlučně dimer.

Vznik polymerů s vysokou molekulovou hmotností je typický pro přechodné kovy ze začátku přechodné série (skupiny IV, V a VI). Alkylové komplexy kovů VIII podskupiny mají sklon k β -eliminaci a jejich použití vede k tvorbě oligomerů nebo dimerů.

Kromě polyethylenu, kterého se s pomocí "Zieglerových" katalyzátorů vyrábí obrovské množství, je pro své fyzikální vlastnosti důležitým polymerem polypropylen. Pro technologické aplikace polypropylenu je velmi důležitá stereoregularita a molekulová hmotnost polymeru.

Propen je na rozdíl od ethylenu prochirální alken. Při jeho polymerizaci proto vzniká chirální centrum na uhlíku nesoucím methylovou skupinu. Existují tři typy uspořádání chirálních center v polypropylenu. Všechny představují polymery "hlava-ocas", ale liší se relativní orientací chirálních center (Obr. 10.1).



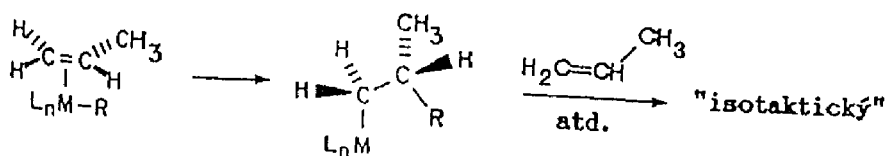
Obr. 10.1

Isotaktický polypropylen (1) má stejnou relativní konfiguraci na všech chirálních centrech. V praxi to znamená, že takový polymer obsahuje pouze velmi málo center s opačnou konfigurací. Polymer obvykle obsahuje stejný počet řetězců s opačnou konfigurací, není proto opticky aktivní. Isotaktický polypropylen má výhodné technologické vlastnosti - je krystalický s vysokým bodem tání, je méně rozpustný a má vyšší pevnost než ostatní typy polypropylenů.

Jako syndiotaktický (2) je označován polymer, kde se v polymerním řetězci konfigurace na chirálních centrech pravidelně střídá. Takový polymer může být považován za gigantickou meso molekulu. Syndiotaktický polymer má nižší bod tání a není technicky důležitý.

Ataktický polypropylen (3) má náhodnou orientaci chirálních center, je amorfní, nízkotající a pro technologické zpracování nevhodný.

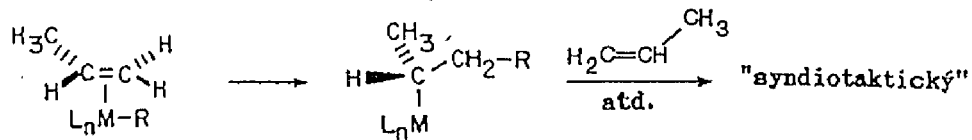
Vznik isotaktického polypropylenů je vysvětlován takto: Koordinace prochirálního propenu k chirálnímu kovovému centru vede ke vzniku dvou diastereoisomerních komplexů, které se liší volnou energií. Tvorba stabilnějšího z nich je proto preferována. Samotná inserce probíhá jak stereospecificky (cis) tak i regioselektivně. Výsledkem je vznik pouze jednoho nového (R nebo S) chirálního centra a polymer typu "hlava - ocas". Konfigurace asymetrického centra isotaktického polypropylenů je tak určena chiralitou aktivního místa katalyzátoru. Proto mají všechna centra polymerního řetězce, vzniklého na jednom aktivním centru, stejnou konfiguraci (Schéma 10.3).



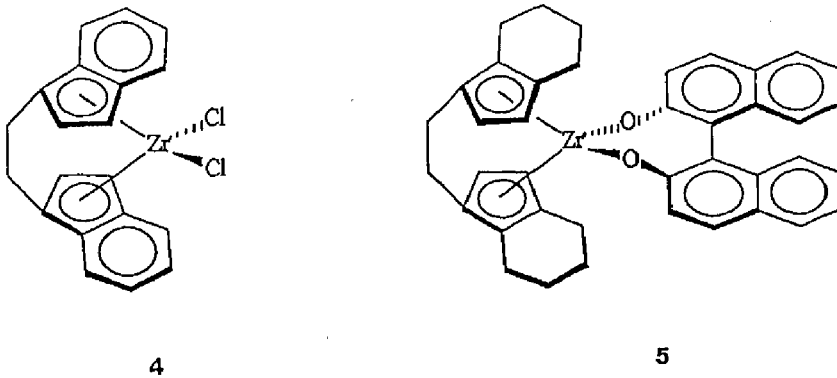
(10.3)

Vznik syndiotaktického polymeru vysvětluje opačná regioselektivita při inserci. To znamená, že rostoucí polymerní řetězec je vázán k aktivnímu centru na rozdíl od isotaktického

polymeru sekundárním uhlíkovým atomem. Konfigurace nového chirálního centra je v tomto případě určena konfigurací na uhlíku propenové jednotky, která byla zabudována do polymerního řetězce v předchozím kroku. Výsledkem je střídání konfigurace asymetrických center v polymerním řetězci (Schéma 10.4).



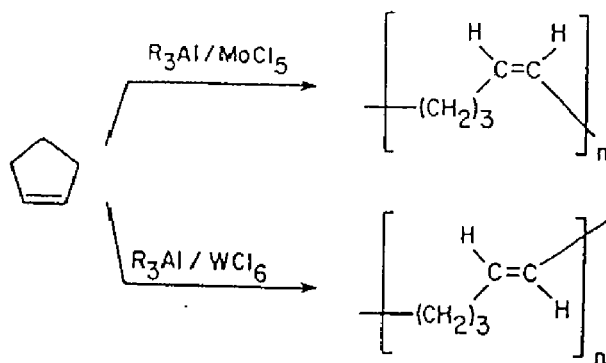
Až do roku 1984 byly isotaktické polymery připravovány pomocí heterogenních katalyzátorů (Zieglerovy katalyzátory zakotvené na nosiči). Homogenní katalyzátory poskytovaly většinou pouze ataktické nebo syndiotaktické polymery. Zlom přineslo zavedení katalyzátorů založených na chirálním bis-indenyl zirkonium dichloridu (4) a tzv. methylalumoxanu $[(Al(CH_3)_2O)_n]$ jako kokatalyzátoru. Tyto katalyzátory jsou vysoce aktivní a vedou k polymerům s velmi úzkou distribucí molekulové hmotnosti a se stupněm isotakticity větším než 95%. Tento typ katalyzátoru by v zásadě měl umožňovat přípravu opticky aktivních polymerů. Ukazuje se však, že takto vzniklé polymery obecně obsahují zrcadlové roviny symetrie a jsou proto achirální. Teprve zcela nedávno bylo dosaženo úspěchu i na tomto poli¹. Polymerizací 1,5-hexadienu s využitím opticky aktivního katalyzátoru, kde je metalocyklopentadienylová jednotka kombinována s opticky aktivním binaftolem (5) byl připraven opticky aktivní polymer (poly(methylen-1,3-cyklopentan)).



Obr. 10.2

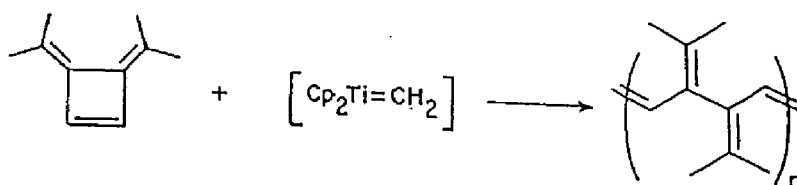
10.2 Metatéza cyklických alkenů.

Jinou metodou polymerizace alkenů je metatéza cyklických alkenů. Těto reakci, jejíž mechanismus zahrnuje metalacyklobutanový intermediát (Kapitola 8), podléhá s výjimkou cyklohexenu, který je bez sterického napětí většina cyklických alkenů. Zvláště reaktivní jsou stericky napnuté systémy. Selektivita polymerizace může být ovlivněna výběrem katalyzátoru (Schéma 10.5), ale o mechanismu, kterým k tomu dochází, není zatím mnoho známo.



(10.5)

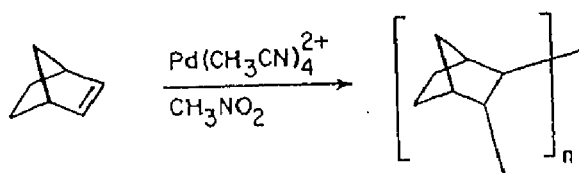
Zajímavým případem je polymerizace 3,4-diisopropylidencyklobutenu. Za katalýzy methylenytitanocenem reaguje pouze napnutý cyklobutenový kruh a vzniká polymer se zkřížené konjugovanými dvojnými vazbami, který je po "dopování" jodem vodivý (Schéma 10.6).



(10.6)

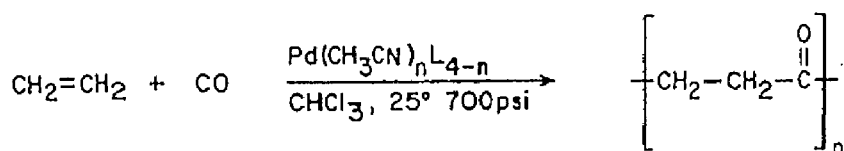
10.3 Elektrofilní polymerizace alkenů katalyzovaná přechodnými kovy.

Palladnatý iont je silným elektrofilem, a může proto podobně jako např. proton katalyzovat kationoidní polymerizaci alkenů. Příklad takové reakce katalyzované $[Pd(CH_3CN)_4]^{2+}(BF_4^-)_2$ uvádí Schéma 10.7. Elektronově deficitní alkeny a alkyiny účinkem tohoto katalyzátoru nepolymerizují a rovněž ligandy, které jsou donory elektronů, jako fosfiny nebo halogenidové anionty, tento katalytický systém deaktivují.

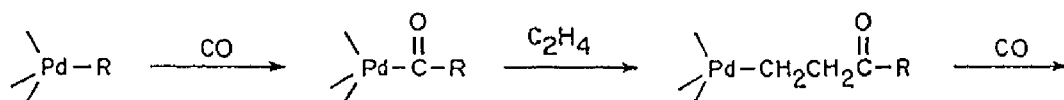


(10.7)

Podobný palladiový komplex katalyzuje kopolymerizaci CO a ethylenu za vzniku poly-1,4-diketonu (Schéma 10.8). Mechanismus této reakce znázorněn na Schématu 10.9 předpokládá, že acylpalladiový komplex, vzniklý z alkylpalladiového komplexu inzercí CO, snadno inzeruje ethylen (nikoli však další molekulu CO, viz. Kapitola 5). Přitom inserce do vazby Pd-acyl zjevně probíhá mnohem rychleji než samotná polymerizace ethylenu. Výsledkem je 1:1 kopolymer.



(10.8)



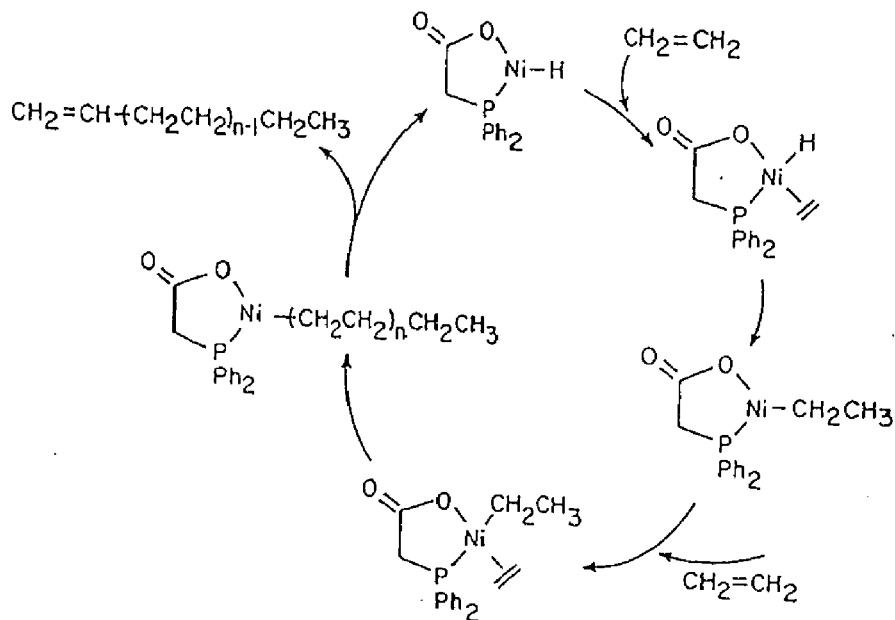
(10.9)

10.4 Oligomerizace alkenů.

Oligomerizace alkenů probíhá podobným mechanismem jako jejich polymerizace. Rozdíl spočívá v tom, že při použití oligomerizačních katalyzátorů probíhá terminační reakce rychleji. Jako katalyzátory mohou být použity jak katalyzátory Zieglerova typu, tak i rozpustné komplexy kovů VIII skupiny. Reaktivita alkenů opět odpovídá koordinační afinitě: ethylen \gg propen $>$ n-buten $>$ n-penten. Rozvětvené a 1,2-disubstituované alkeny oligomerizují jen zřídka. Průmyslově nejzajímavější substrát je ethylen.

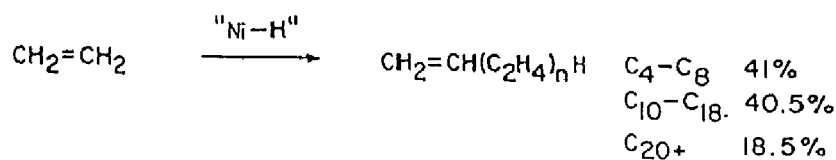
Příkladem technického využití oligomerizace ethylenu je "Shell Higher Olefin Process" (SHOP), zdroj α -alkenů. V tomto případě je reakce katalyzována hydridem niklu (θ), který je generován *in situ* z $\text{Ni}(\text{COD})_2$ a $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Tento katalyzátor je ve srovnání s ostatními alkeny

vysoce selektivní pro ethylen, který oligomerizuje na statistickou směs čistých lineárních α -alkenů. Katalytický cyklus, který je zakončen β -eliminací znázorňuje Schéma 10.10.

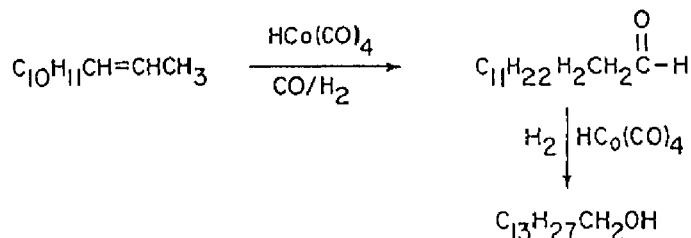
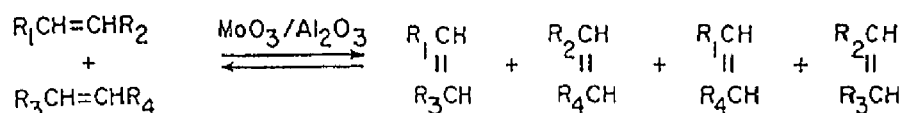


(10.10)

Komerční SHOP technologie zahrnuje další stupně. Destilací se α -alkeny rozdělí do tří frakcí $\text{C}_4\text{-C}_8$, $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$, (které jsou prodány jako takové) a $>\text{C}_{18}$ (Schéma 10.11). Lehčí a těžší frakce se na heterogenním katalyzátoru isomerizují na směs 1,2-disubstituovaných alkenů. Tyto frakce se pak smísí a podrobí metatézě (Schéma 10.11). Výsledkem je směs lineárních alkenů $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ s dvojnou vazbou uvnitř řetězce, která se podrobí hydroformylaci (Kapitola 11). Použitý katalyzátor současně alkeny isomerizuje a hydrogenuje vzniklý aldehyd na primární alkoholy $\text{C}_{11}\text{-C}_{19}$, které se používají jako změkčovadla (Schéma 10.12). SHOP technologie tak převádí relativně laciný ethylen na hodnotné α -alkeny a primární alkoholy.



(10.11)



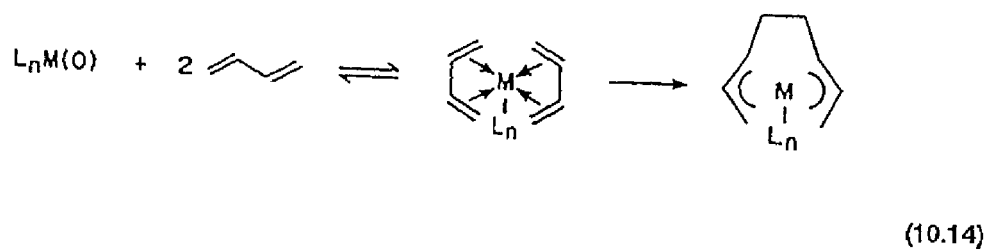
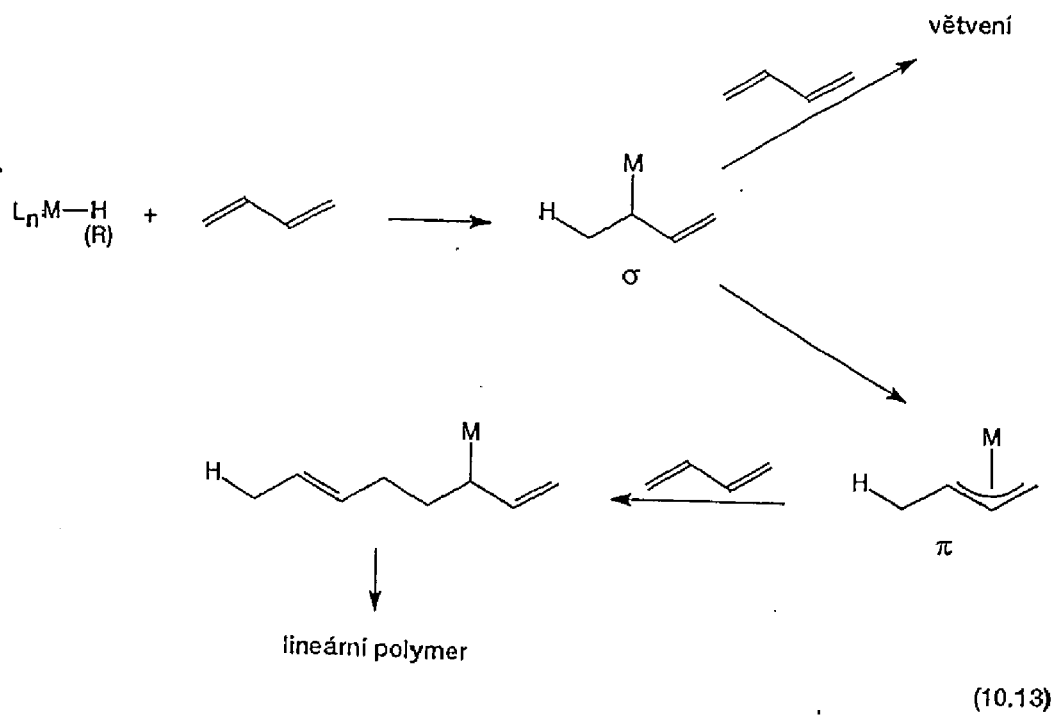
(10.12)

10.5 Oligomerizace a polymerizace konjugovaných dienů.

Tyto reakce jsou základem průmyslově důležitých výrob, jako je např. syntetický kaučuk (all-cis polybutadien a polyisopren) nebo nylon (cyklo dodekatrien). Používají se dva typy katalyzátorů: zieglerovské založené na kobaltu nebo titanu a (π -allyl)nikl, případně palladiové katalyzátory. Ačkoliv je první skupina katalyzátorů intenzivně využívána průmyslově (hlavně pro polymerizaci), jsou katalyzátory druhé skupiny z hlediska mechanismu prozkoumány mnohem podrobněji.

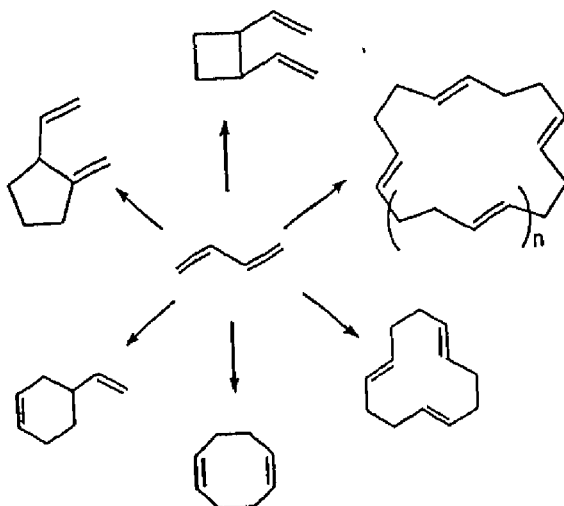
Předpokládá se, že bez ohledu na katalyzátor probíhají všechny polymerizace a oligomerizace konjugovaných dienů přes η^3 -allylové intermediáty. Tyto π -allylové komplexy mohou vzniknout z konjugovaných dienů dvojitým způsobem. Z prekursoru, který obsahuje hydridový nebo alkylový ligand, může π -allylový komplex vzniknout insercí dienu do vazby M-H nebo M-R (Schéma 10.13). Přitom poloha rovnováhy mezi η^3 a η^1 formou silně závisí na povaze ostatních ligandů a je rozhodující pro další průběh reakce. Opakovaná inserce dienu vede k tvorbě polymeru. Pokud k inserci dojde na koncovém atomu uhlíku, vzniká lineární polymer, při inserci na vnitřním uhlíkovém atomu vzniká polymer rozvětvený.

Druhou možností tvorby π -allylového komplexu je reduktivní dimerizace butadienu kovem v nízkém oxidačním stavu (především Ni(0) a Pd(0)), při které vzniká bis- η^3 -allylový komplex (Schéma 10.14). Tato reakce se uplatňuje při cyklooligomerizačních reakcích dienů.



10.6 Cyklooligomerizace 1,3-dienů.

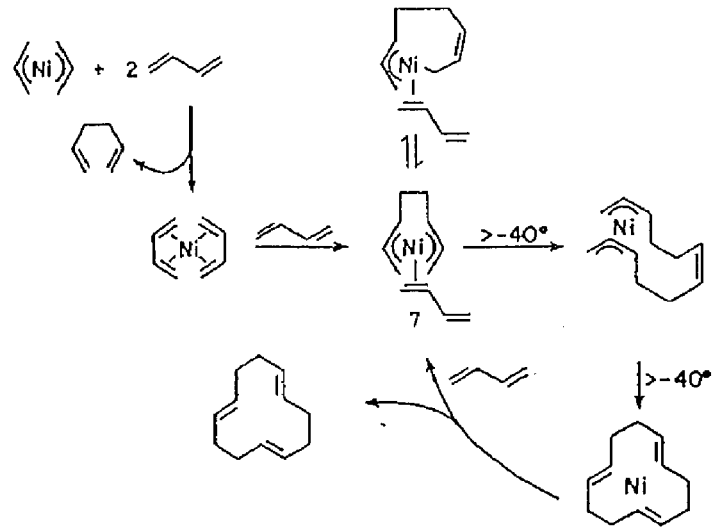
Tyto reakce, které byly intensivně studovány především Wilkem, jsou katalyzovány Ni(0) komplexy. V závislosti na reakčních podmínkách může cyklooligomerizace 1,3-butadienu poskytnout velké množství různých produktů (Obr. 10.2).



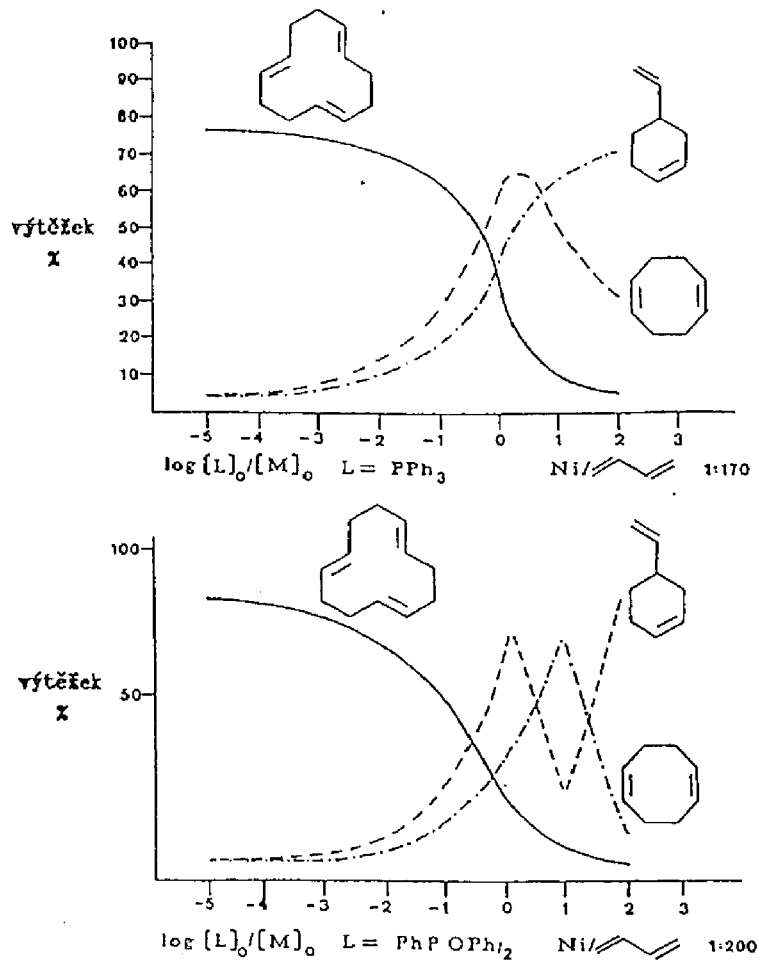
Obr. 10.2

Cyklotrimerizace butadienu na cyklohexatrien byla jednou z prvních organometalických reakcí, která byla podrobena podrobným mechanistickým studiím. Mechanismus reakce je znázorněn na Obr. 10.3. Komplex (7) byl izolován, charakterizován a bylo prokázáno, že za podmínek reakce poskytuje očekávaný produkt.

Reakce butadienu s Ni(0) katalyzátory v přítomnosti různých ligandů je relativně velmi komplikovaná reakce, ve které se vedle sebe uplatňuje mnoho rovnovážných reakcí, které si navzájem konkurují. Je proto pozoruhodné, že bylo možné najít takové reakční podmínky, kdy vzniká pouze jeden hlavní produkt. Pro optimalizaci komplikovaných reakcí, ve kterých je složení produktu závislé na množství přidaného ligandu, je vhodná tzv. "inverzní titrace", metoda vyvinutá Heimbachem². Při ní se logaritmus poměru přidaného ligandu ke kovovému komplexu $\log([L]_0/[Ni]_0)$ mění v rozsahu od -5 do +2 a změny rozložení produktů se vynášejí proti tomuto poměru. Vzniká tak závislost produktového složení reakce na množství ligandu. Tento postup umožňuje s minimem experimentů optimalizovat reakci pro jeden určitý produkt. Obr. 10.4 znázorňuje dvě takové závislosti produktu na množství přidaného ligandu pro právě diskutovanou cyklotrimerizaci butadienu. Je z nich zřejmá značná citlivost reakce jak na koncentraci, tak i povahu ligandu.



Obr. 10.3



Obr. 10.4

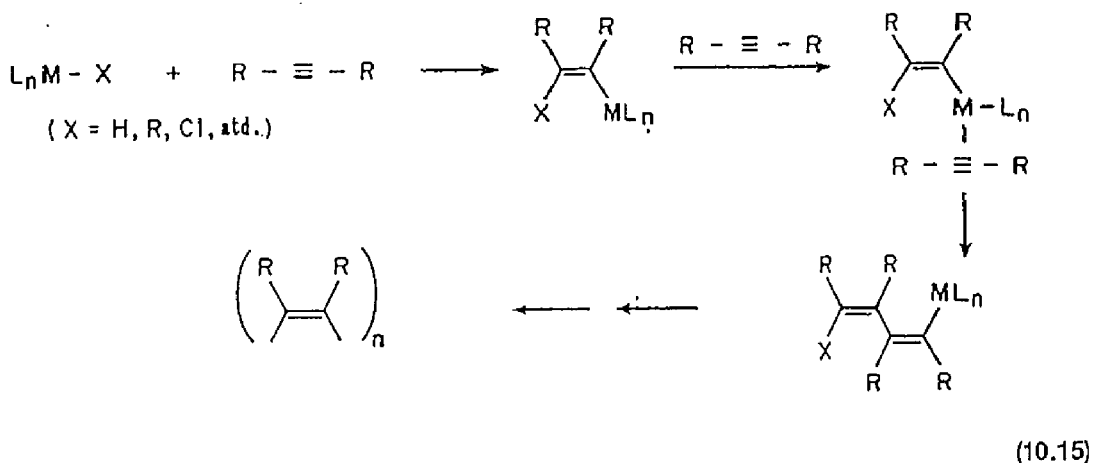
10.7 Oligomerizace a polymerizace alkinů.

Tato oblast patří k nejstarším a nejméně studovaným reakcím komplexů přechodných kovů. Alkiny reagují s přechodnými kovy velmi snadno, a tak je hlavním problémem dosáhnout kontrolovaného průběhu reakce, který vede k jednomu hlavnímu produktu.

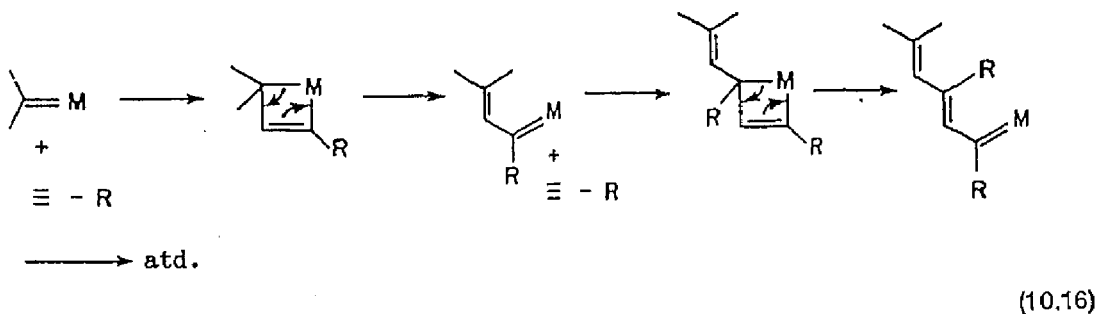
10.7.1 Lineární polymerizace alkinů.

Lineární polymerizace alkinů může probíhat dvěma způsoby: a) Inzercí alkinu do vazby vinylových komplexů; b) Metatézou alkinů, kdy je meziproductem karbenový komplex.

První způsob, který je obvyklejší znázorňuje Schéma 10.15. Vzhledem k tomu, že inserce alkinů probíhá s cis stereochemií, nemá vzniklý σ -vinylový komplex v cis poloze vhodnou skupinu (např. H), takže nemůže dojít k β -eliminaci a tím přerušení procesu oligomerizace (jako v případě alkenů). Reakce však může být přerušena činidly, která štěpí σ -vazbu vinylového komplexu (např. H^+).

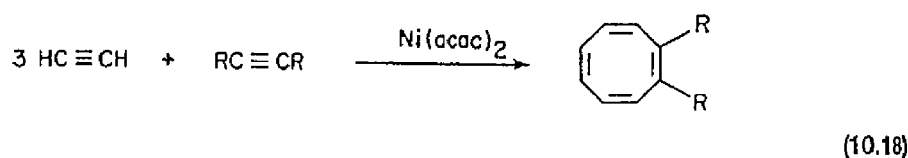


Polymerizace alkinů je katalyzována rovněž karbinovými komplexy, např. $Br(CO)_4 W \equiv CPh$, a i karbenovými komplexy, jako je $(CO)_5 W[C(OMe)Ph]$. Tyto komplexy katalyzují polymerizaci alkinů včetně samotného alkinu, terminálních a 1,2-disubstituovaných alkinů a dokonce alkinů substituovaných halogenem, esterovou, etherovou a nitrilovou skupinou. Předpokládaným meziproductem je karbenový komplex (Schéma 10.16).

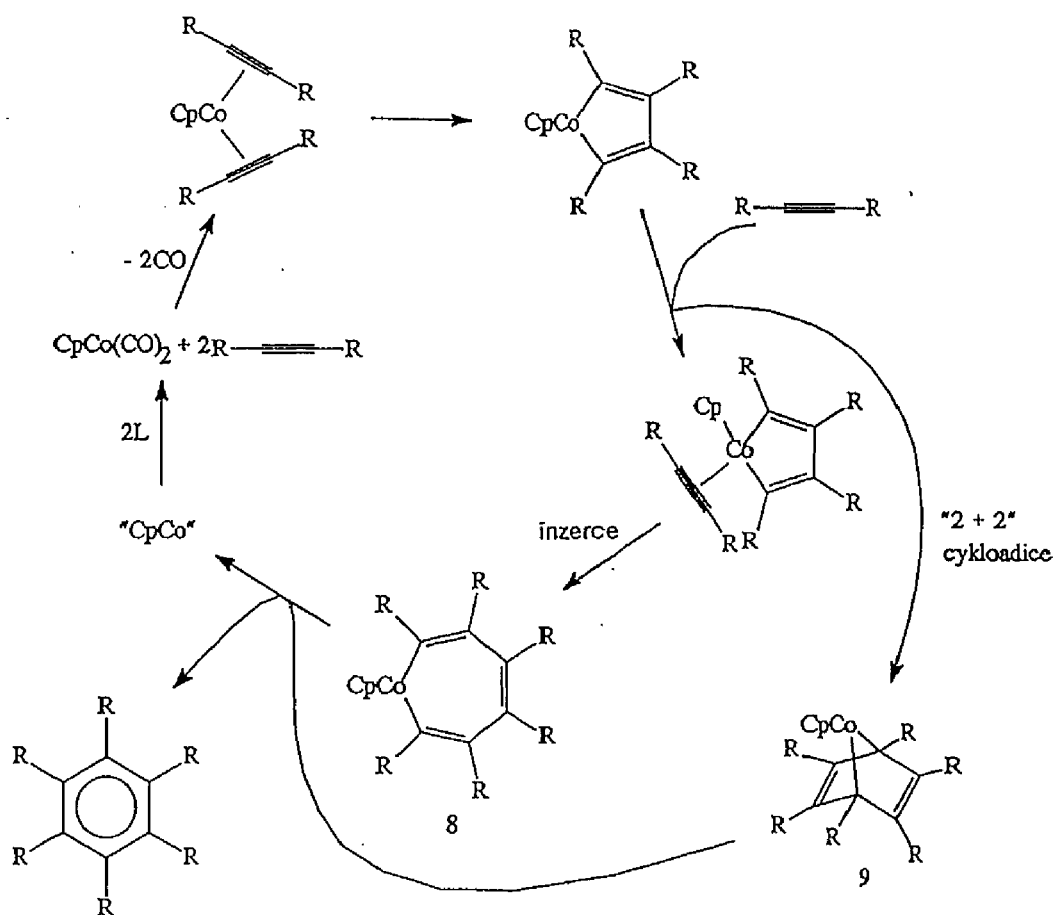


10.7.2 Cyklooligomerizace alkinů.

Nesubstituovaný alkin v přítomnosti niklového katalyzátoru tetramerizuje za vzniku cyklooktateenu (Schéma 10.17). Monosubstituované alkiny poskytují tetrasubstituované cyklooktateeny, zatímco disubstituované alkiny nereagují. Disubstituované alkiny mohou však být kooligomerizovány s alkinem (Schéma 10.18).



Cyklotrimerizace alkinů s použitím komplexů kobaltu vede k substituovaným benzenům. Mechanismus obou reakcí cyklotetramerizace i cyklotrimerizace je pravděpodobně podobný (Schéma 10.19). Reakce zahrnuje vznik metalacyklopentadienu, který koordinuje další molekulu alkinu, a v následujícím kroku vznikne produkt trimerizace a regeneruje se katalyzátor. Zabudování třetí molekuly alkinu se může dít v zásadě dvojím způsobem: a) Inzercí za rozšíření kruhu a vzniku metalacykloheptatrienu (8); b) Cykloadicí, která vede k meziprojektu (9). Reduktivní eliminace pak poskytne v obou případech benzen. Druhý mechanismus byl nedávno prokázán v případě cyklotrimerizace alkinů působením cyklopentadienyl kobaltu³. Inzerce čtvrté molekuly alkinu do molekuly metalacykloheptatrienu (8) je pravděpodobně cesta, kterou probíhá tetramerizace alkinů na niklových katalyzátorech.



(10.19)

Poznámky a reference:

1. Okuda, J. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1992**, *31*, 47; Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, W.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Hermann, W.A.
2. Heimbach, P.; Schenkluhn, H. *Topics Current Chem.* **1980**, *92*, 45.
3. Bianchini, C.; Caulton, K.G.; Chardon, C.; Eisenstein, O.; Folting, K.; Johnson, T.J.; Meli, F.; Peruzzini, M.; Rauscher, D.J.; Streib, W.E.; Vizza, F. *J.Am.Chem.Soc.* **1991**, *113*, 5127.

11. KATALYTICKÉ REAKCE VYUŽÍVAJÍCÍ OXID UHLIČNÝ.

Katalytické reakce, které zavádějí CO do organických molekul, jsou předmětem zájmu od začátku čtyřicátých let. Několik těchto reakcí se stalo základem důležitých průmyslových výrob. Nejznámější z nich je hydroformylace alkenů, která je základem výroby lineárních aldehydů, alkoholů, případně jejich derivátů. Karbonylace methanolu je známá jako "Monsanto process", kterým se vyrábí kyselina octová. Jiným technologicky zvládnutým procesem je heterogenně katalyzovaná přeměna směsi CO/H₂ na směs lineárních alkanů a alkenů ("Fischer-Tropschova syntéza"). Při současné ceně ropy je však tento způsob výroby uhlovodíků neekonomický.

11.1 Hydrokarmonylace alkenů ("oxo proces").

V přítomnosti některých komplexů přechodných kovů reagují alkeny se syntézním plynem (CO + H₂) za vzniku aldehydů (Schéma 11.1). Tato reakce se někdy označuje jako "hydroformylace", protože při ní formálně dochází k adici formaldehydu na dvojnou vazbu. Průmyslově nejdůležitější je hydroformylace propenu, která s použitím kobaltového nebo rhodiového katalyzátoru poskytuje směs n- a isobutylaldehydu. Každoročně se tímto způsobem ve světě připraví několik miliónů tun n-butylaldehydu, který je dále převáděn na n-butanol, 2-ethylhexanol nebo 2-ethylhexanovou kyselinu (Schéma 11.2).

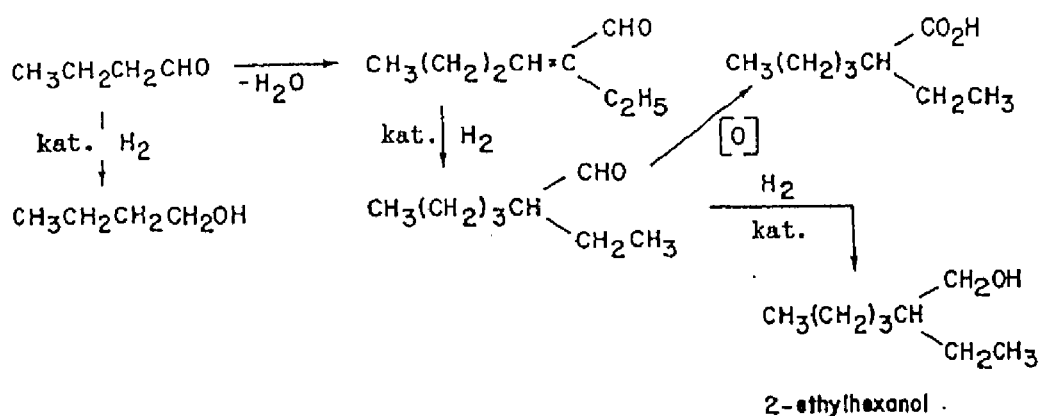
Při průmyslových aplikacích se využívají tři typy katalyzátoru: Co₂(CO)₈, karbonyl kobaltu modifikovaný fosfinovými ligandy a rhodiové katalyzátory.

Nejstarší hydroformylační katalyzátor je Co₂(CO)₈, který se stále průmyslově využívá k hydroformylaci propenu. Při teplotách 120-170 °C a tlaku 200 až 300 at vzniká v 70-80% výtěžku n-butylaldehyd.

Výtěžky je možno zvýšit použitím kobaltového katalyzátoru, který je modifikovaný tri-n-butylfosfinem. Při použití tohoto katalyzátoru je reakce pomalejší, je nutno použít vyšších teplot, aby se dosáhlo přijatelné reakční rychlosti, ale reakce probíhá při nižší tlaku (cca 100 at), a hlavně - tvorba rozvětveného produktu je potlačena. Navíc může být produkt od katalyzátoru oddestilován, což usnadňuje zpracování reakční směsi. Tento typ katalyzátoru navíc isomerizuje alkeny s dvojnou vazbou uvnitř řetězce na terminální, takže umožňuje selektivní přípravu terminálních lineárních aldehydů z 1,2-disubstituovaných alkenů. Nevýhodou takto modifikovaného karbonylu kobaltu je, že způsobuje částečnou hydrogenaci alkenů.

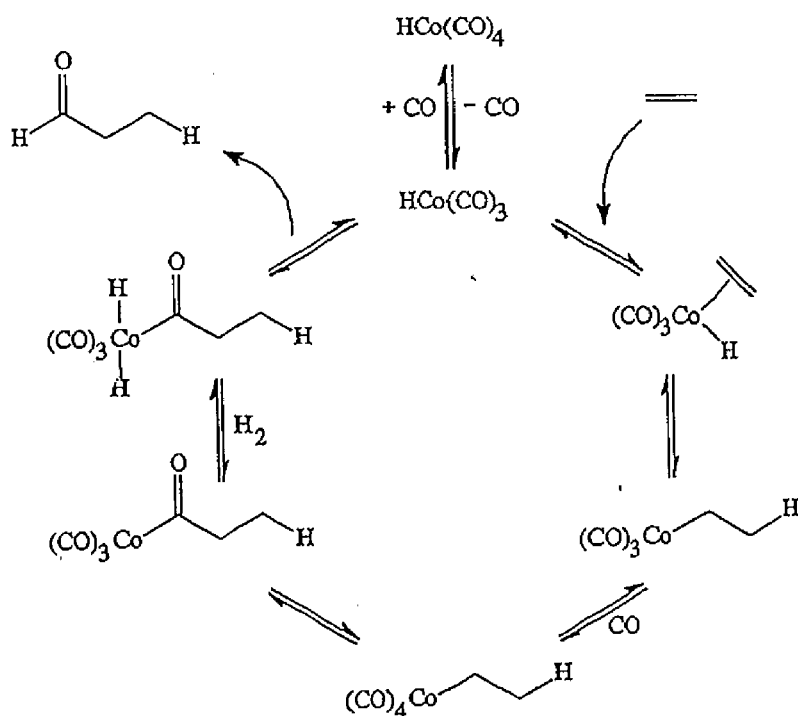


(11.1)



(11.2)

Mechanismus hydroformylace alkenů s použitím $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ znázorňuje Schéma 11.3. Vlastním katalyzátorem je $\text{HCo}(\text{CO})_4$, který vzniká hydrogenolýzou $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Pro regioselektivitu reakce je určující inserce alkenu. Tento stupeň je vratný, což má za následek případnou isomerizaci alkenu. Regioselektivita inserce je ovlivněna jak sterickými, tak i elektronovými vlivy. Objemný, fosfinem substituovaný kov preferuje koncovou méně bráněnou polohu. Zavedení fosfinového ligandu snižuje aciditu $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (velmi silná kyselina - viz Kapitola 2) a tím se potlačí adice protonu na dvojnou vazbu alkenu, která probíhá podle Markovnikovova pravidla, a vede proto k rozvětvenému produktu.



(11.3)

Samotné karbonyly rhodia nejsou vhodnými hydroformylačními katalyzátory, neboť mají značný sklon k tvorbě katalyticky inaktivních klastrů. Zavedení fosfinových ligandů však stabilizuje monomerní rhodiové komplexy a vede ke katalyzátorům s vynikající selektivitou pro vznik lineárních aldehydů. Navíc jsou potlačeny vedlejší reakce, jako je hydrogenace a isomerizace alkenů.

Další výhodou rhodiových katalyzátorů je, že jsou reaktivní již při laboratorní teplotě. To umožňuje jejich použití v syntetické laboratoři bez speciálního vybavení na práci s vysokým tlakem. Uvedené výhody rhodiových katalyzátorů (selektivita, potlačení vedlejších reakcí a mírné podmínky) vedou k takovým úsporám, že v průmyslovém měřítku rhodium i přes mnohem větší cenu (faktor asi 300) úspěšně konkuruje katalyzátorům na bázi kobaltu. Technologicky zajímavou variantu zavedl Rhone-Poulenc, který používá ve vodě rozpustný rhodiový katalyzátor, modifikovaný sulfonovaným trifenylofosfinem. Reakce probíhá ve dvou kapalných fázích v míchaném reaktoru, přičemž katalyzátor zůstává ve vodné fázi, a snadno, prakticky beze ztrát se recykluje.

Hydroformylační reakce je možno katalyzovat i komplexy jiných přechodných kovů. Jejich katalytická aktivita je však podstatně nižší než aktivita katalyzátorů založených na kobaltu a rhodiu:

Rh)	Co)	Ru)	Mn)	Fe)	Cr, Mo, W, Ni
10^3-10^4		1		10^{-2}		10^{-4}		10^{-6}		

11.2 Katalytická alkoxykarbonylace alkenů.

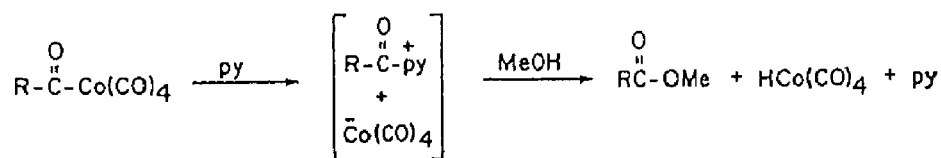
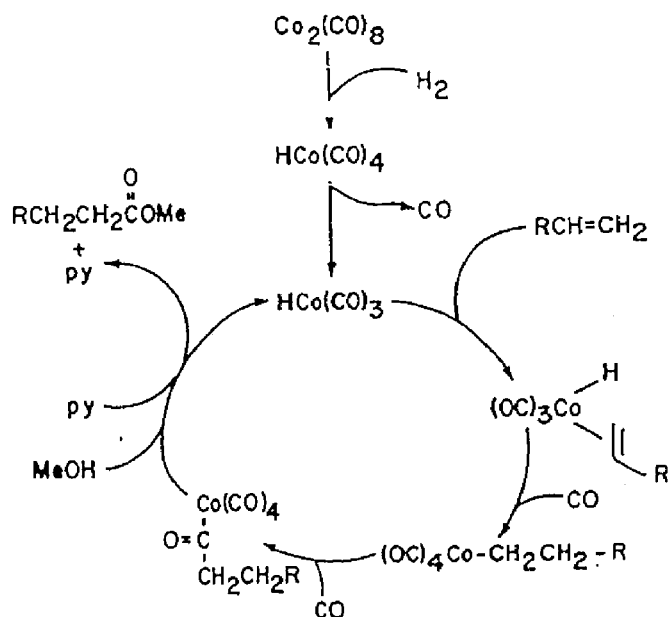
Reakcí alkenů s CO v přítomnosti vody, alkoholů nebo aminů vznikají deriváty karbalkoxylových kyselin. Několik těchto reakcí se uplatnilo i v průmyslovém měřítku. Mechanismus karbalkoxylace je podobný mechanismu hydroformylačních reakcí. Rozdíl je v tom, že při karboalkoxylací je acylový komplex přechodného kovu štěpen nukleofilem (vodou, alkoholem nebo aminem), zatímco při hydroformylaci je hydrogenolýzován. Katalytický cyklus pro kobaltem katalyzovanou karboalkoxylací alkenů ukazuje Schéma 11.4. Obvykle se pracuje při teplotě $140-170^{\circ}\text{C}$, tlaku CO 100-200 atm v methanolu. Za těchto podmínek vzniká asi 70% n-alkyl esteru a 30% esteru rozvětveného. Přídavek pyridinu zvyšuje rychlost reakce: Pyridin zjevně, jako silný nukleofil, štěpí acylový komplex, a tím urychluje tvorbu esteru.

Alkoxykarbonylace katalyzované palladiem probíhají za mírnějších podmínek. Některé z těchto katalytických systémů, např. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, pracují v kyselém prostředí mechanismem, který je odlišný od předešlého. Při těchto reakcích nedochází k inzerci alkenů do vazby Pd-H. Místo toho se nejprve tvoří alkoxykarbonylový derivát kovu a teprve potom dojde k inzerci alkenů. Vazba Pd-C je pak rozštěpena chlorovodíkem, čímž vznikne produkt a regeneruje se katalyzátor (Schéma 11.5).

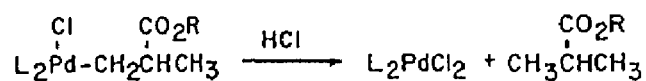
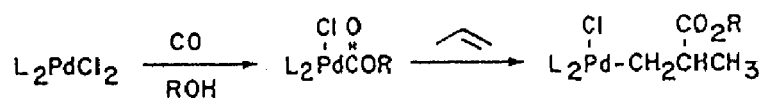
Podobně jako alkeny je možno karbalkoxylovat i alkyny. Samotný acetylen poskytne podle reakčních podmínek mono- nebo dikarbalkoxyderivát. Tyto reakce jsou základem průmyslové výroby kyseliny akrylové a jantarové (Schéma 11.6).

11.3 Karbonylace methanolu (Monsanto's Acetic Acid Process).

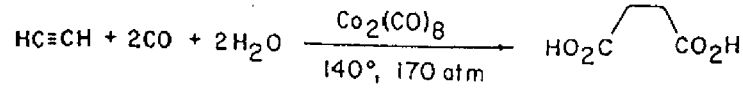
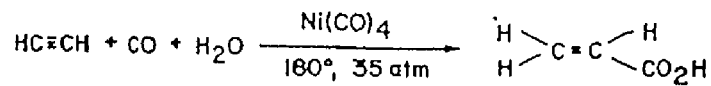
Karbonylace methanolu na kyselinu octovou (Schéma 11.7), vyvinutá pracovníky Monsanto, je pravděpodobně technologicky nejúspěšnější homogenně katalyzovaná reakce. Je extrémně rychlá, selektivní a poskytuje vysoké výtěžky za poměrně mírných podmínek. Ročně se tímto způsobem vyrobí více než milion tun kyseliny octové. Základem této technologie je vysoce účinný katalytický systém obsahující rhodium a jodidové anionty.



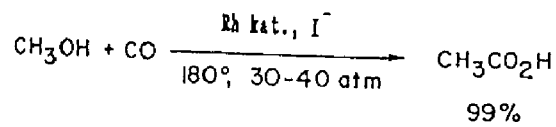
(11.4)



(11.5)

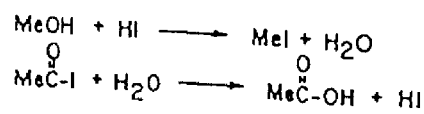
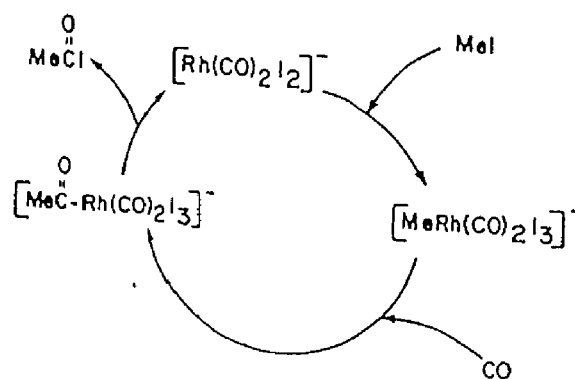


(11.6)



(11.7)

Katalytický cyklus, na kterém je reakce založena, je znázorněn na Schématu 11.8. Jako "prekatalyzátor" může být použit prakticky jakýkoliv zdroj rhodia a jodu. Za podmínek reakce z nich vzniká $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ a methyljodid. Stupněm, který určuje reakční rychlost, je oxidativní adice methyljodidu. Další stupně, intramolekulární inzerce a reaktivní eliminace, jsou rychlé, a proto neomezují rychlost katalytického cyklu. Primárním produktem reakce je acetyljodid, který může být v závislosti na reakčních podmínkách převeden na methylacetát nebo acethydríd (reakcí s methanolem nebo kyselinou octovou).

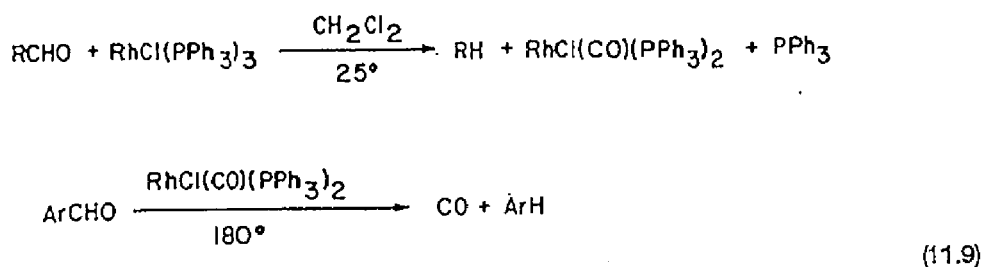


(11.8)

11.4. Dekarbonylace.

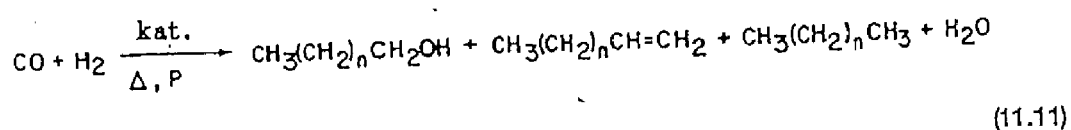
Většina jednotlivých kroků karbonylačních reakcí jako např. hydroformylace je vratná. Proto by mělo být v zásadě možné podrobit aldehydy, chloridy kyselin a ostatní organické karbonylové sloučeniny dekarbonylaci. Praxe je však poněkud jiná. Hlavním problémem dekarbonylačních reakcí katalyzovaných přechodnými kovy je β -eliminace alkylových meziproductů, která vede k alkenům a přesmyknutým produktům.

Stechiometrická dekarbonylace aldehydů Wilkinsonovým katalyzátorem ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) (Schéma 11.9) probíhá za mírných podmínek. Vzniklý karbonylový komplex však pevně váže CO, a reakce proto není katalytická. Teprve při podstatně vyšších teplotách začne tento rhodiový komplex uvolňovat CO a reakce se stává katalytickou pro dekarbonylaci aromatických aldehydů (v tomto případě nemůže β -eliminace proběhnout) (Schéma 11.10).



11.5 Fischer - Tropschova syntéza.

Takto je nazývána reduktivní polymerizace CO v přítomnosti H_2 , která vede ke směsi lineárních uhlovodíků, alkenů a alkoholů (Schéma 11.11).

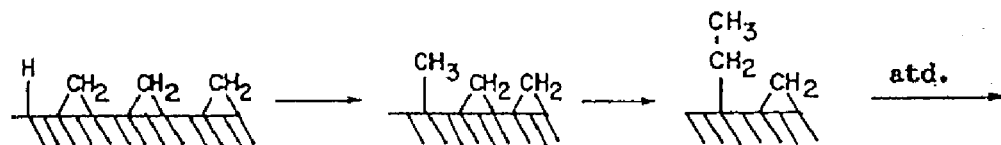


Technologie, založená na této reakci, byla vyvinuta v 20. letech v Německu. Umožňuje výrobu kapalných uhlovodíků použitelných pro výrobu pohonných hmot a jako suroviny pro chemický průmysl z uhlí. Při současných cenách ropy není tato výroba ekonomická, v krizových obdobích (Německo za 2. světové války, ropná krize na počátku 70. let) však může být Fischer - Tropschova syntéza důležitým zdrojem kapalných uhlovodíků.

Reakce má tyto základní rysy: Je to heterogenně katalyzovaná, exotermická reakce, která poskytuje množství produktů, hlavně lineární α -alkeny, alkany, alkoholy, aldehydy, karboxylové kyseliny, estery a dokonce areny. α -Alkeny a alkoholy jsou primárními produkty, alkany vznikají následnou hydrogenací alkenů. Selektivita reakce závisí na množství faktorů, jako jsou poměr CO/H_2 ,

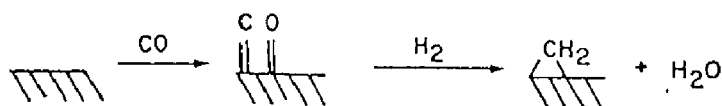
tlak, teplota, katalyzátor a přítomnost aktivátorů v nosiči. Nejlepší katalyzátory obsahují Fe a Co spolu s alkalickými aktivátory.

Mechanismus, který je v současnosti nejvíce přijímán, předpokládá, že reakce probíhá polymerizací CH_2 (karbenového) fragmentu na povrchu katalyzátoru. Prvním krokem je inserce CH_2 hydridem vázaným na povrchu kovu a vzniklý methylderivát pak opakovaně inseruje CH_2 , čímž dochází k propagaci (Schéma 11.12).



(11.12)

Karbenové CH_2 fragmenty se tvoří hydrogenací povrchového karbidu, který vzniká disociativní chemisorpcí oxidu uhelnatého na povrchu katalyzátoru (Schéma 11.13). Uvedený mechanismus je podepřen řadou experimentálních údajů.

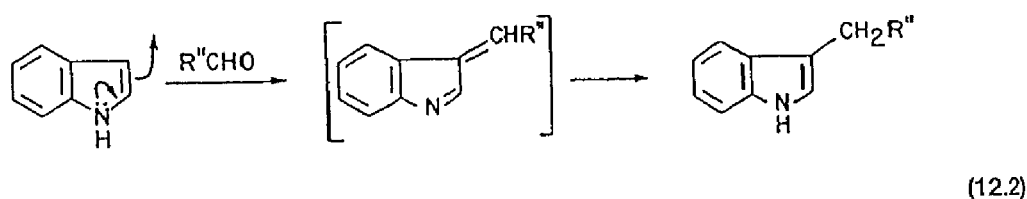
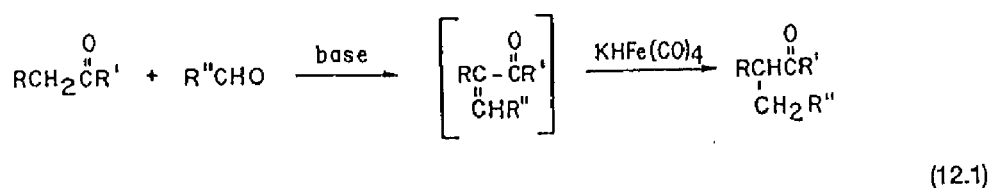


(11.13)

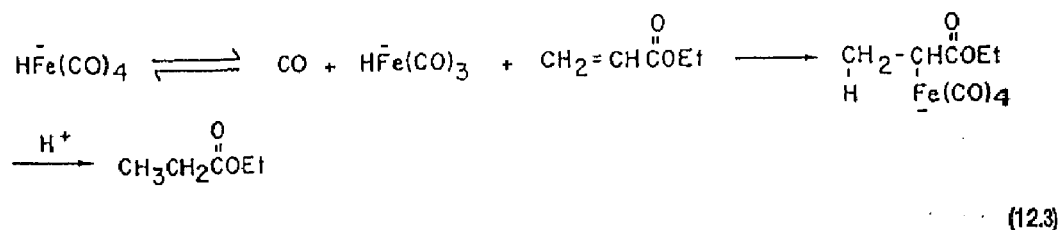
12. SYNTETICKÉ APLIKACE HYDRIDŮ PŘECHODNÝCH KOVŮ.

Pravděpodobně nejdůležitějšími reakcemi hydridů přechodných kovů jsou katalyzované hydrogenace a hydroformylace alkenů. Existuje však celá řada hydridů, které jsou schopny ve stechiometrickém množství redukovat vysoce funkcionalizované systémy, často se značnou regio- a stereospecifitou. Hydridy přechodných kovů se tak stávají užitečným nástrojem při syntéze komplikovaných molekul.

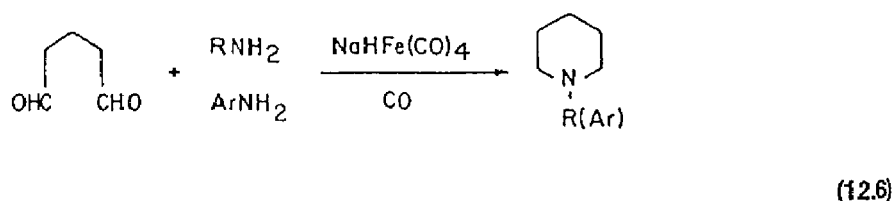
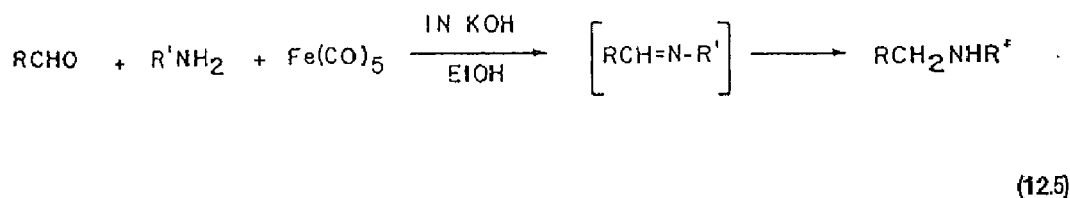
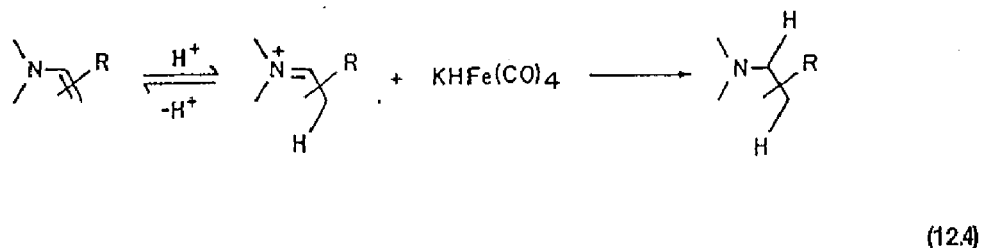
Jedním z těchto činidel je $\text{KHF}e(\text{CO})_4$ ¹, který se připravuje *in situ* reakcí $\text{Fe}(\text{CO})_5$ s ethanolickým KOH (Kapitola 2). Toto činidlo hladce redukuje dvojnou $\text{C}=\text{C}$ vazbu α,β -nenasycených aldehydů, ketonů, esterů, laktonů, nitrilů a diesterů na nasycené sloučeniny, aniž přitom atakuje karbonylovou skupinu². Použitelnost činidla je omezena na substráty, které nejsou citlivé na alkalické prostředí, nutné k přípravě činidla. Basické prostředí však může být v některých případech s výhodou využito. Např. ketony, které mají α -vodíkové atomy, podléhají působením aldehydů a $\text{KHF}e(\text{CO})_4$ reduktivní α -alkylaci. Přitom nejprve dochází k bazicky katalyzované kondenzaci ketonu s aldehydem, která je následována redukcí vzniklého konjugovaného enonu³ (Schéma 12.1). Podobně reagují i jiné sloučeniny s aktivní methylenovou skupinou, např. β -ketoestery⁴. Indol se za těchto podmínek alkyluje do polohy 3⁵ (Schéma 12.2).



Mechanismus redukce ethylakrylátu $\text{NaHF}e(\text{CO})_4$ ⁶ je znázorněn ve Schématu 12.3. V prvním kroku se $\text{NaHF}e(\text{CO})_4$ rychle a ireverzibilně aduje na ethylakrylát za vzniku nerozpustného σ -alkylového intermediátu (v nepřítomnosti zdroje protonů). Tato reakce je silně inhibovaná nadbytkem CO , což ukazuje na disociaci CO v prvním kroku reakce. V protickém prostředí pak dochází k rychlé protolyze alkylového komplexu za vzniku redukovaného produktu.



$\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ je schopen redukovat i některé funkční skupiny. Chloridy kyselin poskytují ve vysokých výtěžcích aldehydy⁷, zatímco nitro deriváty a azidy⁸ se redukují na aminy. Enaminy se za těchto podmínek redukují přes iminiové soli na terciární aminy (Schéma 12.4). Na základě této reakce byla vypracována reduktivní aminace aldehydů a ketonů primárními, případně sekundárními aminy, a $\text{Fe}(\text{CO})_5$ v 1N alkoholickém KOH⁹ (Schéma 12.5). Glutaraldehyd poskytuje za těchto podmínek vysoké výtěžky N-alkylpiperidinů¹⁰ (Schéma 12.6).

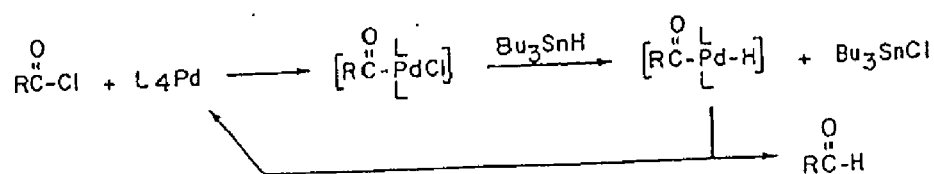


Podobné produkty jako $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ poskytuje i binukleární klastř $\text{NaHFe}_2(\text{CO})_8$. Tento komplex lze připravit reakcí $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ s $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a následujícím okyselením reakční směsí kyselinou octovou. Takto získaný roztok se přímo použije k redukcí. Toto činidlo vyžaduje slabě kyselé prostředí a tvoří tak doplněk mononukleárního činidla, které funguje v prostředí bazickém.

Jiným užitečným činidlem je $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuBH}_4$, snadno připravitelný, krystalický a na vzduchu stálý komplex, který velmi specificky redukuje chloridy kyselin na aldehydy. Redukce se většinou

provádí v acetonu a funkční skupiny jako estery, ketony, nitrily, epoxidy, iminy, alkeny a alkyiny přitom nereagují¹¹.

Velmi efektivním redukčním činidlem pro chloridy kyselin je i katalytický systém obsahující Pd(0) a Bu₃SnH¹². Umožňuje redukovat chloridy kyselin v přítomnosti arylbromidů a nitrosloučenin. Předpokládaný mechanismus reakce zahrnuje oxidativní adici, transmetalaci a reductivní eliminaci (Schéma 12.7).



(12.7)

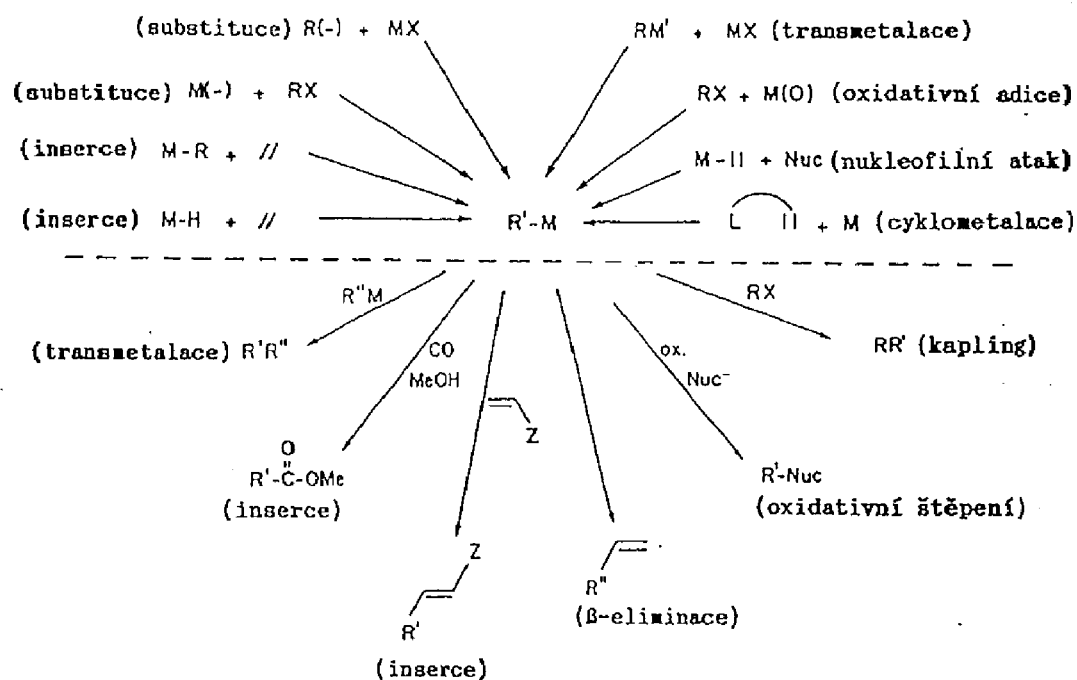
Poznámky a reference:

1. Přehled: Brunet, J.-J. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1041.
2. Noyori, R.; Umeda, I.; Ishigami, T. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1542.
3. Cainelli, G.; Panunzio, M.; Umani-Ronchi, A. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2491; Cainelli, G.; Panunzio, M.; Umani-Ronchi, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 1273.
4. Yamashita, M.; Watanabe, Y.; Mitsudo, T.-a.; Takegami, Y. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1867; Yamashita, M.; Watanabe, Y.; Mitsudo, T.-a.; Takegami, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 835.
5. Boldrini, G.P.; Panunzio, M.; Umani-Ronchi, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 359.
6. Collman, J.P.; Finke, R.G.; Matlock, P.L.; Wahren, R.; Komoto, R.G.; Brauman, J.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1119.
7. Cole, T.E.; Pettit, R. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 871.
8. Shim, C.S.; Choi, K.N. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3277.
9. Watanabe, Y.; Shim, S.C.; Mitsudo, T.-a.; Tanaka, M.; Takegami, A. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1879 a *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1378; Boldrini, G.P.; Panunzio, M.; Umani-Ronchi, A. *Synthesis* **1974**, 733.
10. Watanabe, Y.; Shim, S.C.; Mitsudo, T.-a.; Yamashita, M.; Takegami, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2302.
11. Fleet, G.W.J.; Fuller, C.J.; Harding, P.J.C. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1437. Sorrell, T.N.; Spillane, R.J. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2473. Sorrell, T.N.; Pearlman, P.S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3449.
12. Four, P.; Guibe, F. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4439.

13. SYNTETICKÉ APLIKACE KOMPLEXŮ, KTERÉ OBSAHUJÍ σ -VAZBU KOV-UHLÍK

Alkylové komplexy přechodných kovů mají značný význam v organické syntéze. Tyto komplexy, na rozdíl od běžných organokovových sloučenin nepřechodných prvků, jen zřídka reagují jako zdroj karbaniontu. Vazba přechodný kov - alkyl je kovalentní, její reaktivita je určena kovem, a je omezena na reakce, které jsou z hlediska mechanismu vlastní přechodnému kovu (např. oxidativní adice, intramolekulární inserce atd.). To znamená, že přechodný kov není jen jakýsi "counterion" alkylové skupiny, je hlavním faktorem, který určuje chemické chování alkylové skupiny.

Existuje několik obecných metod pro přípravu alkylových komplexů přechodných kovů a několik typů reakcí, kterým tyto komplexy podléhají. Jsou shromážděny na Obr. 13.1. Velké množství metod přípravy způsobuje, že většina organických sloučenin může být zdrojem alkylové skupiny a tím i potenciálním substrátem v reakcích, kterých se σ -alkylové komplexy účastní. Všechny uvedené přístupy našly v organické syntéze uplatnění a budou dále diskutovány.



Obr. 13.1

Vzhledem k tomu, že je většina kovových aniontů odvozena od karbonylů, bude příprava alkylových komplexů reakcí těchto aniontů s organickými halogenidy probrána v Kapitole 14. Tvorba σ -alkylových komplexů reakcí alkenových komplexů s nukleofily bude diskutována v Kapitole 16.

13.1 Alkylové komplexy vzniklé reakcí karbaniontu s halogenidy kovů; Organokupráty.

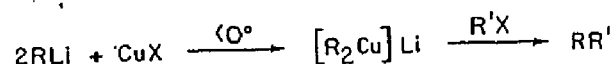
Organokupráty jsou synteticky nejdříve a nejvíce užívané komplexy přechodných kovů. Nejstarší práce v této oblasti byly inspirovány zjištěním, že mědné soli katalyzují 1,4-adici Grignardových činidel na 1,4-konjugované enony¹. Postupně pak došlo k zavedení stechiometrických organomědných činidel. Jednotlivé typy organokuprátů užívané v organické syntéze jsou shrnuty v Tabulce 13.1.

Tabulka 13.1

Typ organokuprátu	Označení
RM + CuX (katal. množství)	Katalytické organokupráty
RCu	Stechiometrické organokupráty
RCu.Ligand	(Ligand = R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₂ S)
R ₂ CuM (M = Li, MgX)	Homokupráty
R ₂ CuM.Ligand	
RR'CuM	Smišené homokupráty
R(Z)CuM	
(Z = OR', SR', CN, Cl, Br)	Heterokupráty
R _n CuLi _{n-1} (n>2)	Kupráty vyššího řádu
RCu.BF ₃	Boranové komplexy organokuprátů
RCu.BR ₃	

Nejčastěji se setkáváme se symetrickými organokupráty R₂CuLi, které vznikají *in situ* reakcí dvou ekvivalentů organolithného (nebo Grignardova) činidla s jedním ekvivalentem CuI. Těžiště jejich využití leží ve dvou typech reakcí - *alkylaci organických halogenidů*² a *1,4-adici na konjugované karbonylové sloučeniny*³.

Alkylaci organických halogenidů je možno uskutečnit pomocí celé řady organokovových činidel. Tyto reakce jsou však často komplikovány vedlejšími reakcemi, jako je eliminace nebo tvorba symetrického dimeru. Výhodou organokuprátů je, že reagují velmi čistě (Schéma 13.1).

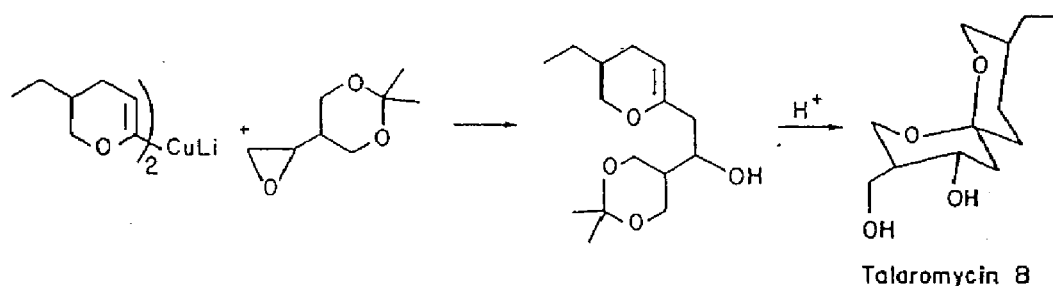


(13.1)

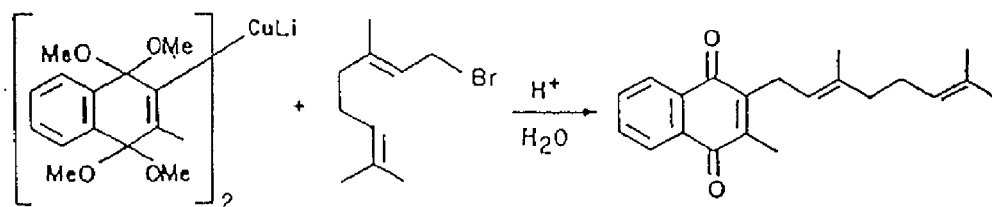
Tato reakce je značně obecná. Skupinou R v organokuprátu může být primární, sekundární nebo terciární alkyl, vinyl, propenyl, aryl, případně heteroaryl. Diallylkupráty mohou být rovněž

připraveny, reagují však pouze s alkyhalogenidy a epoxidy. Dialkylkupráty s alkyhalogenidy nereagují ($R-C\equiv C-Cu$ však ano). Dialkylkupráty reagují se zachováním stereochemie na dvojně vazbě. Organokupráty jsou méně nukleofilní než organolithná činidla, ze kterých byly připraveny a mohou být proto využity k reakci s alkyhalogenidy i v přítomnosti funkčních skupin jako je esterová, nitrilová a ketoskupina (ne však v přítomnosti aldehydu). Výběr halogenidových substrátů je rovněž velmi široký. Zahnuje sp^3 alkyhalogenidy, u kterých je pořadí reaktivity: primární > sekundární >> terciární. Přitom jsou jodidy reaktivnější než bromidy a chloridy. Velmi reaktivní jsou také vinylhalogenidy, které reagují se zachováním konfigurace na dvojně vazbě. Aryljodidy, arylbromidy a halogenidy allylového, benzylového a propargylového typu rovněž reagují. (Poslední poskytují S_N2' reakci alleny). Reakce dialkylkuprátů však nejsou omezeny pouze na alkyhalogenidy. Reakcí s chloridy kyselin vznikají ketony (smíšené heterokupráty jsou v tomto případě reaktivnější) a epoxidy se jejich působením otvírají na méně substituované straně. Experimentálně bylo zjištěno následující pořadí reaktivity lithiumdiorganokuprátů s organickými substráty: chloridy kyselin > aldehydy > tosyláty, epoxidy > jodidy > ketony > estery > nitrily. Uvedené pořadí je pouze orientační, existuje mnoho výjimek, které jsou způsobeny specifickými rysy organovového činidla nebo substrátu.

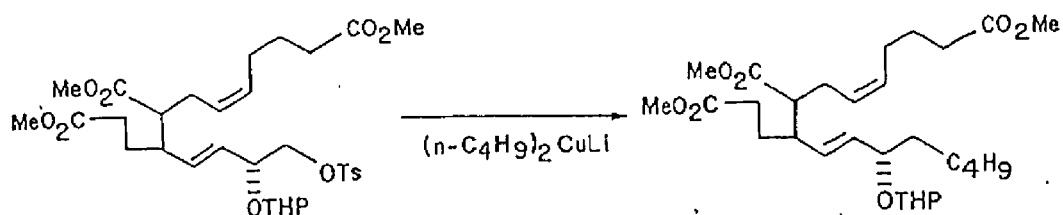
Mechanismus těchto reakcí není dosud zcela objasněn. Zatímco reaktivita sp^3 halogenidů (primární > sekundární, inverze) ukazuje na S_N2 reakci, uplatňuje se při kaplingu aryl a vinylhalogenidů pravděpodobně mechanismus zahrnující oxidativní adici. Příklady syntetického využití kaplingu diorganokuprátů s některými substráty^{4,5,6} uvádí Schéma 13.2 - 13.4.



(13.2)

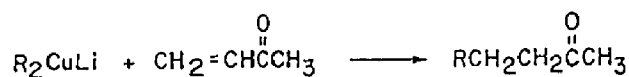


(13.3)



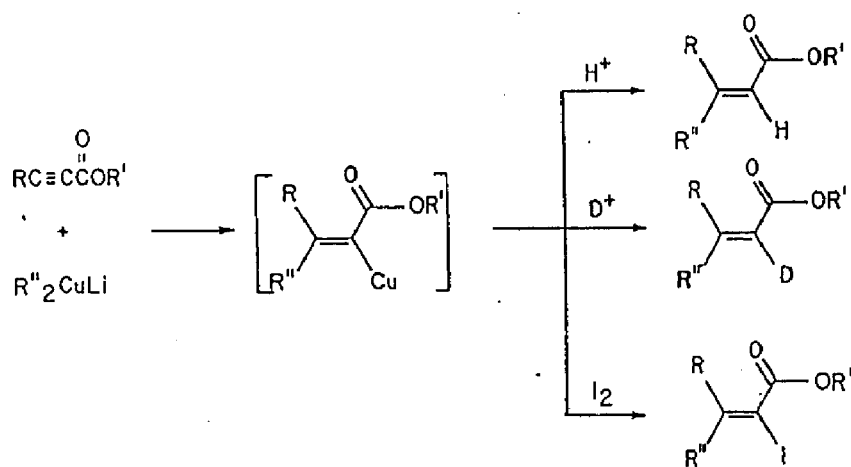
(13.4)

Další oblastí, kde našly organokupráty široké uplatnění je 1,4-adice diorganokuprátů na α,β -nenasycené karbonylové sloučeniny (Schéma 13.5). K této reakci je možno využít stejných typů organokuprátů jako pro kapling. Použití alkylových a benzylových organokuprátů však nepřináší ve srovnání s odpovídajícími Grignardovými činidly žádné výhody. Alkinové organokupráty s enony nereagují. Toho využívají smíšené organokupráty (viz. dále).



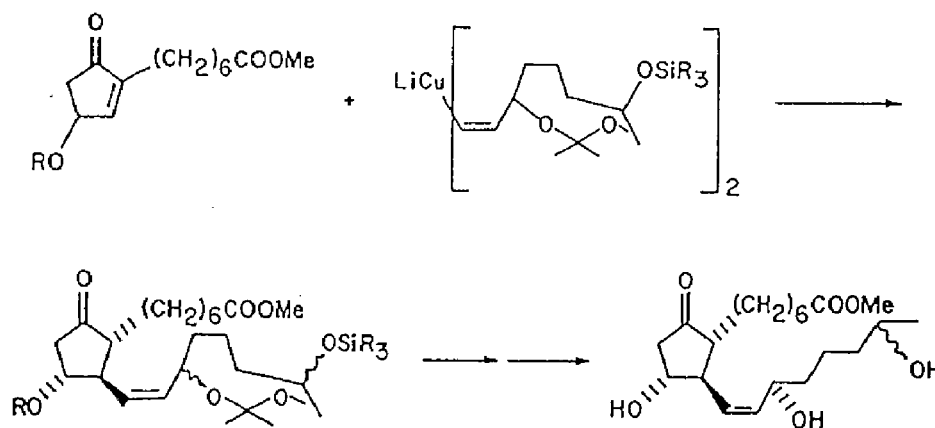
(13.5)

Rozsah α,β -nenasycených karbonylových sloučenin, které reakcím s organokupráty podléhají, je značný. Velmi reaktivní jsou konjugované enony, přičemž α,α' - a β -substituce ovlivní reakční rychlost jen slabě. Konjugované estery jsou ve srovnání s ketony méně reaktivní. V tomto případě α,β - a β,β -substituce drasticky snižují reaktivitu. Volné α,β -nenasycené karboxylové kyseliny nereagují a reakce nenasycených aldehydů je komplikovaná 1,2-adicí. Velmi reaktivní jsou estery derivátů acetylenkarboxylové kyseliny. V tomto případě vznikají stereospecifickou *cis* adicí vinylokupráty, které je možno reakcí s elektrofilý převést (opět stereospecificky) na tetrasubstituované alkeny (Schéma 13.6). Podobná reakce probíhá s odpovídajícími ketony a amidy.

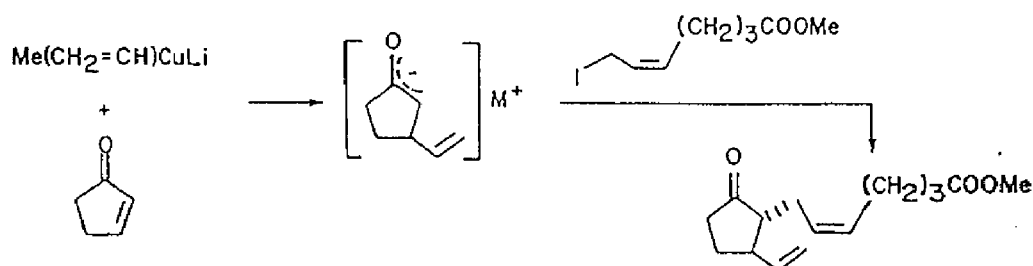


(13.6)

Často bývá konjugovaná adice organokuprátů využívána v syntéze prostaglandinů⁷ (Schéma 13.7). Vzhledem k tomu, že je primárním produktem adice organokuprátu na dvojnou vazbu enolát, je možno následnou reakcí s elektrofilem provést alkylaci v α -poloze⁸ (tzv. třísloužková syntéza). Příklad takové reakce - opět ze syntézy prostaglandinů⁹, uvádí Schéma 13.8.



(13.7)

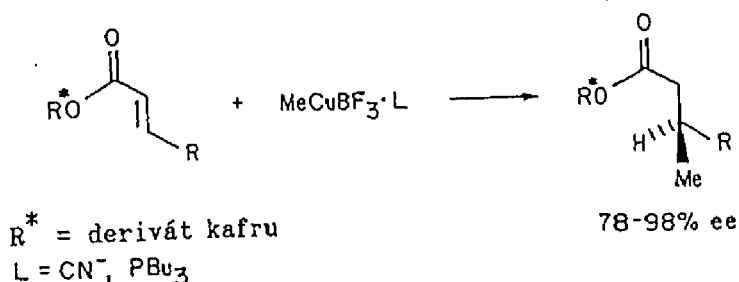


(13.8)

Nevýhodou diorganokuprátů je, že se při reakci využije pouze jedna alkylová skupina. To spolu s jejich nestabilitou, která si vynucuje použití tří až pětinasobku činidla (tedy šesti až desetinásobek vzhledem k R) prakticky vylučuje použití organokuprátů s komplikovaným alkylem. Tento problém byl vyřešen Posnerem¹⁰ zavedením tzv. heterokuprátů, ve kterých je jedna alkylová skupina nahrazena alkoxidem, merkaptidem, kyanidem nebo acetylidem, tj. skupinami, které se na substrát nepřenášejí. Heterokupráty jsou navíc termicky stabilnější než diorganokupráty. Mezi nejstabilnější patří $\text{RCu}(\text{SPh})\text{Li}$ a $\text{RCu}(\text{t-BuO})\text{Li}$, které jsou stabilní při teplotách -20 až 0°C ; komplexy $\text{RCu}(\text{PPh}_2)\text{Li}$ a $\text{RCu}(\text{NCy}_2)\text{Li}$ dokonce krátkodobě vydrží teplotu cca 25°C . Heterokupráty našly uplatnění v organické syntéze, především v syntéze přírodních látek^{11,12}.

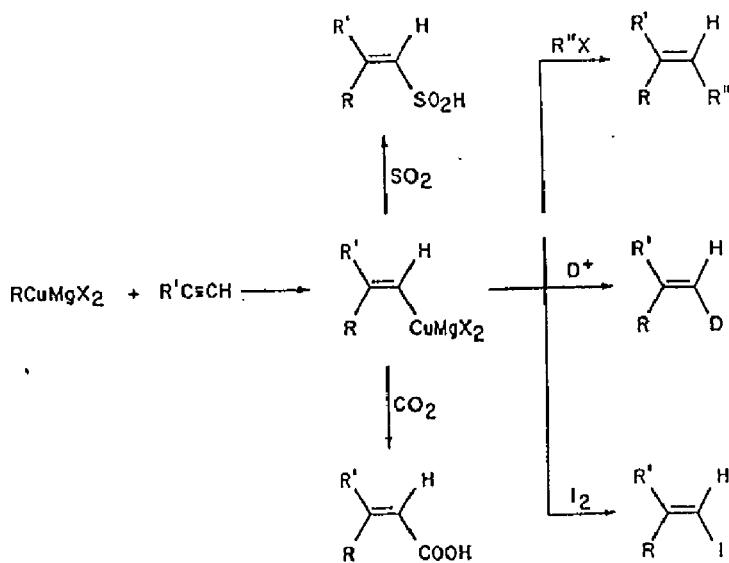
Lipshutz připravil řadu tzv. kuprátů vyššího řádu¹³, které mají nejen vyšší termickou stabilitu, ale i poněkud odlišnou reaktivitu ve srovnání s jednoduchými činidly. Nejběžnější z nich $[\text{R}_2\text{CuCN}]\text{Li}_2$ se připravuje reakcí kyanidu měďného se dvěma ekvivalenty organolithného činidla. Tento komplex vyniká zvýšenou reaktivitou vůči sekundárním halogenidům a α,β -nenasyceným ketonům a esterům.

Další skupinu organokuprátů tvoří jejich komplexy s Lewisovými kyselinami¹⁴ např. $\text{RCu}\cdot\text{BF}_3$. Tato činidla jsou zvláště účinná při 1,4-alkylaci stericky bráněných konjugovaných enonů. Rovněž α,β -nenasyčené estery a dokonce některé volné karboxylové kyseliny hladce reagují. Oppolzer pozoroval vysokou asymetrickou indukci při reakci tohoto činidla s chirálními α,β -nenasyčenými estery¹⁵ (Schéma 13.9).

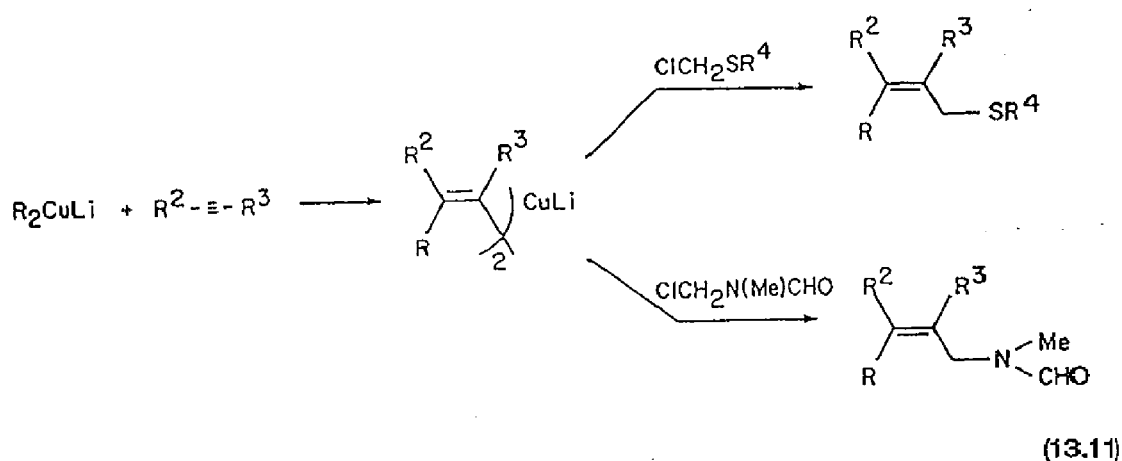


(13.9)

Jednoduché organokupráty RCu a RCuMX byly z organické syntézy prakticky vytlačeny diorganokupráty a heterokupráty. Jedinou oblastí, kde si udržely dominantní postavení, je adice RCuMgX_2 na terminální alkyiny. Zatímco komplexy R_2CuLi často odštěpují kyselý proton terminálních alkinů za vzniku acetylidů a komplexy RCu a RCuLiX nereagují vůbec, dochází působením komplexů RCuMgX_2 (vzniklých reakcí CuI s RMgX) k hladké *syn* adici za vzniku vinylkuprátů. Tato reakce, která je jak regio-, tak i stereospecifická bývá označována jako "karbokuprace"¹⁶. Je zajímavé, že kyselý alkinový vodík zůstává při této reakci nedotčen. Vzniklé vinylkupráty podléhají dalším reakcím, obvyklým pro organokupráty (Schéma 13.10). Disubstituované alkyiny reagují obdobně s R_2CuLi . Přitom vznikají trisubstituované vinylkupráty, které se dají následnou reakcí s elektrofilu převést na tetrasubstituované alkeny¹⁷ (Schéma 13.11).

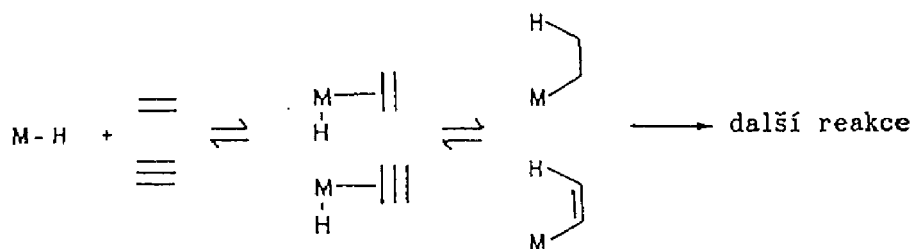


(13.10)



13.2 Alkylové komplexy vzniklé adicí hydridů nebo alkylových sloučenin kovů na alkeny a alkyny.

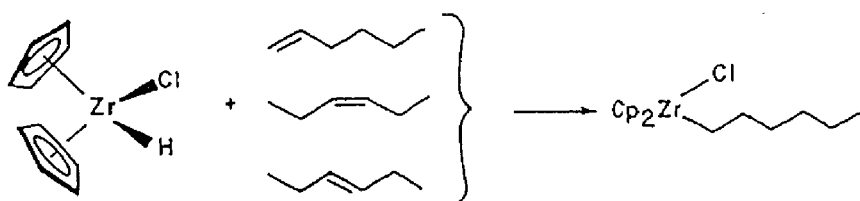
Karbokuprace alkinů, kterou jsme diskutovali v předcházejícím textu je příkladem mnohem obecnější metody přípravy σ -alkylových komplexů přechodných kovů. Konkrétně se jedná o adici hydridů nebo alkylové sloučeniny kovu na nenasycené substráty - tzv. karbometalaci¹⁸. Reakce nenasycených substrátů s hydridy (nebo alkylovými komplexy) přechodných kovů je v principu vratná (Schéma 13.12).



(13.12)

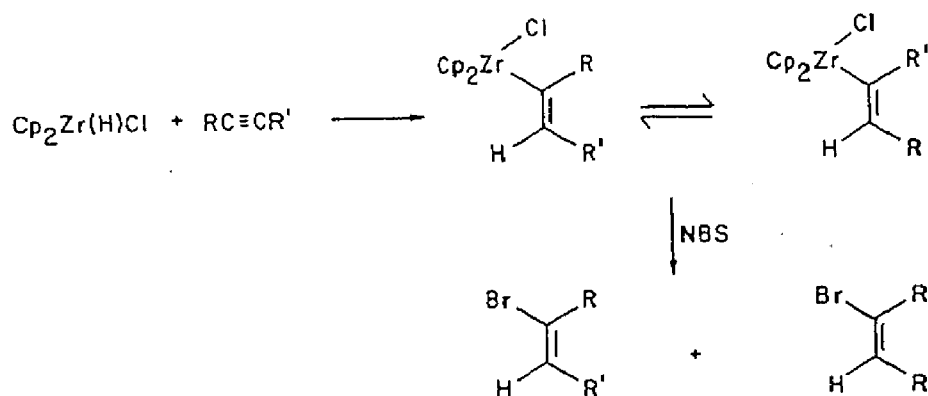
Aby bylo dosaženo funkcionalizace nenasyceného substrátu je nutné, aby byla rovnováha (13.11) posunuta daleko doprava, nebo musí činidlo použité pro následnou reakci přednostně štěpit σ -vazbu alkyl-kov. Přechodné kovy v nízkém oxidačním stavu a s vysokým počtem d -elektronů preferují formu olefinického komplexu (π -systém odčerpává d -elektrony z kovu a tím komplex stabilizuje), zatímco elektronově chudé přechodné kovy ve vysokém formálním oxidačním stavu dávají přednost tvorbě σ -alkylových komplexů. Podmínky pro tvorbu σ -alkylových komplexů jsou splněny u řady kovů ze začátku přechodného systému. Nejstudovanějším z nich je d^0 Zr(IV) komplex - $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ (Schwartzovo činidlo), který reaguje s množstvím alkenů a alkinů za vzniku stabilních izolovatelných alkylových komplexů typu $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})\text{Cl}$. Tato reakce, označovaná jako

hydrozirkonace, má několik zajímavých rysů. Probíhá za mírných podmínek a bez ohledu na pozici dvojné vazby ve výchozího alkenu je zirkonium v produktu vázáno na stericky nejméně bráněném konci řetězce¹⁹ (Schéma 13.13). Přesmyk zirkonia na konec řetězce je způsoben opakovanou eliminací a opětovnou adicí Zr-H na stericky nejlépe přístupný konec dvojné vazby (Cp₂Zr má značné sterické požadavky). Pořadí reaktivity jednotlivých typů alkenů při hydrozirkonaci je následující: koncové > cis 1,2-disubstituované > trans 1,2-disubstituované > exocyklické > cyklické a koncové > disubstituované > trisubstituované. Tetrasubstituované a cyklické trisubstituované alkeny nereagují. 1,3 Dieny se hydrozirkonují na stericky méně bráněné dvojné vazbě za vzniku γ,δ -nenasycených alkylzirkoniových komplexů.



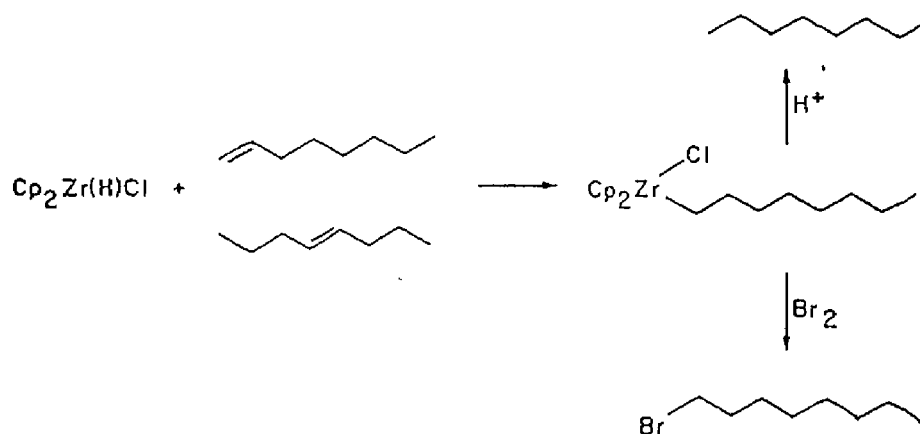
(13.13)

Rovněž alkyiny snadno adují Cp₂Zr(H)Cl. Reakce probíhá jako cis adice a u nesymetrických alkinů převažuje stericky méně bráněný produkt. V přítomnosti malého nadbytku činidla je možno dosáhnout rovnováhy. Získá se tak směs, která je silně obohacena méně bráněným produktem. Význam této reakce spočívá v možnosti dalších chemických modifikací produktu. Tak např. štěpením vazby Zr-C N-brosukcinimidem vznikají s retencí konfigurace odpovídající vinylbromidy²⁰ (Schéma 13.14).



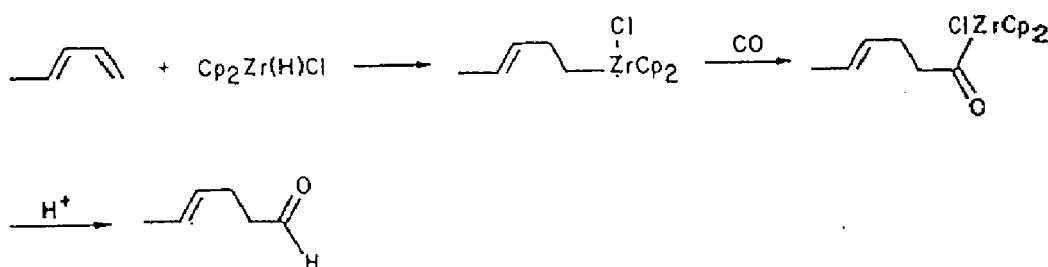
(13.14)

Z dalších reakcí alkylzirkoničitých komplexů je třeba uvést protonaci, která vede k uhlovodíkům, bromaci vedoucí k alkylbromidům²¹ (Schéma 13.15) a oxidaci, která poskytuje alkoholy²². Posledně jmenovaná reakce je obdobou sledu reakcí hydroborace/oxidace.



(13.15)

Další důležitou reakcí $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})\text{Cl}$ je inserce CO, která probíhá již za velmi mírných podmínek (25°C , 1.4 atm) a při které vznikají ve vysokých výtěžcích odpovídají acylové komplexy. Tyto komplexy se hladce štěpí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku aldehydů. Uvedený sled reakcí poskytne stejné produkty jako katalytická hydroformylace alkenů. Na rozdíl od katalytické reakce vzniká uvedeným způsobem výlučně terminální aldehyd bez ohledu na pozici dvojné vazby ve výchozím alkenu²³. Zvláště zajímavá je aplikace této reakce na 1,3 dieny, která vede k γ,δ -nenasyceným aldehydům a to ve vysokém výtěžku a bez isomerizace dvojné vazby²⁴ (Schéma 13.16).

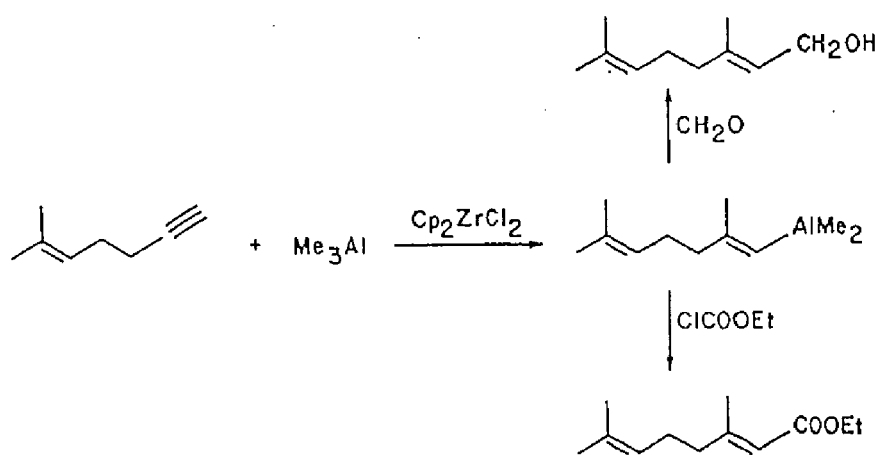


(13.16)

Oxidativním štěpením acylzirkoničitých komplexů vznikají deriváty karboxylových kyselin. Působením peroxidu vodíku tak mohou být připraveny karboxylové kyseliny, brom v methanolu poskytuje methylestery a N-bromsukcinimid bromidy kyselin.

Na závěr je třeba zmínit, že Cp_2ZrCl_2 katalyzuje adici trialkylových sloučenin hliníku na alkiny (a také alkeny). Produktem této opět regio- a stereospecifické reakce jsou vinylalany, které

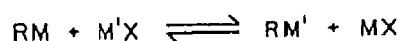
jsou reaktivnější než samotné organozirkoničité sloučeniny a mohou být využity k řadě dalších užitečných chemických přeměn. Příkladem aplikace je syntéza terpenu geraniolu a ethyl geranátu²⁵ (Schéma 13.17).



(13.17)

13.3 Alkylové komplexy vzniklé transmetalací a následující Inzercí.

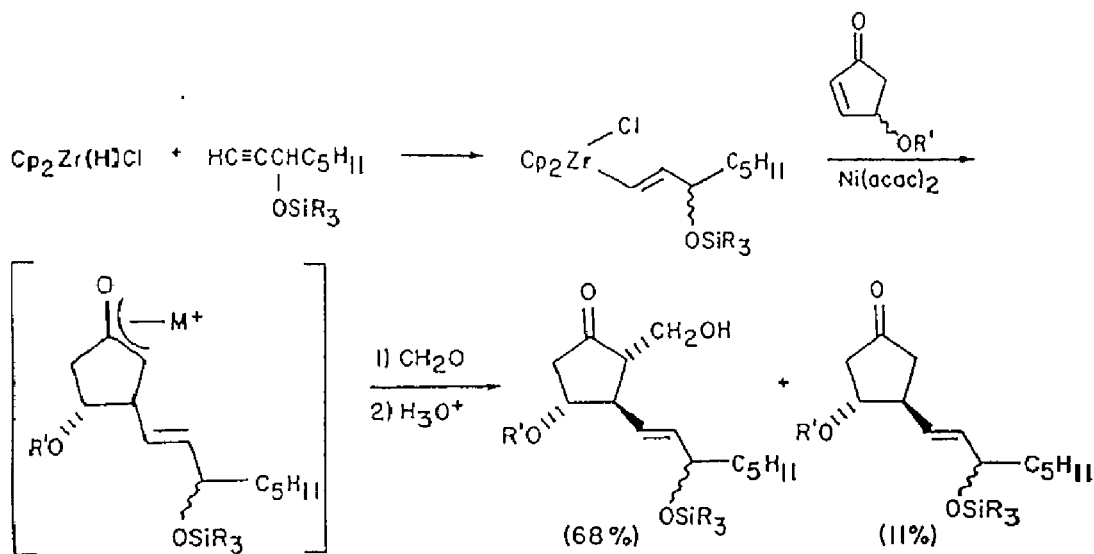
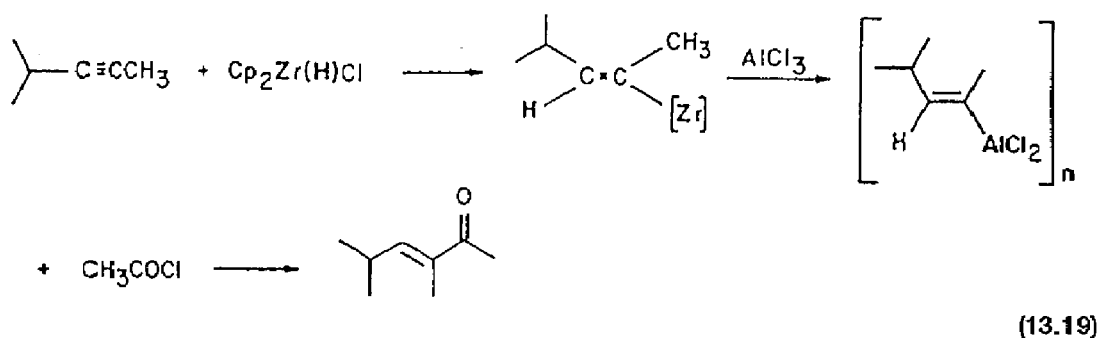
Transmetalací rozumíme přenos organické skupiny z jednoho kovu na druhý (Schéma 13.18). Jak bylo uvedeno v úvodu této kapitoly, je reaktivita σ -alkylových komplexů přechodných kovů určena vlastnostmi kovu, na který je alkylová skupina vázána. Význam transmetalace spočívá v tom, že umožňuje přenos alkylu na jiný kov a synteticky využít reaktivitu, která je tomuto kovu vlastní. Aby reakce, znázorněná ve Schématu 13.18, proběhla zleva doprava musí být M elektroaktivnější než M'. Ale i v případě, že není tato podmínka splněna, můžeme (vzhledem k tomu, že se jedná o rovnovážnou reakci) ireverzibilním odstraňováním RM' posunout rovnováhu doprava a dosáhnout tak syntetického využití jinak nevýhodné transmetalací rovnováhy. Velmi často se k transmetalacím využívají alkylové sloučeniny prvků hlavních podskupin: Li, Zn, Sn, Hg, B, Al.



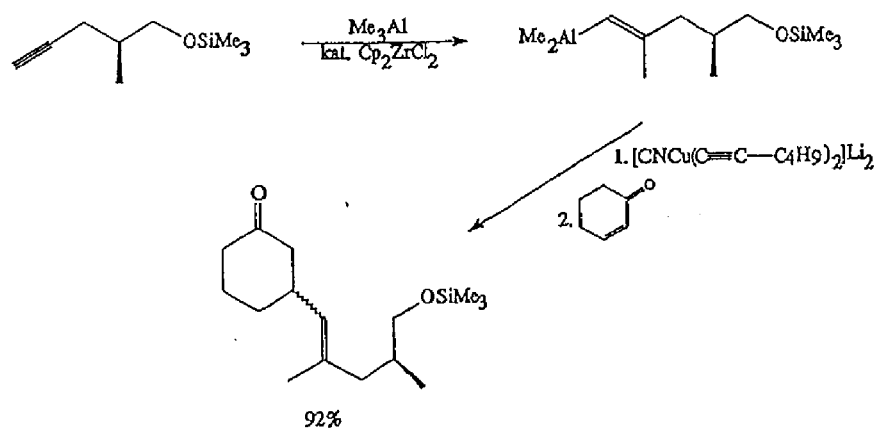
(13.18)

Organozirkoničité komplexy získané hydrozirkonací nejsou příliš reaktivní. Například reakce s chloridy kyselin za vzniku ketonů probíhá pomalu a jen zřídka v přijatelném výtěžku. Působením $AlCl_3$ však dojde k transmetalaci ze Zr na Al a vzniklý alkyhlíník pak snadno reaguje s chloridy kyselin a ketony vznikají ve vysokých výtěžcích²⁶ (Schéma 13.19).

Je možný i přenos alkylu ze zirkonia na jiné přechodné kovy. Např. vinylzirkoničité deriváty vz niklé hydrozirkonaci terminálních alkinů nereagují s konjugovanými enony. Transmetalací však lze snadno připravit vinylový komplex niklu, který se na enon 1,4-aduje a vzniklý enolát pak může být alkylován elektrofilem. Příklad uvádí Schéma 13.20²⁷. Jiným případem je příprava vinylkuprátů *in situ* karboaluminací alkinů katalyzovanou Cp_2ZrCl_2 , následovaná transmetalací na měď. Reakci s konjugovanými enony pak vznikají produkty 1,4-adice ve vysokém výtěžku²⁸ (Schéma 13.21).

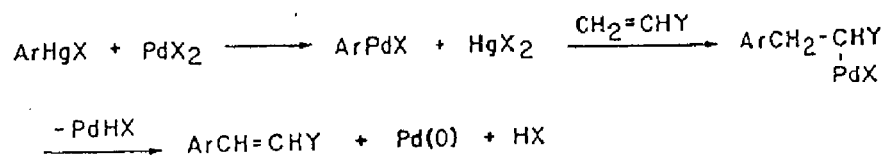


K transmetalacím (většinou na Pd(II)) se často využívá sloučenin rtuti²⁹ a thallia. Důvodem je snadná přímá merkurace a thallace nenásycených organických sloučenin a rozvinutost metod využívajících reaktivitu palladiových komplexů.

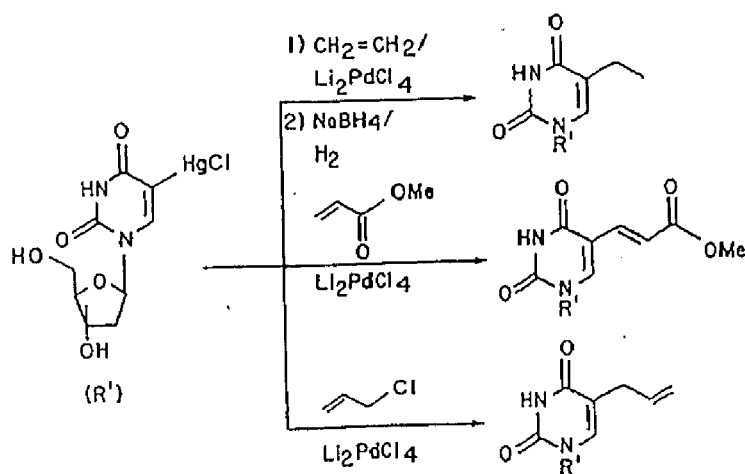


(13.21)

Mezi nejužitečnější reakce patří sled reakcí transmetalace - inserce olefinu, zavedená původně Heckem (Schéma 13.22). Reakce v tomto uspořádání však vyžaduje stechiometrické množství palladia, což ji znevýhodňuje ve srovnání s procesem založeným na oxidativní adici a inserci alkenů (Heckova reakce), která bude diskutována později a kterou je možno provádět katalyticky. Přesto našla tato reakce uplatnění např. v chemii nukleosidů. Snadná merkurace pyrimidinů v poloze 5 umožňuje přípravu 5-substituovaných pyrimidinů³⁰. Příklady využití uvádí Schéma 13.23.

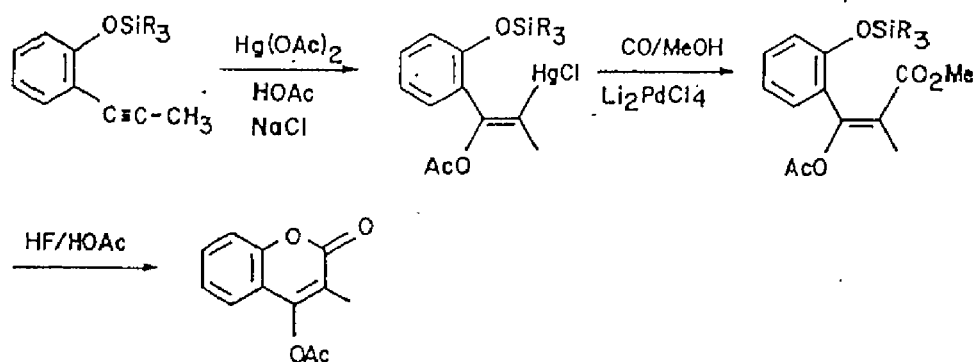


(13.22)

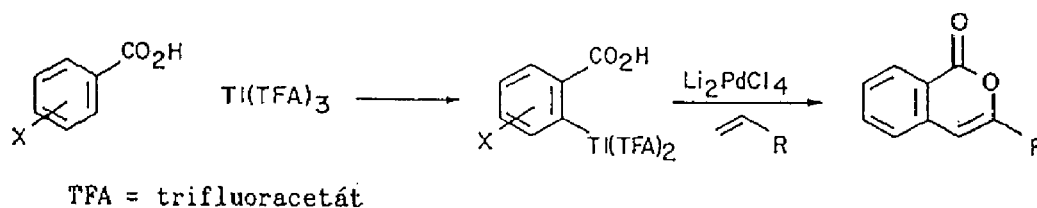


(13.23)

Při těchto reakcích nemusí docházet pouze k inserci alkenů. Využití inserce CO pro syntézu kumarinů znázorňuje Schéma 13.24. Výchozí halogenmerkuriderivát je snadno přístupný merkurací alkinu³¹. Jiný způsob přípravy kumarinů³² založený na thallaci benzoových kyselin znázorňuje Schéma 13.25.



(13.24)

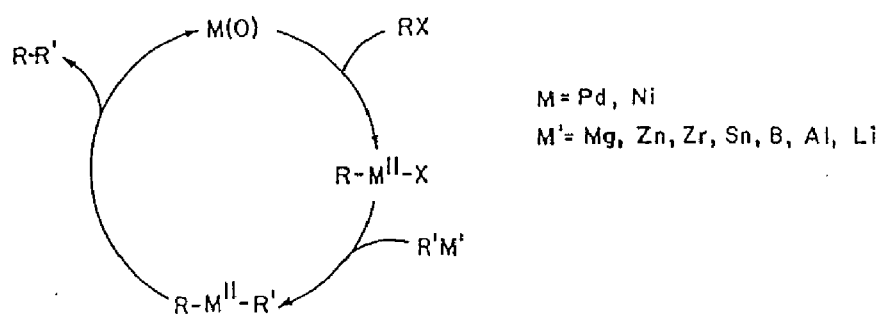


(13.25)

Nutnou podmínkou, aby výše popsané reakce proběhly, je dostatečná stabilita palladiových intermediátů. Vzhledem k tomu, že β -eliminace probíhá u alkylových komplexů palladia rychleji než jakákoli jiná reakce, je výše uvedená chemie omezena pouze na skupiny, které nemají vodíkové atomy v poloze β (např. aryl, vinyl, benzyl, neopentyl).

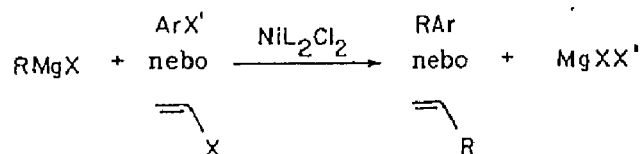
13.4 Alkylové komplexy vzniklé oxidativní adicí a následnou transmetalací.

Oxidativní adice aryl a vinylhalogenidů k přechodným kovům v nízkém oxidačním stavu (nejčastěji Ni(0) a Pd(0)) je jedna z nejobecnějších metod pro přípravu σ -arylových a σ -vinylových komplexů. Produktem jsou σ -alkyl halogenidové komplexy. Transmetalací (t.j. náhradou halogenu organickým zbytkem z jiné organokovové sloučeniny) vznikají dialkylové komplexy přechodných kovů. Následuje reductivní eliminace, která vede k tvorbě C-C vazby a regeneraci přechodného kovu v původním oxidačním stavu (Schéma 13.26). Tento sled reakcí je bohatě využíván v organické syntéze.



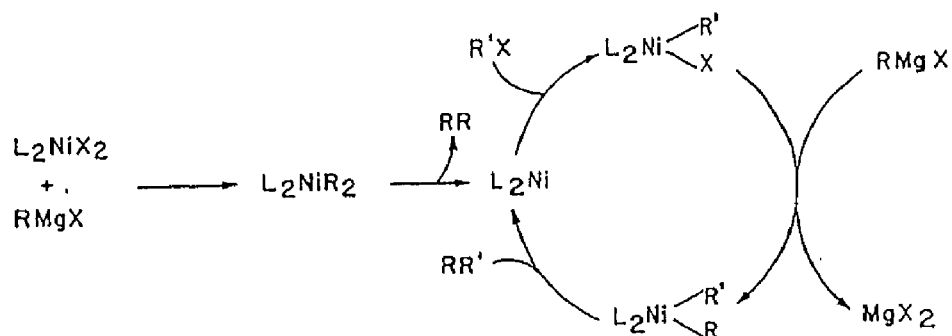
(13.26)

Typickým příkladem niklem nebo palladiem katalyzovaná zkřížený kapling Grignardových činidel s aryl a vinylhalogenidy (Schéma 13.27). K reakci je možno použít primární a sekundární alkylová, aryllová, vinylová a allylová Grignardova činidla. Z halogenidů reagují různě substituované aryl a vinylhalogenidy. Jako katalyzátor se nejlépe osvědčily komplexy chloridu nikelnatého s fosfíny.



(13.27)

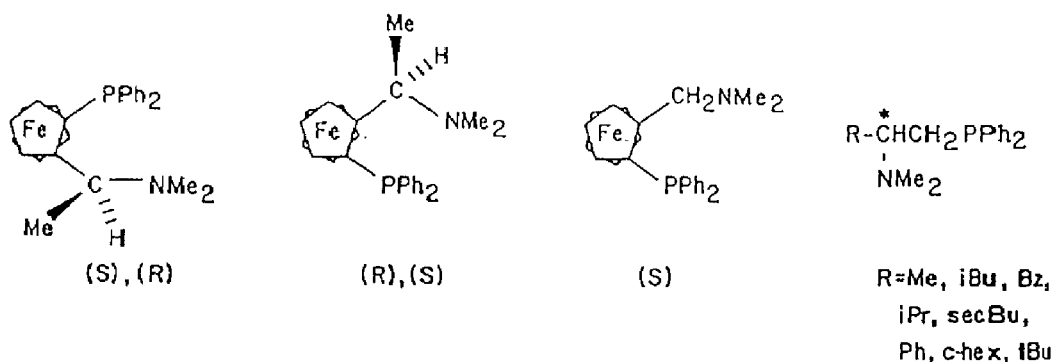
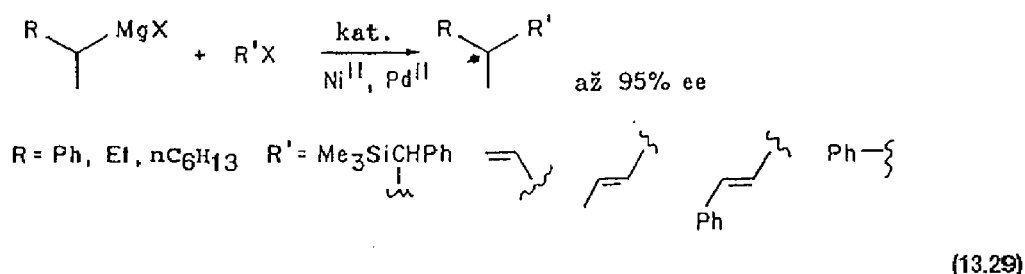
Předpokládaný katalytický cyklus znázorňuje Schéma 13.28. Prvním krokem je oxidativní adice organického halogenidu na komplex $\text{Ni}(0)$, který vznikl redukcí $\text{Ni}(II)$ Grignardovým činidlem. Alkylací vzniklého $\text{L}_2\text{Ni}(\text{R})\text{X}$ Grignardovým činidlem vznikne dialkylnikelnatý komplex, který reduktivní eliminací poskytne produkt a regeneruje $\text{L}_2\text{Ni}(0)$, čímž se katalytický cyklus uzavře.



(13.28)

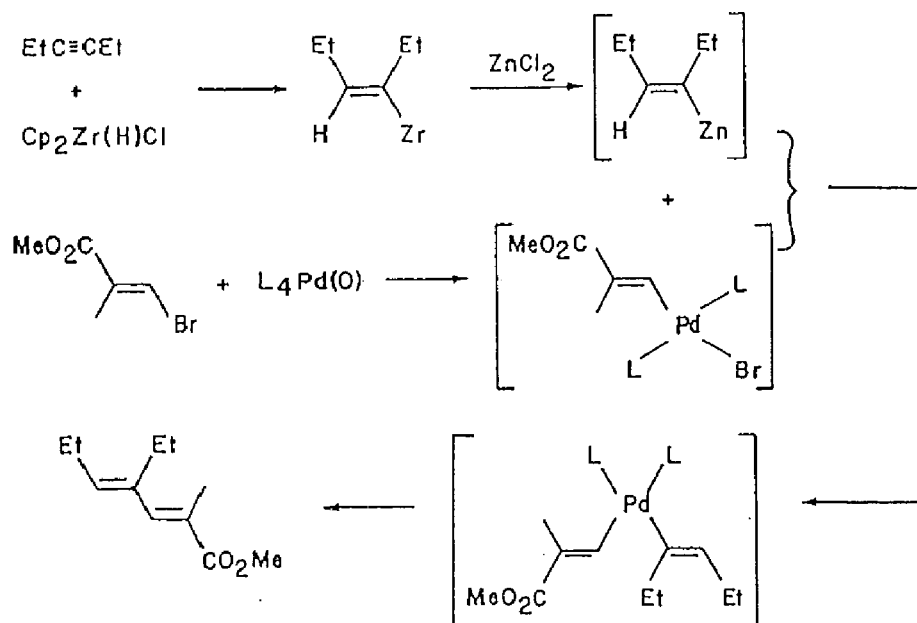
Reakce našla uplatnění při přípravě celé řady především heterocyklických derivátů³³. Katalyzátorem jsou nejčastěji difosfinové komplexy Ni(II) a Pd(II). Většinou se využívá nikelnatých komplexů, protože nikl má ve srovnání s palladiem menší sklon k β -eliminaci, která vede k přesmyku nebo redukci. Výběrem vhodných ligandů však může být β -eliminace i při použití palladia potlačena.

Reakcí v přítomnosti chirálního fosfinu je možno získat opticky aktivní produkty (Schéma 13.29). Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití chirálních fosfinů odvozených od aminoalkylferrocenu a aminokyselin³⁴ (Obr. 13.2). Při reakci dochází ke kinetickému štěpení racemického Grignardova činidla. To znamená, že jeden enantiomer Grignardova činidla reaguje s chirálním $L_2Ni(R)X$ rychleji než druhý a výsledkem je pozorovaná asymetrická indukce. Protože ekvilibrace Grignardova činidla probíhá rychleji než kopulační reakce, může být chirální produkt získán ve vysokém výtěžku.

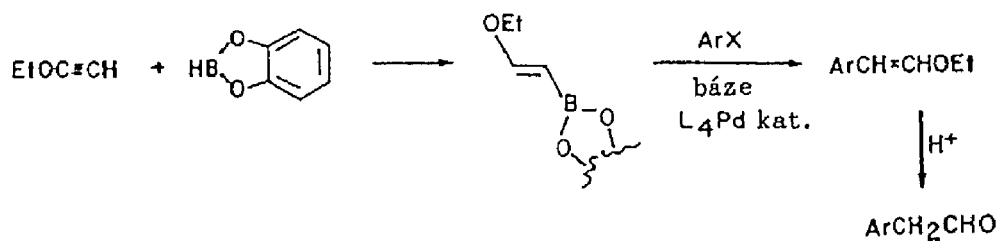


Obr. 13.2

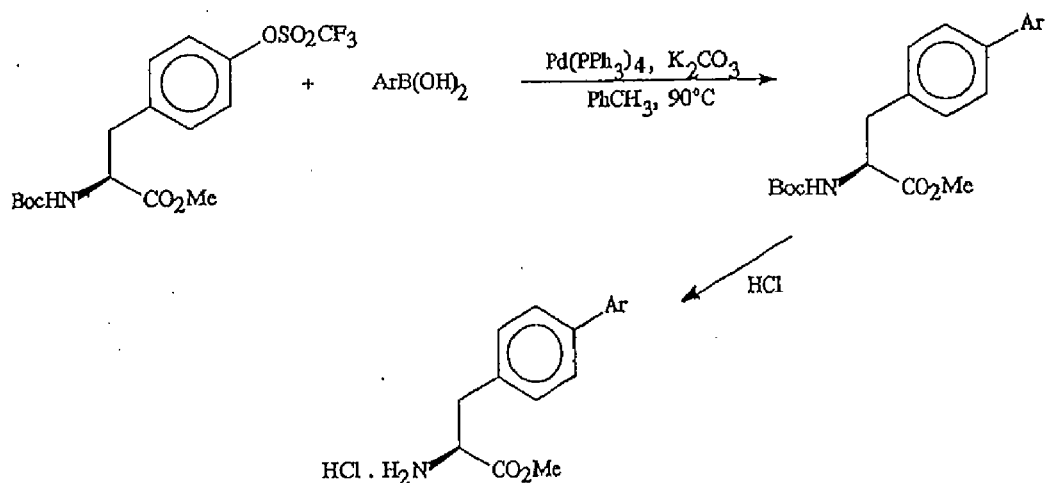
K transmetalacím mohou být použity i produkty hydro- a korbometalace³⁵. Samotné vinylzirkoničité komplexy získané hydrozirkonací alkinů s arylhalogenidy nereagují. V přítomnosti Ni(0) nebo Pd(0) však dochází ke kaplingu. Reakce zřejmě zahrnuje oxidativní adici, transmetalaci a redukční eliminaci (Schéma 13.30). Jiným příkladem je syntéza 5-alkylpyrimidinů³⁶ (Schéma 13.31).



(13.32)



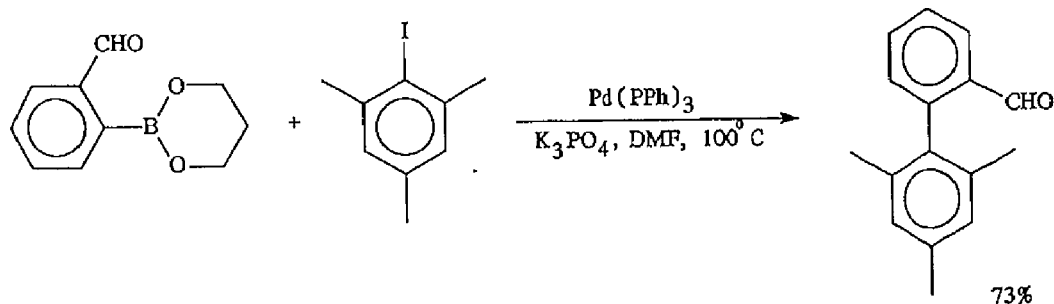
(13.33)



87 - 92% , bez racemizace

Ar = Ph, 4 - ClPh, 4 - MePh, 1- naphthyl, 2 - furyl

(13.34a)



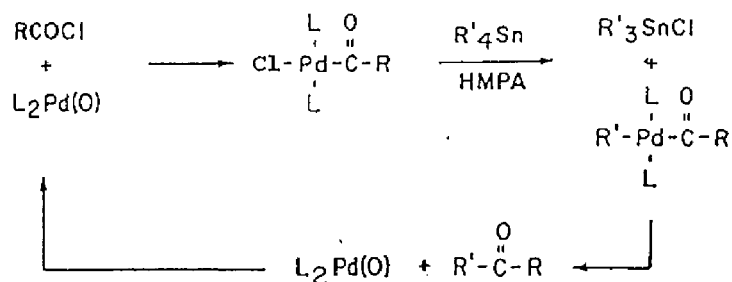
(13.34b)

Řada užitečných syntetických metod je založena na využití transmetalacních reakcí organocíníčitých sloučenin⁴¹, které mají řadu výhod vzhledem k jejich vysoké reaktivitě, stabilitě a odolnosti vůči oxidaci a hydrolýze. Pd(0) katalyzovaná alkylace chloridů kyselin poskytuje ketony. Reakce zahrnuje oxidativní adici chloridu kyseliny za vzniku acylového komplexu Pd(II), který alkylací organocíníčitým derivátem poskytne acyl-alkylový Pd(II) komplex. Reduktivní eliminací z tohoto komplexu vznikne keton a regeneruje se Pd(0) katalyzátor (Schéma 13.35).

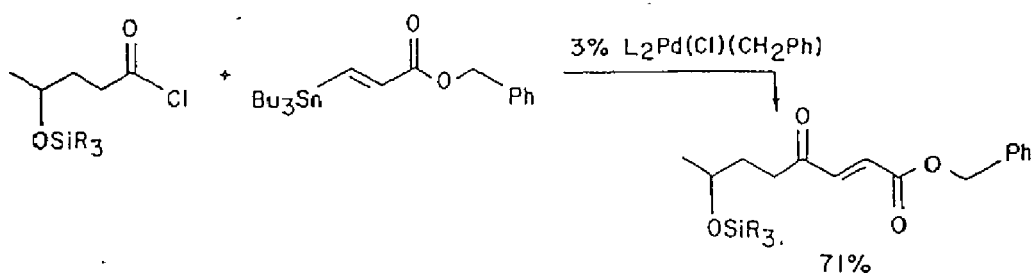
Tato reakce má několik atraktivních rysů. Probíhá velmi hladce i se stericky bráněnými chloridy kyselin, poskytuje vysoké výtěžky bez vedlejších reakcí a prakticky všechny funkční skupiny včetně aldehydů jsou tolerovány. Ze čtyř alkylových skupin mohou být využity maximálně dvě, běžně se k transmetalaci využívá pouze jedna. Snadnost přenosu alkylové skupiny klesá v pořadí: $\text{PhC}\equiv\text{C} > \text{PrC}\equiv\text{C} > \text{PhCH}=\text{CH} > \text{CH}_2=\text{CH} > \text{Ph} > \text{PhCH}_2 > \text{CH}_3\text{OCH}_2 > \text{Me} > \text{Bu}$. Nízká

reaktivita jednoduchých alkylových skupin při transmetalacích reakcích umožňuje využití trimethyl- a tributylcinderivátů, kde je přenášena čtvrtá, reaktivnější skupina (např. vinyl) (Schéma 13.36). Toto je zvlášť důležité z hlediska ekonomie reakce, zvlášť při transmetalaci složitějším zbytkem.

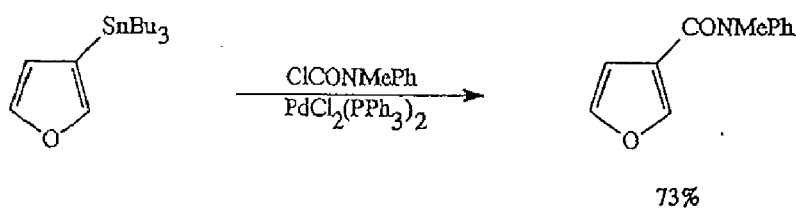
Použití chlormravenčanů, případně karbamoylchloridů umožňuje snadnou přípravu aryl a vinyl esterů případně amidů⁴² (Schéma 13.37).



(13.35)

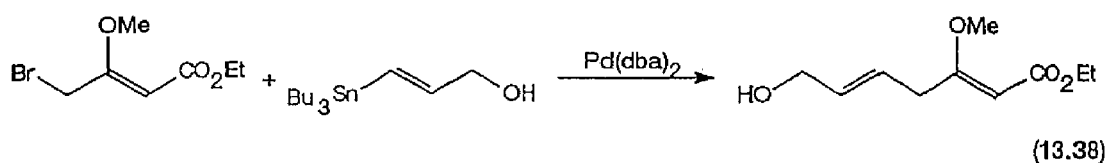


(13.36)

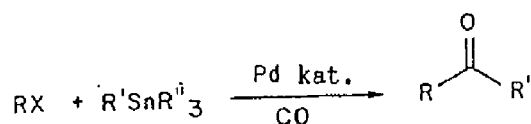


(13.37)

Podobným způsobem jako acylchloridy reaguje i mnoho dalších organických halogenidů (např. aryl, vinyl, allyl a benzy) (Schéma 13.38).

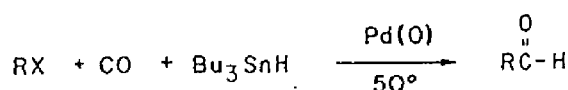


Pokud je reakce provedena v přítomnosti CO, dochází k inserci a vznikají ketony. Takto je možno kopulovat vinylhalogenidy a vinylorganocínitité sloučeniny za vzniku divinylketonů a allylhalogenidy s allylovými činidly za vzniku diallylketonů (Schéma 13.39). Aryl, vinyl a allylhalogenidy je takto možno převést působením Bu_3SnH a CO v přítomnosti palladiového katalyzátoru na aldehydy (Schéma 19.40)⁴³. Přenos dialkylamino skupiny z cínu umožňuje aminaci aromatických halogenidů⁴⁴ (Schéma 13.41).



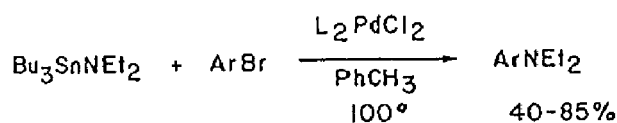
R = vinyl, allyl R' = vinyl, allyl

(13.39)



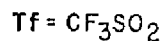
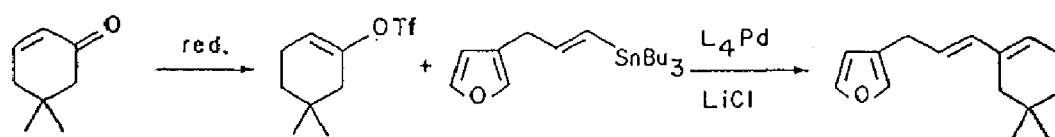
R = aryl, vinyl, allyl

(13.40)

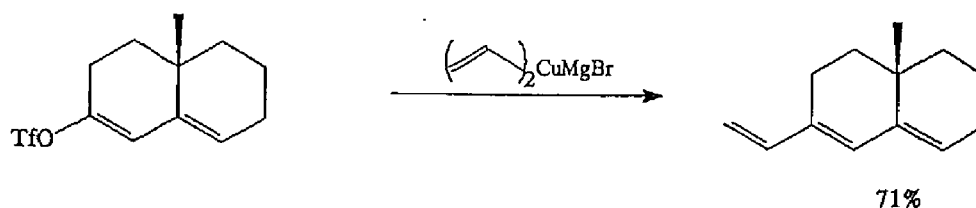


(13.41)

V uvedených reakcích je možno vinyl a aryl halogenidy nahradit organickými trifláty⁴⁵ (estery kyseliny trifluormethansulfonové). Vzhledem k tomu, že se vinyl trifláty připravují z ketonů enolizací a sulfonací na kyslíku, umožňuje tento přístup přímou přeměnu ketonů na alkeny (Schéma 13.42 a 13.43)^{46,47}.



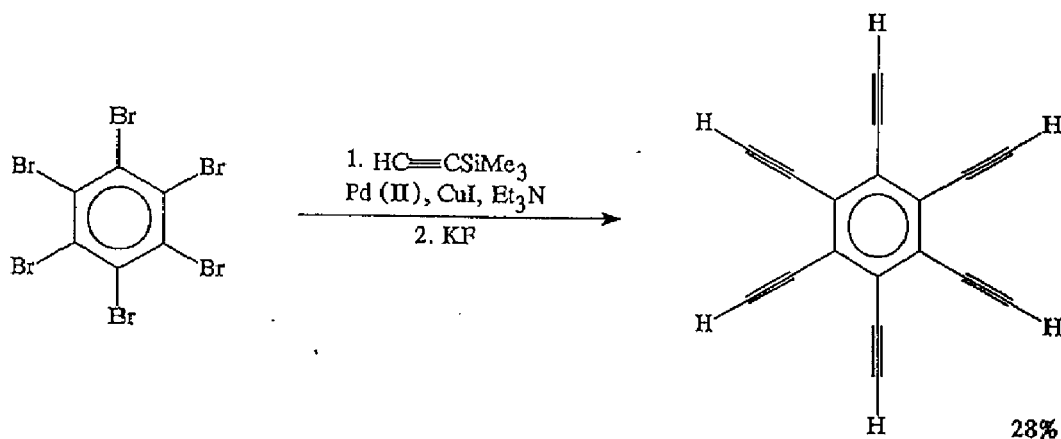
(13.42)



(13.43)

Využití uvedených transmetalacních reakcí organocínitých sloučenin (Stilleho reakce) bylo nedávno rozšířeno zjištěním, že při použití slabě koordinujících fosfinů jako je např. tris(2-furyl)fosfin a Ph_3As se zvýší rychlost kaplingu o 2 - 3 řády⁴⁸.

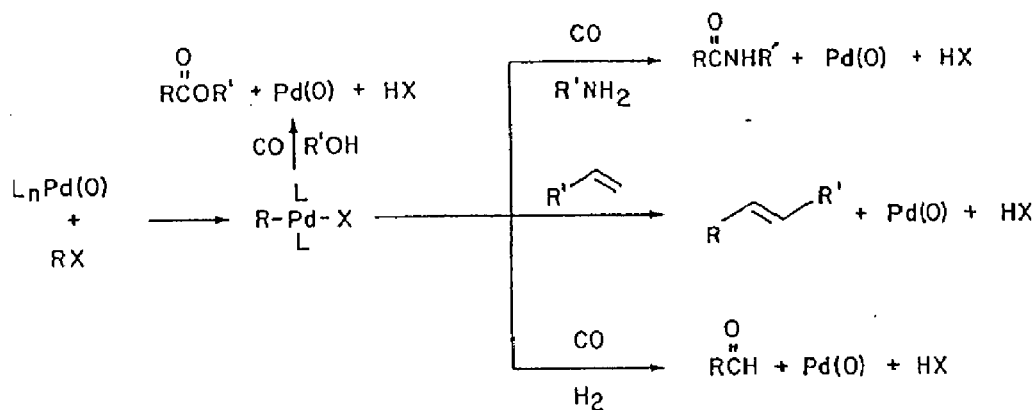
Transmetalace z mědi na palladium našla uplatnění při kaplingu terminálních alkinů s aryl a vinylhalogenidy. Acetylid mědný se přitom tvoří *in situ* reakcí alkinu s jodidem mědným v přítomnosti triethylaminu. Jak účinným syntetickým nástrojem může tato metoda být ukazuje Schéma 13.44⁴⁹.



(13.44)

13.5 Alkylové sloučeniny přechodných kovů vytvořené oxidativní adicí a následnou Inzercí.

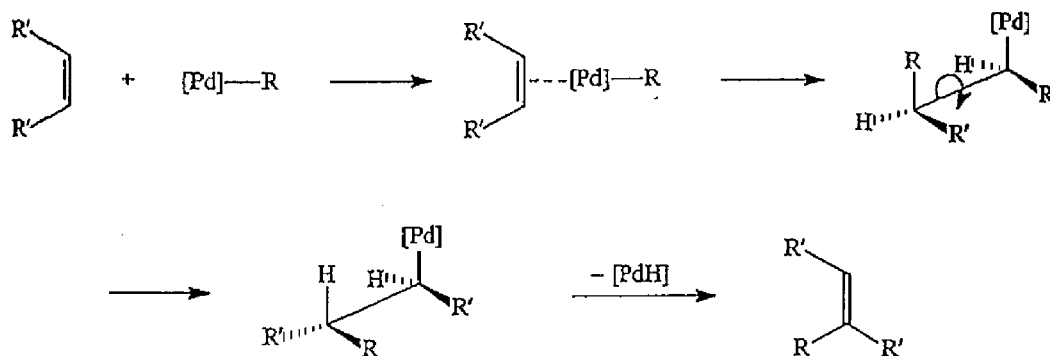
Tento přístup využívá především chemie Pd(0) a v menší míře též Ni(0) komplexů. Stejně jako v předcházejících případech jsou i tyto reakce omezeny na substráty, které nemohou β -eliminovat. Typy reakcí, které zahrnují jako klíčový krok oxidativní adici Pd(0) s následující inzercí malé molekuly do vazby Pd(II)-C a zakončení reakce reductivní eliminací jsou obecně shrnuty ve Schématu 13.45. Vzhledem k tomu, že reductivní eliminace regeneruje Pd(0), jsou všechny tyto reakce (aspoň v principu) katalytické.



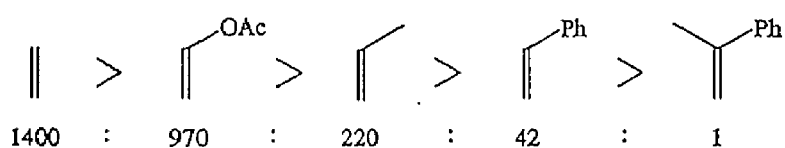
(13.45)

Pravděpodobně nejdůležitější reakcí tohoto typu je arylace alkenů známá jako Heckova reakce⁵⁰. Při ní dochází k inzerci alkenu Pd(II) komplexem a následné β -eliminaci Pd-H, která vede ke vzniku vinylovaného produktu (Schéma 13.46). Při reakci dochází k *cis* inzerci alkenu a k *cis* eliminaci "Pd-H". Skupina R se aduje výlučně nebo převážně na nejméně substituovaný uhlík dvojně vazby bez ohledu na polarizaci alkenu. Vzhledem k tomu, že jak inzerce, tak i eliminace mají *cis* stereochemii, je reakce s 1,2-disubstituovanými alkeny stereospecifická, přičemž vzniká nejstabilnější produkt a přednostně se eliminuje vodík, který má největší "hydridový" charakter. Pokud nese výchozí alken vhodnou odstupující skupinu např. halogen nebo acetát, je eliminace této skupiny preferována před hydridem.

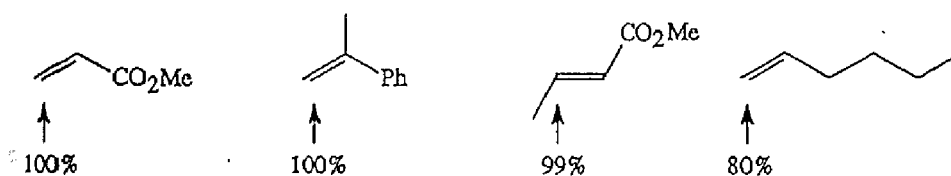
Jako substrát se nejčastěji využívají aromatické a heteroaromatické halogenidy, z alkenů ethylen, disubstituované alkeny, konjugované enony a N-vinyl amidy. Nejčastěji užívané katalyzátory jsou soli Pd(II), např. Li_2PdCl_4 nebo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Vzhledem k tomu, že reakce zcela jasně vyžaduje Pd(0), musí během reakce dojít k *in situ* redukci Pd(II) na Pd(0). Nejpravděpodobnějším redukčním činidlem je triethylamin používaný k vázání uvolněného halogenovodíku. Triethylamin koordinovaný na Pd(II) může β -eliminovat za vzniku Pd(0), iminu a HCl (Schéma 13.47).



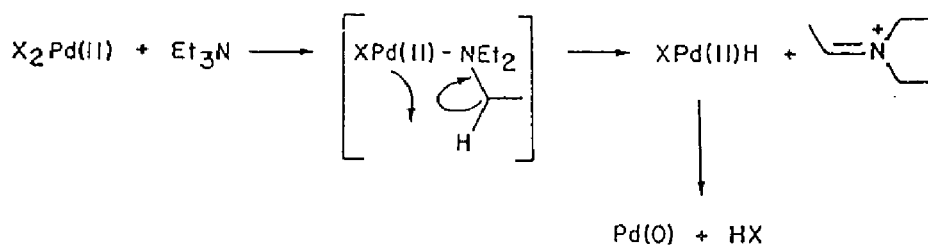
Rel. rychlost:



Regioselektivita:

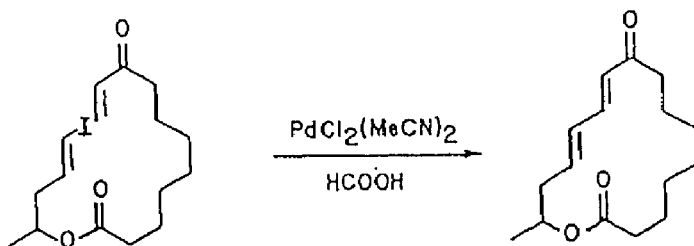


(13.46)

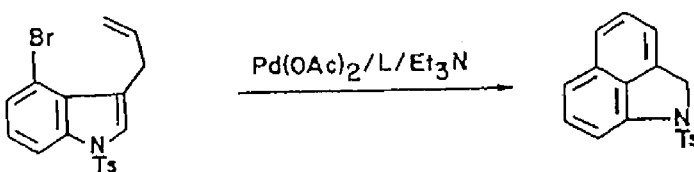


(13.47)

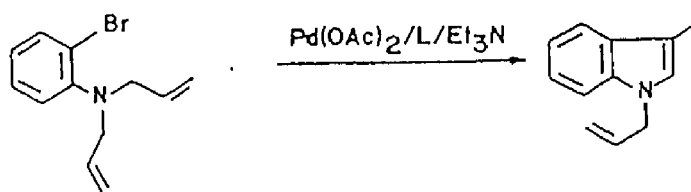
Intramolekulární Heckova reakce byla úspěšně využita při syntéze řady karbo- a heterocyklických derivátů (Schéma 13.48 -13.50). V tomto případě je regioselektivita reakce hůř předvídatelná a ne vždy dochází k alkylationi na méně substituovaném konci dvojně vazby. Jsou známy i případy úspěšného zvládnutí asymetrické Heckovy reakce^{51, 52}.



(13.48)

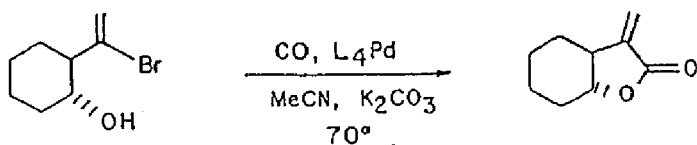


(13.49)

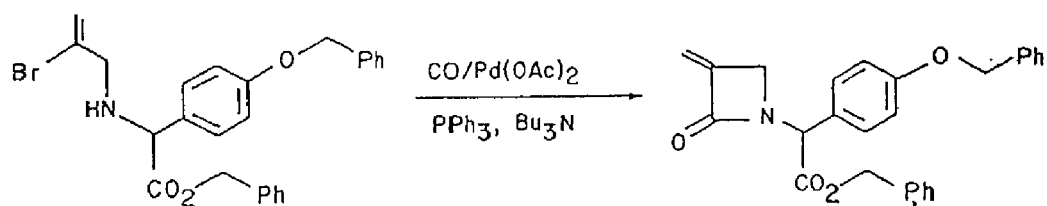


(13.50)

Dalším rozšířením této reakce je možnost inserce CO. Z takto vzniklých acylových komplexů vznikají v přítomnosti methanolu estery, v přítomnosti primárních aminů amidy kyselin a v přítomnosti H_2 aldehydy. Všechny tyto reakce vyžadují přítomnost terciárního amínu k vazání uvolněného halogenovodíku. Široké uplatnění především při syntéze heterocyklických systémů našlo intramolekulární uspořádání^{53,54} (Schéma 13.51 a 13.52).

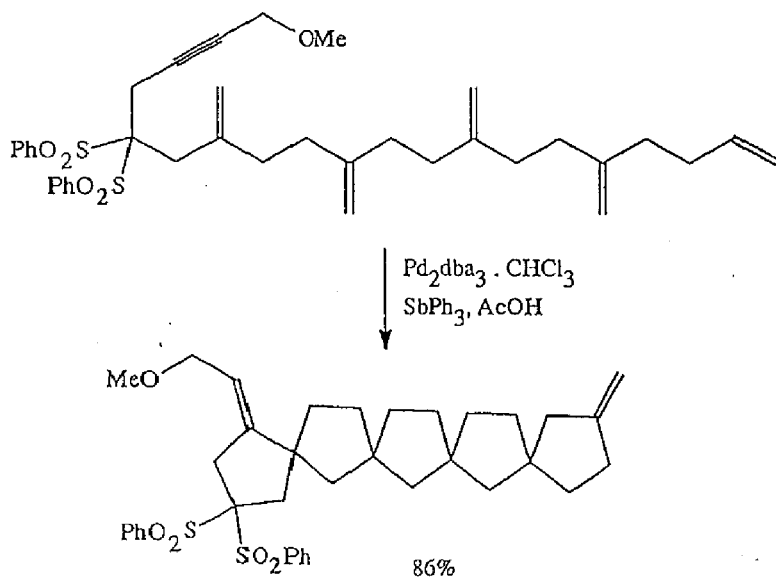
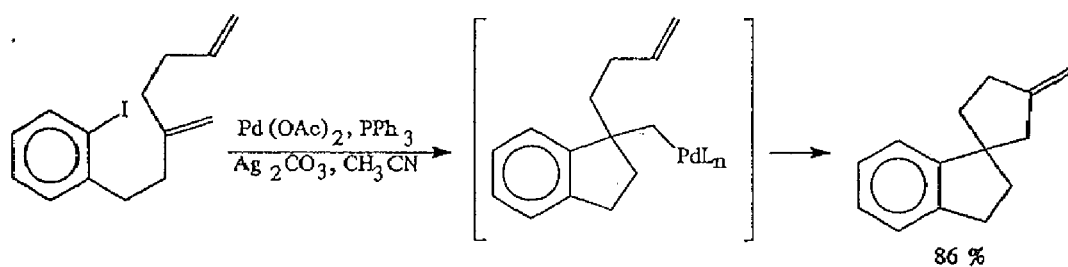


(13.51)



13.6 Kaskádové reakce⁵⁵

Při Heckově reakci dochází k inserci dvojná C=C vazby do σ vazby Pd-C za vzniku nového σ -alkylového komplexu Pd, který v dalším kroku poskytne β -eliminací alken. Pokud je však v molekule ve vhodné poloze přítomna další dvojná vazba, může dojít k opakované inserci za vzniku cyklického systému. Tento přístup je často využíván ke konstrukci polycyklických systémů (Schéma 13.53). Snadnost s jakou takto vznikají polycyklické skelety je udivující⁵⁶ (Schéma 13.54).



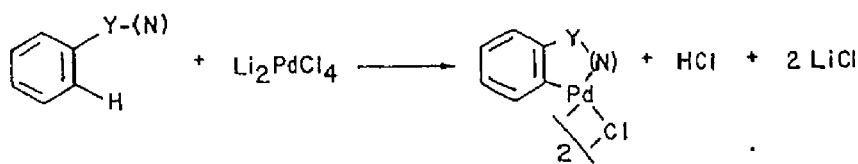
13.7 Alkylové komplexy vzniklé cyklometalací.

Všechny dosud popsané metody přípravy alkylových komplexů přechodných kovů vyžadují, aby byla organická skupina před vytvořením vazby kov-uhlík nějakým způsobem funkcionalizována. Jinými slovy tyto komplexy nejsou přístupné přímo z uhlovodíků. Pouze některé alkylové komplexy lze připravit z uhlovodíků tzv. "cyklometalací". Tak je označována reakce, při které dochází k intramolekulární metalaci za vzniku vazby kov - uhlík, která je součástí chelátového kruhu⁵⁷ (Schéma 13.55) (Kapitola 4).



(13.55)

Nejznámější jsou Pd(II) komplexy vzniklé o-metalací aromátů, které mají v benzylové poloze atom dusíku. Tyto *stabilní komplexy* vznikají za mírných podmínek reakcí Li_2PdCl_4 s celou řadou substrátů, které mají v uvedené poloze dusík. Přitom je důležitá poloha, méně významná je chemická povaha dusíkového atomu. Cyklopalladiaci snadno podléhají dialkybenzylaminy, α -naftylaminy, azobenzeny, 2-fenylpyridiny a deriváty benzaldehydu - oximy, iminy, hydrazony (Schéma 13.56).

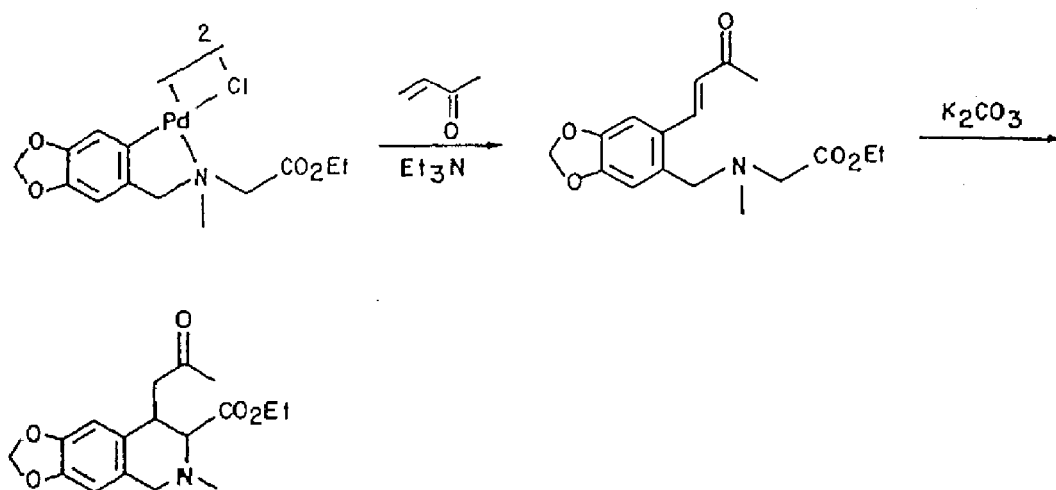


Y-(N) = $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $-\text{CH}=\text{NOH}$, $\text{CH}=\text{NR}$, $\text{CH}=\text{N-NHR}$, 2-pyridyl, $-\text{N}=\text{NPh}$

(13.56)

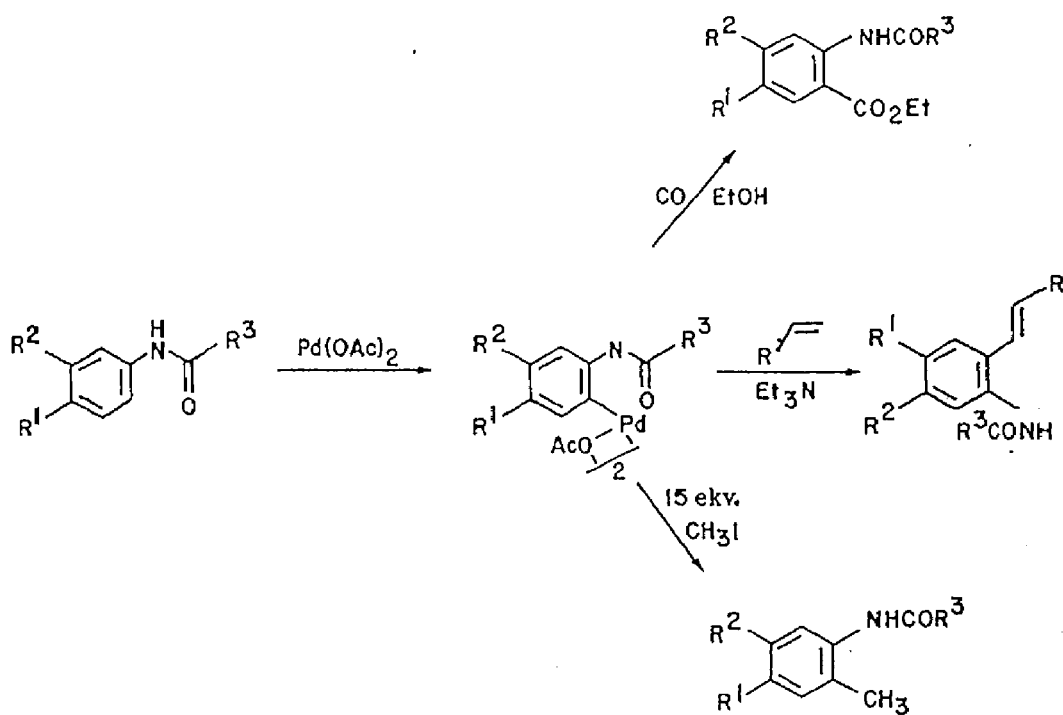
Komplexy vzniklé cyklopalladiací podléhají všem dříve uvedeným reakcím palladiových komplexů. Jde však výlučně o *stechiometrické reakce*. Vzhledem ke stabilitě cyklometalovaných derivátů se katalytické uspořádání dosud nepodařilo uspokojivě vyřešit. Všechny tyto reakce vyžadují přítomnost triethylaminu, který způsobí otevření chelátového kruhu a umožní tak další reakce.

Při reakci orthopalladiovaných benzylaminů s konjugovanými enony, které nemají v β -poloze substituenty, dochází k inserci. Reakce byla využita k přípravě derivátů isochinolinu⁵⁸ (Schéma 13.57).



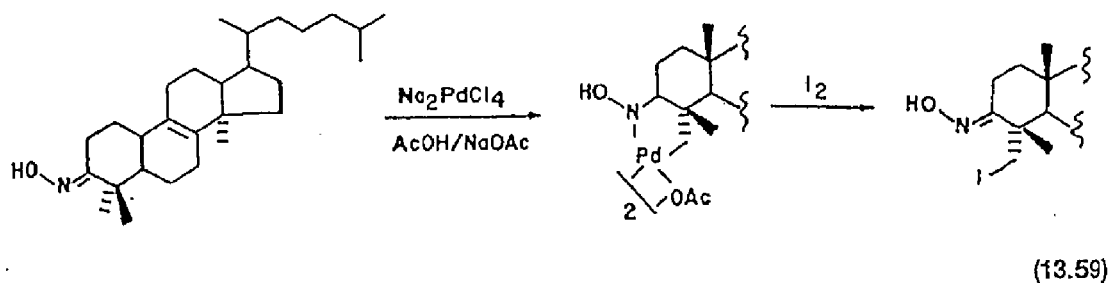
(13.57)

Cyklopalladiovat lze i acetanilidy. V tomto případě vznikají šestičlenné cheláty, ve kterých je palladium vázáno přes kyslík amidové skupiny. Amidická funkce nekomplexuje tak silně jako amin a amidické komplexy jsou proto reaktivnější. Inzerce CO vede k o-amidobenzoovým kyselinám, inzerce alkenů k o-amidostyrenům⁵⁹ a elektrofilní štěpení methyljodidem poskytne o-methylderivát⁶⁰ (Schéma 13.58).



(13.58)

Syntetické využití cyklometalačních reakcí je zatím téměř výlučně omezeno na aromatické systémy. Jednu z mála výjimek, která ukazuje na značný, dosud nevyužitý potenciál těchto reakcí, znázorňuje Schéma 13.59⁶¹.



Poznámky a reference:

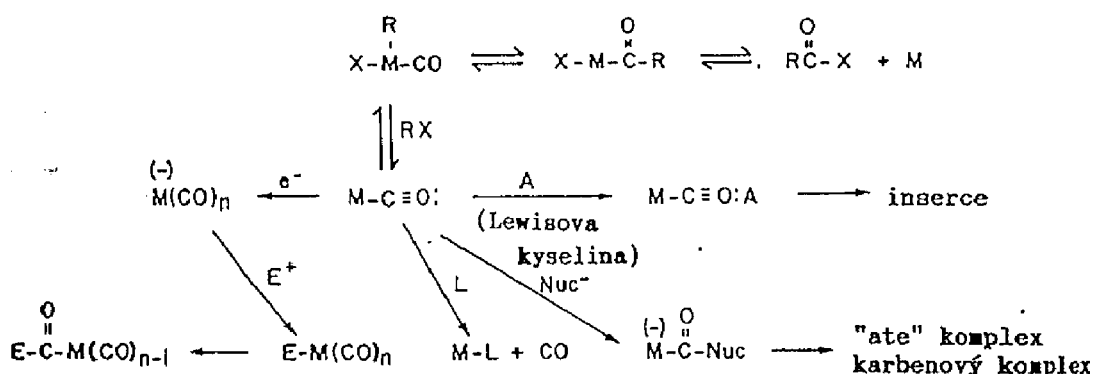
1. Kharash, M.S.; Tawney, P.O. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308.
2. Přehled: Posner, G.H. *Org. React.* **1975**, *22*, 253.
3. Přehled: Posner, G.H. *Org. React.* **1972**, *19*, 1.
4. Kocienski, P.; Yeates, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 151.
5. Reynolds, P.W.; Manning, M.J.; Swenton, J.S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 499.
6. Fauscher, S. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1161.
7. Luthy, C.; Konstantin, P.; Untch, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6211.
8. Přehledy: Taylor, R.K. *Synthesis* **1985**, 365; Chapdelaine, M.J.; Hulce M. *Org. React.* **1990**, *38*, 225.
9. Posner, G.H.; Sterling, J.J.; Whitten, C.E.; Lentz, C.M.; Brunelle, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 107.
10. Posner, G.H.; Whitten, C.E.; Sterling, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7788.
11. Buckler, R.T.; Garling, D.L. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2257.
12. Newton, R.F.; Howard, C.C.; Reynolds, D.P.; Wadsworth, A.H.; Crossland, N.M.; Roberts, S.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 662.
13. Přehledy: Lipshutz, B.H.; Wilhelm, R.S.; Kozlowski, T.J. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5005; Lipshutz B.H. *Synthesis* **1987**, 325.
14. Yamamoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 947.

15. Oppolzer, W.; Morretti, R.; Godel, T.; Meunier, A.; Loher, H. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4971.
16. Podrobný preparativní postup pro karbokupraci terminálních alkinů: Alexakis, A.; Cahies, G.; Normant, J.F. *Org. Synth.* **1984**, *62*, 1.; Přehled: *Pure Appl. Chem.* **55**, 1759 (1983).
17. Germon, C.; Alexakis, A.; Normant, J.F. *Synthesis* **1984**, 40 a 43.
18. Přehled karbometalace alkinů: Normant, J.F.; Alexakis, A. *Synthesis* **1981**, 841.
19. Schwartz, J.; Labinger, J.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333.
20. Hart, D.W.; Blackburn, T.F.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 679.
21. Hart, D.W.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 81115.
22. Blackburn, T.F.; Labinger, J.A.; Schwartz, J. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3041.
23. Bertelo, C.A.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 228.
24. Bertelo, C.A.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 262.
25. Okukado, N.; Negishi, E-i. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2357; Negishi, E-i. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2333.
26. Carr, D.B.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 638.
27. Loots, M.J.; Schwartz, J. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4381.
28. Wipf, P.; Smitrovich, J.H.; Moon, Ch.-W. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3178.
29. Přehled "Organomercurials in Organic Synthesis": Larock, R.C. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1713.
30. Například: Bergstrom, D.E.; Ruth, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1587. Bergstrom, D.E.; Ruth, J.L. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2870. Bergstrom, D.E.; Bratterani, A. J.; Ogawa, M.K.; Schweickert, M.J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1423. Bergstrom, D.E.; Inoue, H.; Reddy, P.A. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2174.
31. Larock, R.C.; Harrison, L.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4218.
32. Larock, R.C.; Varaprath, S.; Law, H.H.; Fellows, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5274.
33. Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347. Minato, A.; Suzuki, K.; Tamao, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 83.
34. Hayashi, T.; Konishi, M.; Fukushima, M.; Mise, T.; Kagotani, M.; Tagaika, M.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 180. Hayashi, T.; Konishi, M.; Ito, H.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4962. Hayashi, T.; Konishi, M.; Fukushima, M.; Kanehira, K.; Hioki, T.; Kumada, M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2195.
35. Negishi, E-i. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.
36. Vincent, P.; Beaucourt, J.P.; Pichat, L. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 63.
37. Negishi, E-i.; Okukado, N.; King, A.O.; Van Horn, D.E.; Spiegel, B.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2882.

38. Miyaura, N.; Maeda, K.; Sugimoto, H.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2117.
39. Shien, W.-Ch.; Carlson, J.A. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 379.
40. Watanabe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synlett* **1993**, 207.
41. Přehledy: Stille, J.K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508; Mitchell, T.N. *Synthesis* **1992**, 803.
42. Balas, L.; Jousseume, B.; Shin, H.; Verlhac, J.-B.; Wallian, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 366.
43. Baillargeon, V.P.; Stille, J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7175.
44. Kosugi, M.; Kameyama, M.; Migita, T. *Chem. Lett.* **1983**, 927.
45. Přehled: Scott, W.J.; McMurry, J.E. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 47.
46. Scott, W.J.; Crisp, G.T.; Stille, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4636.
47. Crisp, G.T.; Scott, W.J.; Stille, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7500.
48. Farina, V.; Krishnan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
49. Diercks, R.; Vollhardt, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150.
50. *Org. React.* 27,345 (1982); Daves, G.D. Jr.; Hallberg, A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1433.
51. Hayashi, T.; Kubo, A.; Ozawa, F. *Pure & Appl. Chem.*, **1992**, *64*, 421 a zde uvedené citace.
52. Kagechika, K.; Ohshima, T.; Shibasaki, M. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1773.
53. Martin, L.D.; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3630.
54. Mori, M.; Chiba, K.; Okita, M.; Ban, Y. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 375.
55. Overman, L.E.; Abelman, M.M.; Kucera, D.J.; Tran, V.D.; Ricca, D.J. *Pure & Appl. Chem.* **64**, 1813 (1992).
56. Trost, B.M.; Shi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 701.
57. Přehledy (příprava a reaktivita): Ryabov, A.D. *Synthesis* **1985**, 233; Ryabov, A.D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403; Pfeffer, M. *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 335.
58. Barr, N.; Dyke, S.F.; Quessy, S.N. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 391.
59. Horino, H.; Inoue, N. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4416.
60. Tremont, S.J.; Rahmen, H.U. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759.
61. Carr, K.; Sutherland, J.K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1227.

14. SYNTETICKÉ VYUŽITÍ KARBONYLOVÝCH KOMPLEXŮ PŘECHODNÝCH KOVŮ.

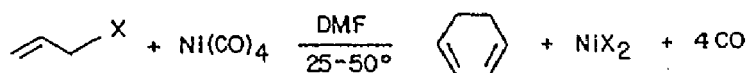
Oxid uhelnatý je jedním z nejlepších π -akceptorů, a velmi účinně proto stabilizuje přechodné kovy v nízkých oxidačních stavech. Přechodné kovy tak v mnoha karbonylových komplexech dosahují velmi nízkých formálních oxidačních stavů (často 0 až -III). Tyto elektronově bohaté komplexy reagují obvykle jako nukleofily a redukční činidla. Kromě toho alkylkarbonylové komplexy snadno podléhají intramolekulární inserci CO za vzniku acylových komplexů. Tato reakce umožňuje velmi efektivní karbonylaci (případně acylaci) mnoha organických substrátů. Nejběžnější synteticky využitelné reakce karbonylů přechodných kovů jsou shmuty na Obr. 14.1. Katalytické reakce, kterých se účastní karbonyly kovů, byly uvedeny v Kapitole 14. Stechiometrické reakce můžeme rozdělit zhruba do tří skupin: 1. Kapling; 2. Karbonylace (acylace); 3. Dekarbonylační reakce.



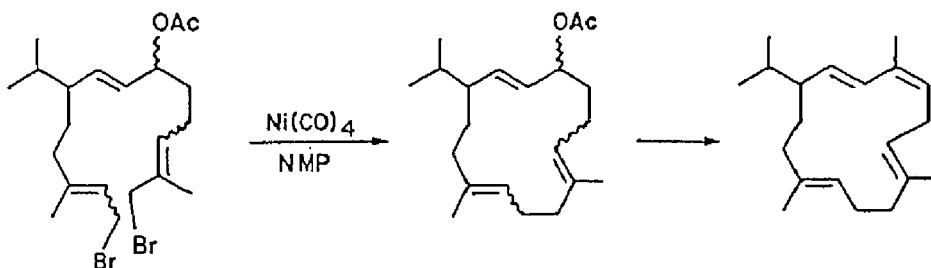
Obr. 14.1

14.1 Kapling allylhalogenidů.

Halogenidy allylového typu reagují v polárním prostředí (DMF, HMPA, N-methylpyrrolidon) s tetrakarbonylem niklu za vzniku bisallylových derivátů (Schéma 14.1). Tato reakce probíhá přes π -allylový komplex, který se tvoří oxidativní adicí allylhalogenidu a následným odštěpením CO. V polárním prostředí se tento π -allylový komplex rozkládá za vzniku produktu a halogenidu nikelnatého. Nesymetrické allylhalogenidy přitom kaplují (na rozdíl od většiny ostatních allylových kaplingů) převážně na méně substituovaném konci. Tato skutečnost je zvláště užitečná při cyklizaci α,ω -bisallylderivátů. Corey takto syntetizoval několik makrocyclických sloučenin, např. cembren¹ (Schéma 14.2). Podobně jako allylhalogenidy reagují α -halogenketony² a α -halogensulfidy, zatímco α -halogenethery nereagují.



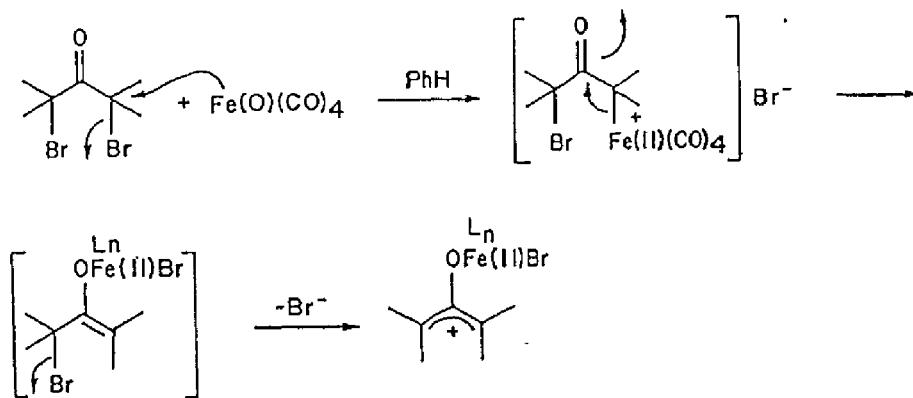
(14.1)



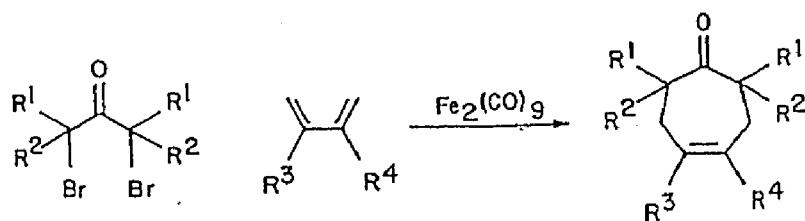
(14.2)

14.2 Reaktivita Fe^{2+} stabilizovaných oxalylových kationtů.

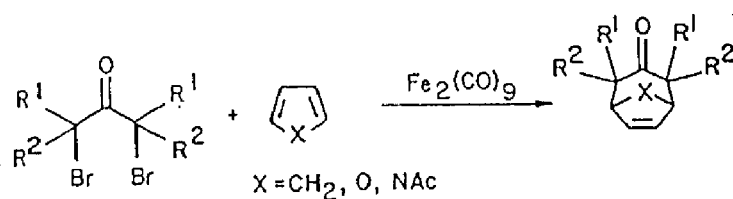
Reakcí $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (zdroj koordinačně nenasyceného a tedy reaktivního " $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ") s α, α' -dihalogenketony vznikají Fe^{2+} stabilizované oxalylové kationty (Schéma 14.3), které podléhají formální 2 + 4 cykloadici s řadou lineárních a cyklických dienů za vzniku jinak obtížně připravitelných produktů se sedmičlenným kruhem³ (Schéma 14.4).



(14.3)

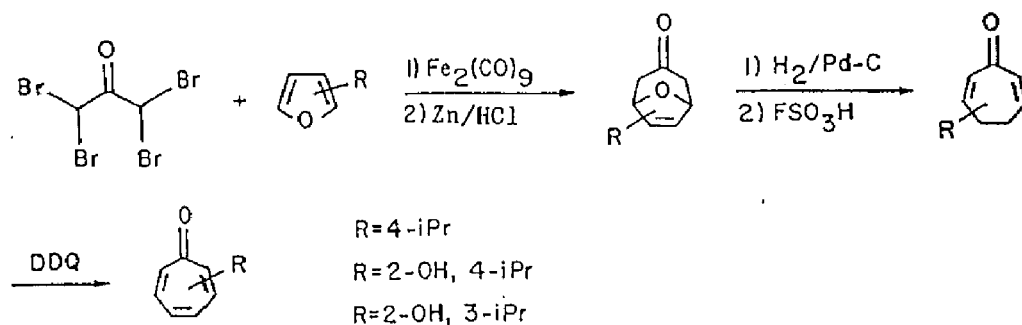


(14.4a)

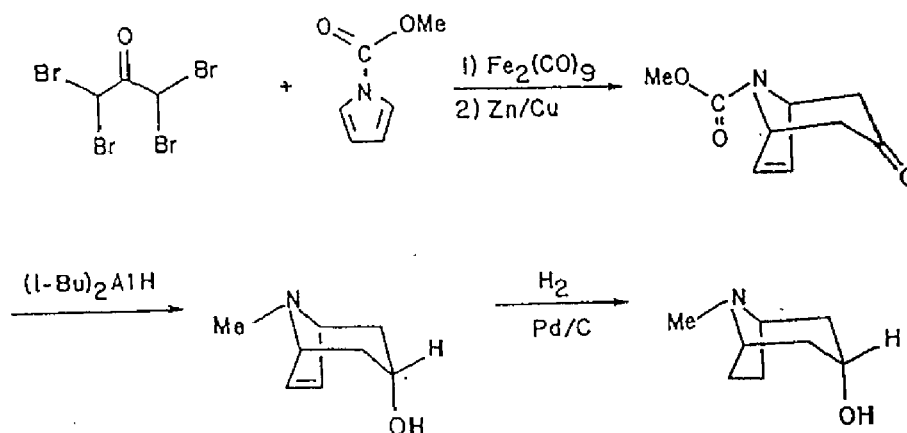


(14.4b)

Oxallylové kationty se většinou připravují *in situ* a pro jejich vznik je nutná přítomnost substituentů, které stabilizují kladný náboj. Proto samotný α,α' -dibromaceton ani dibromidy methylketonů nereagují. Tento problém se podařilo vyřešit použitím tri- nebo tetrabromketonů, které hladce reagují. Dehalogenací takto získaných produktů je možno syntetizovat i nesubstituované cykloheptenony. Reakce tetrabromacetonu s furany byla využita k syntéze přírodních látek obsahujících sedmičlenný kruh⁴ (Schéma 14.5) a na reakci s pyrroly je založena obecná syntéza tropanových alkaloidů⁵ (Schéma 14.6).

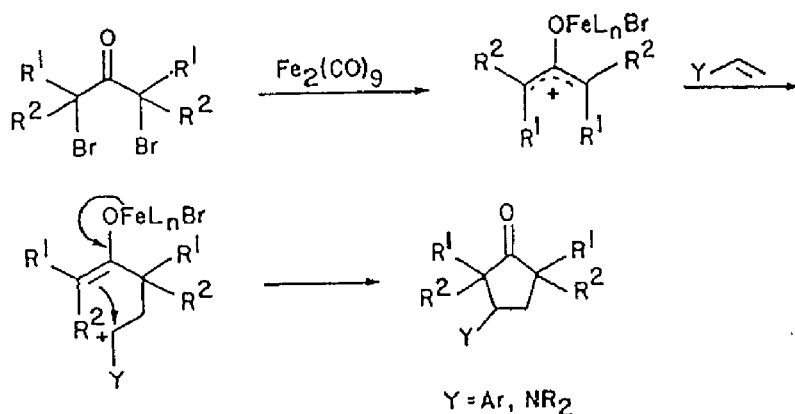


(14.5)



(14.6)

Železem stabilizované oxallylové kationty reagují cykloadičně i s aromatickými alkeny⁶ a enaminy⁷ za vzniku substituovaných cyklopentanonů. Formálně se jedná o [3+2] cykloadici. Bylo prokázáno, že tato "cykloadice" je postupným procesem (Schéma 14.7), což je v souladu se skutečností, že synchronní termická [3+2] cyklizace je z důvodů symetrie zakázanou reakcí. Přesto však je tato reakce stereospecifická a probíhá se zachováním konfigurace. Reagují i relativně nenukleofilní N-tosyl enaminy.



(14.7)

14.3 Karbonylační reakce⁸.

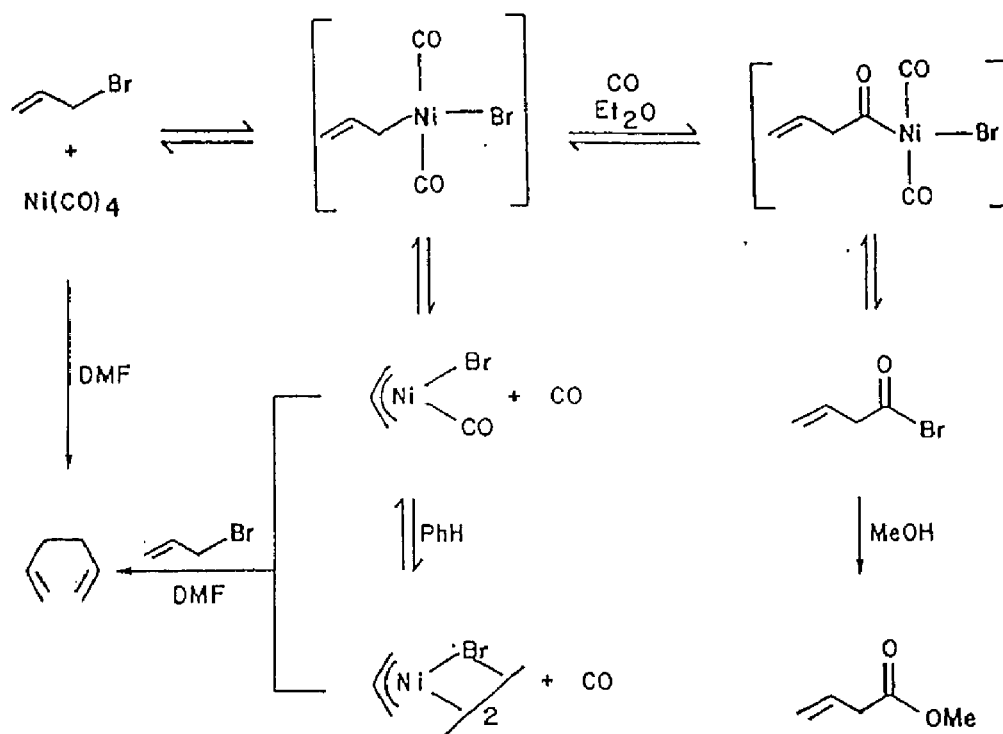
14.3.1 Karbonylace neutrálními karbonyly.

Prakticky při všech karbonylačních reakcích dochází buď k inserci CO do σ -vazby kov-uhlík, nebo k přímé reakci komplexovaného CO s nukleofilem. Neutrální karbonyly reagují oběma uvedenými způsoby. Některé z nich, především ty, které jsou koordinačně nenasycené, jsou dostatečně nukleofilní k tomu, aby reagovaly s organickými elektrofilny přímo za vzniku σ -alkylových derivátů, které potom inserují CO.

Typickým příkladem je již dříve zmíněná reakce allylhalogenidů s tetrakarbonylem niklu. Pokud se tato reakce provede v mírně polárním prostředí v přítomnosti CO, dojde ke karbonylaci za vzniku halogenidu nebo esteru β,γ -nenasycené kyseliny⁹. Schéma 14.8 shrnuje reakci allylhalogenidů s Ni(CO)₄ a ukazuje citlivost reakčního intermediátu na podmínky reakce. V nepolárním prostředí, např. v benzenu, je produktem η^3 -allylový komplex, který může být ve vysokém výtěžku izolován. V silně polárních rozpouštědlech, jako je např. DMF, dochází ke kaplingu za vzniku biallylu jako jediného produktu. V rozpouštědlech střední polaritny (např. Et₂O) dojde k inserci oxidu uhelnatého a reduktivní eliminaci acylhalogenidu, který reaguje s přidaným

alkoholem za vzniku esteru nenasycené kyseliny. Je pozoruhodné, že všechny tyto produkty vznikají ze stejných meziproduktů. Uvedeným způsobem je možno karbonylovat i jiné organické halogenidy, pokud jsou dostatečně reaktivní.

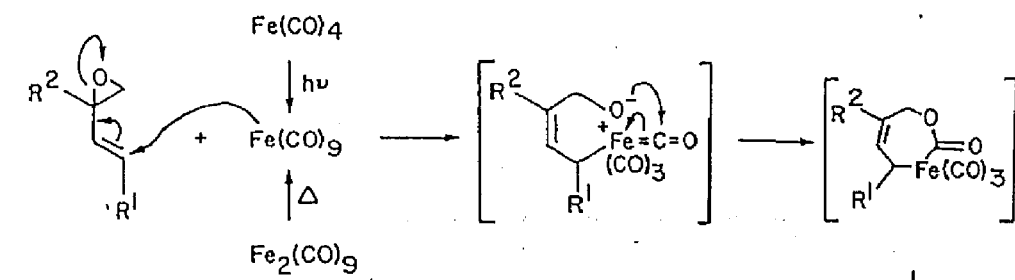
Na rozdíl od tetrakarbonylu niklu není pentakarbonyl železa termicky labilní a je třeba ozáření, aby došlo k odštěpení CO a vzniku koordinačně nenasyceného $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (ten je možno generovat i termicky z $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$). Reakcí s allylepoxidy pak vznikají mechanismem $\text{S}_{\text{N}}2^*$ η^3 -allylové komplexy. Oxidativním štěpením těchto komplexů vznikají β -laktony. Klíčovým krokem přitom pravděpodobně je oxidací¹⁰ indukovaná reductivní eliminace. Zajímavější je reakce těchto η^3 -allylových komplexů s aminy. Výměnou esteru za amin vznikají karbamoylové komplexy, které oxidací poskytnou β -laktamy¹¹ (Schéma 14.9).



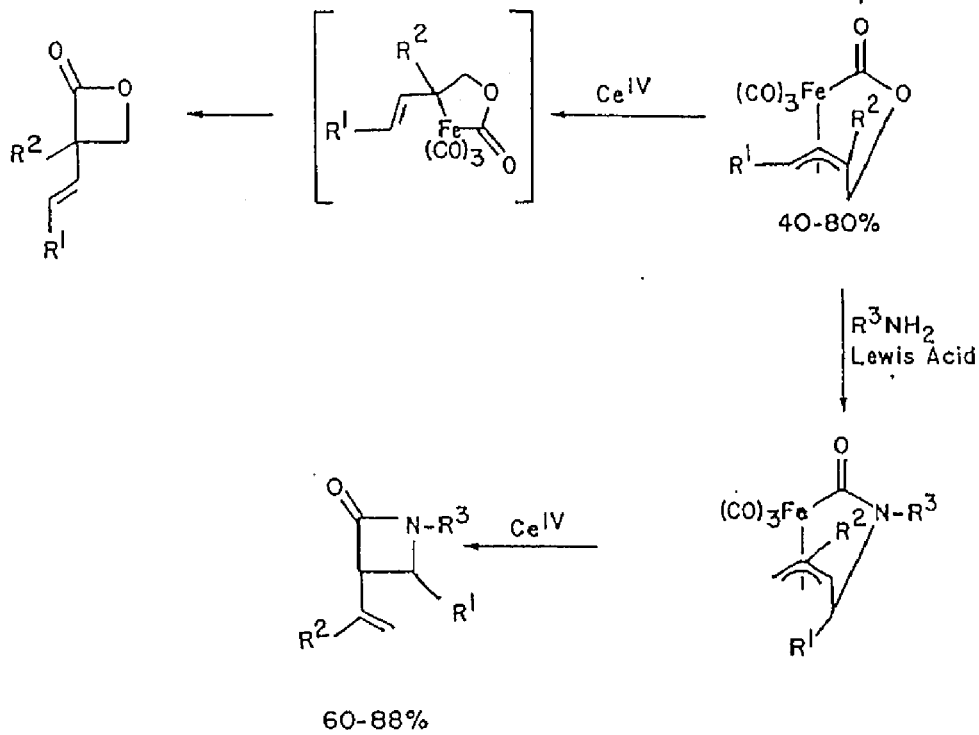
(14.8)

Ke karbonylaci může dojít i adicí nukleofilu na koordinovaný CO, po které následuje inserce nebo reductivní eliminace¹². Jako příklad může sloužit biskarbomethoxylace alkenů. Při této reakci dochází nejprve ke vzniku karboxylátového komplexu, následuje inserce alkenu, inserce druhé molekuly CO a štěpení acylového komplexu methanolem¹³ (Schéma 14.10). Intramolekulární verze této reakce byla využita k přípravě α -methylenlaktónů¹⁴. Dva možné mechanismy této reakce ukazuje Schéma 14.11.

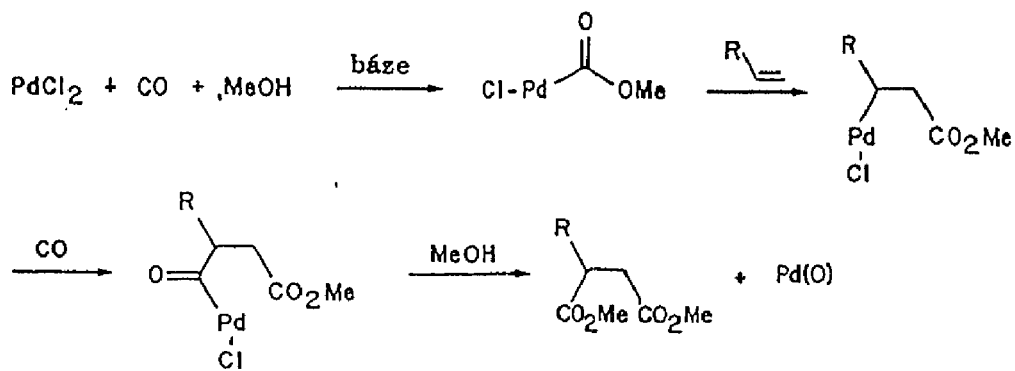
Podobně je možno intramolekulární karbonylaci β -hydroxyalkinů¹⁵ připravit pětičlenné α -methylenlaktony (Schéma 14.12).



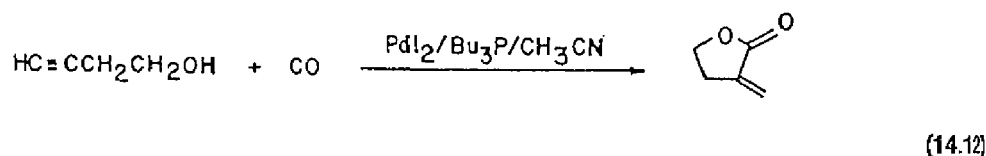
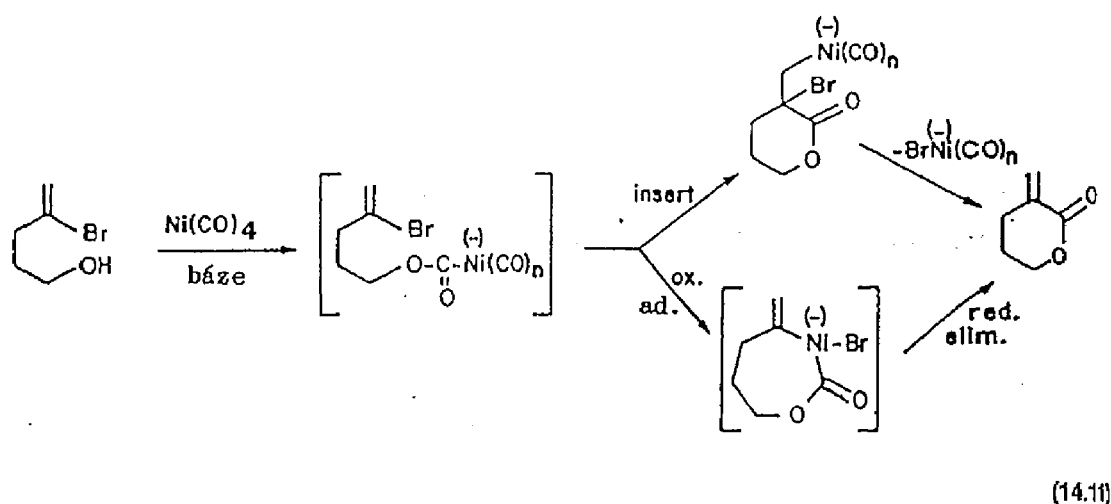
R's = Me, H, Ph, etc.



(14.9)

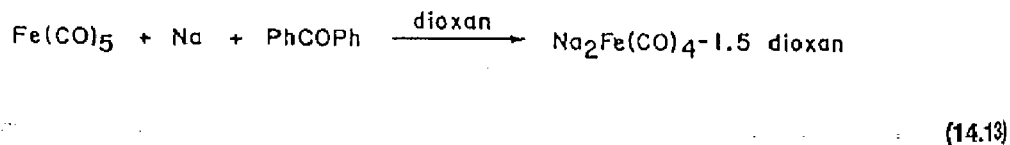


(14.10)



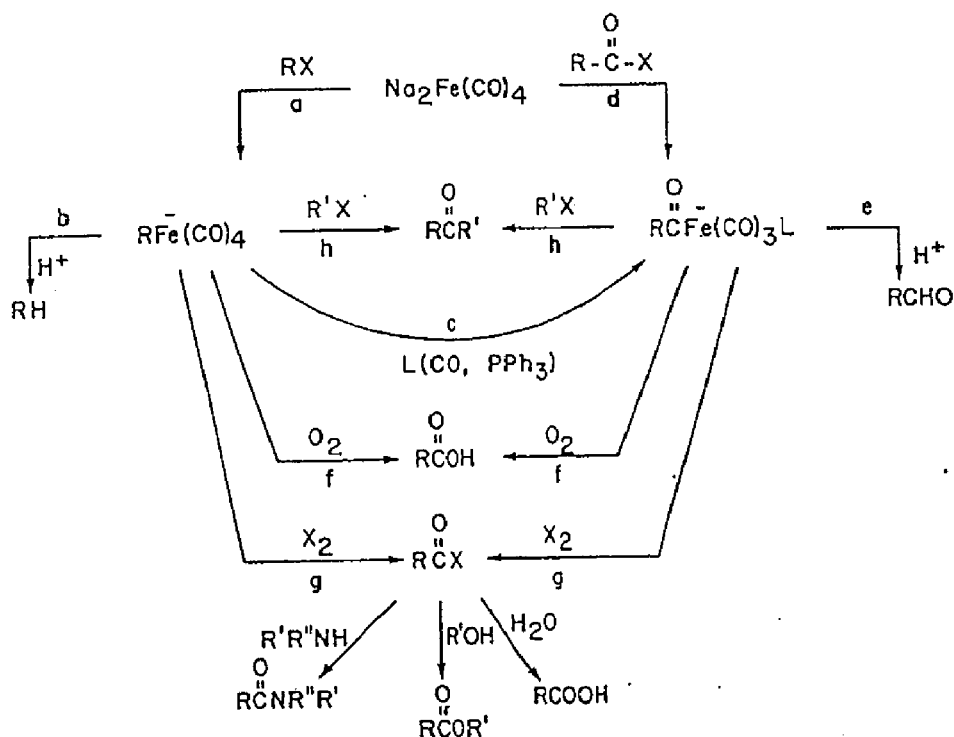
14.3.2 Karbonylace aniontovými komplexy.

Komplexní karbonylátové anionty našly v organické syntéze mnohem větší uplatnění než neutrální karbonyly. Důvodem je, že tyto komplexní anionty jsou silnými nukleofily, které jsou velmi reaktivní vůči organickým substrátům. Tyto vysoce redukováné komplexy jsou také značně reaktivní při oxidativních adicích s organickými substráty (Kapitola 4). V organické syntéze jsou pravděpodobně nejužívanější metody využívající tetrakarboxylferát sodný $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, tzv. Collmanovo činidlo¹⁶. Tento komerčně dostupný komplex je možno snadno připravit redukcí pentakarboxylu železa benzofenonovým ketylem ve vřucím dioxanu¹⁷ (Schéma 14.13).



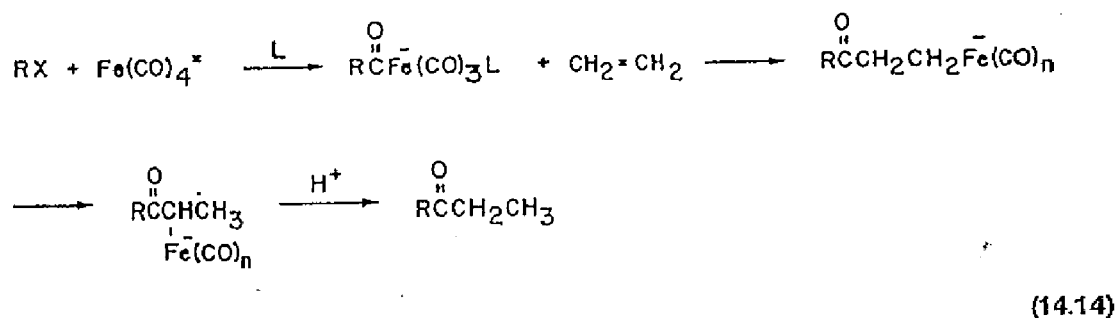
Možnosti syntetického využití tohoto komplexu jsou znázorněny na Obr. 14.2. Reakcí s organickými halogenidy a tosyláty vznikají koordinačně nasycené anionoidní komplexy (a). Jejich protolýzou vznikají uhlovodíky, zatímco v přítomnosti CO nebo PPh_3 dojde k inserci CO za vzniku acylového komplexu (c). Acylové komplexy lze připravit také přímo reakcí $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ s acylhalogenidy (d). Štěpením acylových komplexů kyselinou octovou vznikají ve vysokém výtěžku aldehydy (e). Oxidace

acylových i alkylových komplexů kyslíkem (f) nebo halogeny (g) poskytuje deriváty karboxylových kyselin. Acylové i alkylové komplexy reagují s alkyljodidy za vzniku ketonů (h). Collmanovo činidlo tedy umožňuje přeměnu alkyl a acylhalogenidů na uhlovodíky, aldehydy, ketony a deriváty karboxylových kyselin. Činidlo toleruje estery, ketony, nitrily a alkeny. U smíšených halogenidů (např. chlor - brom) reaguje výlučně reaktivnější z nich. Hlavním omezením těchto reakcí je vysoká bazicita Collmanova činidla (pK_b asi jako OH^-), která má za následek konkurenční eliminaci halogenu v případě terciárních a sekundárních substrátů. V případě alyl halogenidů, které mají alkylovou skupinu v poloze 3 vzhledem k halogenu, dochází k přednostní tvorbě 1,3-dienového komplexu. K inserci CO rovněž nedochází v případě, kdy je skupina R substituována elektronegativními substituenty.

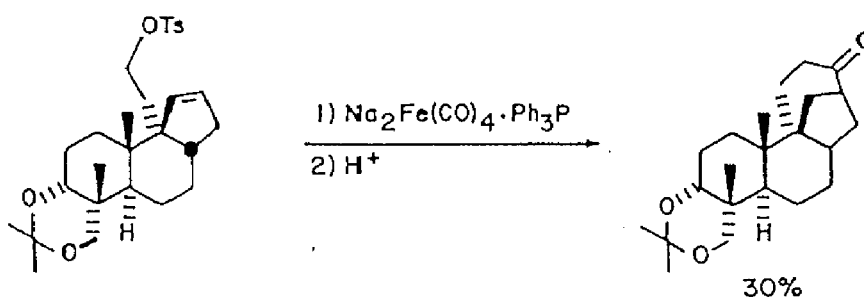


Obr. 14.2

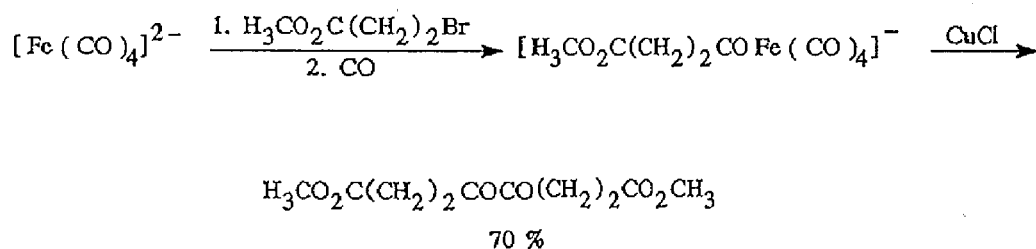
Modifikací výše uvedených reakcí je příprava ethylketonů reakcí $Na_2Fe(CO)_4$ s organickými halogenidy a ethylenem¹⁸ (Schéma 14.14). Meziproduktem reakce je acylový komplex, který inseruje ethylen a rychle se přesmykuje na α -metaloketon, který nemůže inserovat další molekulu oxidu uhelnatého (negativní substituce na migrující skupině).



Intramolekulární verze této reakce využil McMurry k totální syntéze aphidicolinu¹⁹ (Schéma 14.15).

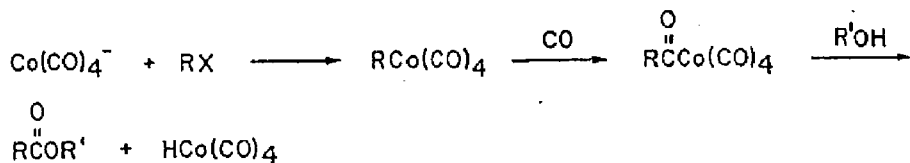


Reakcí tetrakarbonylacylferátů s chloridem měďným vznikají ve vysokých výtěžcích 1,2-diketony²⁰ (Schéma 14.16).



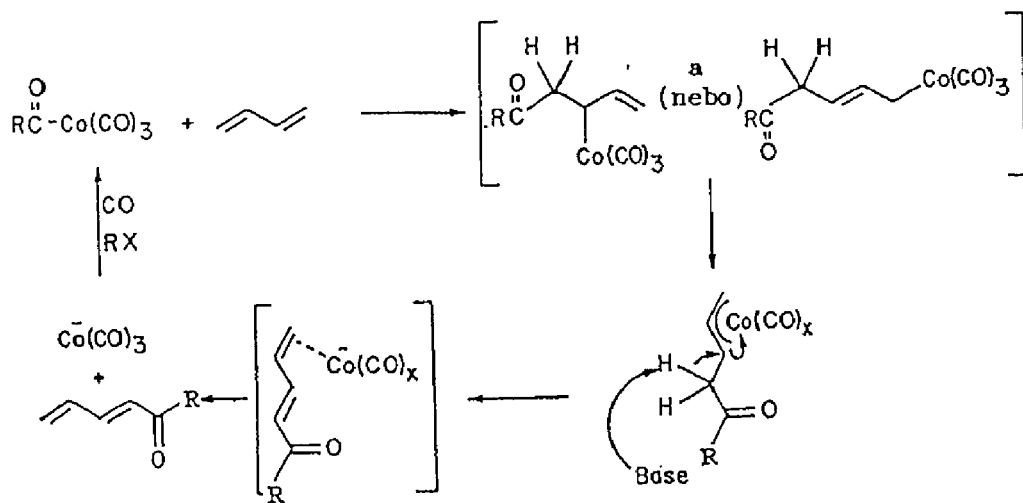
Ke karboxylačním reakcím je možno využít i $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. Tato sůl reaguje s organickými halogenidy, které jsou schopny $\text{S}_{\text{N}}2$ substituce, jako jsou primární, sekundární, allyl, benzylohalogenidy, a α -halogenestery za vzniku alkyltetrakarbonylových komplexů. V atmosféře oxidu uhelnatého dochází k inerci CO a tvorbě odpovídajících acyltetrakarbonylových komplexů, ze kterých vznikají působením alkoholu estery (Schéma 14.17). Protože je $\text{HCo}(\text{CO})_4$, který vznikne alkoholózou acylového komplexu kyselý, může být reakce přidávkem báze, která převede $\text{HCo}(\text{CO})_4$

zpět na $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, provedena s katalytickým množstvím $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. V praxi se reakce provádí při 50°C v přítomnosti bráněného terciárního aminu jako je dicyklohexylethylamin. Za těchto podmínek se karbalkoxylojí alkylijodidy, sulfáty, sulfonáty a bromidy.



(14.17)

Acyloxykarbonylové komplexy kobaltu reagují s 1,3-dieny za vzniku η^3 -allyl karbonylových komplexů kobaltu. Jejich bazickým štěpením vznikají acylované dieny (Schéma 14.18). Také tuto reakci je možno učinit přidávkem báze katalytickou.

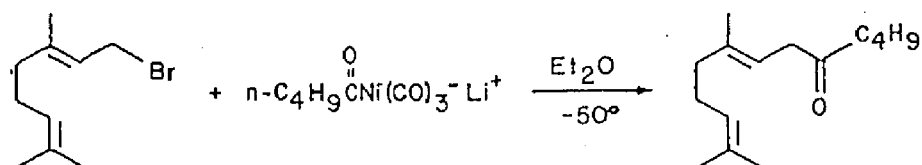


(14.18)

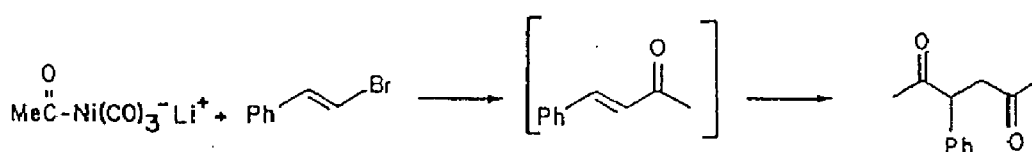
14.3.3 Karbonylace acylátovými komplexy.

Acylové komplexy niklu $[\text{RCONi}(\text{CO})_3]^-$ jsou mnohem méně stabilní než dříve zmíněné komplexy Fe a Co. Přípravují se reakcí $\text{Ni}(\text{CO})_4$ s organolithnými činidly (tato metoda je samozřejmě použitelná i pro přípravu např. $[\text{RCOFe}(\text{CO})_4]^-$ z $\text{Fe}(\text{CO})_5$). Chemicky se tyto komplexy niklu chovají jako ekvivalent acylového aniontu RCO^- . Reakcí s allylhalogenidy vznikají ve vysokém výtěžku β,γ -nenasycené ketony (Schéma 14.19). Je zajímavé, že aryljodidy, benzoylchlorid a alifatické halogenidy včetně jodidů nereagují. Naproti tomu vinylhalogenidy jsou

velmi reaktivní. Primárně vzniklý α,β -nenasycený keton se však jen zřídka podaří izolovat. Většinou proběhne druhá acylace a konečným produktem je 1,4-diketon (Schéma 14.20).



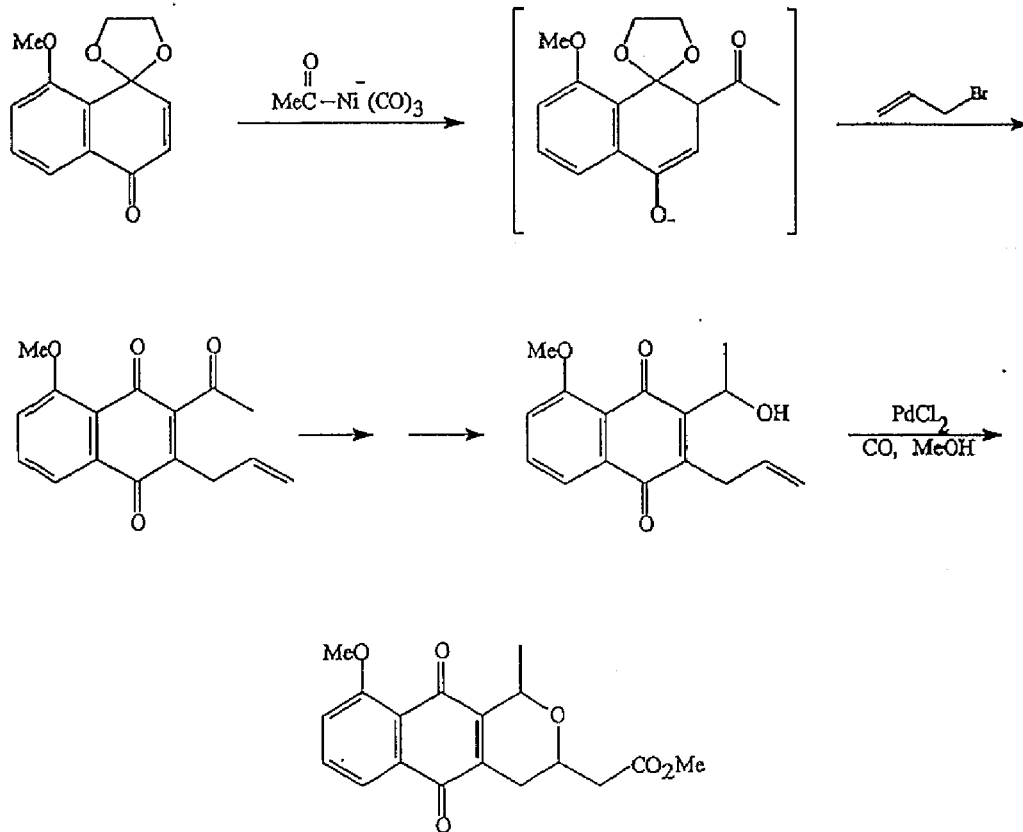
(14.19)



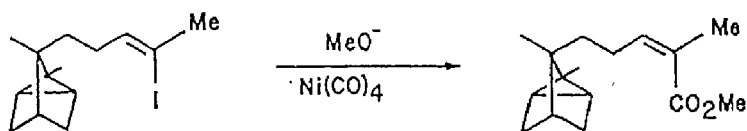
(14.20)

Tato 1,4-acylace konjugovaných enonů je zajímavá sama o sobě, protože tento typ přímé acylace není klasickými syntetickými metodami uskutečnitelný. Produktem reakce jsou 1,4-diketony, důležité výchozí látky pro syntézu heterocyklů. Reakce je značně obecná²¹. Acylkomplexy připravené z methyl a n-butyllithia poskytují s benzalacetone, methylskořičanem, 2-cyklohexenonem, mesityloxidem a methyl krotonátem vysoké výtěžky 1,4-dikarbonylových sloučenin. Zajímavá je i reakce s chinony, při které dochází výlučně k adici na karbonylovou skupinu (1,2-adice). Reakce našla využití při syntéze nanaomycinu a deoxyfrenolicinu²² (Schéma 14.21).

Nikl tetrakarbonyl poskytuje synteticky užitečné komplexy i s jinými nukleofily než jsou organolithná činidla. Komplex vzniklý reakcí $\text{Ni}(\text{CO})_4$ s methanolátem sodným reaguje s vinylhalogenidy za vzniku esterů α,β -nenasycených karboxylových kyselin²³. Při pečlivé kontrole reakčních podmínek poskytuje tato metoda vysoké výtěžky při současném zachování geometrie dvojné vazby. Toto činidlo využil Corey při syntéze α -santanolu²⁴ k převedení vinyljodidu na nenasycený ester (Schéma 14.22). Při použití komplexu $\text{CH}_3\text{O}^-/\text{Ni}(\text{CO})_4$ bylo dosaženo 85% výtěžku, zatímco klasická metoda využívající Mg a CO_2 poskytla méně než 10% produktu.



(14.21)

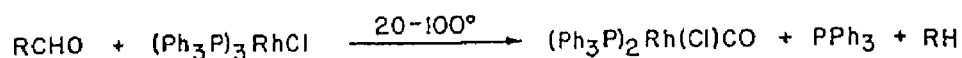


(14.22)

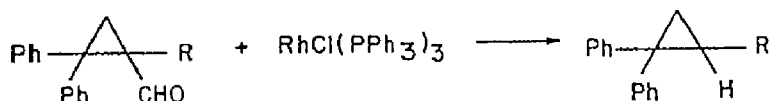
14.4 Dekarbonylace aldehydů a chloridů kyselin.

Jednotlivé kroky karbonylačních reakcí t.j. migrace alkylové skupiny z kovu na koordinovaný CO a štěpení vzniklého acylového komplexu za vzniku karbonylové sloučeniny jsou vratné. Obrácení těchto reakcí vede k dekarbonylaci (nejčastěji aldehydů a chloridů kyselin). Jako dekarbonylační činidla je možno použít řadu komplexů přechodných kovů, dosud nejúčinnější je Wilkinsonův hydrogenační katalyzátor $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$. Při použití stechiometrického množství tohoto

komplexu dekarbonylují alkyl, aryl a vinyl aldehydy za vzniku odpovídajícího uhlovodíku a velmi stabilního $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{Cl})\text{CO}$ (Schéma 14.23). Alkylskořicové aldehydy přitom dekarbonylují se zachováním geometrie na dvojně vazbě a u chirálních aldehydů dochází k zachování konfigurace²⁵ (Schéma 14.24).



(14.23)

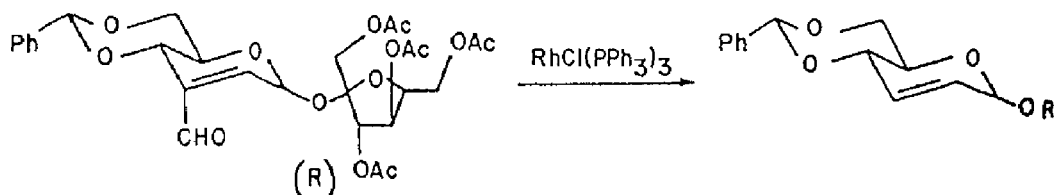


73-94% optické čistoty

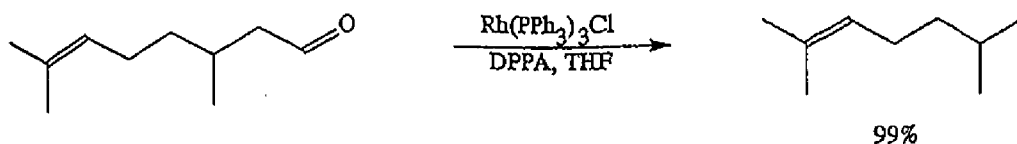
(14.24)

Při teplotách nad 200°C odštěpuje $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{Cl})\text{CO}$ oxid uhelnatý a reakce se stává katalytickou. Katalyzovaná reakce našla využití v syntéze, kde umožňuje odstranění aldehydicke skupiny, která je nutná pro aktivaci substrátu, ale není požadovaná v konečném produktu. Metoda toleruje mnoho dalších funkčních skupin a je použitelná při syntéze složitých molekul např.²⁶ (Schéma 14.25). Podobně, ale ne tak čistě jako aldehydy reagují i chloridy kyselin.

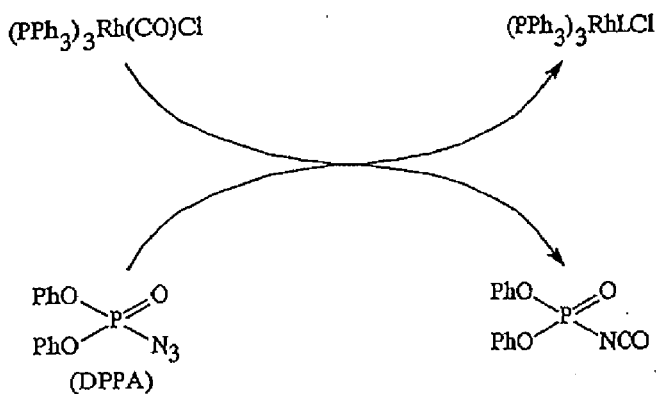
Dekarbonylaci aldehydů působením Wilkinsonova katalyzátoru je možno provést katalyticky i za laboratorní teploty, pokud je ze vznikajícího $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{Cl})\text{CO}$ odstraňován karbonylový ligand ireverzibilní reakcí s difenylfosforylazidem (DPPA)²⁷ (Schéma 14.26).



(14.25)



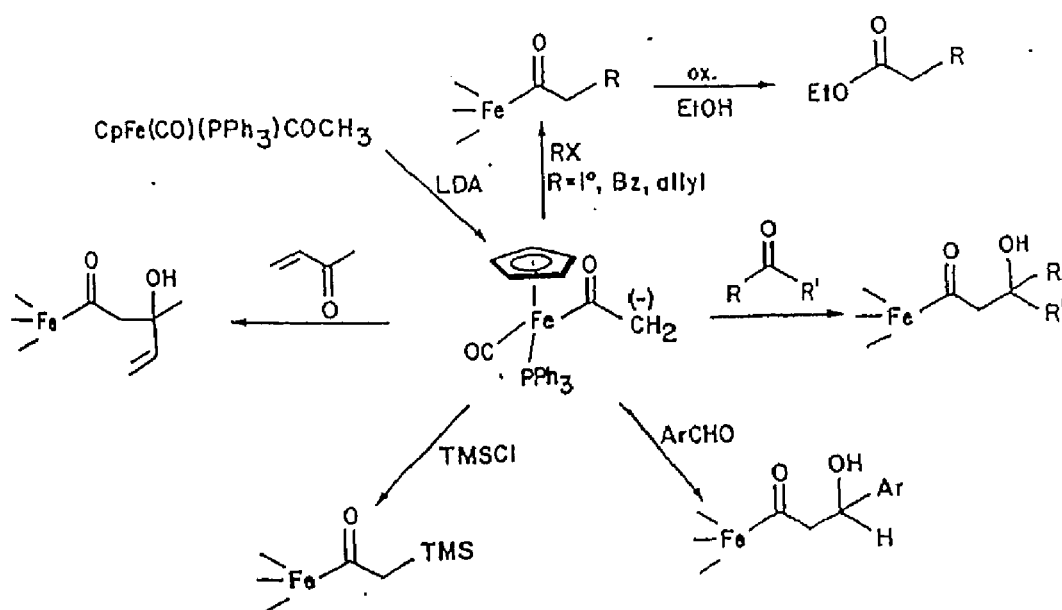
Regenerace katalyzátoru:



(14.26)

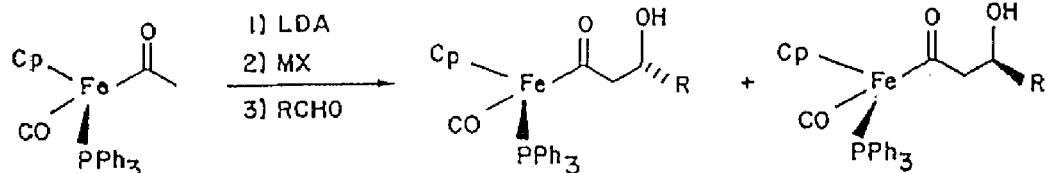
14.5 Reakce acylenolátů s elektrofilý.

Mnohé acylové komplexy jsou poměrně stabilní a izolovatelné látky. Vodíkové atomy v α -poloze neutrálních acylových komplexů jsou podobné jako u ketonů kyselé a dají se působením báze odštěpit. Vznikají odpovídající enoláty, které reagují podobně jako enoláty odvozené od ketonů s řadou elektrofilů. Přitom dochází k C-alkylaci²⁸ (Schéma 14.27).



(14.27)

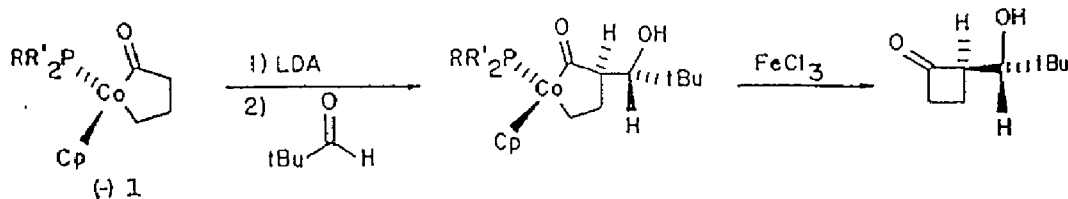
Objemná (a chirální) skupina $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ umožňuje značně stereoselektivní průběh reakcí s elektrofilí. Např. při reakci enolátu $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3$ (racemického na Fe) s aldehydy^{29,30} byla pozorována diastereoselektivita $> 100:1$ (Schéma 14.28).



R = Et, nPr, iPr, Ph, trans styryl

(14.28)

Použití chirálních acylových komplexů by mělo poskytnout pouze jeden enantiomer produktu. Že tento typ asymetrické indukce skutečně funguje, prokázal Bergman³¹, který připravil chirální acylový komplex kobaltu **1**, který poskytl po převedení na enolát, reakci s pivalovým aldehydem a po oxidativním štěpení opticky čistý cyklobutanon (Schéma 14.29).



(14.29)

Poznámky a reference:

1. Dauben, W.G.; Beasley, G.H.; Broadhurst, M.D.; Muller, B.; Peppard, D.J.; Pesnelle, P.; Suter, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4724.
2. Yoshisato, E.; Tsutsumi, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 33.
3. Přehled: Noyori, R. *Acc. Chem. Rev.* **1979**, *12*, 61.
4. Takaya, H.; Hayakawa, Y.; Makino, S.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2561.
5. Hayakawa, Y.; Baba, Y.; Makino, S.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1786.
6. Hayakawa, Y.; Yokoyama, K.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1791.
7. Hayakawa, Y.; Yokoyama, K.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1799.

8. Carbonylation H.M. Colguhoun; D.J. Thompson; M.V. Twigg. Plenum Press, New York/London, 1991.
9. Přeheled: Chiusoli, G.P. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 442.
10. Annis, G.D.; Ley, S.V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 581; Aumann, R.; Ring, H.; Krüger, C; Goddard, R. *Chem Ber.* **1979**, *112*, 3644.
11. Annis, G.D.; Hebblethwaite, E.M.; Hodgson, S.T.; Hollinshead, D.M.; Ley, S.V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2851; Horton, A.M.; Hollinshead, D.M.; Ley, S.V. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1737; Hodgson, S.T.; Hollinshead, D.M.; Ley, S.V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 495.
12. Diskuse: Milstein, D. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 428.
13. Stille, J.K.; Divakaruni, R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3474.
14. Semmelhack, M.F.; Brickner, S.J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1723.
15. Murray, T.F.; Norton, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4107.
16. Přeheled: Collman, J.P. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342.
17. Finke, R.G.; Sorrell, T.N. *Org. Synth.* **1979**, *59*, 102.
18. Cooke, M.P.; Parman, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6863.
19. McMurry, J.E.; Andrus, A.; Ksander, G.M.; Musser, J.H.; Johnson, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1330; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 319.
20. Periasamy, M.; Devasagayaraj, A.; Radhakrishnan, N. *Organometallics* **1993**, *12*, 1424.
21. Corey, E.J.; Hegedus, L.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4926.
22. Semmelhack, M.F.; Keller, L.; Sato, T.; Spiess, E.J.; Wulf, W. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5566.
23. Corey, E.J.; Hegedus, L.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1243.
24. Corey, E.J.; Kirst, H.A.; Katzenellenbogen, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6314.
25. Walborsky, H.M.; Allen, L.E. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 823.
26. Iley, D.E.; Fraser-Reid, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2563.
27. O'Connor, J.M.; Ma, J. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5075.
28. Liebeskind, L.S.; Welker, M.E. *Organometallics* **1983**, *2*, 194; Davies, S.G.; Baird, G.J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, C1; Aktogu, N.; Felkin, H.; Baird, G.J.; Davies, S.G.; Watte, O. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 49.
29. Liebeskind, L.S.; Welker, M.E. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4241; Liebeskind, L.S.; Welker, M.E.; Fengl, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6328.
30. Davies, S.G.; Dordor-Hedgecock, I.M.; Walker, T.C.; Warner, P. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2709. Davies, S.G.; Dordor, I.M.; Warner, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 956.
31. Theopold, K.H.; Becker, P.N.; Bergman, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5250.

15. SYNTETICKÉ VYUŽITÍ KARBENOVÝCH KOMPLEXŮ PŘECHODNÝCH KOVŮ A METALACYKLŮ.

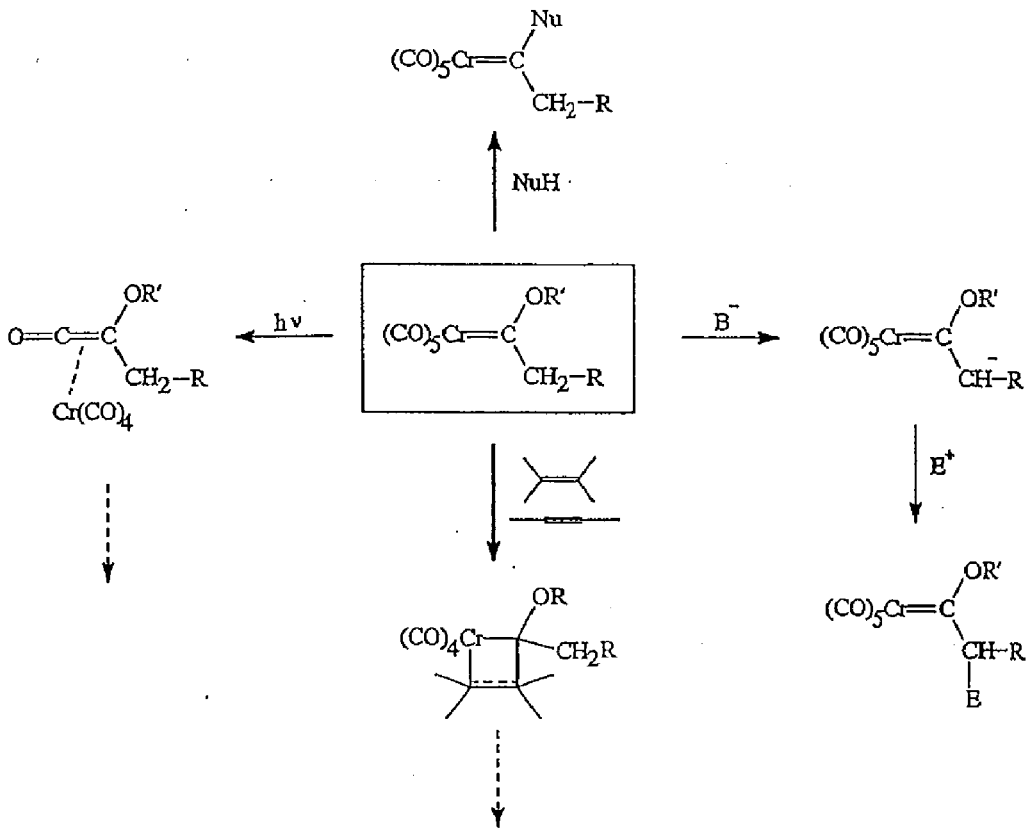
Reaktivita karbenového ligandu je zásadním způsobem ovlivněna schopností π -interakce substituentů, které nese "karbenový" uhlíkový atom. Karbenové ligandy, které jsou substituované heteroatomem nebo jiným substituentem schopným π -interakce (např. O, N, Cl nebo Ph), jsou považovány za formálně neutrální dvouelektronové donory (Tabulka 1.2). Tyto komplexy jsou označovány jako "elektrofilní" nebo také "Fischerovy" karbenové komplexy a k jejich nejobvyklejším reakcím patří reakce s nukleofily na karbenovém uhlíkovém atomu. Karbenové komplexy, které takové substituenty nemají, vyžadují značnou π -donaci z kovu a jsou považovány za formální dianionty, donory čtyř elektronů. Tyto komplexy se označují jako "nukleofilní" nebo "Schrockovy" karbenové komplexy a obvykle reagují s elektrofilny. Toto dělení však není absolutní, ale značně závisí na povaze komplexu. Např. methylenový ligand se obvykle chová jako nukleofilní, ale v komplexech, které mají kladný náboj, reaguje jako elektrofilní karbenový ligand.

15.1 Reakce elektrofilních karbenových komplexů.

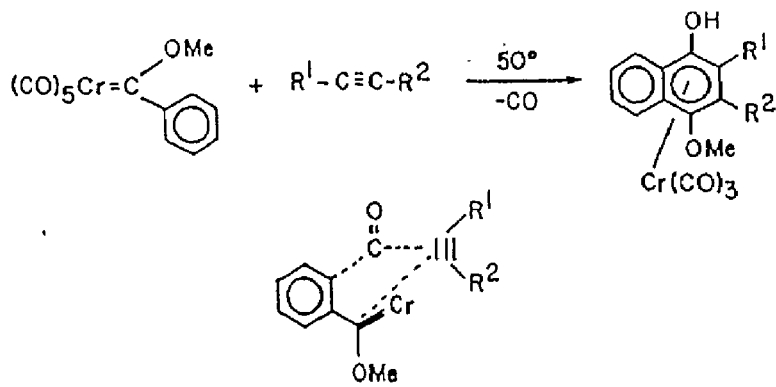
Základní typy reakcí, kterým podléhají elektrofilní karbenové komplexy, jsou znázorněny na Obr. 15.1. Reakce s nukleofily, která vede k výměně heteroatomem vázaného substituentu, a kyselost α -vodíků, která umožňuje funkcionalizaci elektrofilem, byly probrány v Kapitole 2. Tyto reakce jsou významné tím, že umožňují modifikovat karbenový ligand. Ze syntetického hlediska však mají největší význam reakce s nenasycenými systémy, kde jsou meziproduktem metalacykly a fotochemické reakce, při kterých je předpokládaným meziproduktem keten. Přitom většina dosud vypracovaných syntetických postupů je založena na reaktivitě karbenových komplexů chromu.

15.1.1 Reakce karbenových komplexů s alkiny.

Reakcí alkoxyarylkarbenových komplexů chromu s alkiny vznikají 4-methoxy-1-naftoly¹ (Schéma 15.1). Regioselektivita reakce závisí na substituci alkinu. Koncové alkiny reagují regiospecificky za vzniku 2-alkylnaftolů, dialkylalkiny reagují s nižší selektivitou a nejnižší regioselektivitu vykazují diarylalkiny. Tato syntéza naftolů, známá jako Dötzova reakce, byla využita při syntéze řady přírodních látek. Mechanismus reakce (konektivitu fragmentů znázorňuje Schéma 15.1) je uveden na obr. 15.2. Ztrátou CO nejprve vznikne volné koordinační místo, které je obsazeno alkinem. Cykloadicí vznikne metalacyklobuten, který inzeruje CO za vzniku vinylketenu. Následuje cyklizace vinylketenu a enolizace. To, že meziproduktem reakce je vinylketen, bylo prokázáno např. na reakci stericky bráněného bis(trimethylsilyl)acetyleny, kde se vinylketenový intermediát podařilo izolovat (Schéma 15.2).

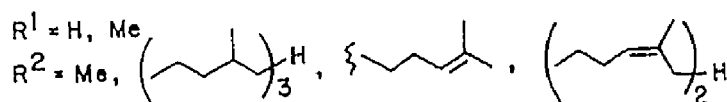
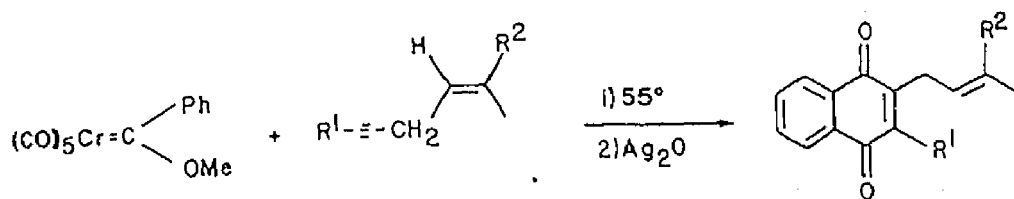


Obr. 15.1

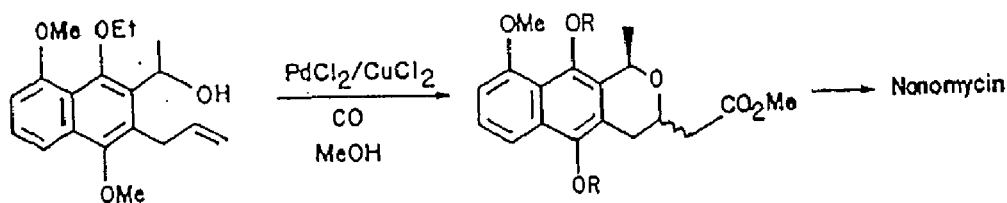
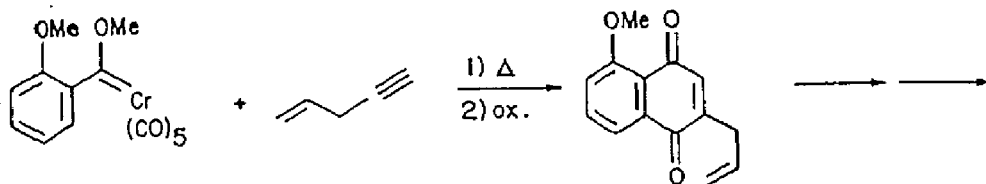


konektivita

(15.1)

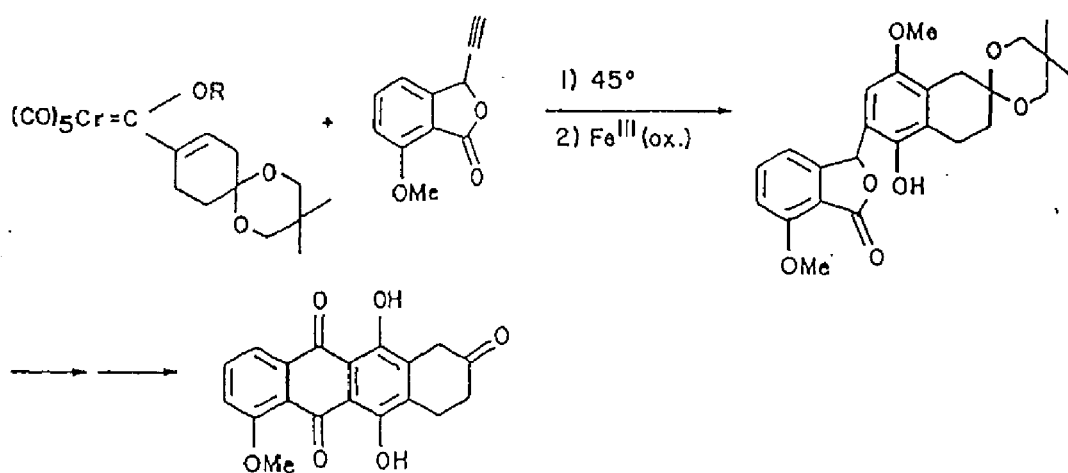


(15.3)

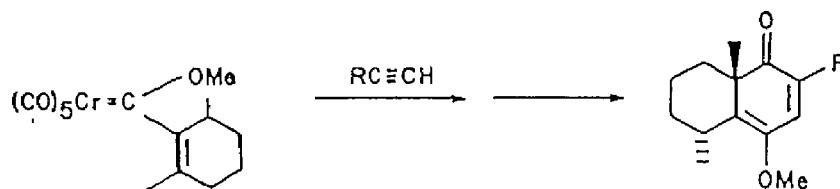


(15.4)

Uvedená intramolekulární cyklizace není omezena jen na aryl nebo heteroarylkarbenové komplexy. Rovněž vinylnkarbenové komplexy podléhají podobné reakci. Produktem jsou ethery hydrochinonu. Vzhledem k tomu, že se vinylnkarbenové komplexy snadno připravují, a to buď reakcí chromhexakarbonylu s vinylními deriváty nebo "aldolizací" α -aniontů alkylkarbenových komplexů s aldehydy, rozšířila tato reakce značně možnosti těchto reakcí karbenových komplexů. Aplikace na cyklické vinylnkarbenové komplexy využil Wulff k syntéze derivátů tetracyklinových antibiotik⁴ (Schéma 15.5). Pokud je vinylnkarbenový komplex terminálně disubstituovaný, nemůže dojít k enolizaci a produktem jsou cyklohexadienony⁵ (Schéma 15.6).

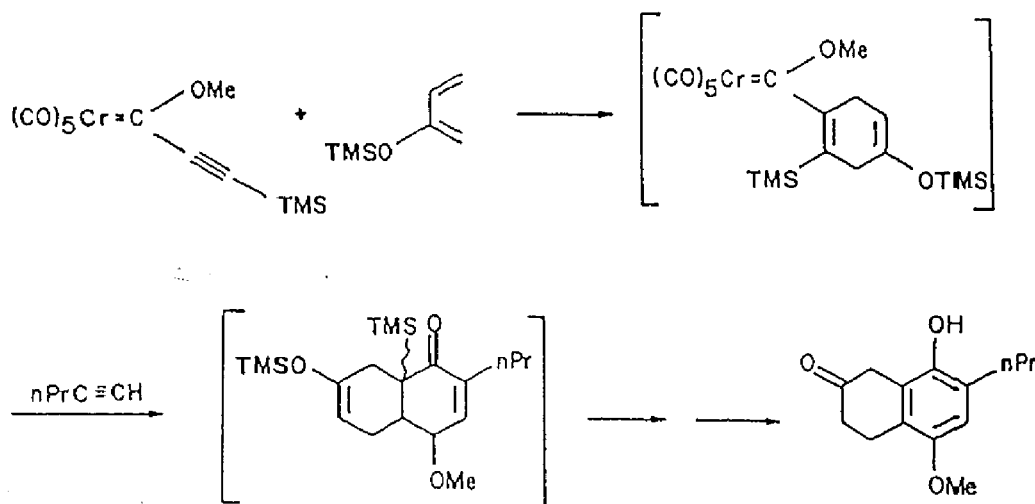


(15.5)



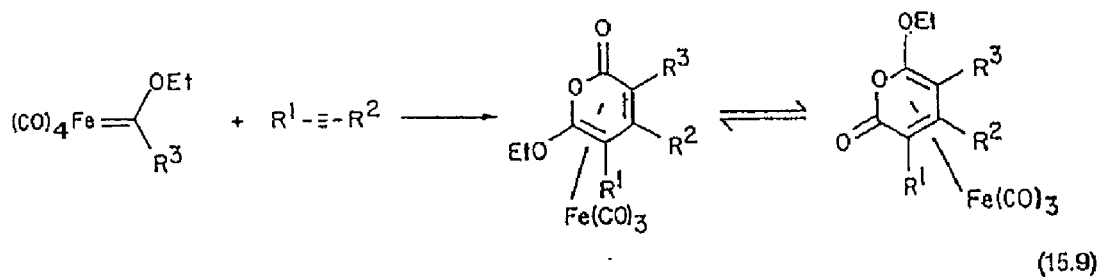
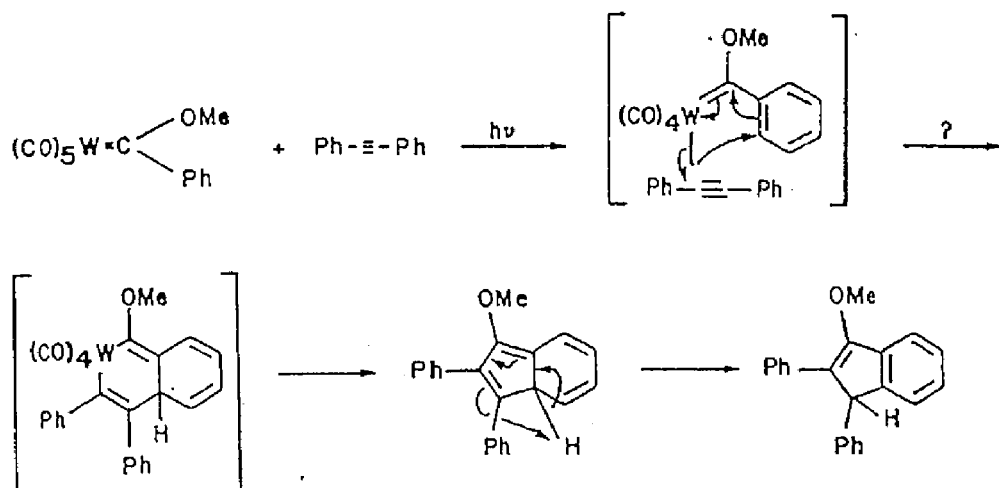
(15.6)

Vinyl a alkynylkarbenové komplexy jsou velmi reaktivní dienofily a reagují hladce s dieny ve smyslu Diels-Alderovy reakce. Cykloadice alkynylkarbenových komplexů s dieny vede k vinylnylkarbenovým komplexům, které mohou být podrobeny dříve zmíněné cyklizaci. Příklad sledu cykloadice a reakce s alkinem, která umožňuje přípravu komplikovaných struktur v jednom kroku, uvádí Schéma 15.7⁶.



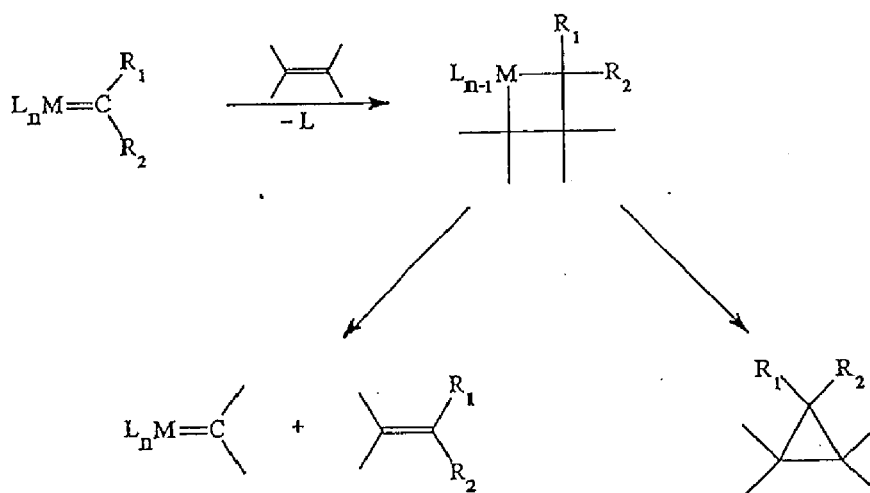
(15.7)

Uvedené reakce jsou omezeny na alkoxyaryl- a alkylthioaryl-⁷ karbenové komplexy chromu. Aminoarylkarbenové komplexy chromu však reakcí s alkinými poskytují deriváty indenu⁸. Na průběh reakce má rozhodující vliv i povaha kovu. Difenylacetylen reaguje s methoxykarbenovým komplexem wolframu rovněž za vzniku derivátu indenu⁹ (Schéma 15.8), zatímco při reakci obdobného komplexu železa vznikají pyrony¹⁰ (Schéma 15.9).



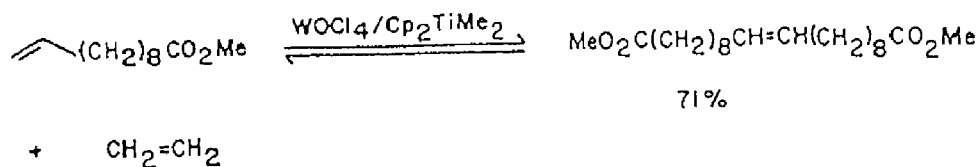
15.2 Reakce karbenových komplexů přechodných kovů s alkeny.

Přímým produktem reakce karbenových komplexů s alkeny jsou metalacyklobutany, které v dalším kroku vedou k metatéze nebo cyklopropanaci (Schéma 15.10). Základní rysy metatézy alkenů byly diskutovány v Kapitole 8. Zde se zmíníme o syntetických aplikacích této reakce.

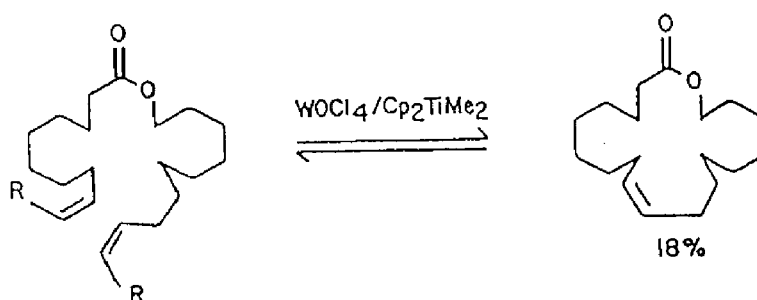


(15.10)

Pro syntetické využití metatény alkenů bylo rozhodující vyvinutí katalytických systémů, které lze použít pro metatény substituovaných alkenů¹¹. "Self" metatény esterů nenasycených kyselin poskytuje ve vysokém výtěžku lineární diester¹² (Schéma 15.11). Intramolekulární verze metatény byla využita k přípravě makrocyclického laktonu¹² (Schéma 15.12).



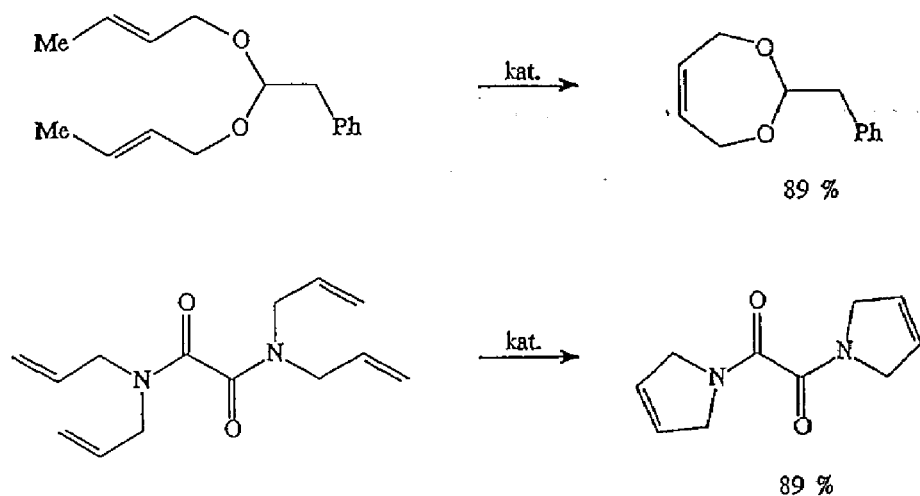
(15.11)



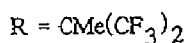
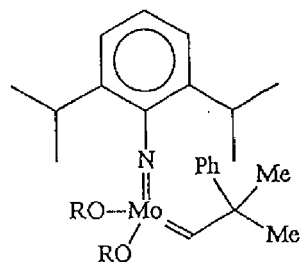
(15.12)

Kromě esterů je popsána metatény nenasycených etherů, ketonů, aminů, nitrilů, allyl- a vinylhalogenderivátů. Rovněž silylované a tosylované deriváty reagují. Naproti tomu alkeny, které obsahují volnou hydroxylovou skupinu (karboxylové kyseliny, alkoholy), dezaktivují katalyzátor a metatény nepodléhají.

Metatézy s uzavěrem kruhu je možno využít k syntéze řady nenasycených pěti- až sedmičlenných heterocyklů, obsahujících kyslík nebo dusík^{13,14} (Schéma 15.13).



Kat.:



(15.13)

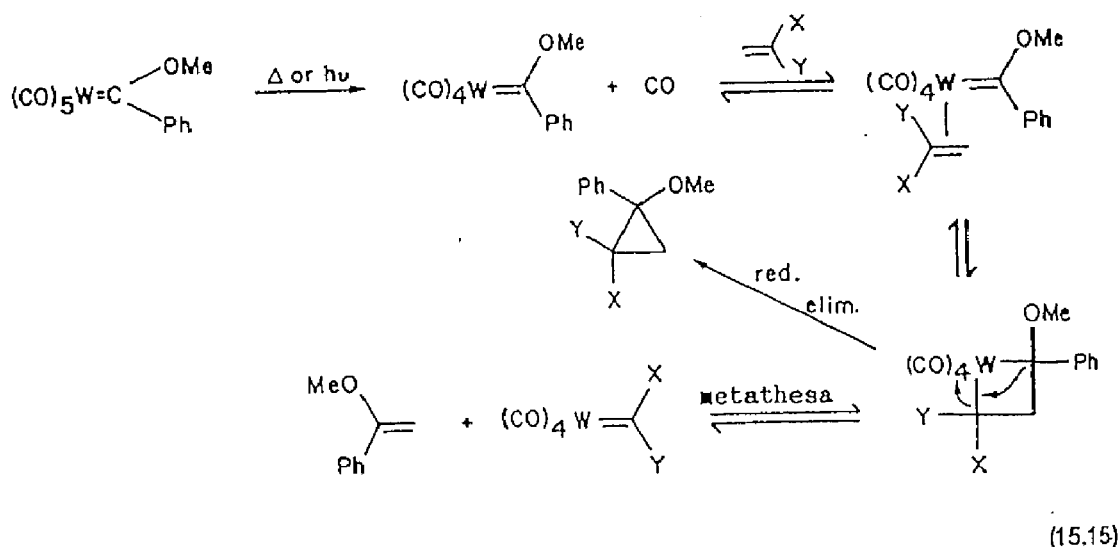
Ke katalýze metatézy alkenů se jen zřídka užívají definované karbenové komplexy. Nejčastěji jsou to směsi prekurzorů, ze kterých vzniká vlastní katalyzátor teprve během reakce a které byly vyvinuty empiricky. Elektrofilní karbenové komplexy je možno podrobit metatéze i za stechiometrických podmínek. Taková metatéza probíhá, pokud je reakce termodynamicky výhodná. Např. relativně málo stabilní difenylkarbenový komplex wolframu podléhá metatéze s enolethery a vzniká stabilnější methoxykarbenový komplex¹⁵ (Schéma 15.14).



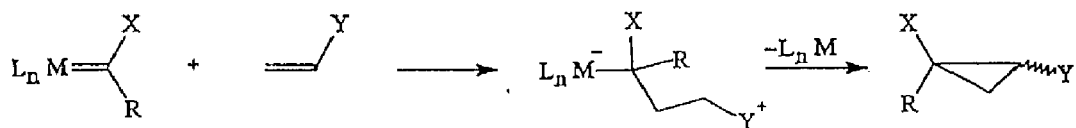
(15.14)

Obvyklejším výsledkem interakce alkenů s elektrofilními karbenovými komplexy jsou však cyklopropanové deriváty¹⁶. Cyklopropanaci podléhají jak elektronově bohaté, tak i elektronově chudé alkeny, reakční podmínky a mechanismus jsou však pro oba typy alkenů různé.

Elektronově chudé alkeny vyžadují relativně vysokou teplotu (>90°C), což ukazuje na nutnost disociace CO. Při použití chirálních ligandů vznikají chirální cyklopropany, což demonstruje účast kovu při uzavírání kruhu (reakce se neúčastní volné karbeny). Mechanismus, který vyhovuje těmto zjištěním znázorňuje Schéma 15.15. Zahmuje disociaci CO, koordinaci alkenu (elektronově chudé alkeny jsou dostatečnými π -akceptory, aby se koordinovaly místo CO) a vznik metalacyklobutanu, který buď reaktivně eliminuje za vzniku cyklopropanu, nebo poskytne produkty metatény. Na rozdíl od intermolekulární cyklopropanace, probíhá intramolekulární reakce snadno i s neaktivovanými alkeny už při nízkých teplotách¹⁷.

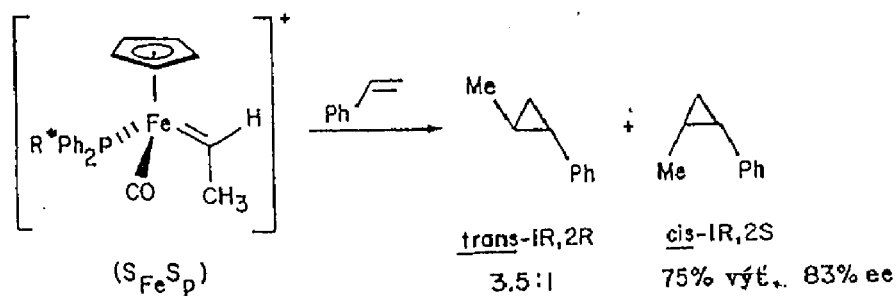
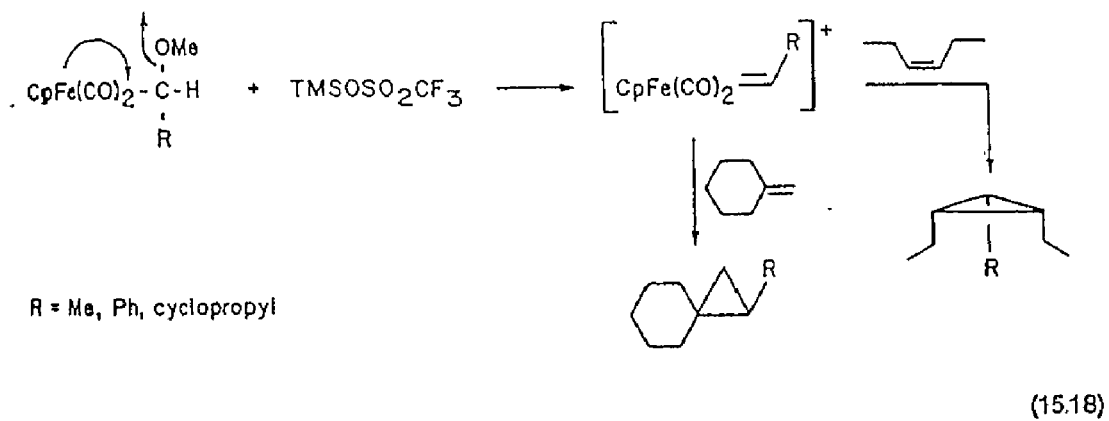
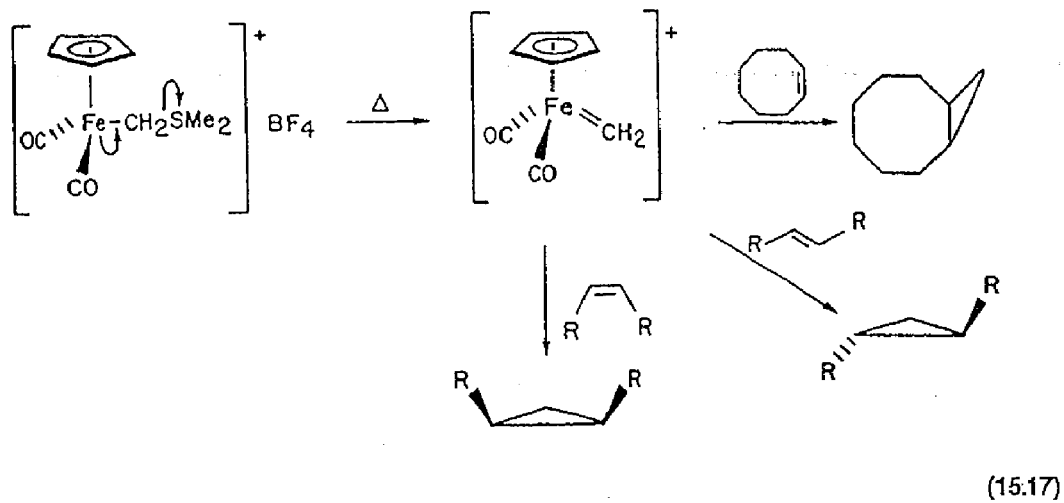


Elektronově bohaté alkeny se cyklopropanují za mnohem mírnějších podmínek, vyžadují však vysoký tlak CO, aby se zabránilo metatény (ta vyžaduje volné koordinační místo pro koordinaci alkenu). V tomto případě se předpokládá postupný proces, nejprve aduje alken na vazbu M=C za vzniku dipolárního aduktu, který pak cyklizuje za ztráty kovového fragmentu (Schéma 15.16).

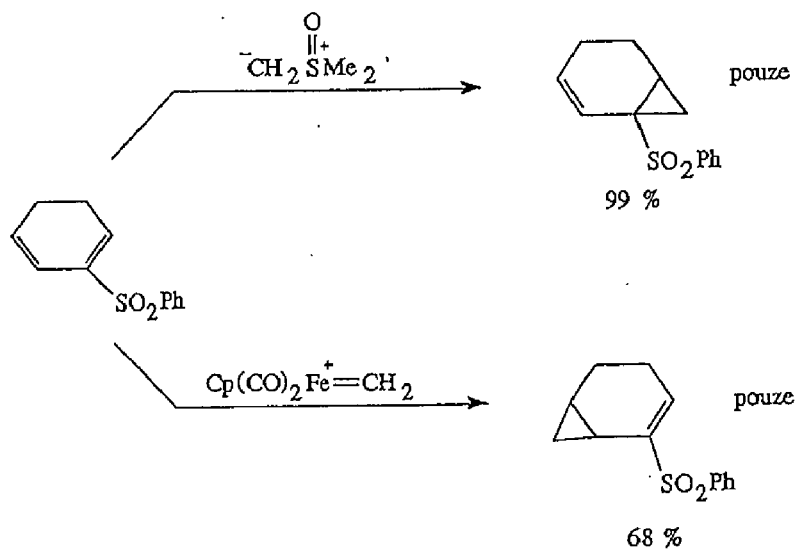


Mnohem efektivnějším cyklopropanačním činidlem než neutrální karbenové komplexy jsou kationoidní karbenové komplexy železa. Tyto komplexy jsou nestálé a většinou se připravují *in situ*, nejčastěji rozkladem dimethylsulfoniummethylových komplexů¹⁸ (Schéma 15.17), nebo reakcí

alkoxyalkylových komplexů s trimethylsilyltriflátem¹⁹ (Schéma 15.18). Reakce chirálních Fe+ komplexů vede k vysoké asymetrické indukci²⁰ (Schéma 15.19).



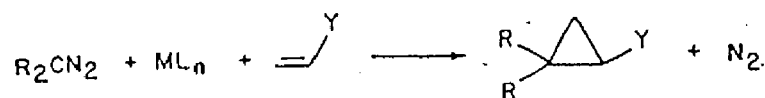
Kationoidní karbenové komplexy jsou silně elektronově deficitní a cyklopropanují proto přednostně elektronově bohaté dvojně vazby. Tého skutečnosti využil Bäckwall k regioselektivní cyklopropanaci 2-fenylsulfonyl-1,3-dienů²¹ (Schéma 15.20).



(15.20)

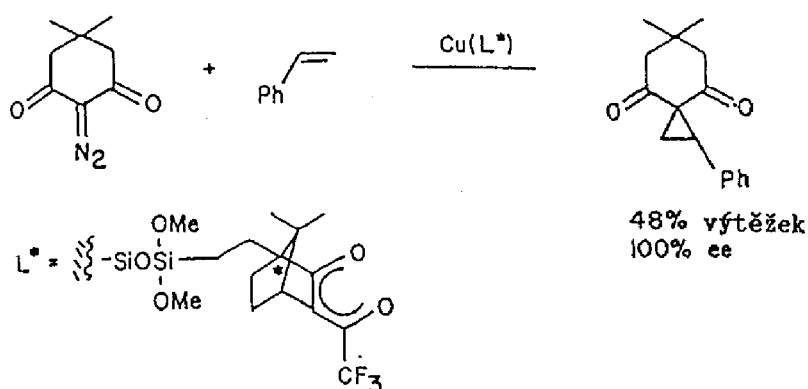
15.3 Rozklad diazolátek katalyzovaný přechodnými kovy.

Mnoho důležitých reakcí organických diazolátek je katalyzováno komplexy přechodných kovů. Mezi nejdůležitější patří cyklopropanace alkenů, katalyzovaná nejčastěji triflátem měďným, solemi Pd(II), rhodiumacetátem a $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ²². Protože hlavní konkurenční reakcí je rozklad samotné diazolátky, je obvykle nejlepších výsledků dosaženo s relativně stabilními diazolátkami. Tomuto typu cyklopropanace podléhá celá řada alkenů počínaje elektronově bohatými enoletery a konče α,β -nenasycenými estery²³ (Schéma 15.21).



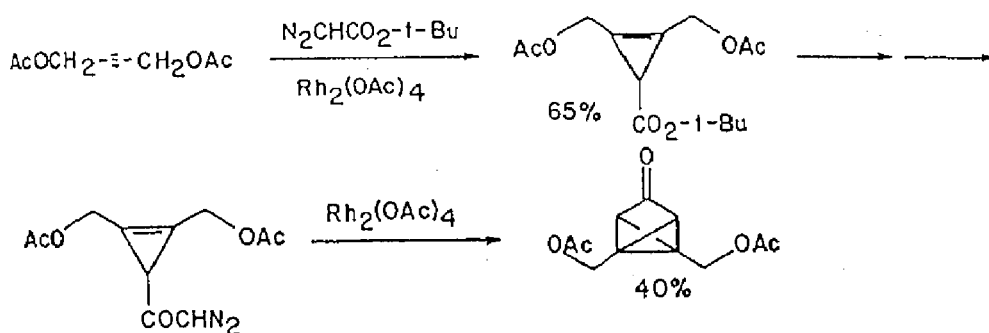
(15.21)

Předpokládá se, že reakce probíhá přes karbenový intermediát, který však byl pozorován až zcela nedávno²⁴. Při použití chirálních ligandů je možno získat opticky aktivní produkty²⁵ (Schéma 15.22).



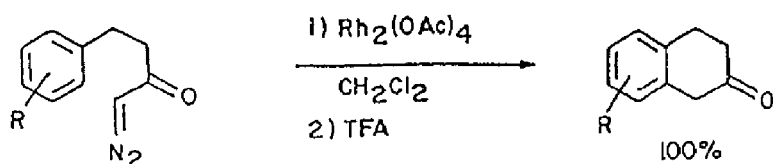
(15.22)

Použitelnost uvedených cyklopropanačních reakcí v syntéze je značná. Alkiny je možno cyklopropanovat za vzniku cyklopropenů, které se dají intramolekulární reakcí převést na tricyklické systémy²⁶ (Schéma 15.23).

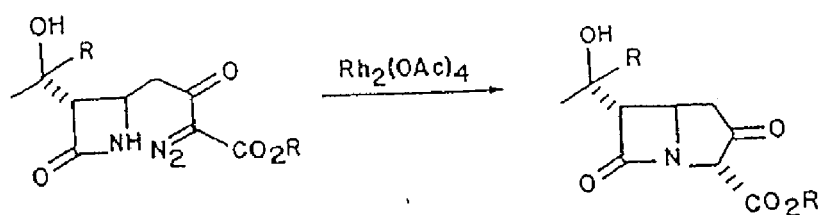


(15.23)

Přechodné kovy také katalyzují inserci diazolaték do vazby C-H a heteroatom-H. Zvláště užitečné jsou intramolekulární inserce²⁷ tohoto typu (Schéma 15.24)²⁸. Inzerce karbenů do vazby N-H našla uplatnění např. při syntéze β -laktamů²⁹ (Schéma 15.25).



(15.24)

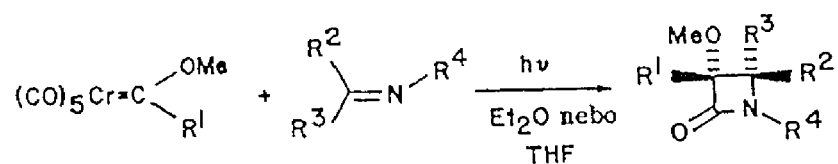


(15.25)

15.4 Fotochemické reakce elektrofilních karbenových komplexů chromu.

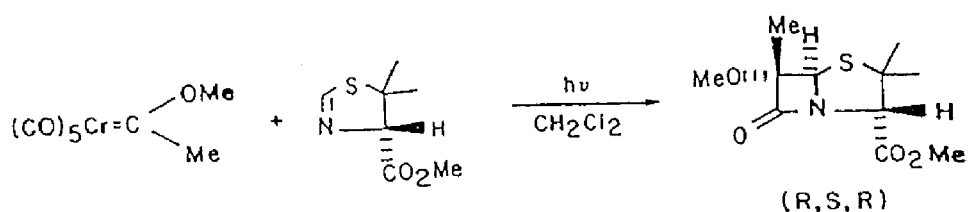
Při fotolýze alkoxy a aminokarbenových komplexů chromu se reverzibilně tvoří komplexované keteny (Obr. 15.1). Tyto komplexy, které vznikají insercí CO do vazby Cr=C, se při řadě reakcí chovají obdobně jako volné keteny.

Fotolýza Fischerových karbenových komplexů chromu v přítomnosti iminů vede k β -laktamům³⁰. Reakce je značně obecná a většina N-substituovaných iminů včetně chinolinů, dihydroisochinolinů, thiazinů, thiazolinů, oxazinů a oxazolinů reaguje (Schéma 15.26). Navíc je tato reakce velmi stereospecifická. Opticky aktivní (S)-thiazolinový ester (Schéma 15.27) reaguje za vzniku jednoho enantiomeru β -laktamu.



$R^1 = \text{Me}, \text{Ph}; R^2 = \text{H}, \text{Ph}; R^3 = \text{Ph}, \text{PhCH}=\text{CH}; R^4 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{H}, \text{PhCH}_2, \text{pMeOPh}$

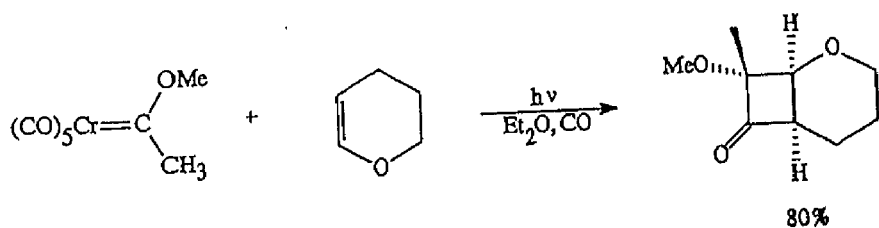
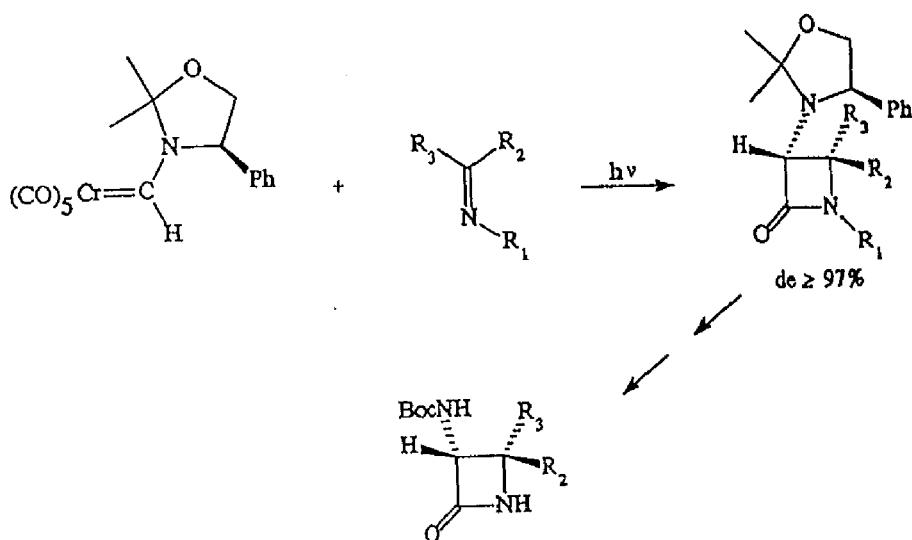
(15.26)



(15.27)

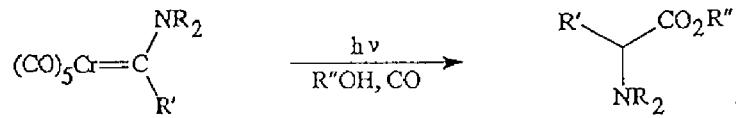
Hegedus využil k této reakci chirální aminokarbenové komplexy, ve kterých je chiralita způsobena oxazolidinovým zbytkem, odvozeným od (R)-fenylglycinu. V přítomnosti iminů pak vznikají chirální amino- β -laktamy³¹ (Schéma 15.28).

Pokud se fotolýza alkoxy³² a některých aminokarbenových³³ komplexů provádí v přítomnosti alkenů, je možno získat ve vysokých výtěžcích alkoxy- případně aminocyklobutanony (Schéma 15.29).

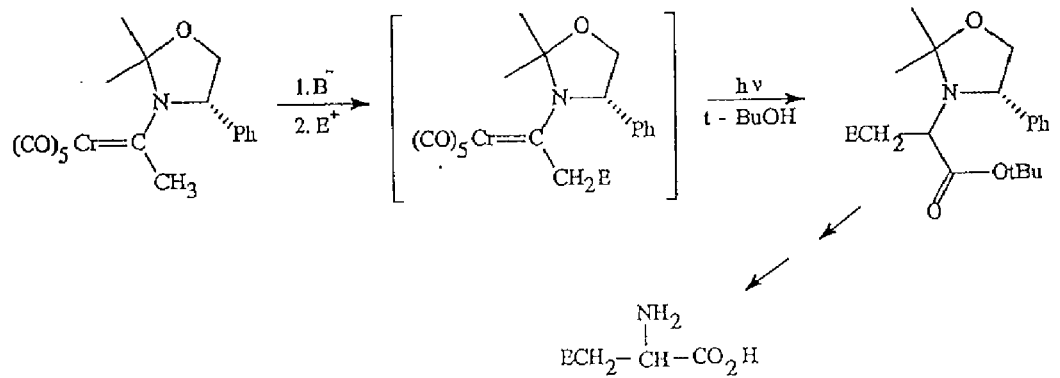


Fotolýzou aminokarbenových komplexů v přítomnosti alkoholů vznikají ve výborném výtěžku estery aminokyselin (Schéma 15.30). Vzhledem k tomu, že se aminokarbenové komplexy snadno připraví z amidů kyselin (Kapitola 2), umožňuje tato metoda jednoduchou přípravu aminokyselin z amidů karboxylových kyselin. Reakcí opticky aktivních aminokarbenových komplexů vznikají estery opticky aktivních aminokyselin, které mají opačnou konfiguraci než je konfigurace chirální skupiny výchozího karbenového komplexu. Diastereoselektivita těchto reakcí je větší než 97%. Protože jsou vodíkové atomy v α -poloze methylkarbenových komplexů kyselých, je možno k syntéze aminokyselin využít chirální (methyl)aminokarbenový komplex, který se nejprve alkyluje a potom fotolýzou

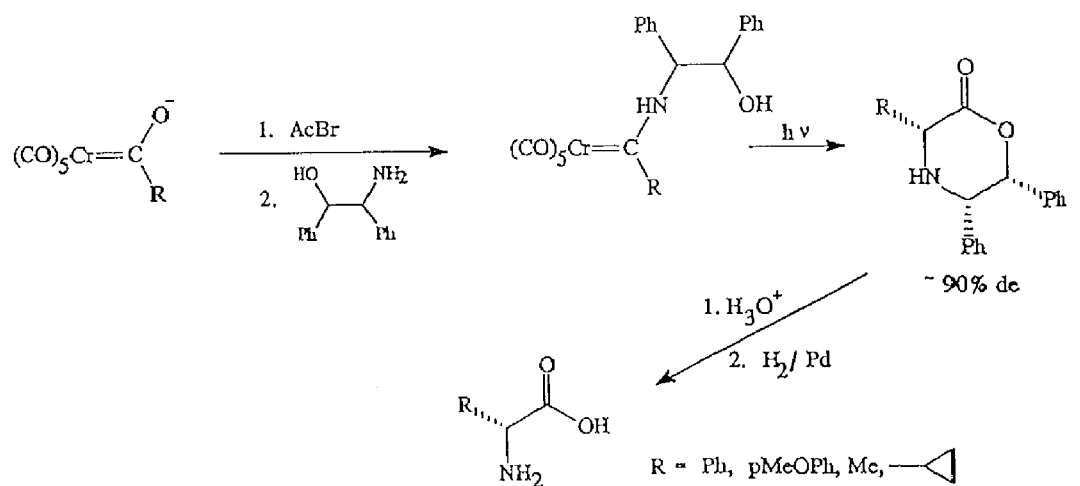
převede na příslušnou aminokyselinu³⁴ (Schéma 15.31). Jiný způsob přípravy opticky aktivních aminokyselin spočívá v intramolekulární cykлизaci opticky aktivního aminoalkoholu³⁵ (Schéma 15.32).



(15.30)



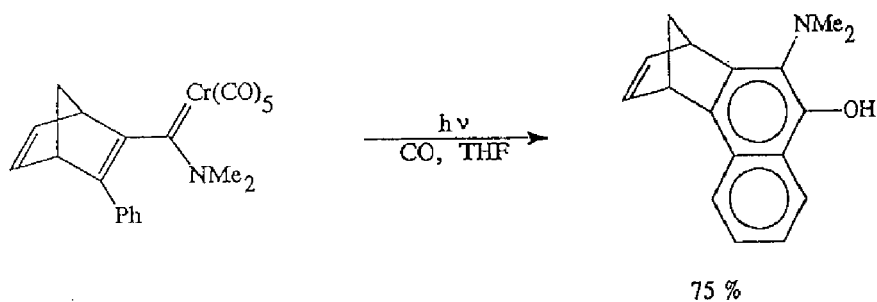
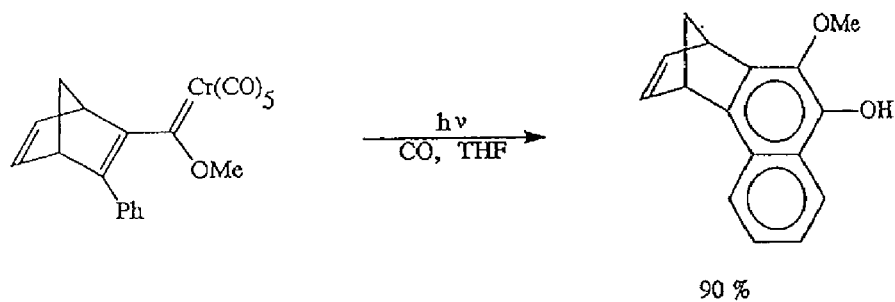
(15.31)



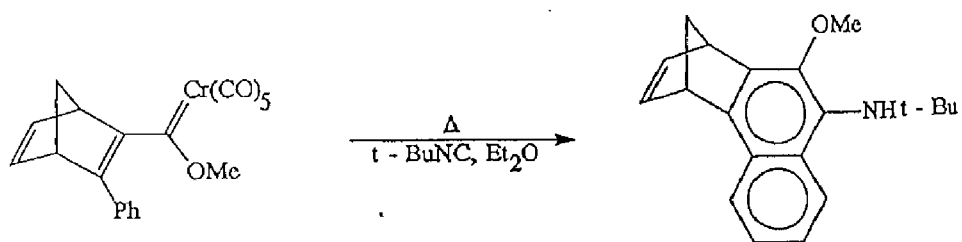
(15.32)

Dienylalkoxy- a dienyaminokarbenové komplexy chromu za podmínek fotolýzy rovněž inzerují oxid uhelnatý. V tomto případě cyklizuje vzniklý keten za vzniku o-methoxy-, případně o-aminofenolů³⁶ (Schéma 15.33).

Při termické reakci dienyalkoxykarbenových komplexů chromu s isonitrily dojde místo inserce CO k inserci isonitrilu (isoelektronový s CO) a produktem jsou opět aminoderiváty benzenů³⁷, regioisomerní s produkty fotochemické inserce CO (Schéma 15.34).

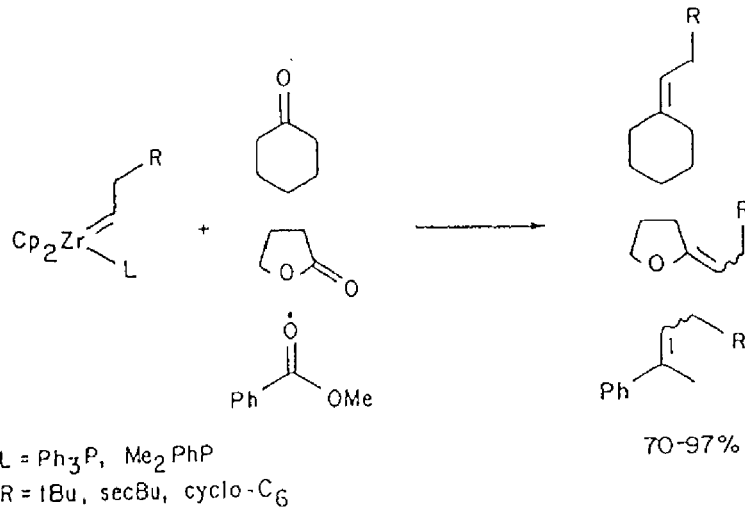


(15.33)

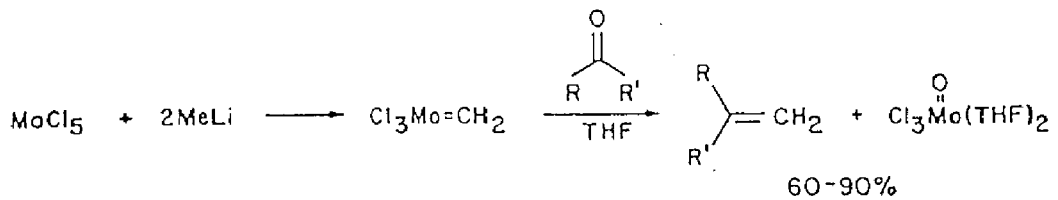


15.5 Reakce nukleofilních karbenových komplexů.

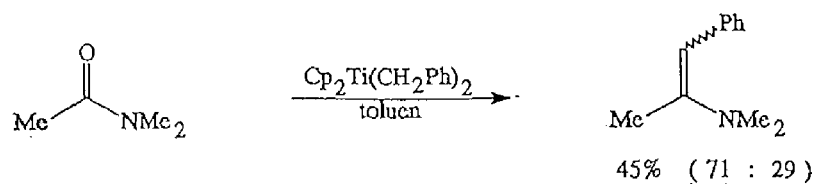
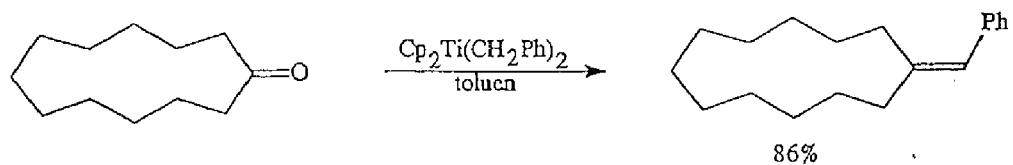
Karbenové komplexy, které nemají substituenty schopné π -interakce, jsou stabilizovány π -donací z kovu. Výsledkem je nukleofilita karbenového uhlíkového atomu. Proto jsou tyto komplexy považovány za formální dianionty. Nukleofilní karbenové komplexy se při mnoha reakcích chovají podobně jako klasické organické ylidy (Wittigovo činidlo). Na rozdíl od Wittigova činidla však reagují i estery a amidy a poskytují vysoké výtěžky enoletherů a enamínů³⁸ (Schéma 15.35). Tyto reakce nevyžadují syntézu složitých komplexů, často postačí velmi jednoduchý systém např. (Schéma 15.36)³⁹ nebo (Schéma 15.37)⁴⁰.



(15.35)

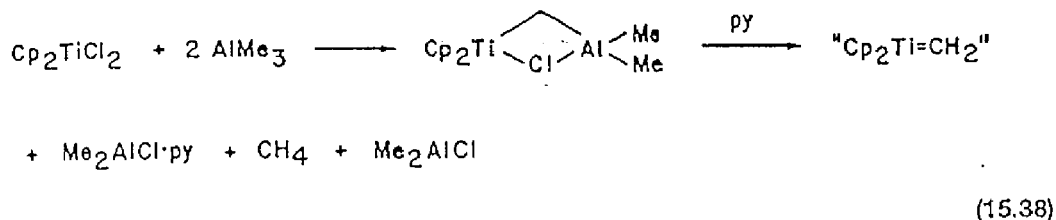


(15.36)

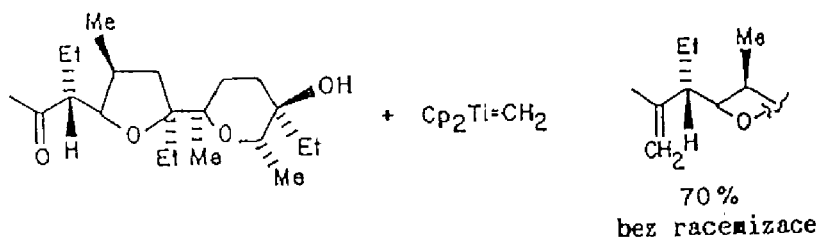


(15.37)

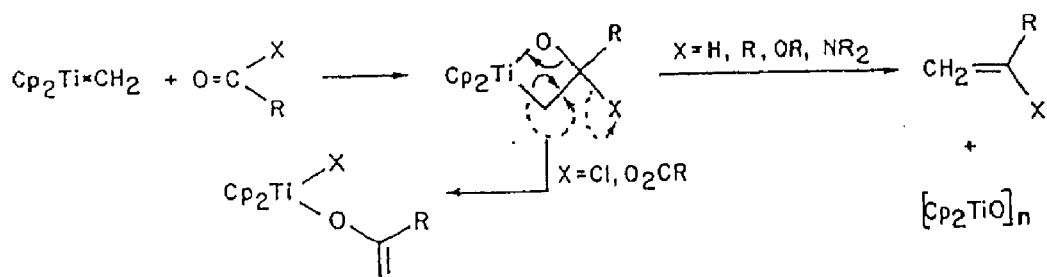
Zdaleka nejužívanějším činidlem pro olefinace karbonylových sloučenin je Tebeho činidlo, které vzniká reakcí Cp_2TiCl_2 s trimethylalumiinem. V přítomnosti pyridinu reaguje toto činidlo jako syntetický ekvivalent $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ (Schéma 15.38).



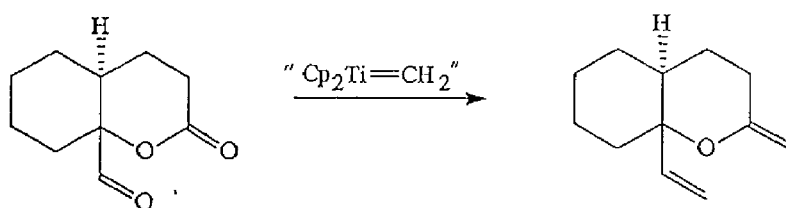
Tebeho činidlo převádí ve vysokých výtěžcích aldehydy, ketony, laktony, estery, amidy a dokonce karbonáty na odpovídající methylen deriváty⁴¹. Činidlo toleruje řadu funkčních skupin a neenolizuje ketony, takže mohou být opticky aktivní ketony methylenovány bez racemizace (Schéma 15.39). Chloridy a anhydridy kyselin však poskytují místo očekávaných methylen derivátů enoláty (Schéma 15.40). K nejčastějším aplikacím tohoto činidla patří methylenace laktonů⁴² (Schéma 15.41).



(15.39)



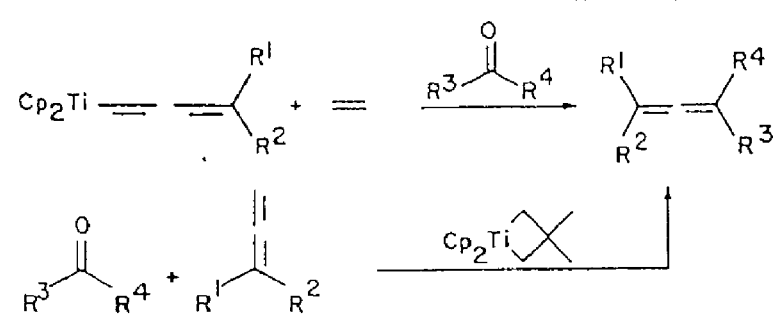
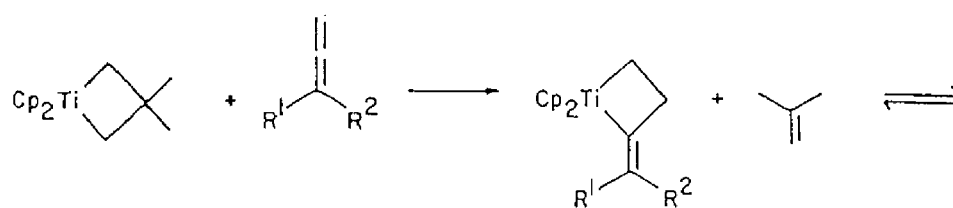
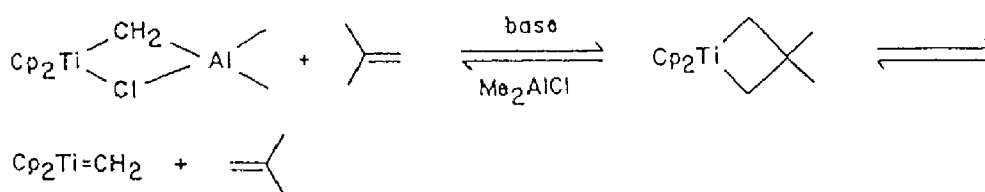
(15.40)



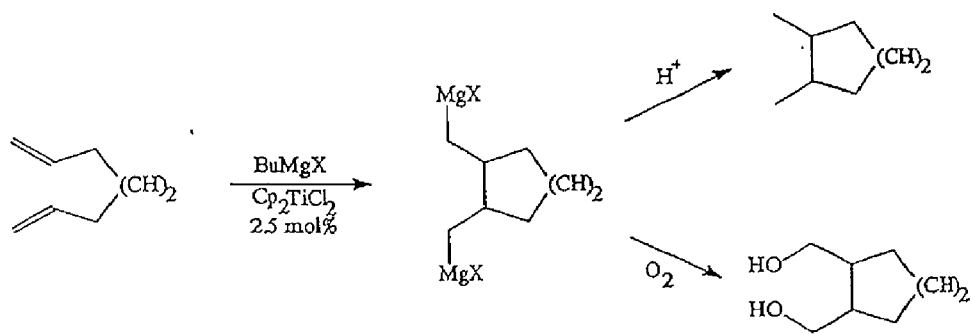
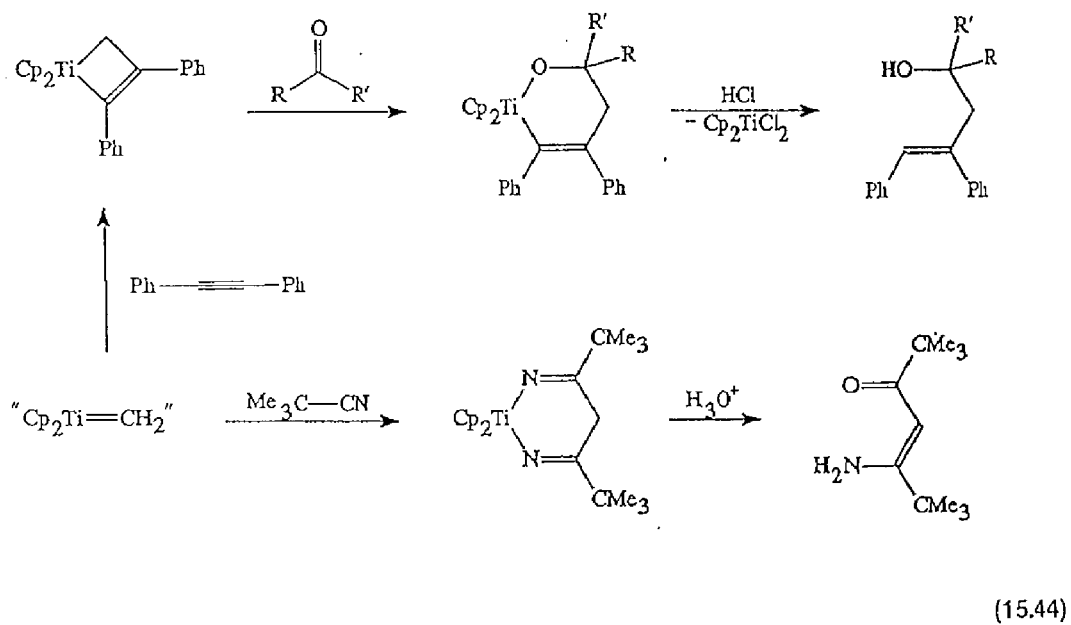
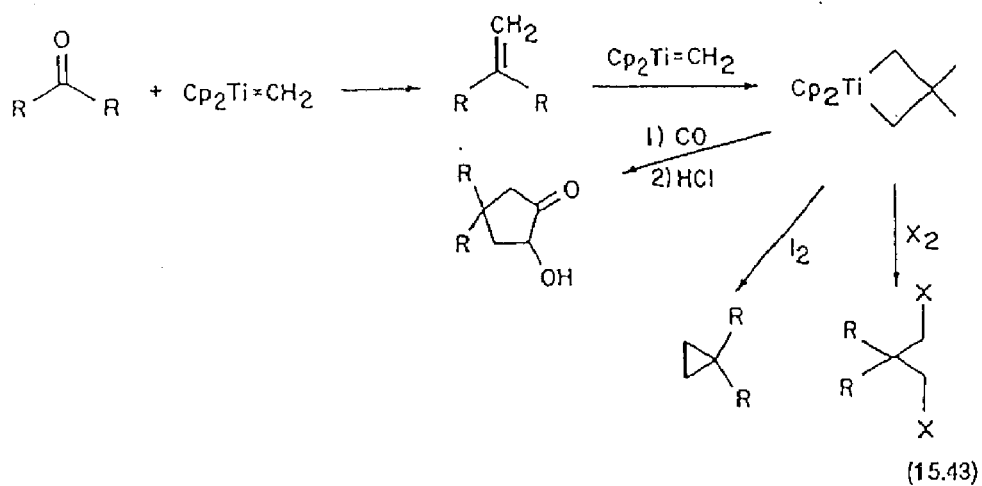
(15.41)

V přítomnosti báze Tebbeho činidlo snadno tvoří reakcí s alkeny stabilní metalocykly. Po přidání jiného alkenu dochází k metatéze a vzniku nového metalacyklu. Grubbs zkombinoval tuto reakci s dříve diskutovanou olefinací ketonů a vyvinul zajímavou syntézu tetrasubstituovaných allenů⁴³ (Schéma 15.42).

Syntetický potenciál metalacyklů je značný. Jako příklady uvádíme přeměny titanacyklobutanů (Schéma 15.43), titanacyklobutenů vzniklých reakcí Tebbeho činidla s alky⁴⁴ (Schéma 15.44) a transmetalaci zirkonacyklopentanů vzniklých elektrocyklickým zdvojením alkenů v přítomnosti "Cp₂Zr"⁴⁵ (Schéma 15.45).



(15.42)



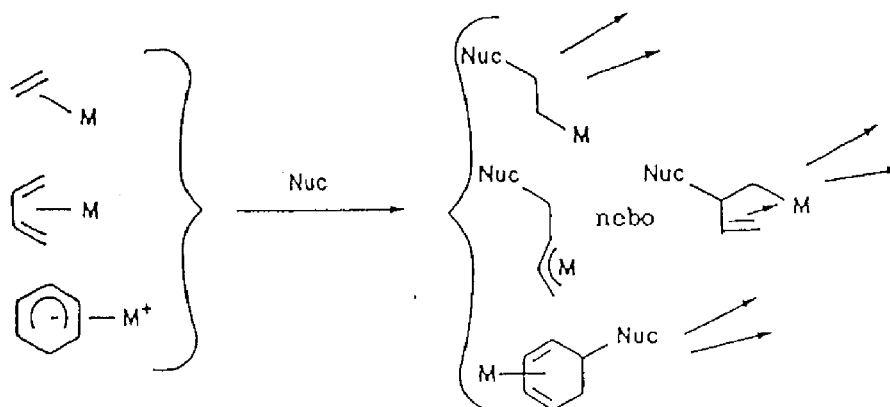
Poznámky a reference:

1. Přeľad: Dötz, K.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587.
2. Dötz, K.H.; Pruskil, I. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C4. Dötz, K.H.; Pruskil, I.; Muhlemeister, J. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1982.
3. Semmelhack, M.F.; Bozell, J.J.; Sato, T.; Wulff, W.; Spiess, E.; Zask, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850. Wulff, W.D.; Gilbertson, S.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503.
4. Wulff, W.D.; Tang, P.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 435.
5. Tang, P.C.; Wulff, W.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1132.
6. Wulff, W.D.; Yang, D.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565. Wulff, W.D.; Tang, P.C.; Chan, K.S.; McCallum, J.S.; Yang, D.C.; Gilbertson, S.R. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5813.
7. Yamashita, A.; Toy, A.; Ghazal, N.B.; Muchmore, C.R. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4481.
8. Yamashita, A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *27*, 5915. Yamashita, A.; Toy, A.; Watt, W.; Muchmore, C.R. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3403.
9. Foley, H.C.; Strubinger, L.M.; Targos, T.S.; Geoffroy, G.L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064.
10. Semmelhack, M.F.; Tamura, R.; Schnatter, W.; Springer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5363.
11. Přeľad: Mol, J.C. *CHEMTECH* **1983**, *13*, 250.
12. Tsuji, J.; Hashiguchi, S. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 69.
13. Fu, G.C.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324.
14. Fu, G.C.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426.
15. Casey, C.P.; Burkhardt, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808.
16. Přeľad: Brookhart, M.; Studabaker, W. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411.
17. Söderberg, B. C.; Hegedus, L.S. *Organometallics* **1990**, *9*, 3113.
18. O'Connor, E.J.; Helquist, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1869.
19. Např.: Brookhart, M.; Tucker, J.R.; Husk, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 258. Brookhart, M.; Studabaker, W.B. *Organometallics* **1985**, *4*, 943.
20. Brookhart, M.; Timmers, D.; Tucker, J.R.; Williams, G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6721.
21. Bäckwall, J.E.; Löfström, C.; Juntunen, S.K.; Mattson, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2007.
22. Majchrzak, M.W.; Kotelko, A.; Lambert, J.B. *Synthesis* **1983**, 469.
23. Marchand, A.P.; MacBrockway, N. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 431.
24. Maxwell, J.; Kodadek, T. *Organometallics* **1991**, *10*, 4.

25. Matlin, S.A.; Lough, W.J.; Chen, L.; Abram, D.M.H.; Zhou, Z. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1038. Aratani, T.; Yoneyoshi, Y.; Nagase, T. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 685. Laidler, D.A.; Milner, D.J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 121.
26. Doyle, M.P.; Tamblyn, W.H.; Bagheri, V. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5094. Doyle, M.P.; Griffin, J.H.; Chinn, M.S.; van Leusen, D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1917.
27. Přešled: Padwa, A.; Krumpe, K.E. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5385.
28. Jefford, C.W.; Johncock, W. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2666.
29. Fliri, H.; Mak, C.-P.; Prasad, K.; Schulz, G.; Stutz, P. *Heterocycles* **1983**, *20*, 205.
30. Hegedus, L.S.; D'Andrea, S.J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3113.
31. Hegedus, L.S.; Imwinkelried, R.; Aland-Sargent, M.; Dvorak, D.; Satoh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1109.
32. Sierra, M.A.; Hegedus, L.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2335.
33. Söderberg, B.C.; Hegedus, L.S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2209.
34. Hegedus, L.S.; Schwindt, M.A.; DeLombaert S.; Imwinkelried, R. *J. Am. Soc.* **1990**, *112*, 2264.
35. Hegedus, L.S.; deWeck, G.; D'Andrea, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2122.
36. Merlic, C.A.; Xu, D.; Gladstone, B.G. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 538.
37. Merlic, C.A.; Bums, E.E.; Xu, D.; Chen, S.Y. *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8722.
38. Schrock, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399. Hartner, F.W.; Schwartz, J.; Clift, S.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640.
39. Kauffmann, T.; Ennen, B.; Sander, J.; Wieschollek, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 244.
40. Petasis, N.A.; Bzowej, E.I. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1327.
41. Brown-Wensley, K.A.; Buchwald, S.L.; Cannizzo, L.; Clawson, L.; Ho, S.; Meinhardt, D.; Stille, J.R.; Straus, D.; Grubbs, R.H. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733. Cannizzo, L.F.; Grubbs, R.H. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2316.
42. Philippo, Ch. M. G.; Vo, N. H.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2762.
43. Buchwald, S.L.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5490.
44. Doxsee, K.M.; Mouser, J.K.M.; Farahi, J.B. *Synlett* **1992**, 13.
45. Knight, K. S.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6268.

16. SYNTETICKÉ VYUŽITÍ KOMPLEXOVANÝCH ALKENŮ, DIENŮ A DIENYLOVÝCH KOMPLEXŮ.

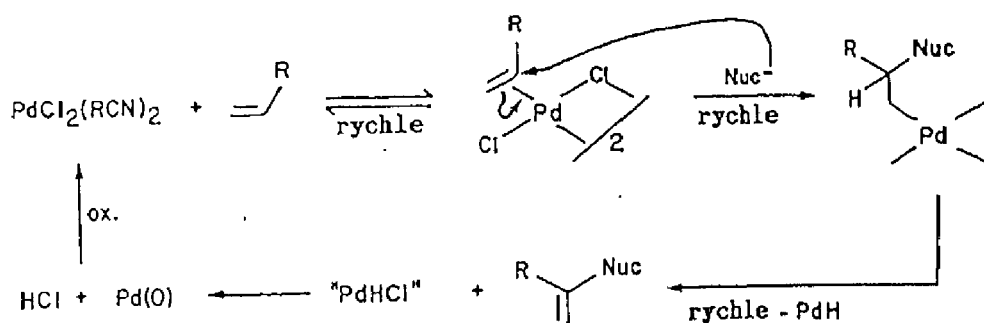
Reakce nukleofilů s komplexovanými alkeny, dieny a dienylovými systémy je velmi užitečná pro syntézu složitých organických molekul. Komplexací se obrátí reaktivita těchto nenasyčených systémů, které se tak stávají reaktivní vůči nukleofilům. Navíc při reakci s nukleofilem vzniká nejen vazba mezi nukleofilem a uhlíkem alkenu, ale i nová vazba kov-uhlík, která může být využita při další syntéze (Schéma 16.1). Základy těchto procesů byly diskutovány v Kapitole 6, zde budou probrány syntetické aplikace těchto reakcí.



(16.1)

16.1 Reakce η^2 -alkenových Pd(II) komplexů¹.

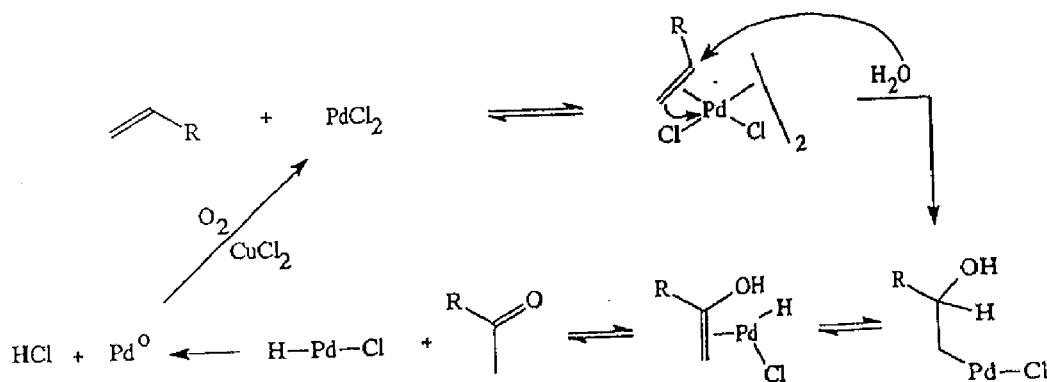
Palladnaté soli v organických rozpouštědlech rychle koordinují mono- a disubstituované alkeny za vzniku dimerních alkenových halogenkomplexů Pd(II). Nejsnadněji se koordinuje ethylen a terminální alkeny, hůř cis- a trans-disubstituované alkeny. Geminálně disubstituované, trisubstituované a tetrasubstituované alkeny stejně tak jako elektronově deficitní alkeny se nekoordinují dostatečně silně, aby mohly reagovat s nukleofily. Adice nukleofilu je rychlá a dochází k ní převážně na více substituované poloze dvojně vazby za vzniku vazby C-nukleofil a σ -vazby C-Pd. Ve většině případů dochází k adici bez předchozí koordinace nukleofilu ke kovu, a to z opačné strany než je vázán kov. Takto vzniklé σ -palladiové komplexy jsou značně nestálé a rychle podléhají β -eliminaci za vzniku produktů substituce a "PdHCl", který se rozkládá na Pd(0) a HCl. V přítomnosti vhodných oxidačních činidel (CuCl_2 , benzochinon, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, FeCl_3) se palladium znovu oxiduje na Pd(II) a reakce může probíhat katalyticky (Schéma 16.2). Vzhledem k tomu, že všechny uvedené reakce probíhají velmi rychle, jsou palladnaté soli účinnými katalyzátory řady nukleofilních substitučních reakcí alkenů.



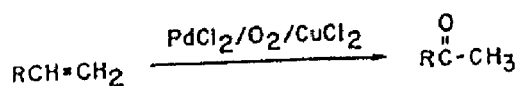
(16.2)

16.1.1 Reakce s kyslíkatými nukleofily.

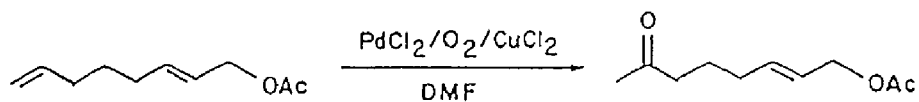
Mezi nejstarší palladiem katalyzované reakce alkenů patří "oxidace" ethylenu na acetaldehyd - tzv. "Wacker process". Tato reakce je založena na nukleofilní adici vody na ethylen komplexovaný Pd(II) (Schéma 16.3). Při reakci se substituovaným ethylenem dochází k nukleofilnímu ataku na více substituovaném atomu uhlíku (na vnitřním) a produktem je keton (Schéma 16.4). Reakce je velmi specifická, neboť reagují pouze nejsilněji komplexující terminální alkeny (Schéma 16.5). Přitom je tolerováno mnoho funkčních skupin, což umožňuje využití při syntéze složitějších molekul² (Schéma 16.6).



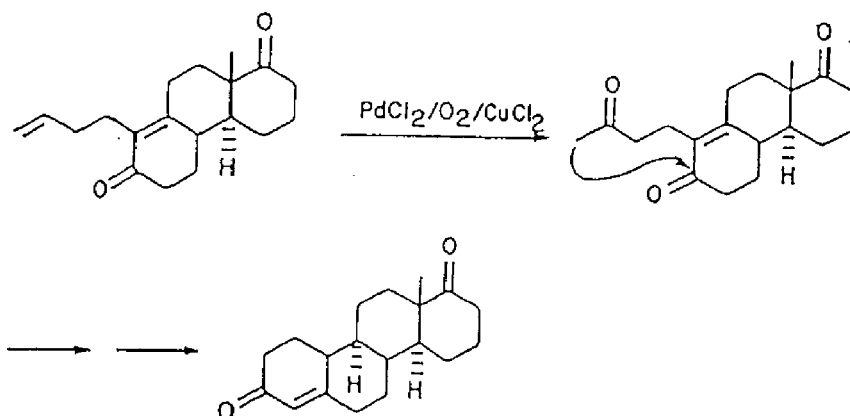
(16.3)



(16.4)

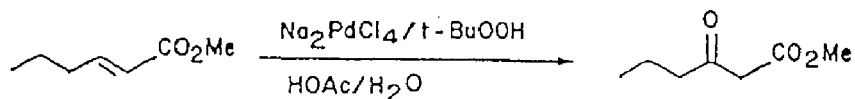


(16.5)

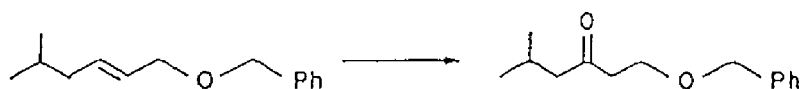


(16.6)

Z disubstituovaných alkenů reagují uspokojivě pouze α,β -nenasycené estery a ketony, které poskytují β -dikarbonylové sloučeniny (Schéma 16.7) a allyletery, ze kterých vznikají γ -ketoethery (Schéma 16.8).

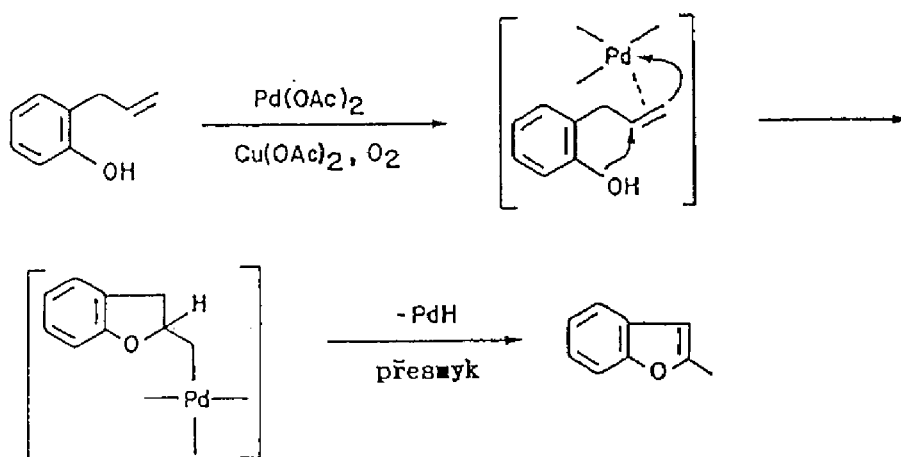


(16.7)

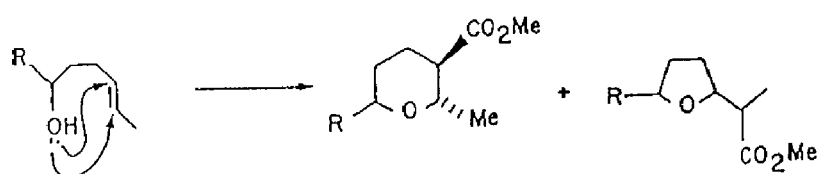
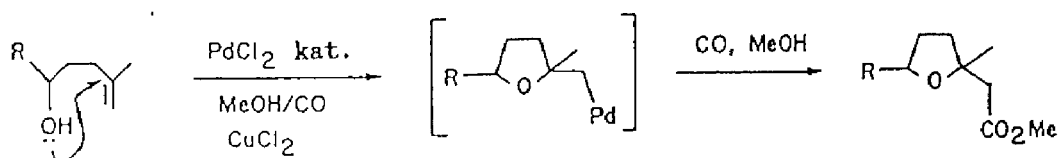


(16.8)

Atakujícím nukleofilem nemusí být jenom voda. Na intramolekulární adici kyslíkatých nukleofilů na Pd(II) aktivované alkeny je založena syntéza řady kyslíkatých heterocyklů. Např. 2-allylfenol cyklizuje na 2-methylbenzofuran³ (Schéma 16.9). Při cyklizaci v přítomnosti CO dochází k inzerci a produktem je ester karboxylové kyseliny⁴. I v tomto případě dochází k přednostní adici na více substituovaný konec dvojné vazby. Pokud se jedná o alken disubstituovaný, je, pokud je to ze sterických důvodů možné, preferován šestičlenný kruh (Schéma 16.10).



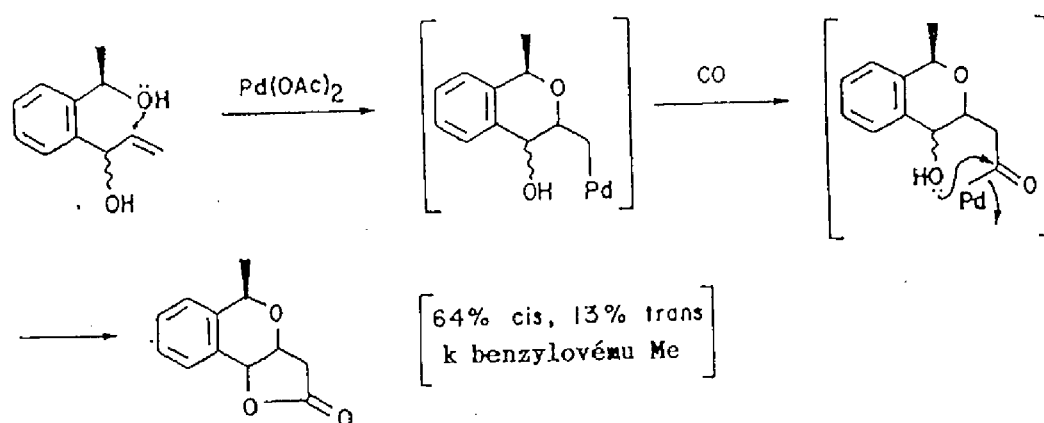
(16.9)



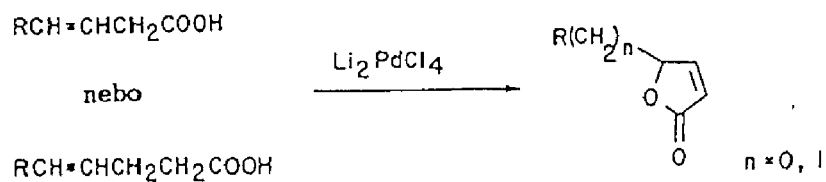
70 : 30

(16.10)

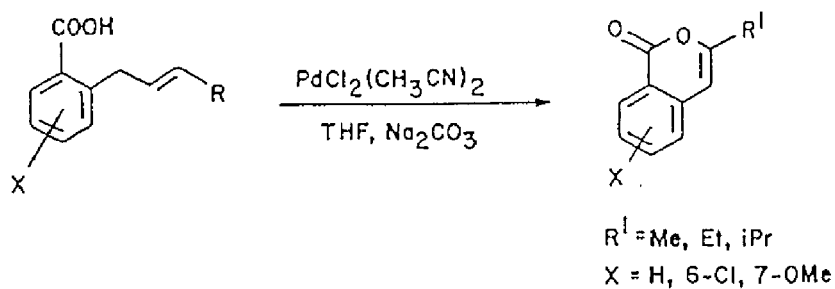
Pokud je v molekule přítomna ve vhodné poloze další hydroxylová skupina, proběhne reakce intramolekulárně za vzniku cis-anelovaného laktonu⁵ (Schéma 16.11). Nukleofilem při intramolekulárních reakcích může být i karboxylátový aniont. Produktem jsou pak nenasycené laktony⁶ (Schéma 16.12).



(16.11)



(16.12a)

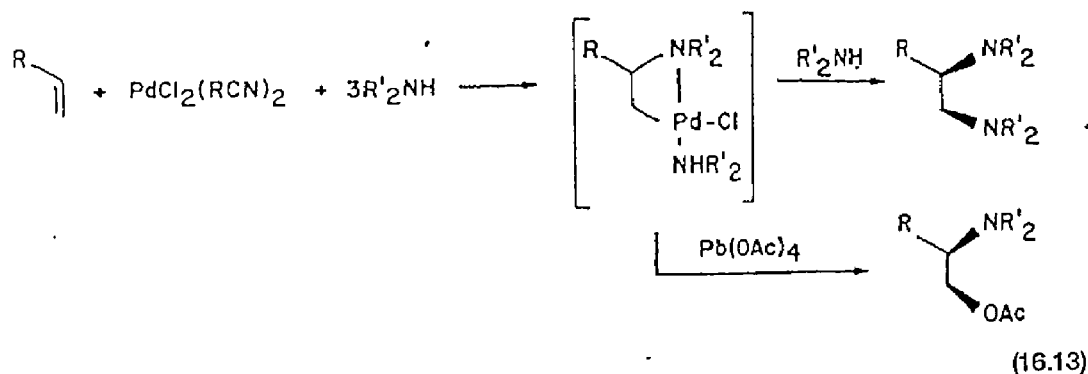


(16.12b)

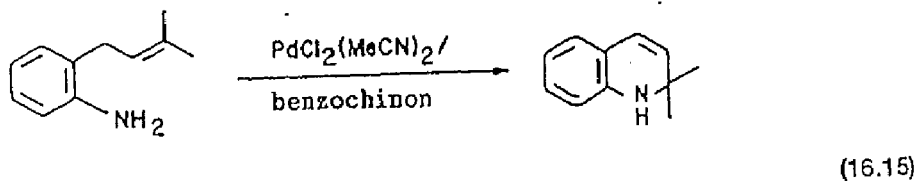
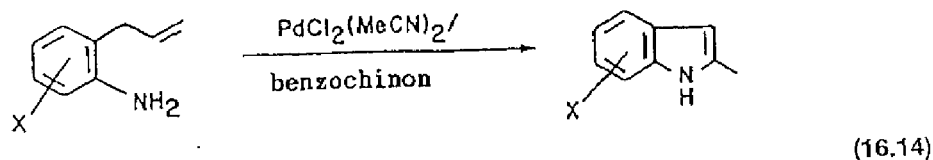
16.1.2 Reakce s dusíkatými nukleofily.

Alkeny komplexované palladiem reagují také s aminy. V tomto případě však nelze dosáhnout katalytického průběhu reakce, protože jak výchozí amin, tak produkt reakce - enamin, jsou velmi účinné ligandy pro palladium a působí jako katalytické jedy. Aminaci je však možno

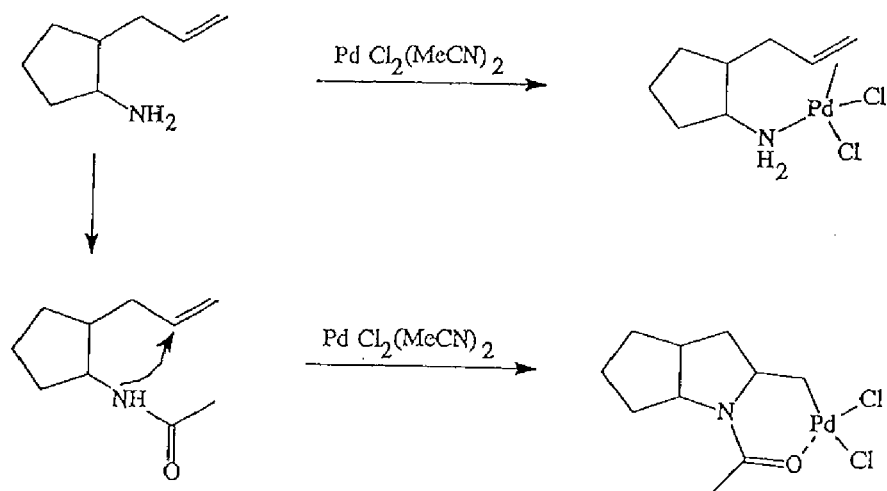
provést stechiometricky a výsledný σ -alkylpalladiový komplex podrobit dalším reakcím. Jednu z možností naznačuje Schéma 16.13. Oxidační štěpení umožňuje poněkud nestandardní dvojnásobnou funkcionalizaci alkenů nukleofily⁷. Reakce probíhá stereospecificky s cis-stereochemií, která je důsledkem trans-aminace alkenů (atak ze strany opačné než je kov) a nukleofilní substituce (oxidovaného) palladia, která proběhne s inverzí.



Na rozdíl od intermolekulární aminace probíhá intramolekulární reakce aromatických aminů relativně snadno. Bylo vypracováno mnoho katalytických reakcí, které vedou k dusíkatým heterocyklům. Cyklizaci 2-allylanilinů vznikají při použití Pd(II) jako katalyzátoru a benzochinonu jako oxidačního činidla indoly⁸ (Schéma 16.14). Benzochinon se v tomto případě používá proto, že jak anilin, tak i indol se obvykle užívaným CuCl_2 oxidují. Pokud je postranní nenasycený řetězec alkylován, dochází k aminaci na nejvíce substituovaném konci dvojně vazby (Schéma 16.15).

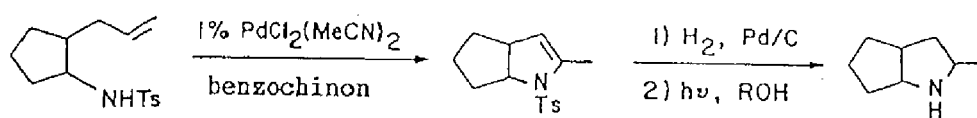


Uvedenou metodu není možno aplikovat na ω -nenasycené alifatické aminy, které jsou cca 10^6 × basičtější než aromatické aminy a komplexují Pd(II) mnohem silněji za vzniku stabilních, nereaktivních komplexů (Schéma 16.16).



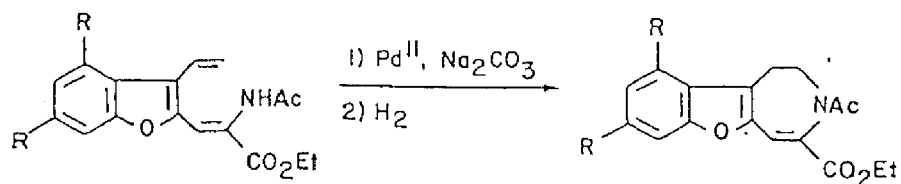
(16.16)

Tento problém se podařilo vyřešit převedením volného aminu na mnohem méně nukleofilní tosylát. Cyklizaci je pak možno snadno uskutečnit s katalytickým množstvím Pd(II) a benzochinonem jako reoxidantem. Hydrogenací a fotolytickým odstraněním tosylové skupiny je možno připravit volné cyklické aminy⁹ (Schéma 16.17).

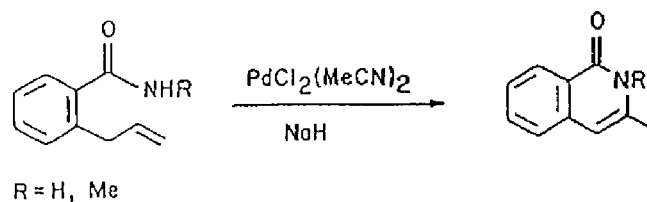


(16.17)

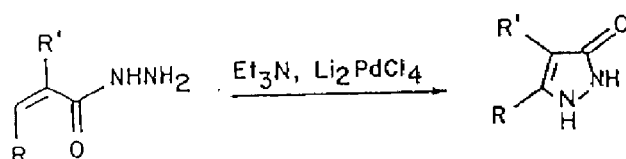
Podobným způsobem je možno v přítomnosti Pd(II) cyklizovat řadu dalších nenasyčených amidů^{10,11,12} (Schéma 16.18.- 16.20). Většina těchto cyklizací byla popsána jako stechiometrické reakce, ale všechny by měly být proveditelné i katalyticky.



(16.18)

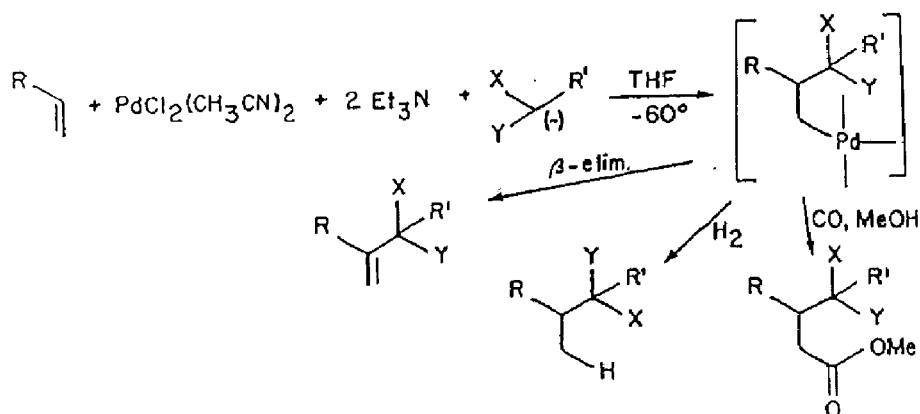


(16.19)



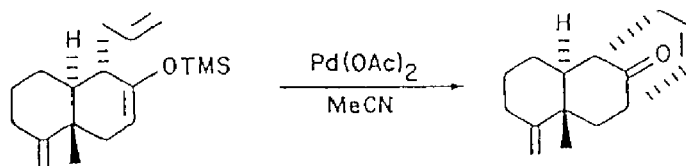
(16.20)

Použití karbaniontů jako nukleofilů s sebou přináší další komplikace. Karbanionty se snadno oxidují a Pd(II) je relativně silným oxidačním činidlem. Hlavní reakcí karbaniontů s alkenovými komplexy Pd(II) je proto redukce Pd(II) na kovové palladium, doprovázená oxidativním zdvojením karbaniontu. Tato vedlejší reakce je však silně závislá na použitých ligandech. Toho využil Hegedus, který ukázal, že v přítomnosti dvou ekvivalentů triethylaminu dochází k přednostní reakci stabilizovaných karbaniontů s koordinovaným alkenem¹³. Terminální alkeny tak poskytují téměř kvantitativně produkt alkylace, přičemž převládá isomer alkylovaný na více substituovaném konci (Schéma 16.21). Tuto, ani obdobné, dále uvedené reakce, však není možno provést katalyticky. Důvodem je nemožnost najít takové oxidační činidlo, které by bylo schopno oxidovat Pd(0) na Pd(II) v přítomnosti karbaniontu.



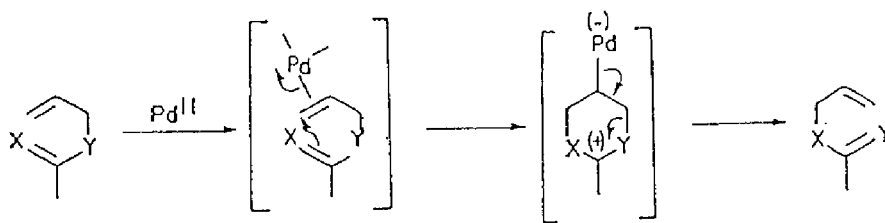
(16.21)

Nukleofilem při Pd(II) katalyzovaných reakcích alkenů mohou být i silylenoethery. Příklad intramolekulárního uspořádání takové reakce uvádí Schéma 16.22¹⁴. K těmto reakcím je možno použít i jednoduché methylenol ethery za předpokladu, že se použije elektrofilnější palladiový katalyzátor - Pd(CF₃CO₂)₂¹⁵.



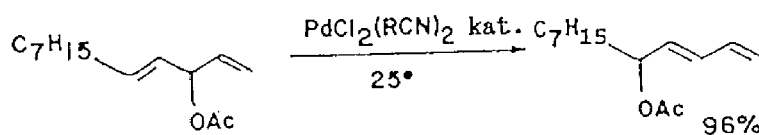
(16.22)

Palladnaté soli katalyzují i řadu [3,3]-sigmatropních přesmyků, které vedou k tvorbě nových C-O, C-N, C-S a C-C σ -vazeb¹⁶. Takto katalyzované reakce většinou probíhají za velmi mírných podmínek a jsou vysoce stereospecifické. Předpokládá se, že tyto přesmyky probíhají mechanismem, který zahrnuje intramolekulární nukleofilní atak na komplexovaný alken (Schéma 16.23).

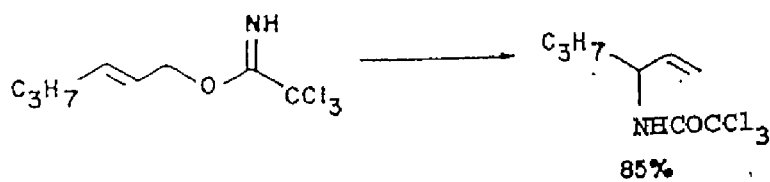


(16.23)

Takto probíhají přesmyky allylacetátů (Schéma 16.24), imidátů (Schéma 16.25) a thioimidátů (Schéma 16.26). Palladiem katalyzované přesmyky nejsou komplikované přesmyky uhlíkatého skeletu, cyklizací nebo eliminačními reakcemi. Jsou však omezeny na systémy, které nejsou substituované v poloze 2-allylového systému. Vzhledem k tomu, že přesmyk probíhá čistě suprafaciálně, dochází při něm k úplnému přenosu chiralidy. Toho bylo využito při syntéze prostaglandinů¹⁷ (Schéma 16.27).



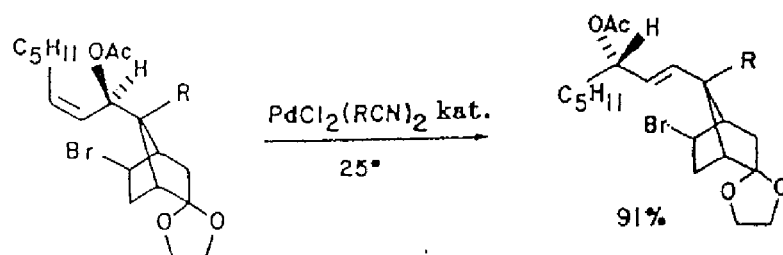
(16.24)



(16.25)

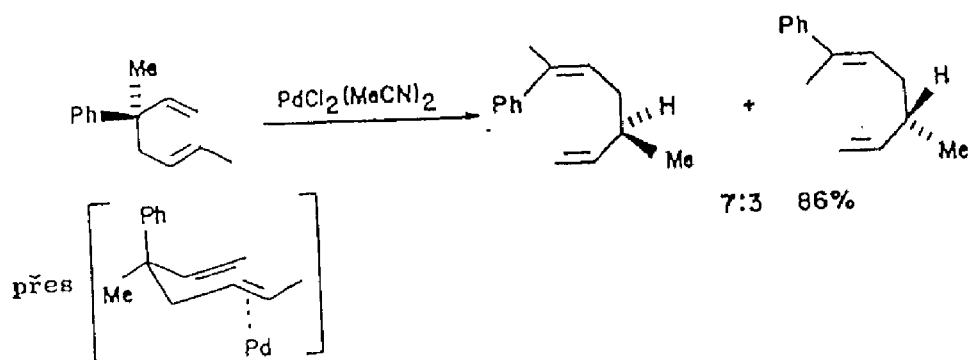


(16.26)



(16.27)

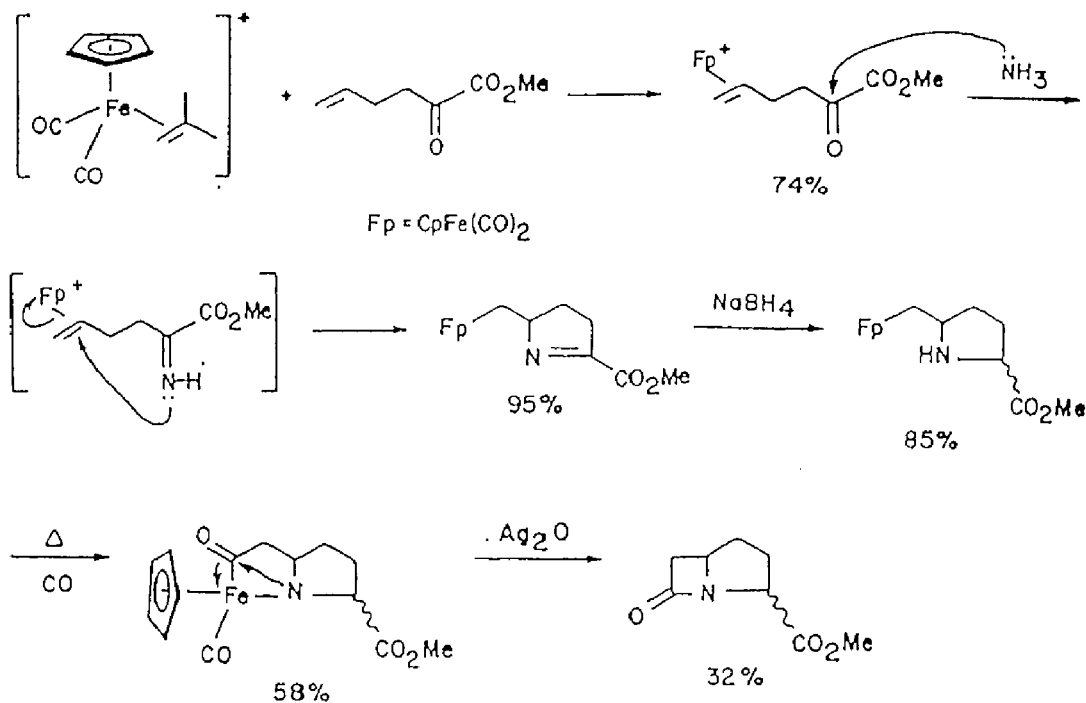
Overman vypracoval řadu Pd(II)-katalyzovaných Copeho přesmyků, které probíhají za velmi mírných podmínek a asi 10^{10} x rychleji než nekatalyzované reakce (Schéma 16.28). I při těchto reakcích byl zaznamenán úplný přenos chiralit¹⁸.



(16.28)

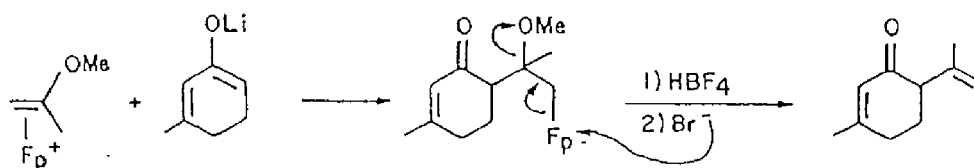
16.2 Reakce η^2 -alkenových komplexů Fe(II) s nukleofily.

Alkenové kationoidní komplexy cyklopentadienyldikarbonylželeza $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ (Fp^+) reagují s nukleofily velmi snadno. Na rozdíl od dříve diskutované palladiové chemie jsou vzniklé σ -alkylové komplexy velmi stálé a k odstranění železa z molekuly je nutno zařadit další chemický krok. Jedná se tedy o stechiometrické reakce. Rosenblumova syntéza β -laktamů¹⁹ ukazuje základní rysy těchto reakcí (Schéma 16.29). Snadno připravitelný Fp komplex isobutylenu hladce vyměňuje isobutylem za jiné alkeny. Reakcí s ω -nenasycenými- α -ketoestery vznikají odpovídající alkenové komplexy ve vysokém výtěžku. Působením amoniaku pak vzniká imin, který spontánně intramolekulárně reaguje s komplexovanou dvojnou vazbou za vzniku σ -alkylového komplexu. Ten je možno redukovat borohydridem, aniž by byla štěpena velmi stabilní σ -vazba Fp-C. Zahřátím dojde k inserci CO a vznikne σ -alkylový komplex, který je stabilizován chelatací dusíkem. Posledním krokem je oxidací vyvolaná (Kapitola 4) reduktivní eliminace, která poskytne produkt.



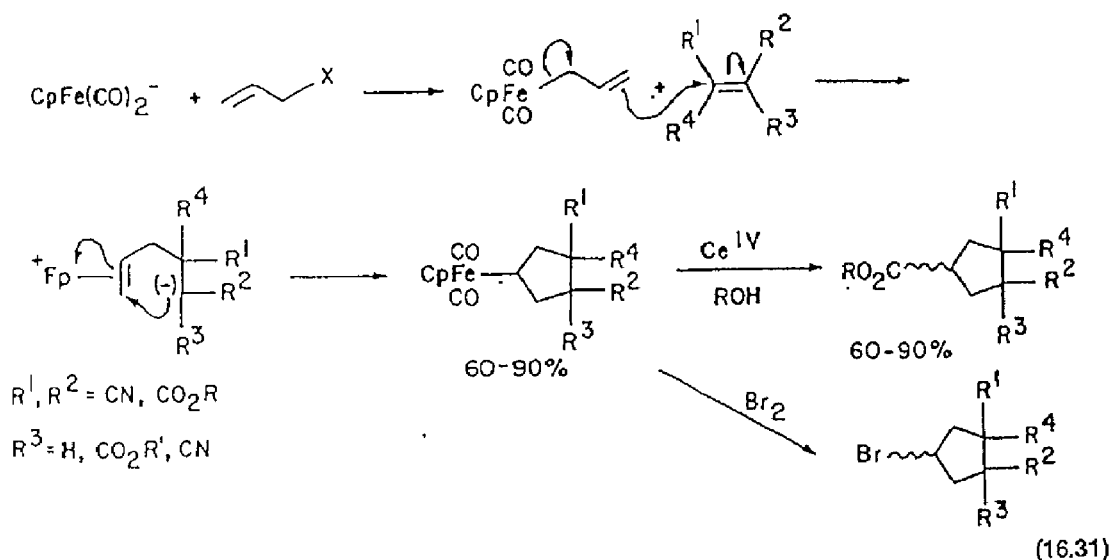
(16.29)

S nukleofily po komplexaci reagují dokonce i tak elektronově bohaté alkeny, jako jsou enolethery. Tato reakce umožňuje α -vinylování enolátů²⁰ (Schéma 16.30).

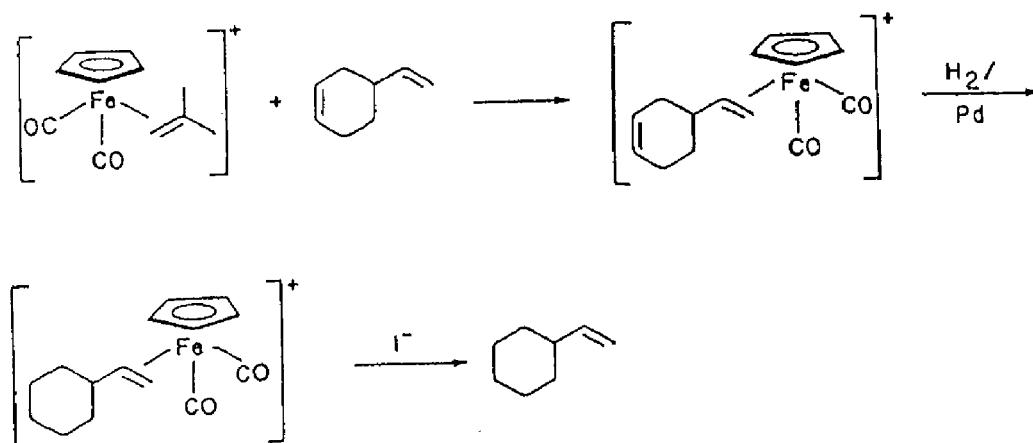


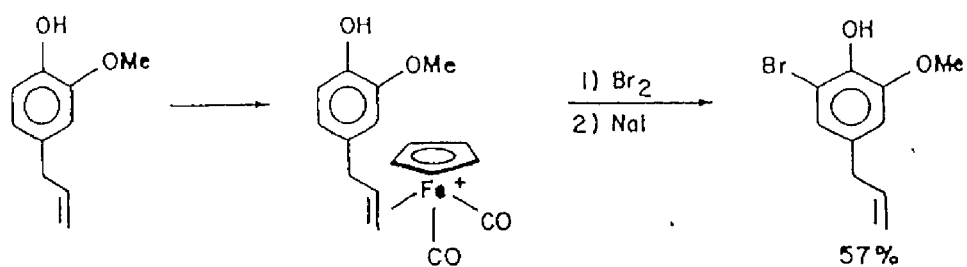
(16.30)

η^1 -Allylové komplexy Fp, které lze snadno připravit reakcí CpFe(CO)_2^- s allylhalogenidy nebo tosyláty, reagují s elektronově deficitními alkeny (tetrakynoethylen, acetylendikarboxylát, estery fumarové a maleinové kyseliny) za vzniku sloučenin, které jsou formálními produkty (3+2) cykloadice²¹. Předpokládá se, že tato reakce je zahájena nukleofilní adicí σ -allylové skupiny na alken. Tím vznikne adukt, který má kationoidní alkenový komplex na jedné straně a záporný náboj na straně druhé. Intramolekulární nukleofilní adicí dojde k uzavření kruhu a vzniku neutrálního σ -alkylového komplexu, který může být dále podroben štěpení nebo inserci CO (Schéma 16.31).



Komplexace alkenů Fp^+ , která aktivuje alkeny vůči nukleofilům, zároveň dezaktivuje komplexované alkeny vůči reakcím s elektrofilými. Toho lze využít k ochraně dvojné vazby při reakcích s elektrofilými. Fp^+ komplexy alkenů jsou např. resistantní vůči katalytické hydrogenaci²² (Schéma 16.32) a dokonce působení bromu²³ (Schéma 16.33). Odstranění chránící skupiny proběhne snadno působením NaI .

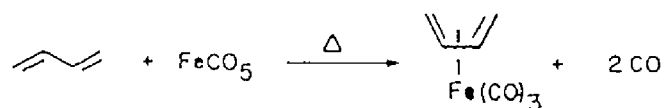




(16.33)

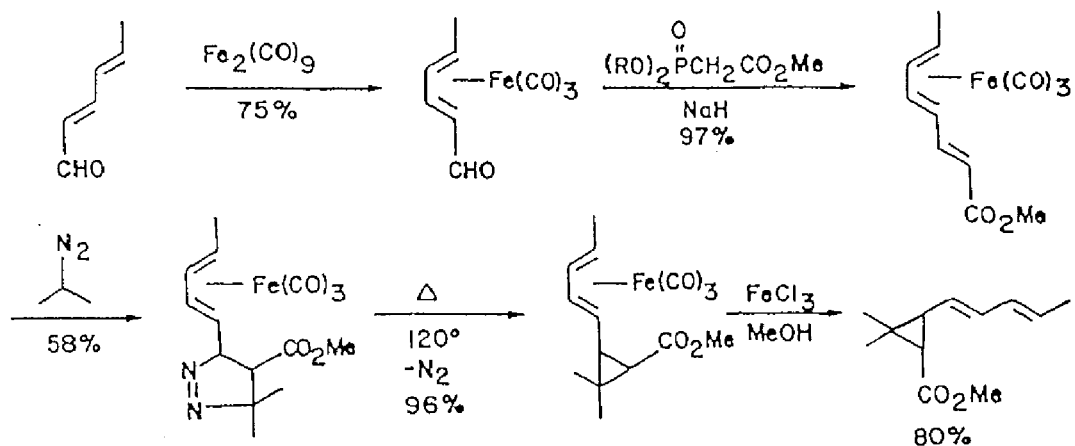
16.3 Reakce η^4 -1,3-dienových a η^5 -dienylových komplexů železa s nukleofily.

Zahříváním 1,3-dienů s Fe(CO)_5 nebo lépe reakcí s $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se tvoří velmi stabilní 1,3-dienové komplexy trikarbonylželeza (Schéma 16.34).



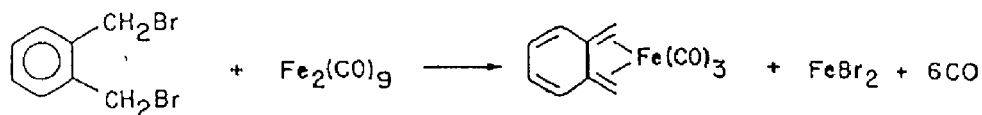
(16.34)

Nekonjugované dieny se v přítomnosti karbonylu železa často přesmykují za vzniku komplexů konjugovaných dienů. Hnací silou je zde stabilita vzniklého komplexu. Stálosti těchto komplexů se často využívá k chránění 1,3-dienového zbytku při syntéze. Schéma 16.35 uvádí příklad $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -nenasyceného aldehydu, kde chránění Fe(CO)_3 fragmentem umožňuje reakce na aldehydicke skupině, přičemž dienový systém zůstává nedotčen²⁴.

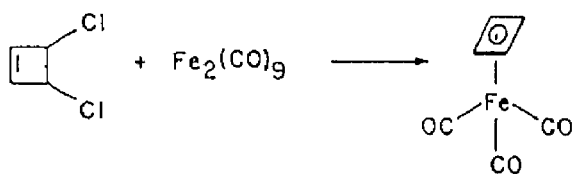


(16.35)

Jinou metodou přípravy dienových komplexů $\text{Fe}(\text{CO})_3$ je reakce 1,4-dihalogen-2-butenů s $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Tímto způsobem je možno připravit i komplexy extrémně nestabilních dienů, jako je o-chinodimethan a cyklobutadien²⁵ (Schéma 16.36).



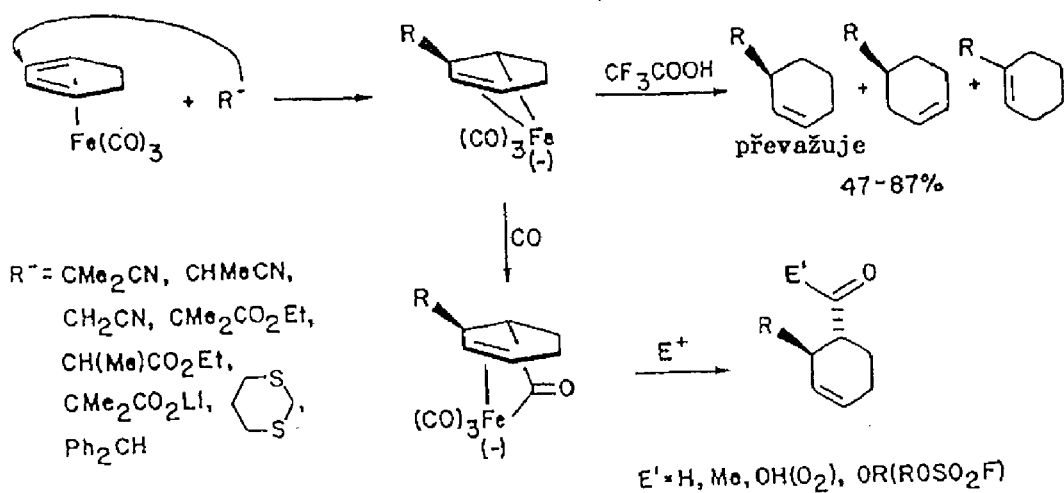
(16.36a)



(16.36b)

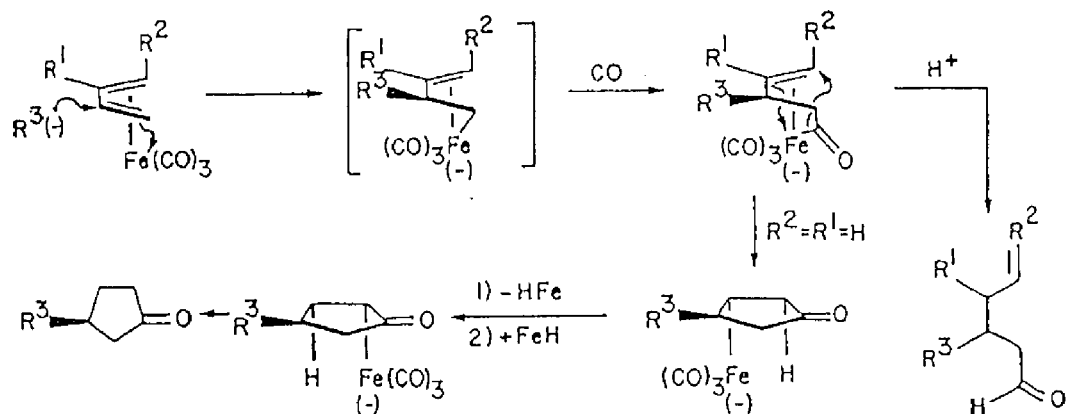
Komplexovaný cyklobutadien podléhá řadě elektrofilních reakcí včetně Friedel-Craftsovy acylace, formylace, chlormethylace a aminomethylace, přičemž ketoskupina acylovaných komplexů může být redukována hydridem bez rozkladu²⁶. Naproti tomu oxidací $\text{Ce}(\text{IV})$, triethylaminoxidem nebo pyridin N-oxidem se hladce uvolní cyklobutadienový ligand. Železotrikarbonylové komplexy cyklobutadienu je tak možno využít jako zdroj vysoce reaktivního cyklobutadienu pro organickou syntézu.

η^4 -1,3-dienové komplexy železa je možno vzhledem k silným elektronakceptorovým vlastnostem trikarbonylové skupiny přímo alkylovat stabilizovanými karbanionty jako LiCMe_2CN a LiCHPh_2 . Kinetickým produktem je adukt na nesubstituované vnitřní pozici dienového systému, ale při 0°C dochází k rychlé isomerizaci na terminální adukt. V případě cyklohexadienu pak okyselením vzniká směs isomerních cyklohexenů²⁷. Pokud se reakce provede v atmosféře CO , dojde k inserci a ve vysokém výtěžku vznikne trans "karboacylovaný" produkt²⁸ (Schéma 16.37).



(16.37)

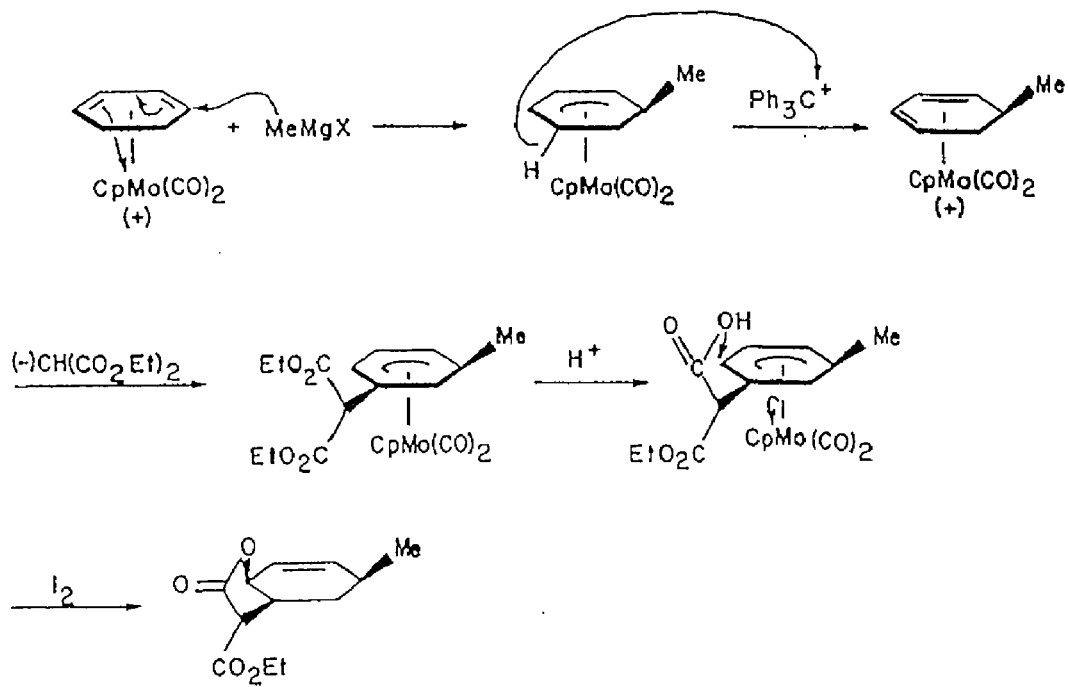
U acyklických dienů je situace komplikovanější. Z nesubstituovaného komplexovaného butadienu vzniká odpovídající cyklopentanon reakcí, která zahrnuje nukleofilní adici následovanou insercí CO a insercí alkenů. Substituce dienu však insercí potlačí a produktem je nenasycený aldehyd²⁹ (Schéma 16.38).



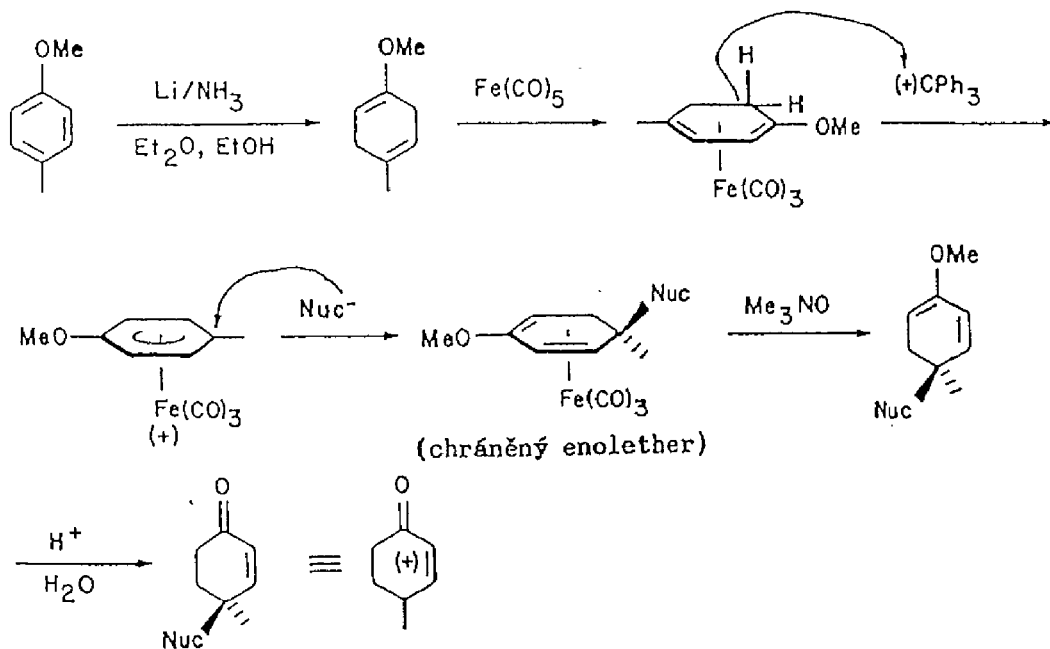
(16.38)

Kationoidní dienové komplexy jsou vůči nukleofilům mnohem reaktivnější, než jejich neutrální analogy. Pearson toho využil k stereospecifickému zavedení substituentů do poloh 1 a 3 molybden-cyklohexadienových komplexů³⁰ a poloh 1,5 molybden-cykloheptadienových komplexů³¹ (Schéma 16.39). Kov zde působí nejen aktivačně, ale zároveň svým sterickým vlivem zajišťuje přístup nukleofilu z opačné strany. Kationoidní komplexy reagují i s mnohem slabšími nukleofily než komplexy neutrální a dochází přitom výlučně k jejich adici na konec dienového systému.

Synteticky nejvyužívanější jsou dienylové komplexy železa, které se připravují odtržením hydridového aniontu z neutrálních dienových komplexů trikarbonylželeza. Jejich reaktivita k nukleofilům je značná a přítomnost železa umožňuje vysokou regio- a stereoselektivitu (Kapitola 6)³². Nejznámější je dienylový komplex odvozený od 4-methoxytoluenu. Ze kterého lze Birchovou redukcí a následující reakcí s Fe(CO)₅ připravit η⁴-dienový komplex. K odtržení hydridového aniontu dojde výlučně v poloze, která sousedí s methoxylovou skupinou (vzniká nejstabilnější kationt). Za vhodných podmínek reaguje takto vzniklý dienylový komplex s nukleofilem prakticky výlučně na *methylovém* konci dienylového systému (elektronově chudší konec) za vzniku dienového komplexu. Následnou dekomplexací a hydrolýzou enoletheru vznikne 4-substituovaný cyklohexanon. Výchozí komplex je tedy syntetickým ekvivalentem kationtu cyklohexenonu (Schéma 16.40).

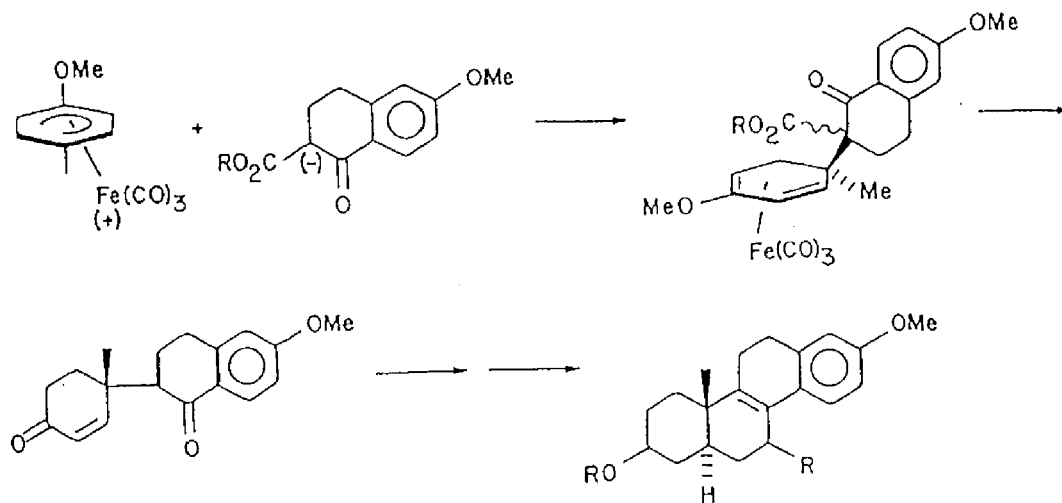


(16.39)



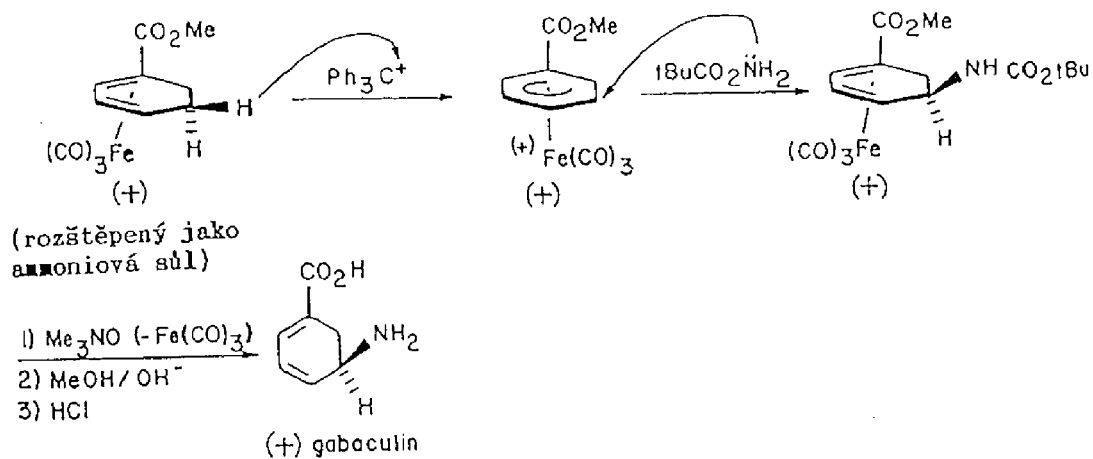
(16.40)

Tyto reakce byly aplikovány při syntéze mnoha přírodních látek. Za příklad může sloužit syntéza steroidního skeletu³³ (Schéma 16.41).



(16.41)

η^5 -dienylové komplexy železa jsou chirální a štěpitelné na antipody. Produktem reakce rozštěpeného, opticky čistého komplexu s nukleofilem je pak opticky čistý produkt. Birch tohoto přístupu využil při syntéze opticky aktivního gabaculinu³⁴ (Schéma 16.42).



(16.42)

Poznámky a reference:

1. Přehledy: Hegedus, L.S. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2415. Akernark, B.; Bäckvall, J-E; Zetterberg, K.Z. *Acta Chem. Scand.* **1982**, *B36*, 577.
2. Tsuji, J. *Synthesis* **1984**, 369.
3. Hosokawa, T.; Ohkata, H.; Moritani, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1533.
4. Semmelhack, M.F.; Bodurow, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1496.
5. Semmelhack, M.F.; Bodurow, C.; Baum, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3171.
6. Izumi, T.; Kasahara, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1673. Korte, D.E.; Hegedus, L.S.; Wirth, R.K. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1329.
7. Bäckvall, J.E.; Bjorkman, E.E. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2893.
8. Hegedus, L.S.; Allen, G.F.; Bozell, J.J.; Waterman, E.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5800.
9. Hegedus, L.S.; McKearin, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2444.
10. Isomura, K.; Okada, N.; Saruwatara, M.; Yamasaki, H.; Taniguchi, H. *Chem. Lett.* **1985**, 385.
11. Korte, D.E.; Hegedus, L.S.; Wirth, R.K. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1329.
12. Kasahara, A. *Chem. Ind. (London)* **1976**, 485.
13. Hegedus, L.S.; Williams, R.E.; McGuire, M.A.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4973.
14. Kende, A.S.; Roth, B.; Sanfilippo, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1784.
15. Kende, A.S.; Battista, R.A.; Sandoval, S.B. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1341.
16. Přehled: Overman, L.E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 579.
17. Grieco, P.A.; Takigawa, T.; Bongers, S.L.; Tanaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7587.
18. Overman, L.E.; Jacobsen, E.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7225.
19. Beryhill, S.R.; Price, T.; Rosenblum, M.J. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 158.
20. Rosenblum, M. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 129.
21. Genco, N.; Marten, D.; Raghu, S.; Rosenblum, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 848. Abram, T.S.; Baker, R.; Exon, C.M.; Rao, V.B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 285.
22. Boyle, P.F.; Nicholas, K.M. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2682.
23. Nicholas, K.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3254.
24. Frank-Newmwnn, M.; Martina, D.; Heitz, M.P. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3493.
25. Emerson, G.F.; Watts, L.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 131.

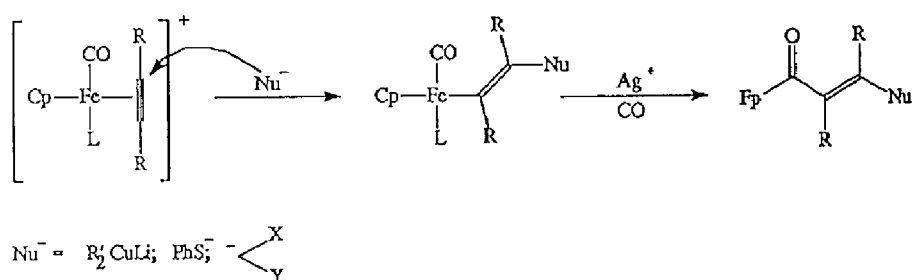
26. Fitzpatrick, J.D.; Watts, L.; Emerson, G.F.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *87*, 3254.
27. Semmelhack, M.F.; Herndon, J.W. *Organometallics* **1983**, *2*, 363.
28. Semmelhack, M.F.; Herndon, J.W.; Springer, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2497.
29. Semmelhack, M.F.; Le, H.T.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1455.
30. Pearson, A.J.; Khan, M.N.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1872; *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3507.
31. Pearson, A.J.; Khan, M.N.I.; Clardy, J.C.; Cin-Heng, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2748.
32. Pearson, A.J.; *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 463.; *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1767.
33. Pearson, A.J.; Tapan, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2981.
34. Bandara, B.M.R.; Birch, A.J.; Kelly, L.F. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2496.

17. SYNTETICKÉ VYUŽITÍ KOMPLEXOVANÝCH ALKINŮ.

Ačkoliv prakticky všechny přechodné kovy reagují s alkyny, jsou syntetické aplikace komplexů přechodných kovů s alkyny relativně řídké. Alkiny totiž působením komplexů přechodných kovů přednostně polymerují a trimerují a není proto snadné najít podmínky pro synteticky využitelné reakce.

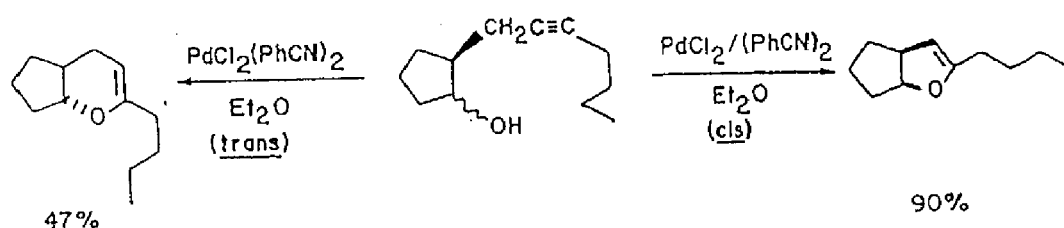
17.1 Reakce komplexovaných alkinů s nukleofily.

Fp^+ komplexy alkinů jsou stálé a snadno reagují s nukleofily za vzniku stabilních σ -vinylových komplexů¹. Působení oxidačních činidel ($Ag(I)$, $Ce(IV)$) dochází k inserci CO za vzniku (opět stabilních) acylových komplexů. Další oxidace v přítomnosti alkoholu vede ke vzniku esterů α,β -nenasycených karboxylových kyselin (Schéma 17.1).

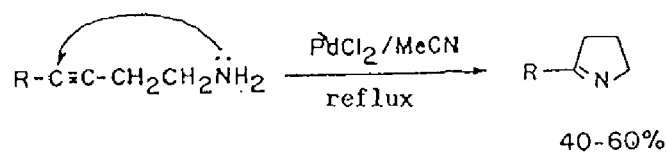


(17.1)

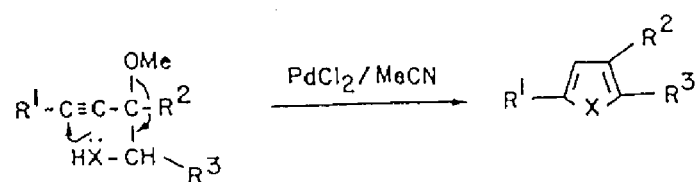
Intramolekulární Pd(II) katalyzovaná cyklizace hydroxy a aminoalkinů vznikají heterocyklické sloučeniny². Tato reakce je obecná a vede k syntéze dihydrofuranů, pyranů a cyklických iminů. Pokud substrát obsahuje ve vhodné poloze odstupující skupinu, vznikají furany nebo pyrroly (Schéma 17.2 - 17.4).



(17.2)



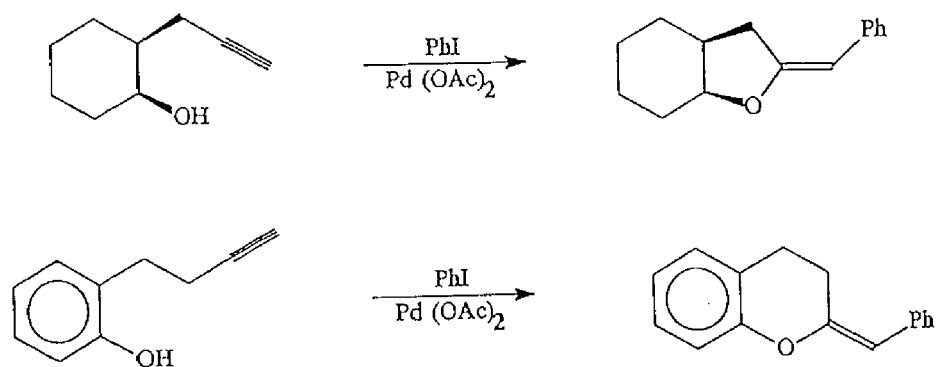
(17.3)



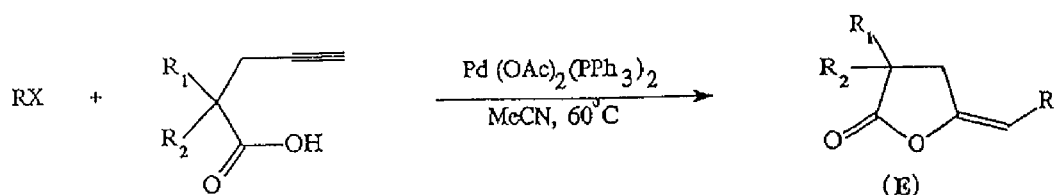
X = O, NH

(17.4)

Působením Pd(0) na směs hydroxyalkinu a organického jodidu, který nemá α -vodík, dochází k cyklizaci spojené se zkříženou kopulací, takže produktem jsou 2-alkylidentetrahydrofurany nebo pyrany³ (Schéma 17.5). Podobným způsobem reagují i deriváty 4-pentinové kyseliny. V tomto případě vznikají substituované methylen- γ -butyrolaktony⁴ (Schéma 17.6).



(17.5)

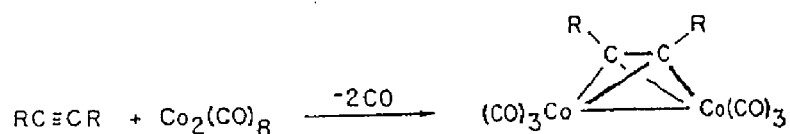


R = vinyl, aryl; X = OTf, I, Br

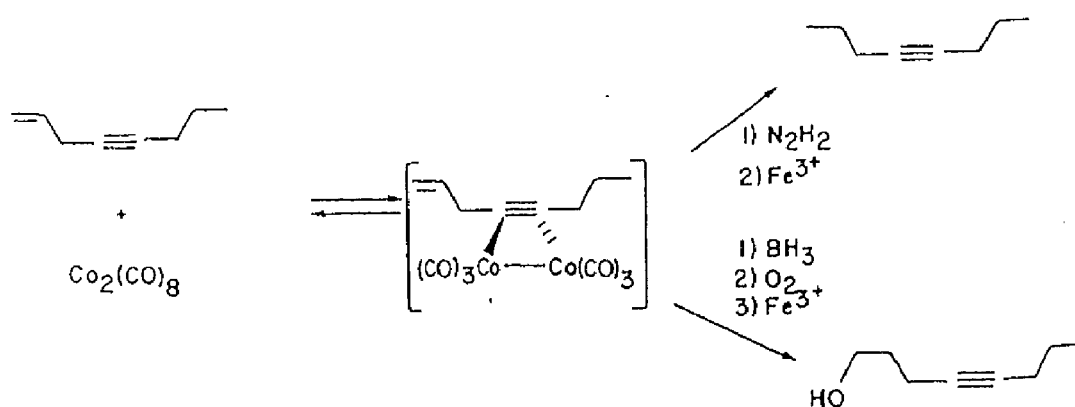
(17.6)

17.2 Syntetické aplikace alkinových komplexů $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Alkiny tvoří velmi stabilní komplexy s oktakarbylmdikobaltu (Schéma 17.7). Na tvorbě vazby se v těchto komplexech účastní všechny čtyři π -elektrony alkinu. Výsledkem je výrazné snížení nukleofility komplexovaného alkinu. To spolu se snadnou oxidační dekomplexací působením Fe^{3+} umožňuje selektivní chránění alkinů při reakci s elektrofilny a hydroborací⁵ (Schéma 17.8).



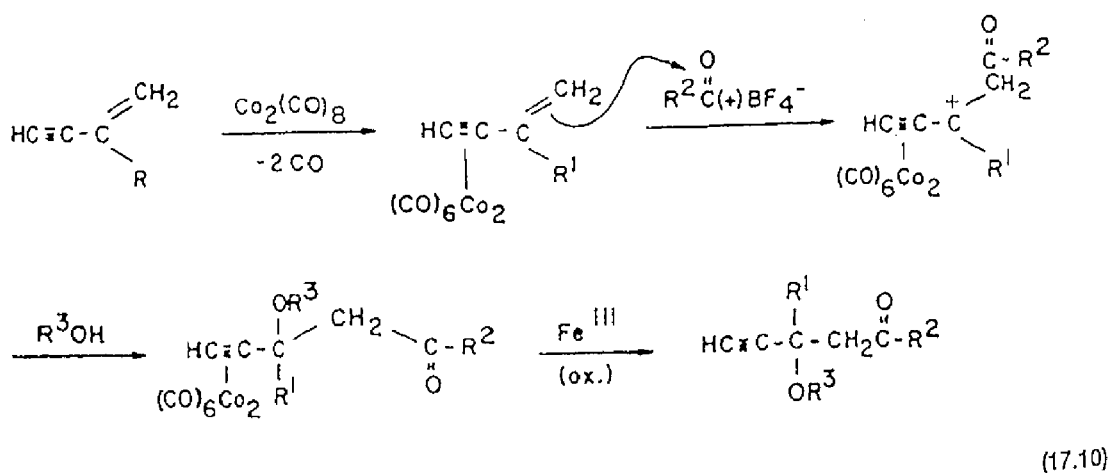
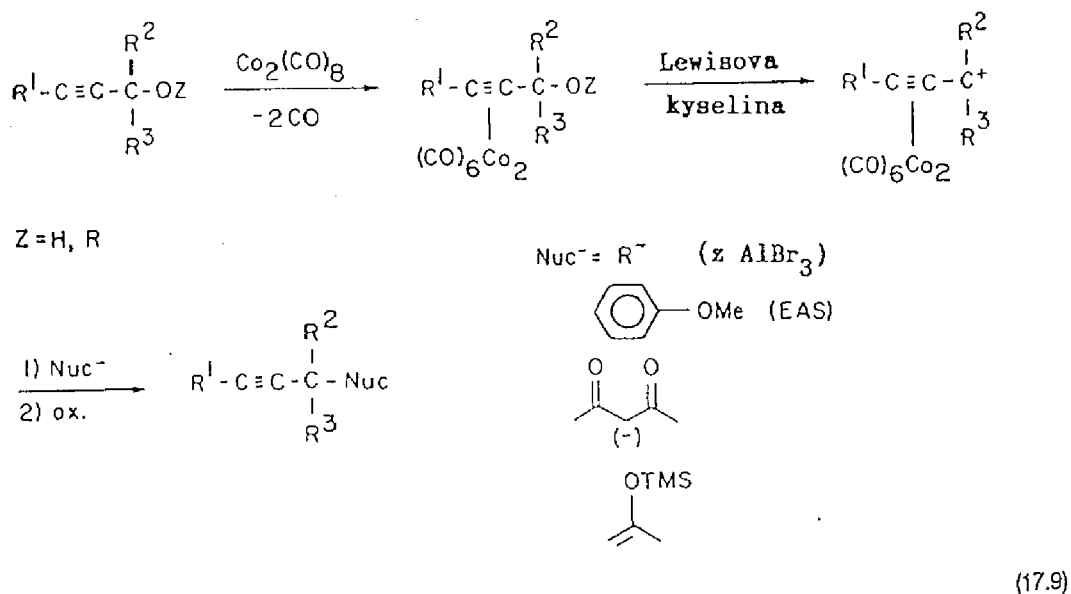
(17.7)



(17.8)

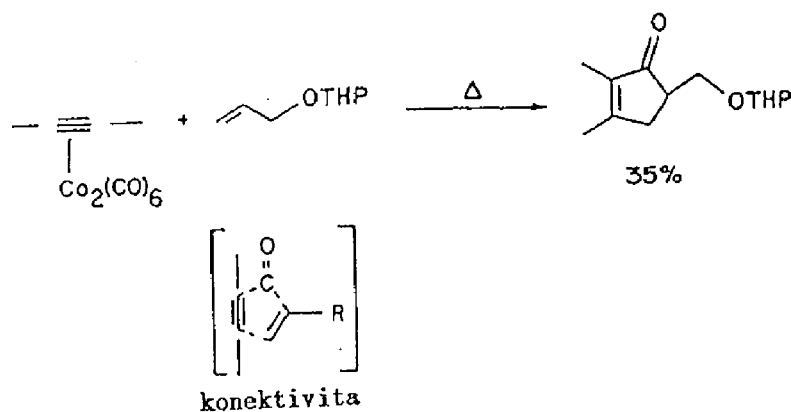
Další důležitou vlastností alkinových komplexů $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ je výrazná stabilizace kationtu v sousední t.j. propargylové poloze. Komplexované propargylové alkoholy, acetáty a epoxidy se působením Lewisových kyselin snadno štěpí za vzniku solí stabilizovaných propargylových kationtů. Tyto pak reagují s nukleofily za vzniku produktů substituce v propargylové poloze⁶ (Schéma 17.9). Reakce není komplikovaná vznikem allenů (produkty $\text{S}_{\text{N}}2'$ substituce), což je častá vedlejší reakce v případě nekomplexovaných propargylových derivátů.

Jiným příkladem využití stabilizace propargylového kationtu je regioselektivní acylace vinylalkinů⁷ (Schéma 17.10).

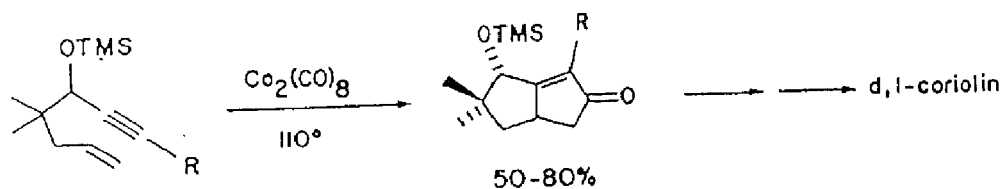


Ačkoliv jsou uvedené alkinové komplexy kobaltu poměrně stabilní vůči elektrofilním činidlům, reagují za zvýšené teploty s alkeny za vzniku cyklopentenonů^{8,9} (Schéma 17.11).

Tato přeměna je známá jako Pauson-Khandova reakce a podléhají jí prakticky všechny alkyiny kromě derivátů propionové kyseliny. Z alkenů jsou nejreaktivnější napnuté cyklické systémy, ale za vyšších teplot reagují i jednoduché alkeny, např. ethylen. Reakce toleruje celou řadu funkčních skupin - ethery, alkoholy, thioethery, ketony, ketaly, estery, terciární aminy, aromatické a heteroaromatické systémy. Intramolekulární uspořádání vede k bicyckickým systémům - Schéma 17.12 ukazuje klíčový krok při syntéze d,l-coriolinu¹⁰, založený na intramolekulární Pauson-Khandově reakci.

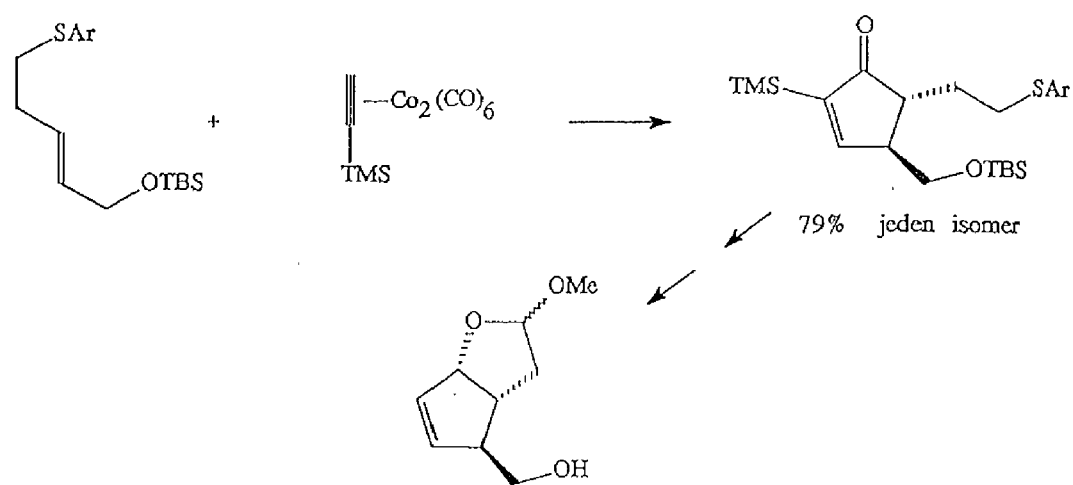


(17.11)



(17.12)

Na rozdíl od intramolekulární reakce není intermolekulární reakce příliš regioselektivní. Nesymetricky substituovaný alkin má tendenci tvořit cyklopentenon, ve kterém je objemnější substituent v α -poloze ke karbonylové skupině. Vzhledem k alkenu je však regioselektivita velmi malá. Většinou se při použití nesymetrického alkeny získají oba isomerní cyklopentenony v poměru zhruba 1:1. Tato situace se změní, použijeme-li alken, který nese skupinu schopnou koordinovat kobalt např. Me_2N - nebo MeS - v β -poloze vzhledem k dvojné vazbě. V tom případě proběhne reakce regioselektivně za vzniku *trans*-4,5-disubstituovaného-2-cyklopentenonu¹¹. Příklad využití této "řízené" Pauson-Khandovy reakce uvádí Schéma 17.13¹².

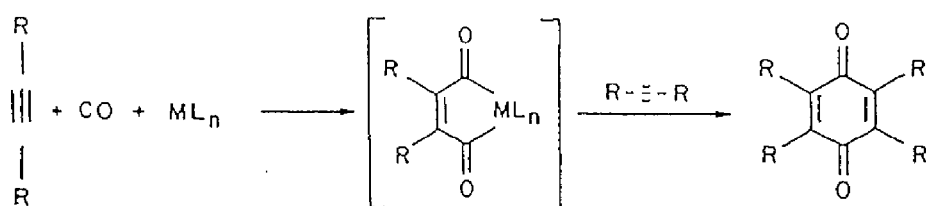


(17.13)

17.3 Katalyzované cyklooligomerizační reakce alkinů.

17.3.1 Inzerce CO.

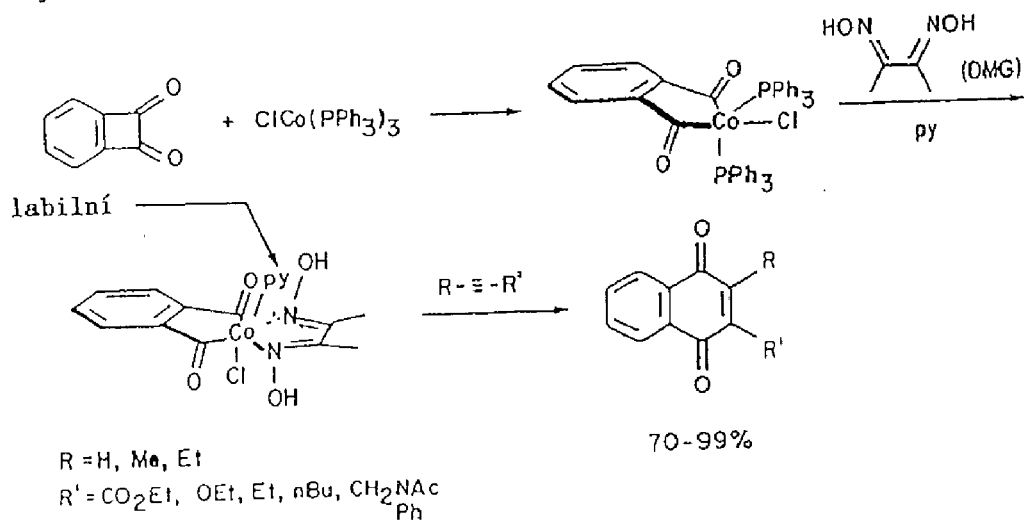
Alkiny reagují v přítomnosti přechodných kovů s CO za vzniku pestré směsi produktů. Dlouho bylo známo, že jedním z reakčních produktů jsou chinony, o kterých se předpokládalo, že vznikají přes maleinylový intermediát (Schéma 17.14). Reakce však nemá syntetický význam, protože při ní vzniká nedělitelná směs mnoha produktů.



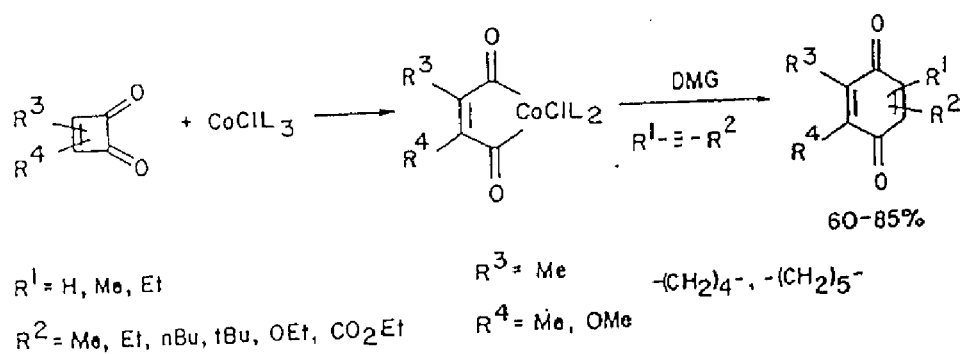
(17.14)

Tento problém vyřešil Liebeskind, vypracováním syntézy maleinylových a ftalylových komplexů, která umožnila provést jejich reakci s alkinem v samostatném kroku¹³. Ftalylový komplex vzniká reakcí benzocyklobutandionu s $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$. Tento komplex reaguje s alkinem v přítomnosti Ag^+ nebo lépe dimethylglyoximu a pyridinu (tvorí se koordinačně nenasycený, a proto reaktivní komplexní kationt) za vzniku naftochinonů (Schéma 17.15). Podobným způsobem reaguje i maleinylový derivát¹⁴ (Schéma 17.16). Regioselektivita těchto reakcí je dána především

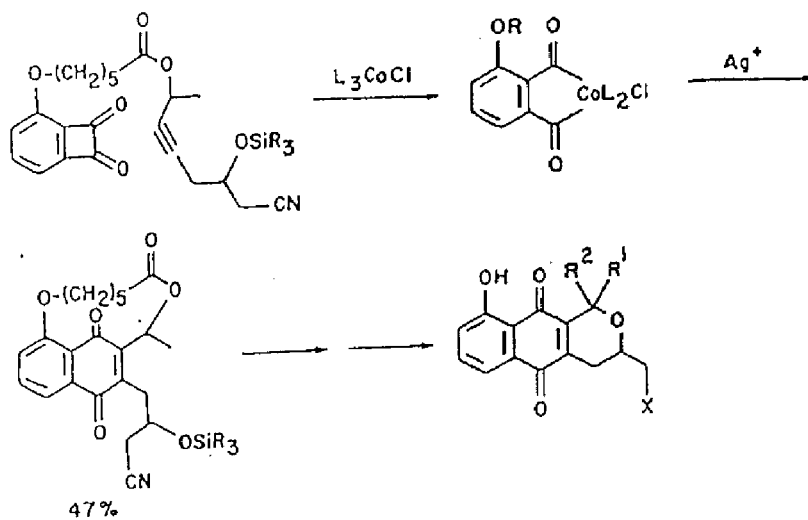
elektronovými vlivy. Intramolekulární varianta reakce byla využita např. k syntéze antibiotika nanomycinu A¹⁵ (Schéma 17.17).



(17.15)



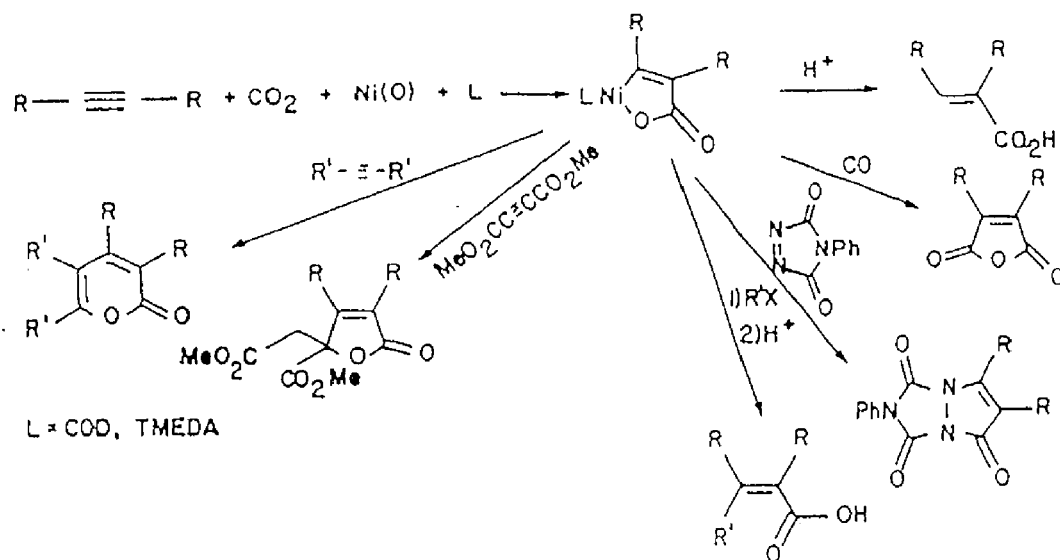
(17.16)



(17.17)

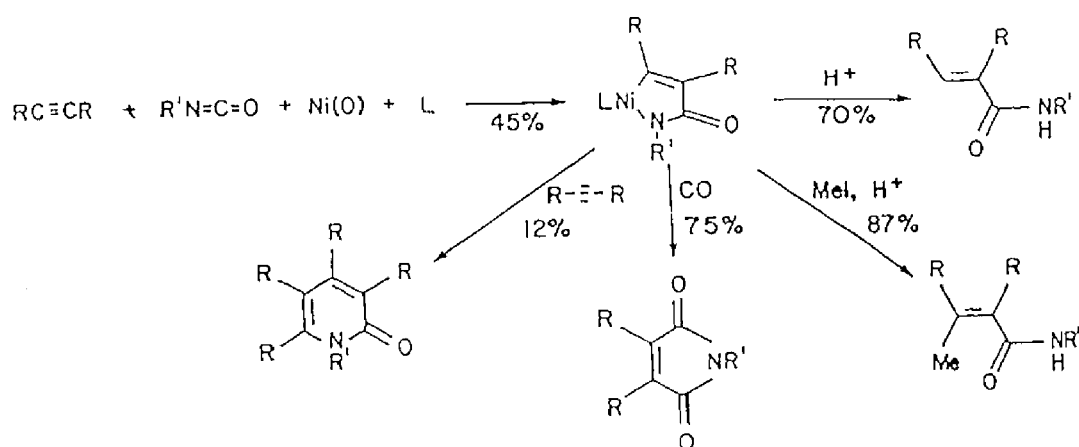
17.3.2 Inzerce CO_2 a isokyanátů.

Reakcí komplexů $\text{Ni}(0)$ s oxidem uhlíčitým a alkyny vznikají relativně stabilní, ale velmi reaktivní metalocykly, které mohou být synteticky využity pro přípravu velkého množství organických produktů⁸ (Schéma 17.18).

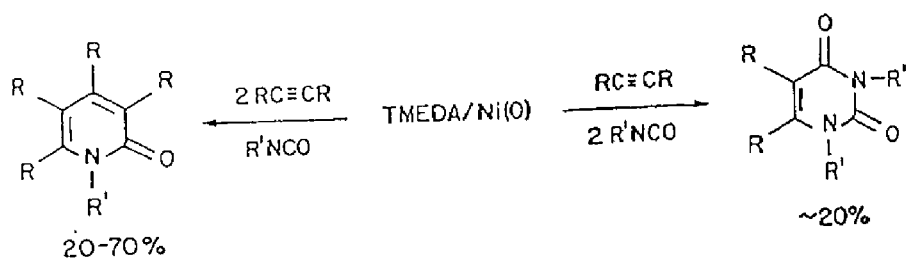


(17.18)

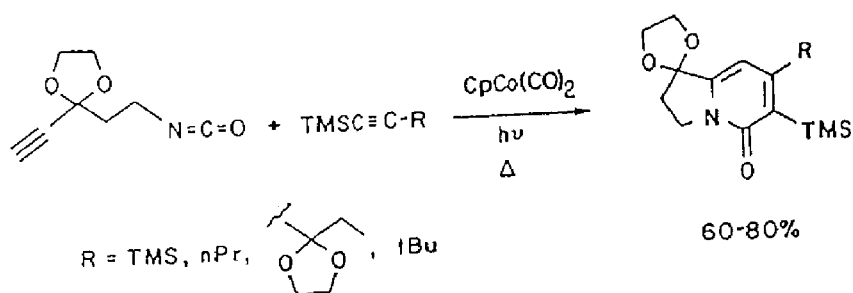
Podobně jako CO_2 reagují i isokyanáty⁸ (Schéma 17.19). Navíc TMEDA komplexy $\text{Ni}(0)$ katalyzují v závislosti na reakčních podmínkách a poměru reagujících komponent vznik 2-pyridonů nebo pyrimidinových bází¹⁶ (Schéma 17.20). Jsou známy i intramolekulární případy této reakce¹⁷ (Schéma 17.21).



(17.19)



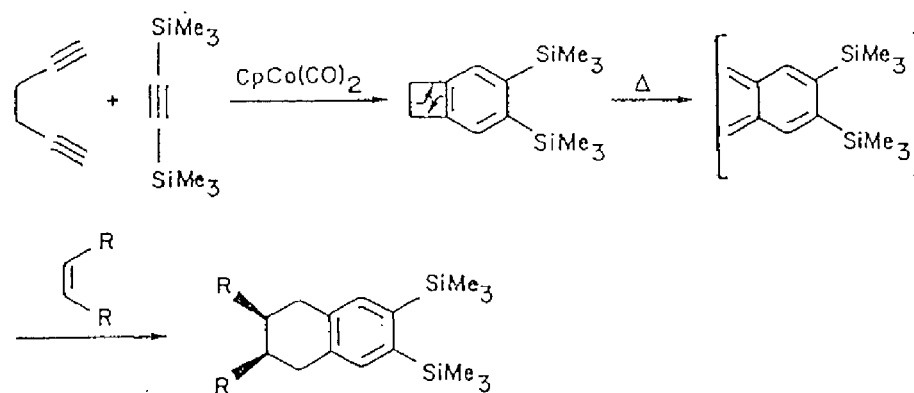
(17.20)



(17.21)

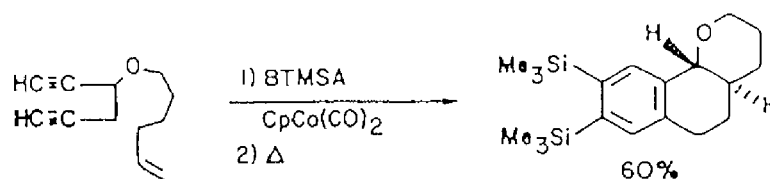
17.3.3 Cyklotrimerizace alkinů.

Tuto dlouho známou reakci, která poskytuje aromáty, katalyzuje mnoho přechodných kovů. Mezi nejúčinnější katalyzátory patří komplexy typu CpCoL_2 (např. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$). Mechanismus trimerizace byl uveden v Kapitole 8. Zahnuje koordinaci dvou molekul alkinu, tvorbu metalacyklopentadienu a koordinaci další molekuly alkinu, následovanou vznikem produktu a regenerací katalyzátoru. V tomto uspořádání je však reakce použitelná pouze k přípravě symetricky substituovaných benzenů. Pokusy o smíšenou cyklotrimerizaci dvou různých alkinů vedou ke směsi všech možných isomerních produktů. Jednoduché řešení tohoto problému vypracoval Vollhardt¹⁸ a aplikoval je na syntézu mnoha polycyklických sloučenin z jednoduchých výchozích látek¹⁹. Toto elegantní řešení je založeno na reaktivitě bis(trimethylsilyl)acetyleny (BTMSA), který sám o sobě ze sterických důvodů necyklotrimerizuje, ale může kocyklotrimerizovat s jinými alkiny. Reakcí BTMSA s 1,5-hexadiinem vzniká benzocyklobutan, který je velmi reaktivní a zahřátím generuje o-benzochinoidní systém, který velmi ochotně podléhá Diels-Alderově reakci s různými alkeny (Schéma 17.22). Protože trimethylsilylová skupina je dobrou odstupující skupinou při elektrofilních reakcích, je tímto způsobem dostupná řada tetrahedronaftalenových derivátů.



(17.22)

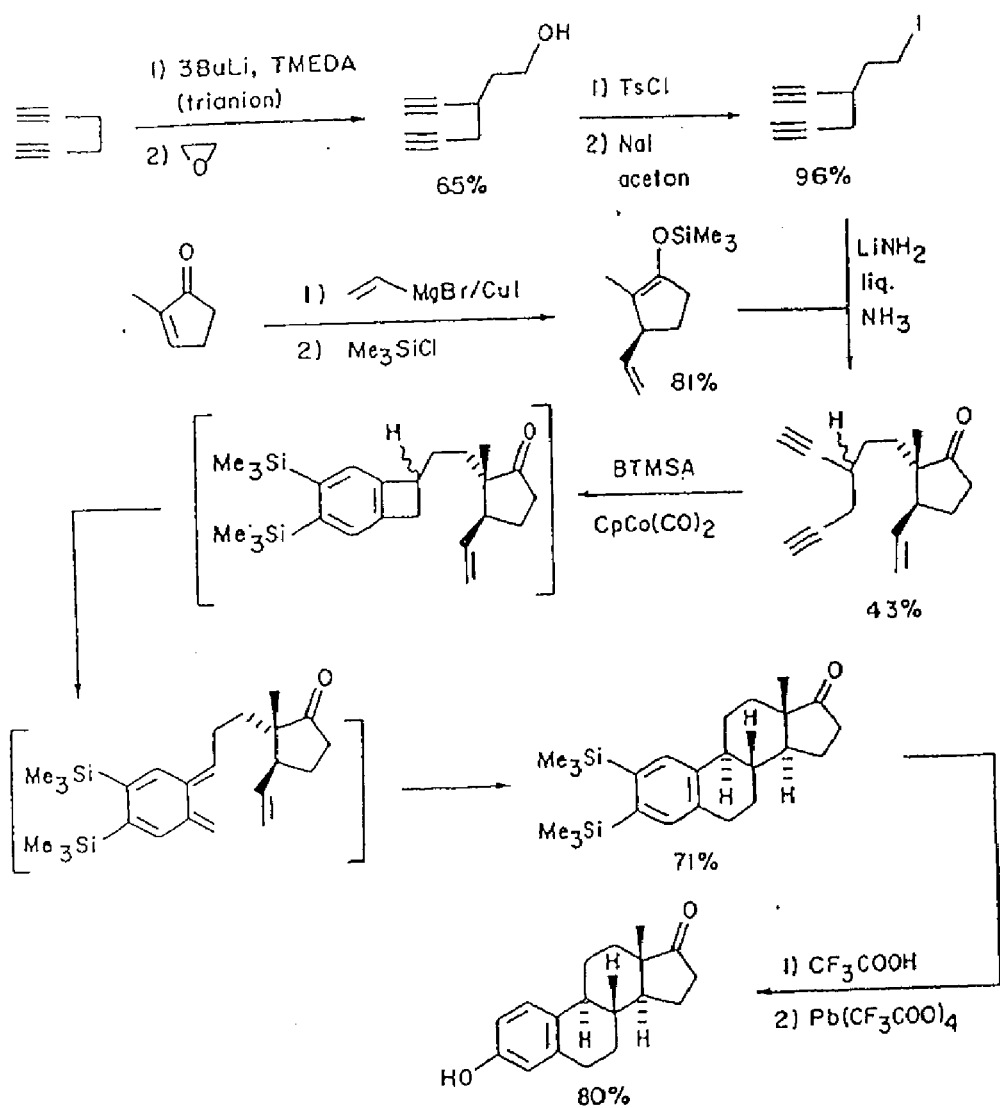
Zavedení dienofilu do molekuly dienu umožňuje výstavbu polycyklických systémů v jediném kroku např. (Schéma 17.23). Pravděpodobně nejznámější aplikací je syntéza racemického estronu²⁰ (Schéma 17.24).



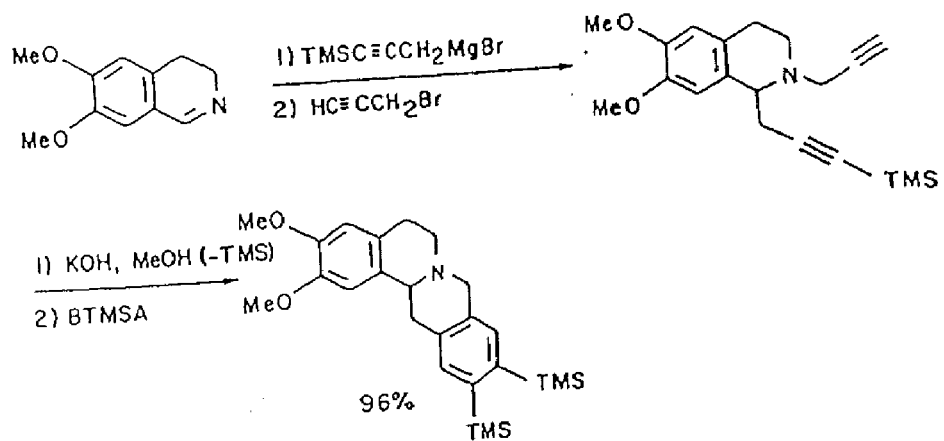
(17.23)

Rovněž diiny s delším řetězcem reagují, což je zřejmé ze syntézy protoberberinového systému²¹ (Schéma 17.25).

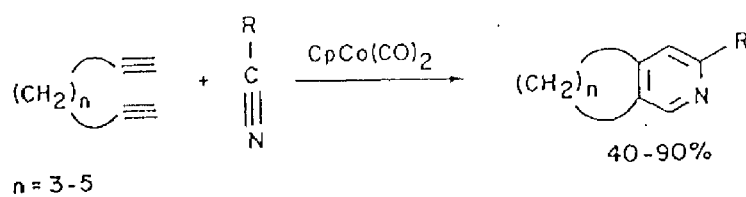
Nitřilová skupina je dalším typem trojné vazby, která sama o sobě netrimerizuje, ale je schopná kotrimerizovat s alkinými za vzniku pyridinů. V případě nesymetrických alkinů vzniká opět směs všech možných isomerů, reakcí s diinými vznikají deriváty isochinolinu²² (Schéma 17.26).



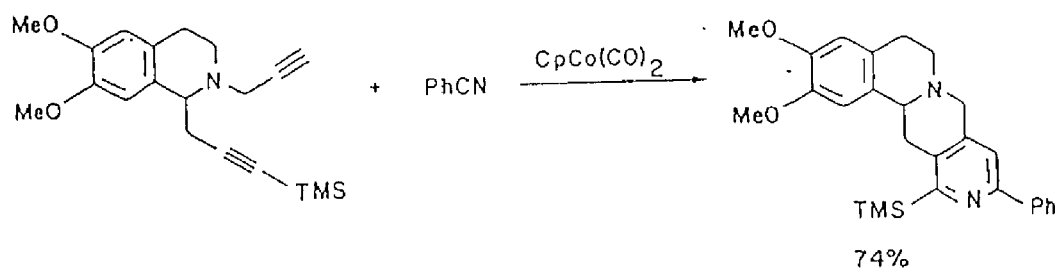
(17.24)



(17.25)

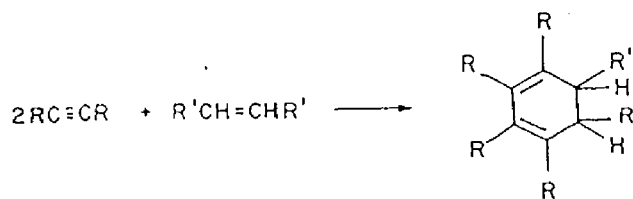


(17.26a)

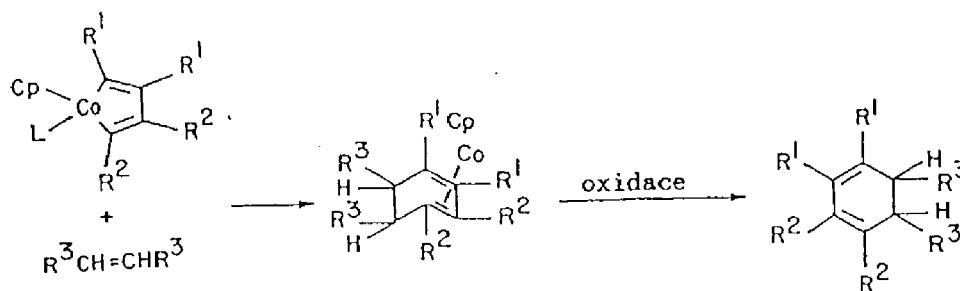


(17.26b)

Některé komplexy, které katalyzují cyklotrimerizaci alkinů, (např. $\text{CpCo(PPh}_3)_2$) katalyzují rovněž kocyklotrimerizaci alkinů s alkeny na cyklohexadieny (Schéma 17.27). Tuto reakci je možno provést postupně. Reakcí dvou různých alkinů se získá kobaltacyklopentadienový komplex, který v dalším kroku reaguje s alkenem za vzniku cyklohexadienového komplexu²³ (Schéma 17.28).

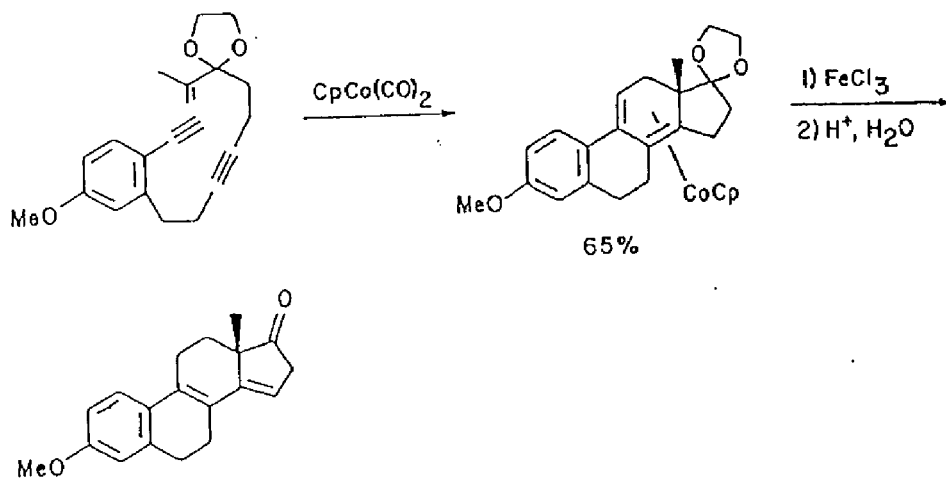


(17.27)



(17.28)

Intramolekulární verze této reakce byla využita Vollhardtem opět k syntéze estronu²⁴ (Schéma 17.29).



(17.29)

Poznámky a reference:

1. Přehled: Reger, D.L. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 229.
2. Utimoto, K. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1845.
3. Luo, F.-T.; Schreuder, I.; Wang, R.-T. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2213.
4. Arcadi, A.; Burini, A.; Cacchi, S.; Delmastro, M.; Marinelli, F.; Pietroni, B.R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 976.
5. Nicholas, K.M.; Pettit, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3475.
6. Přehled: Nicholas, K.M. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 207.
7. Např.: Mihaelian, G.S.; Gybin, A.S.; Smit, W.A.; Caple, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1269.
8. Přehledy: Pauson, P.L. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5855. Schore, N.E. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081.
9. Billington, D.C.; Pauson, P.L. *Organometallics* **1982**, *1*, 1560.
10. Exon, C.; Magnus, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2477.
11. Krafft, M.E.; Juliano, C.A.; Scott, I.L.; Wright, C.; McEachin, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1693.
12. Krafft, M.E.; Wright, C. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 151.

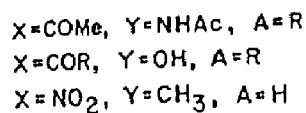
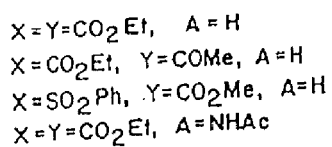
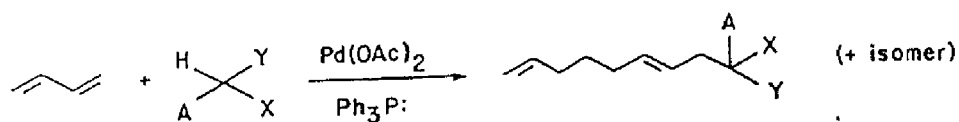
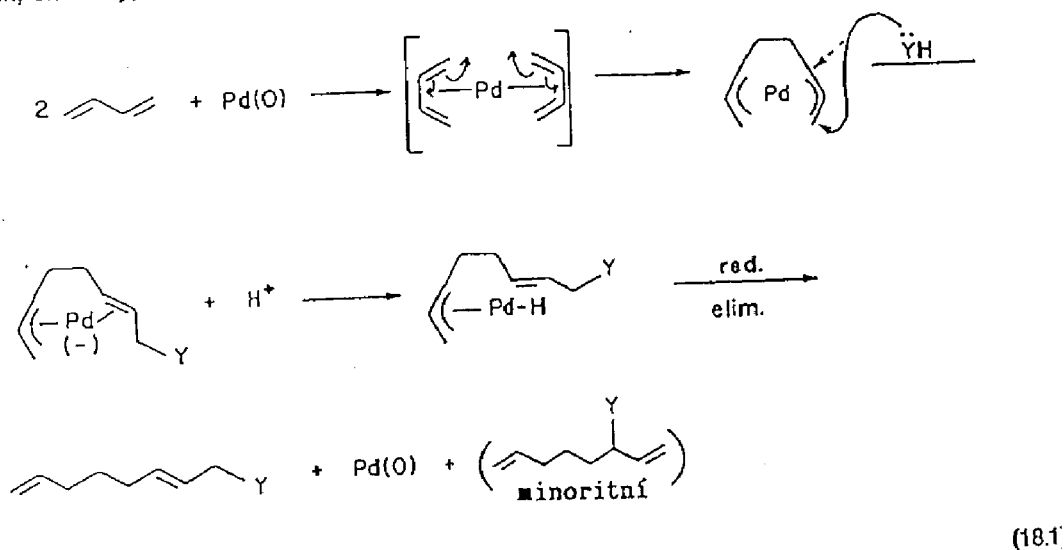
13. Liebeskind, L.S.; Baysdon, S.L.; South, M.S.; Iyer, S.; Leeds, J.P. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5839.
14. Liebeskind, L.S.; Leeds, J.P.; Baysdon, S.L.; Iyer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6451.
15. South, M.S.; Liebeskind, L.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4181.
16. Hoberg, H.; Oster, B.W. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 359.
17. Earl, R.A.; Vollhardt, K.P.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6991; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4786.
18. Vollhardt, K.P.C. *Acc. Chem. Rev.* **1977**, *10*, 1.
19. Přehled: Vollhardt, K.P.C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539.
20. Funk, R.L.; Vollhardt, K.P.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5483; **1979**, *101*, 215; **1980**, *102*, 5253.
21. Hillard, R.L.; Pamell, C.A.; Vollhardt, K.P.C. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 905.
22. Naiman, A.; Vollhardt, K.P.C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 708.
23. Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 169.
24. Dunach, E.; Halterman, R.L.; Vollhardt, K.P.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1664.

18. SYNTETICKÉ VYUŽITÍ η^3 -ALLYLOVÝCH KOMPLEXŮ PŘECHODNÝCH KOVŮ.

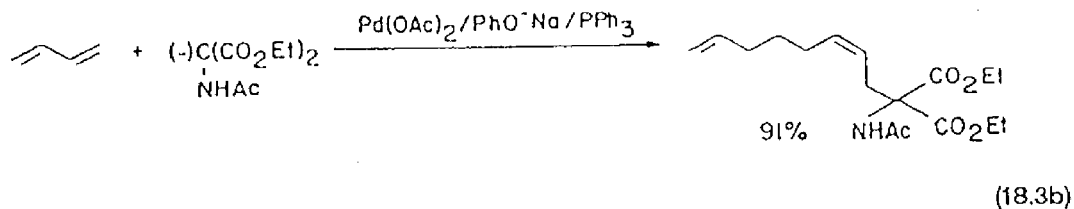
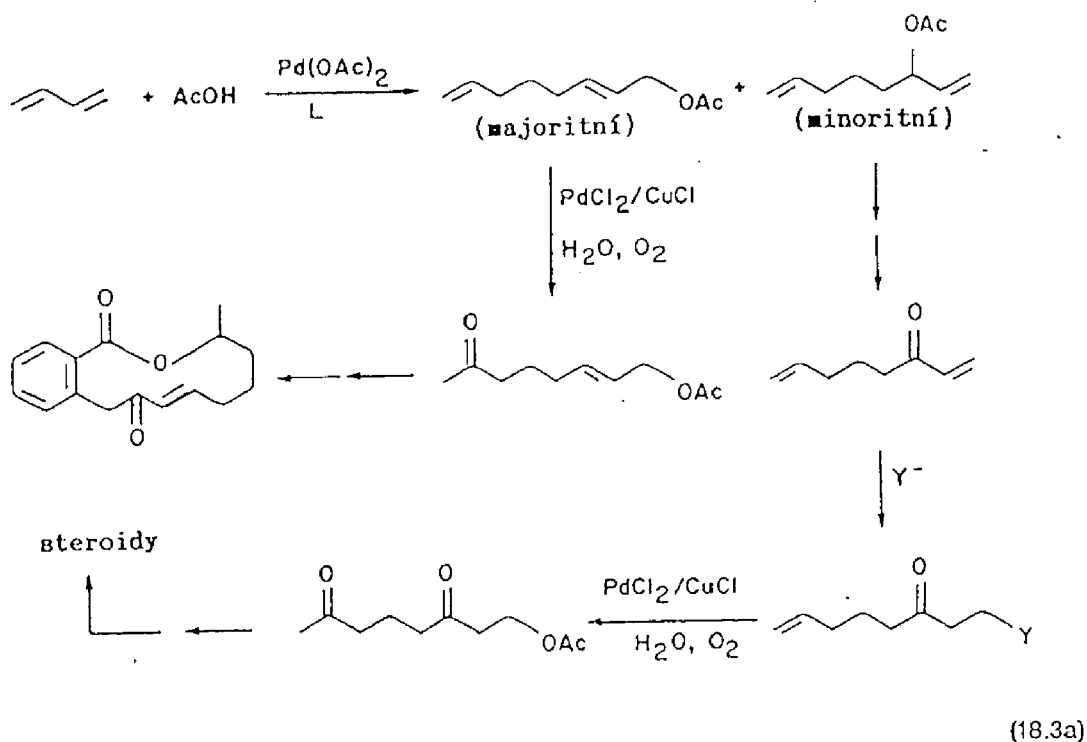
Ačkoliv jsou η^3 -allylové komplexy velmi běžné, je naprostá většina syntetických aplikací založena na chemii η^3 -allylových komplexů palladia. Reakce allylových komplexů niklu, železa, kobaltu, molybdenu a wolframu našly dosud jen omezené syntetické využití.

18.1 Palladiem katalyzovaná telomerizace konjugovaných dienů.

Konjugované dieny reagují v přítomnosti Pd(0) s nukleofily za vzniku dimeru, který obsahuje jeden ekvivalent nukleofilu. Mechanismus této reakce zahrnuje Pd(0) katalyzovanou "reduktivní" dimerizaci butadienu za vzniku bis η^3 -allylpalladiového komplexu, který pak reakcí s nukleofilem a následnou reduktivní eliminací vzniklého η^3 -allylpalladium hydridu poskytne produkt a regeneruje Pd(0) katalyzátor (Schéma 18.1). Jako nukleofil lze použít vodu, aminy, alkoholy, soli karboxylových kyselin, enaminy, nitroalkany a stabilizované karbanionty¹ (Schéma 18.2).

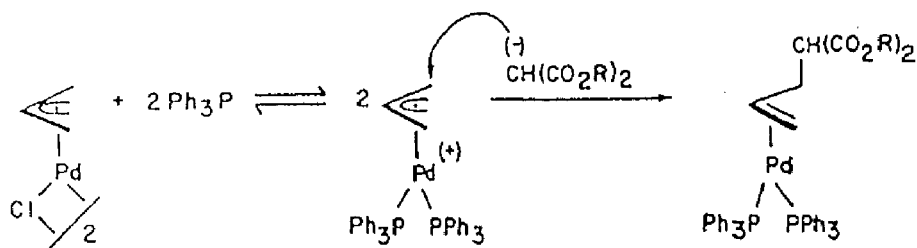


Reakce může být zdrojem funkcionalizovaných nenasycených systémů^{2,3} (Schéma 18.3).



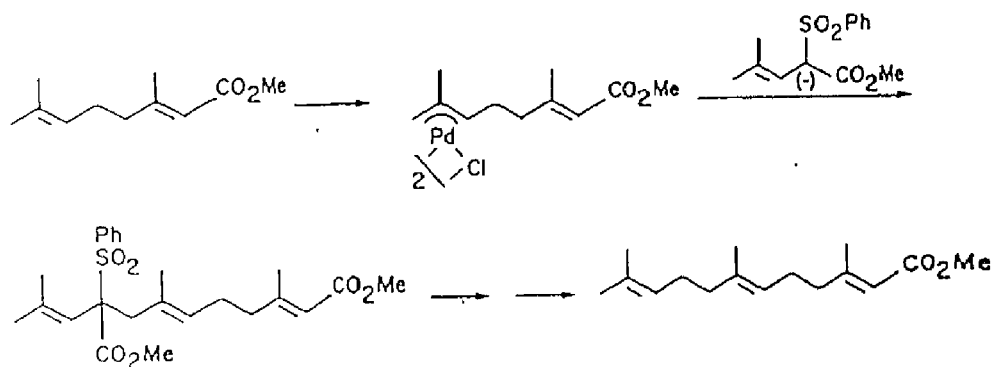
18.2 Stechiometrické reakce η^3 -allylových komplexů palladia.

η^3 -allylpalladiové halogenidy (příprava viz Kapitola 2) tvoří dimery s halogenovými můstky, které jsou inertní k mnoha chemickým činidlům. Reakcí těchto dimerů se silně koordinujícími ligandy, jako jsou fosfiny nebo DMSO, vznikají monomerní komplexní kationty, jejichž allylový ligand snadno reaguje s nukleofily (Schéma 18.4). Tato reakce je značně obecná pro celou řadu allylových komplexů a stabilizovaných karbaniontů. Unesymetrických η^3 -allylpalladiových komplexů se většinou přednostně alkyluje méně substituovaný konec η^3 -allylového systému. Kromě stabilizovaných karbaniontů reagují i enoláty ketonů a aminy.



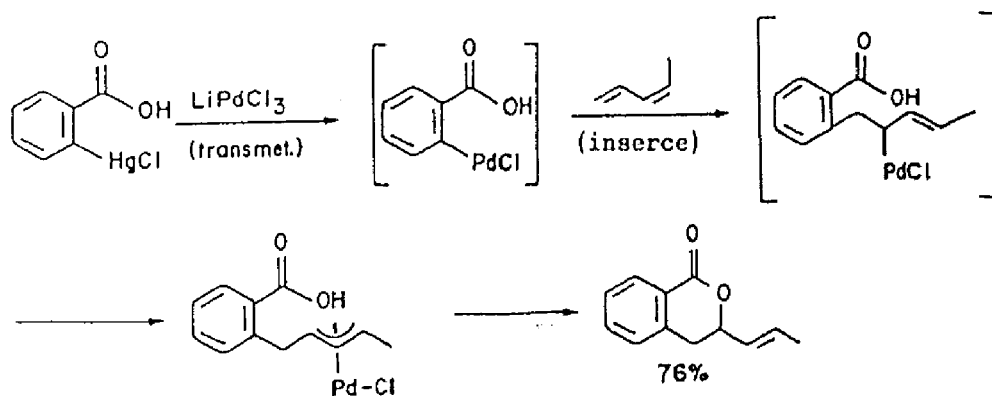
(18.4)

Schopnosti nekonjugovaných dvojných vazeb tvořit přednostně η^3 -allylové komplexy a skutečnosti, že karbanionty stabilizované sulfonovou skupinou reagují s těmito komplexy výlučně na méně substituovaném konci bylo využito k zavedení "prenylové" skupiny ($\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$) při syntéze přírodních polyisoprenoidů⁴ (Schéma 18.5).



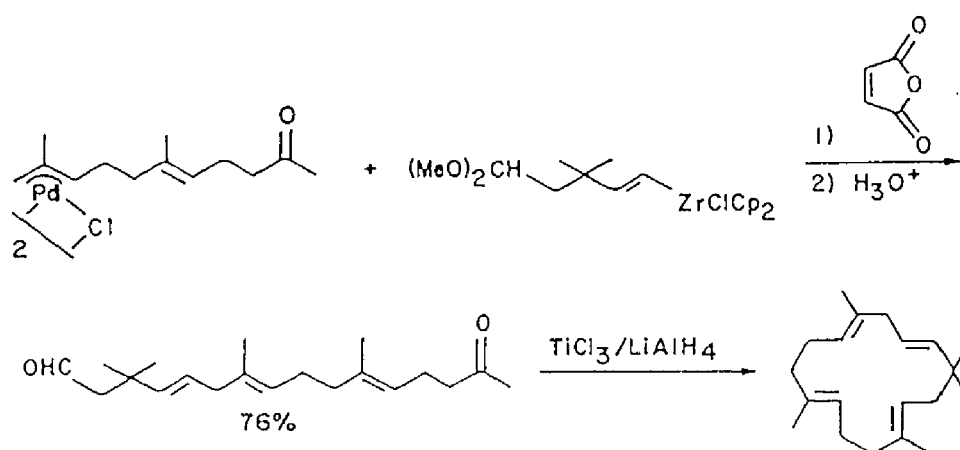
(18.5)

Kombinace tvorby η^3 -allylpalladiových komplexů reakcí organortuťnatých sloučenin s dieny (inzerce) a intramolekulární nukleofilní adice na η^3 -allylpalladiové komplexy využil Larock k syntéze mnoha heterocyklických sloučenin⁵ (Schéma 18.6).



(18.6)

Při dosud uvedených reakcích dochází k adici nukleofilu z opačné strany, než je vázán kov. Řada uhlíkatých nukleofilů však atakuje nejdřív kov a následná reductivní eliminace vede k přenosu na allylovou skupinu. Takto probíhá např. reakce alkenylzirkoničitých sloučenin získaných hydrozirkonací alkinů s η^3 -allylpalladiovými komplexy. Transmetalací dojde k přenosu alkenylové skupiny ze značně elektroaktivního zirkonia na méně elektroaktivní palladium. V přítomnosti silných π -akceptorových ligandů, nejčastěji maléinanhydridu, dojde k tvorbě C-C vazby. McMurry využil této reakce k přípravě nenasyceného ketoaldehydu, který sloužil jako meziprodukt při syntéze makrocyclického polyenu⁶ (Schéma 18.7).

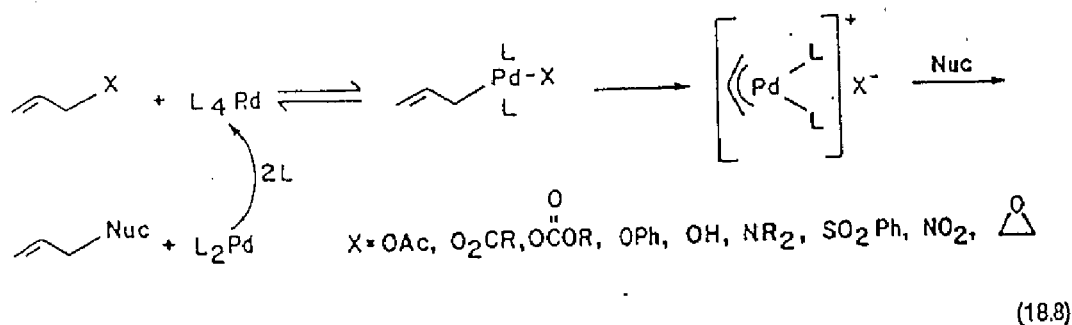


(18.7)

18.3 Palladiem katalyzované reakce allylových substrátů.

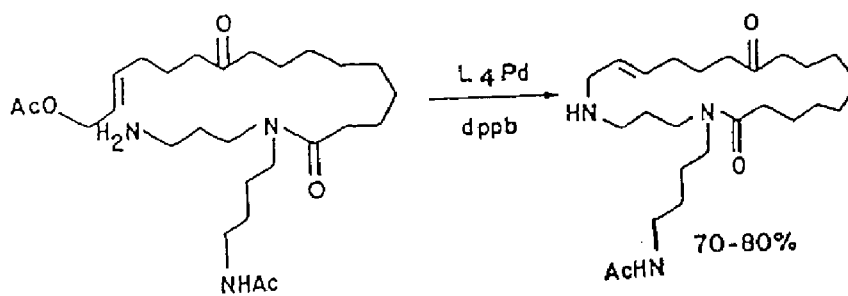
Reakce uvedené v předchozí části jsou sice užitečné pro alkylation a aminaci allylových systémů, jejich vážným nedostatkem však je použití stechiometrického množství drahých solí palladia. Mnohem užitečnější jsou podobné reakce založené na Pd(0)-katalyzované nukleofilní substituci allylových derivátů. Obvyklými allylovými substráty jsou acetáty a ostatní estery, ethery, alkoholy, aminy, sulfonáty, epoxidy a nitroderiváty. Nejběžnější nukleofily jsou stabilizované karbanionty a aminy. Chirální allylové substráty obvykle reagují se zachováním konfigurace, což je důsledek dvojnásobné inverze (Kapitola 6). Předpokládá se, že stejně jako u stechiometrických reakcí, které byly diskutovány dříve, je reakce zahájena oxidativní adicí allylového substrátu na Pd(0), čímž vznikne kationoidní η^3 -allylový komplex. Reakcí tohoto allylového komplexu s nukleofilem vznikne produkt allylové substituce a regeneruje se Pd(0) katalyzátor (Schéma 18.8). Tento mechanismus vysvětluje pozorovanou retenci konfigurace, způsobenou inverzí při oxidativní adici a další inverzí při reakci s nukleofilem. Při reakci allylacetátu s $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ však nebylo možno η^3 -allylový komplex detekovat, i když, jak bylo zjištěno později, dochází za podmínek reakce k 1,3 posunu acetátu.

Tento výsledek dokumentuje, že (pokud je uvedený mechanismus správný) η^3 -allylový komplex je přítomný pouze v nepatrném množství v rovnováze s výchozími složkami.

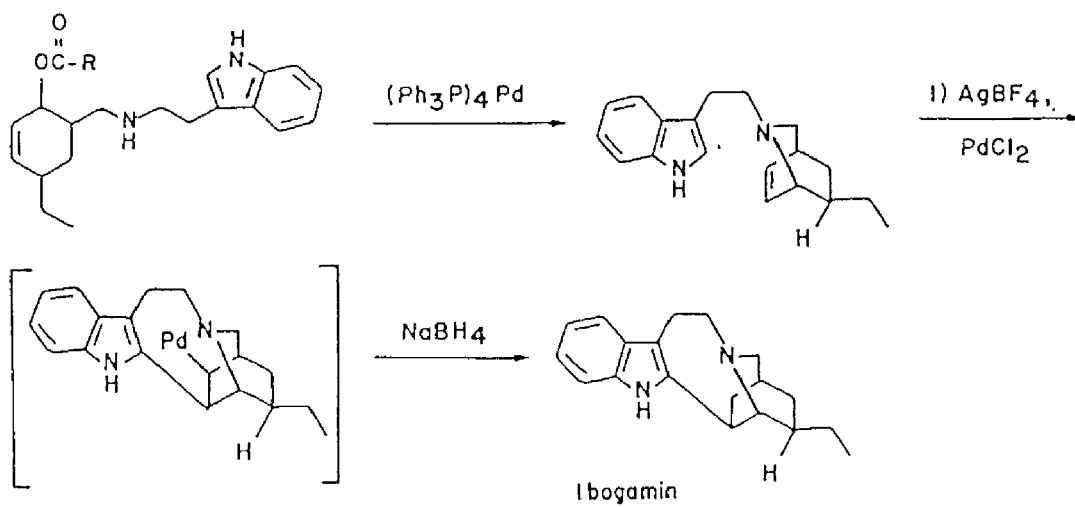


V některých případech byla při Pd(0) katalyzované allylové substituci pozorována ztráta selektivity. Tento jev je přičítán nukleofilní substituci palladia v π -allylovém intermediátu volným Pd(0)-komplexem, která probíhá s inverzí⁷. Tento jev nabývá na významu s klesající reaktivitou odstupující skupiny.

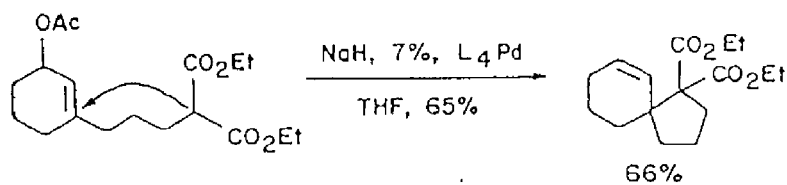
Uvedená reakce allylových derivátů tvoří základ mnoha velmi užitečných syntetických reakcí. Z obrovského množství příkladů zde uvádíme pro názornost jen několik. Nejčastěji užívaným substrátem jsou pro snadnou dostupnost allylacetáty. Velmi efektivním nukleofilem jsou i aminy. Příkladem je např. Trostova syntéza makrocyclického dusíkatého heterocyklu⁸ (Schéma 18.9) (přednostně reaguje nukleofilnější NH_2 skupina) a syntéza alkaloidu ibogaminu⁹ (Schéma 18.10). Posledně jmenovaná reakce zahrnuje Pd(II)/Ag(I) indukovanou tvorbu C-C vazby.



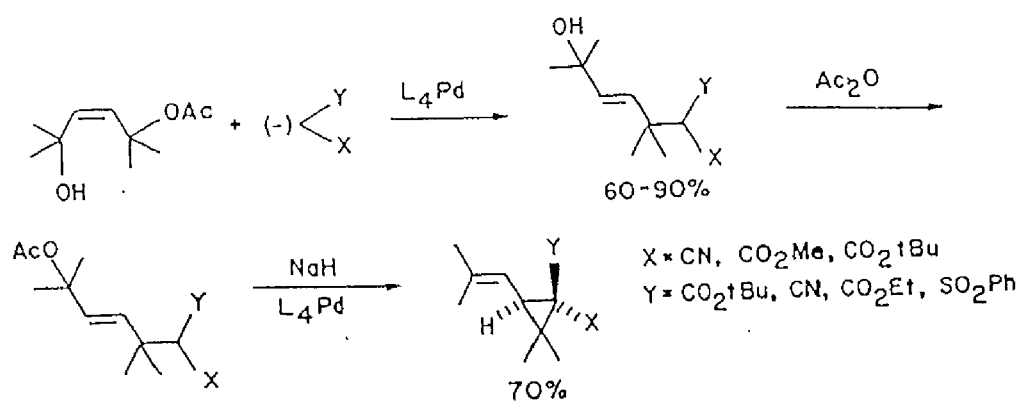
Rovněž alkylace allylacetátů našly široké uplatnění. Zvlášť zajímavé jsou aplikace těchto reakcí pro přípravu spirocyclických sloučenin¹⁰ (Schéma 18.11) a cyklopropanových derivátů¹¹ (Schéma 18.12). Reakce nenasycených allylacetátů s nenasycenými karbanionty využil Trost k elegantní syntéze tricyclických systémů¹² (Schéma 18.13).



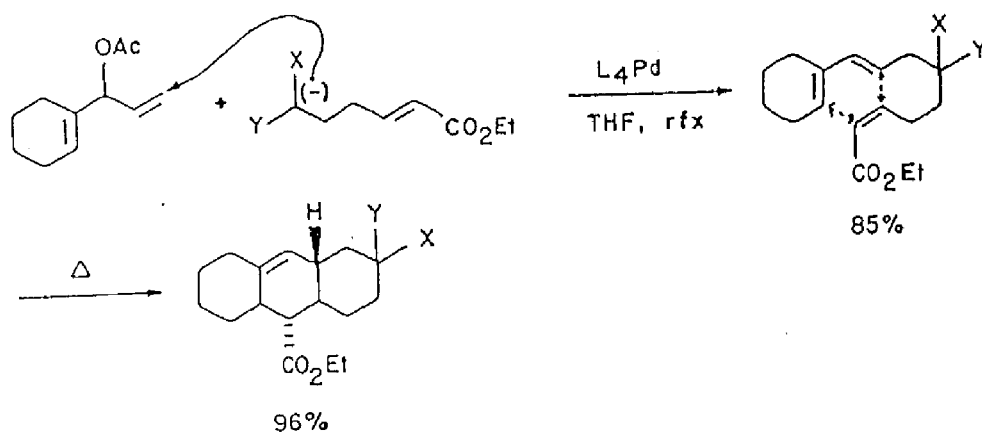
(18.10)



(18.11)

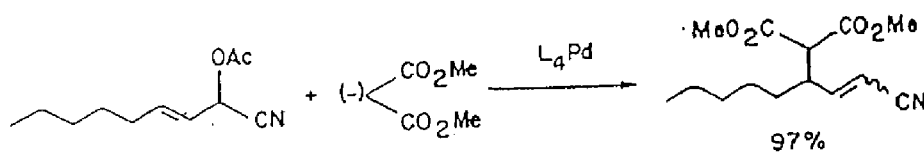


(18.12)



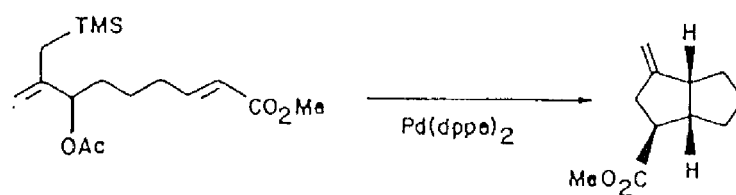
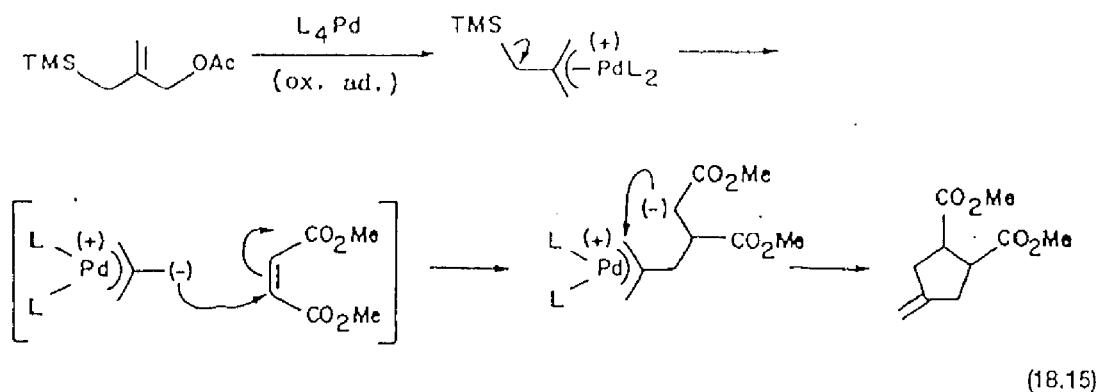
(18.13)

K reakci je možno využít i funkcionalizované allylacetáty. Např. acetáty kyanhydrinů se v přítomnosti Pd(0) rovněž alkylují stabilizovanými karbanionty¹³ (Schéma 18.14). V tomto případě dochází k reakci na vnitřní poloze allylového substituentu, pravděpodobně proto, že vzniká stabilní konjugovaný systém.

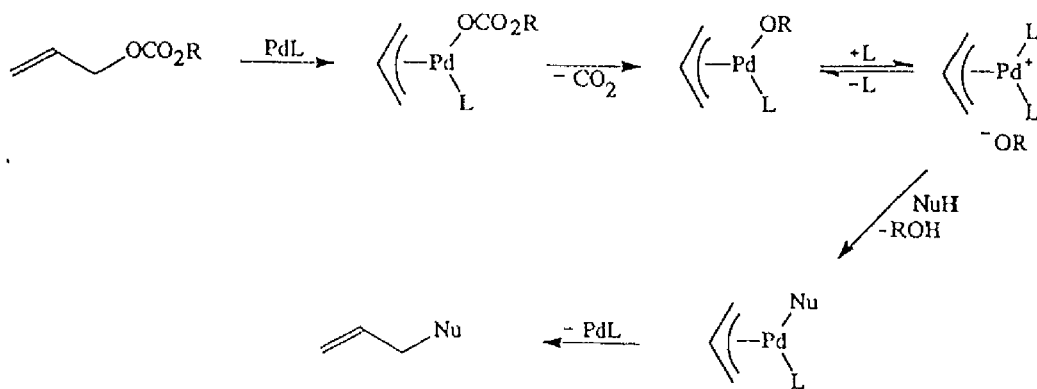


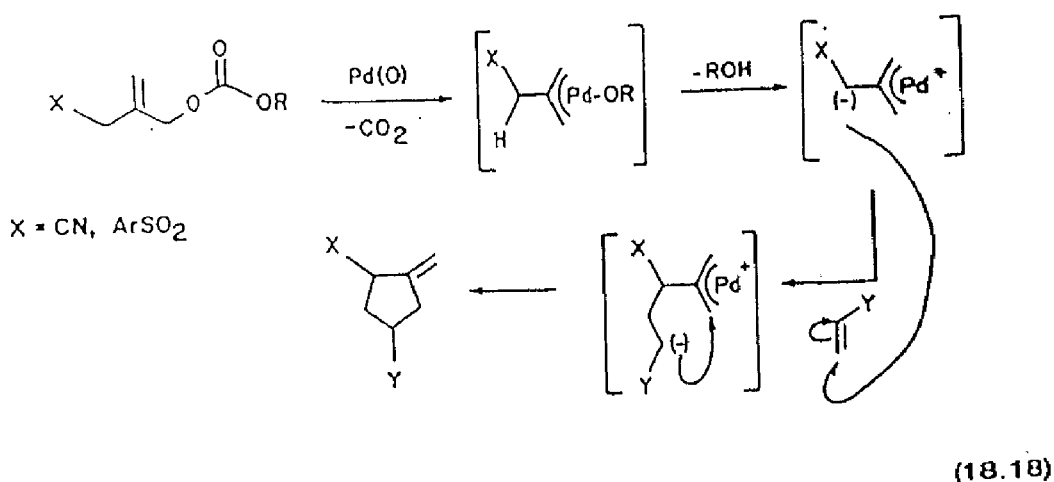
(18.14)

2-Trimethylsilylmethylallylacetáty tvoří reakci s alkeny v přítomnosti katalytického množství Pd(0) cyklopentanové deriváty¹⁴. Předpokládá se, že při této "3+2" cykloadici je meziproduktem komplexovaný trimethylenmethan, ve kterém jsou všechny methylenové skupiny ekvivalentní a který má bipolární charakter. Tento komplex se tvoří z primárně vzniklého η^3 -allylového komplexu ztrátou trimethylsilylové skupiny. Cyklizační reakce s elektronově deficitními alkeny je zahájena Michaelovou adicí aniontové části η^3 -allylového ligandu na α,β -nenasycený karbonylový systém. Takto vzniklý aniont je pak intramolekulárně zachycen elektrofilním η^3 -allylovým kationtem (Schéma 18.15). Intramolekulární uspořádání vede k bicyklickým systémům¹⁵ (Schéma 18.16).



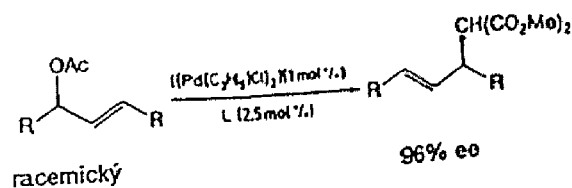
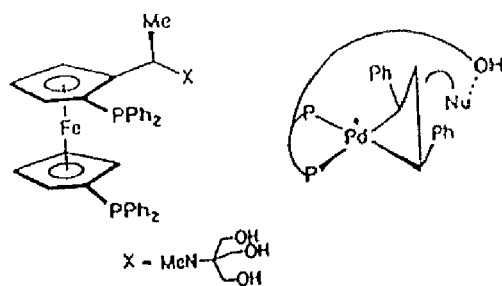
Tsuiji využil allylkarbonátů k elegantnímu vstupu do η^3 -allylpalladiové chemie. Allylkarbonáty se snadno oxidativně adují k Pd(0) komplexům a vzniklý η^3 -allylový intermediát odštěpuje CO_2 za vzniku η^3 -allylpalladiových alkokidů. Ty pak v závislosti na povaze neallylového substituentu původního karbonátu podléhají řadě synteticky užitečných reakcí¹⁶. In situ vytvořený alkokid je např. schopen působit jako báze a odtrhnout proton C-kyselin. Allylová substituce potom proběhne bez přidavku báze (Schéma 18.17). Allylkarbonáty, které obsahují skupinu schopnou stabilizovat karbaniont lze podobně jako trimethylenmethanové komplexy využít k formálním 3+2 cykloadicím¹⁷ (Schéma 18.18).



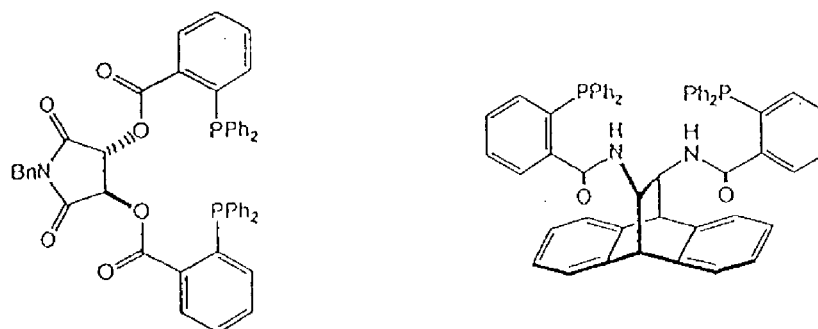


Enantioselektivní, katalyzovaná allylová substituce je v současnosti ve střední zájmu¹⁸. Problém spočívá v tom, že měkké nukleofily napadají π -allylový intermediát z opačné strany než je palladium. Vzdálenost mezi reakčním centrem a chirálním ligandem je velká a není proto překvapující, že ligandy, které jsou při jiných typech reakcí vysoce selektivní (např. (+)-DIOP), dosahují jen nízkého ee.

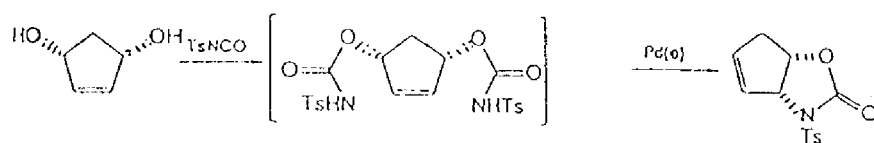
Proto bylo vypracováno několik nových koncepcí. Hayashi¹⁹ připravil katalyzátory, které mohou "dosáhnout" na opačnou stranu allylového komplexu (Obr. 18.1). V allylovém komplexu flexibilní hydroxylová skupina ligandu řídí přístup nukleofilu. S tímto katalyzátorem bylo dosaženo v reakci, kterou uvádí Schéma 18.19, 96% ee.



Jiného přístupu využil Trost²⁰, který připravil chirální ligandy odvozené od 2-difenylofosfinobenzoové kyseliny (Obr. 18.2). Tyto ligandy tvoří koordinaci palladia 13-členný kruh, ve kterém se chirální centra ligandu dostávají blíž k allylové komponentě. Tímto způsobem bylo dosaženo při reakci znázorněné ve Schématu 18.20 88% ee.

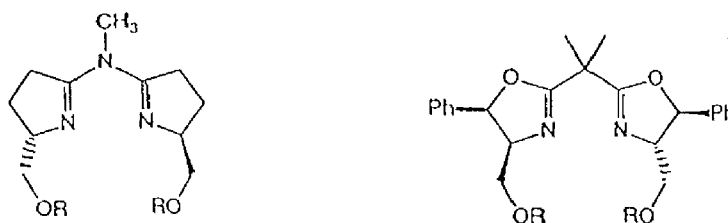


Obr. 18.2



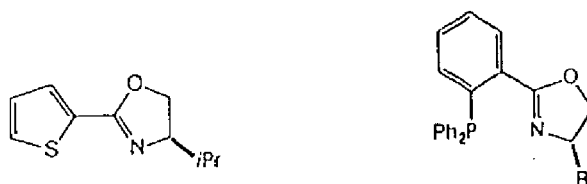
(18.20)

Vynikajících výsledků bylo dosaženo při použití C_2 symetrických, chirálních semikorinů a bis(dihydrooxazolů), které se osvědčily i u jiných typů reakcí. S ligandy uvedenými na Obr. 18.3 bylo takto dosaženo 95% resp. 97% ee²¹ v reakci uvedené ve Schématu 18.19.



Obr. 18.3

Na zcela novém principu jsou založeny ligandy znázorněné na Obr. 18.4. Jedním z možných vysvětlení jejich selektivity je, že reakce je v tomto případě kontrolována jak sterickými, tak stereoelektronovými faktory. Ve stericky nejvýhodnějším uspořádání allylového ligandu (Obr. 18.5) působí elektronově bohatý thiofenový ligand jako donor a v důsledku trans efektu dochází k přenosu elektronové hustoty na allylový uhlík v trans poloze vzhledem k atomu síry. Tento atom allylového ligandu je pak dezaktivován vůči reakci s nukleofilem. V případě právě diskutovaného ligandu je ee "pouze" 68-81% (pro reakci uvedenou ve Schématu 18.19), ale přechod k ligandu, kde je donorem atom fosforu²² vede ke zvýšení ee na 99%.



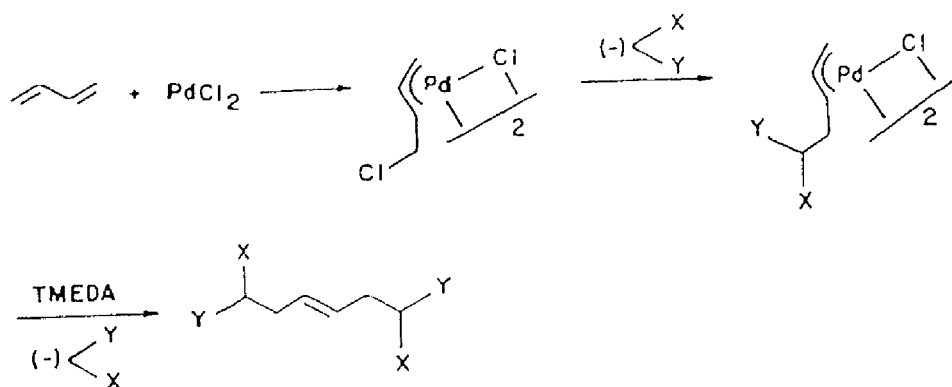
Obr. 18.4



Obr. 18.5

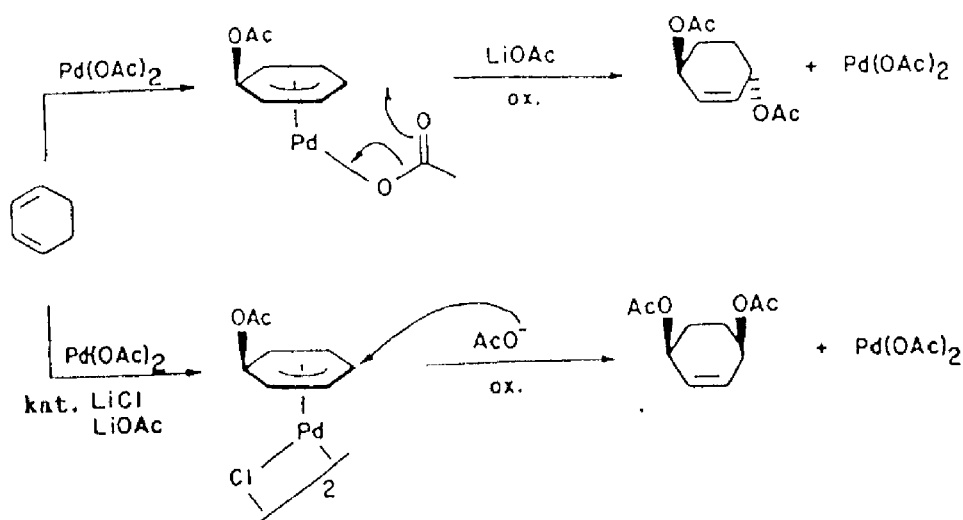
18.4 Reakce 1,3-dienů zahmující η^3 -allylpalladiové intermedláty.

η^3 -Allylpalladiové komplexy se z 1,3-dienů snadno tvoří působením PdCl_2 (chloropalladiaci). Chlormethylová skupina vzniklého dimerního komplexu je velmi reaktivní vůči nukleofilům a po přidání vhodného ligandu reaguje s nukleofily i η^3 -allylová skupina. Výsledkem je 1,4-dialkylace 1,3-dienů²³ (Schéma 18.21).

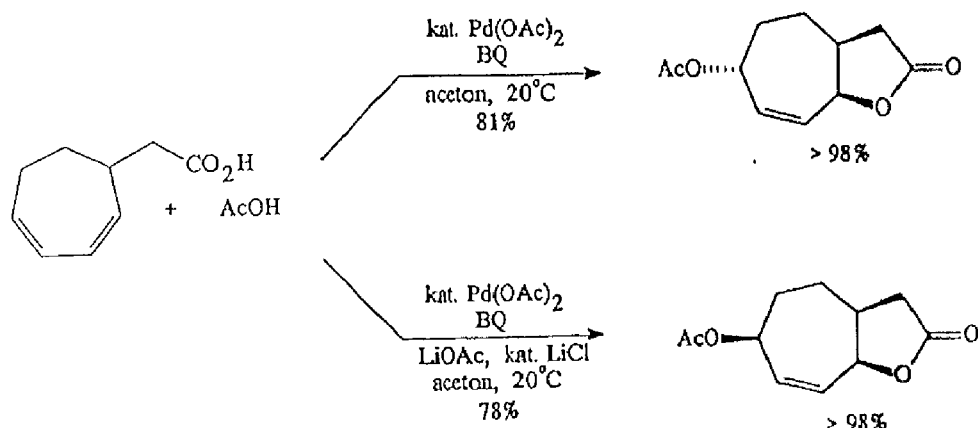


(18.21)

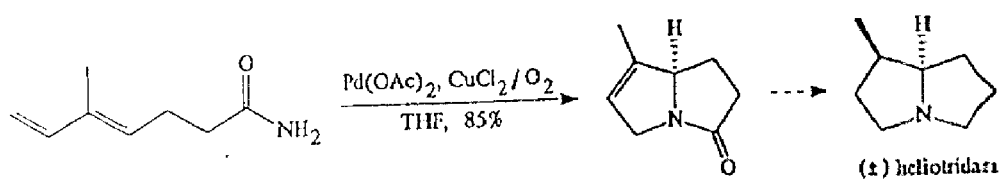
Na základě této reakce vypracoval Bäckvall velmi stereo- a regioselektivní metodu 1,4-funkcionalizace 1,3-dienů. Při použití octanu palladnatého dochází nejprve k trans acetoxyiaci (acetátový aniont přistupuje z opačné strany než je kov). V nepřítomnosti chloridových aniontů dochází v druhém stupni k cis migraci acetátu koordinovaného k palladiu na η^3 -allylový ligand a vzniku trans diacetátu. Pokud je však reakce provedena v přítomnosti katalytického množství chloridu, který je palladiem přednostně koordinován, dojde k reakci s volným acetátovým aniontem a produktem je cis diacetát²⁴ (Schéma 18.22). Při reakci dochází k redukcí Pd(II) na Pd(0), a proto je nutná přítomnost oxidačního činidla (benzochinonu), které oxiduje Pd(0) zpět na Pd(II) a činí tak reakci katalytickou. Intramolekulární provedení této reakce je rovněž možné²⁵ (Schéma 18.23).



(18.22)



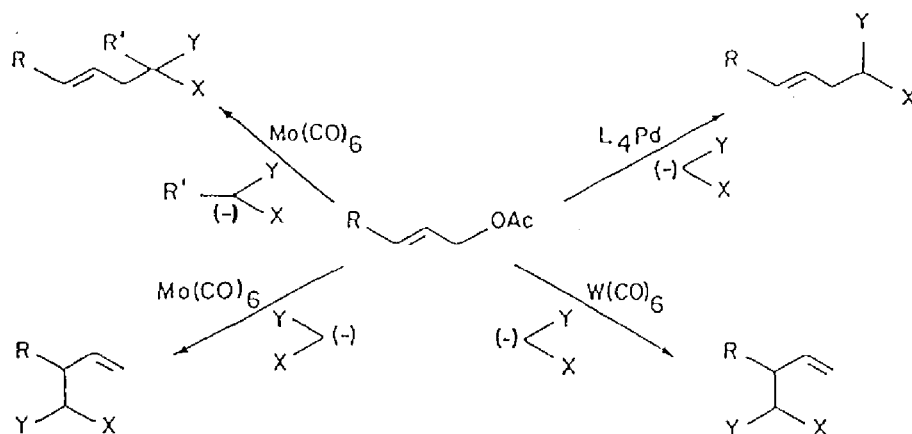
(18.23a)



(18.23b)

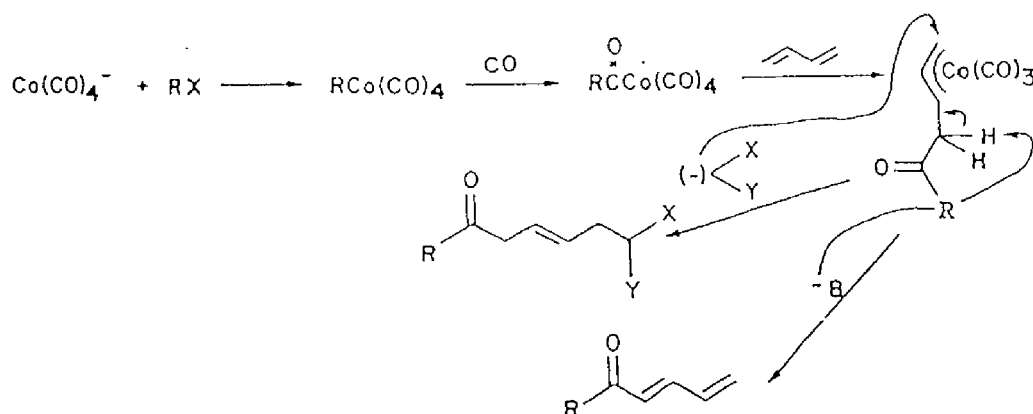
18.5 Aplikace allylových komplexů ostatních kovů.

Podobně jako palladium(0) katalyzují reakci allylacetátů s nukleofily i komplexy Mo(0) a W(0). V tomto případě má však reakce rozdílnou regioselektivitu. Zatímco allylpalladiové komplexy reagují na méně bráněném konci allylového systému, poskytují wolframem katalyzované reakce výlučně produkt adice na více substituovaném konci²⁶. Produkt Mo(0) katalyzované reakce závisí na sterických nárocích nukleofilu - objemné nukleofily jsou dirigovány na méně bráněný konec, stericky méně náročné substituenty vstupují na více bráněný konec allylového systému. Předpokládá se, že wolframem katalyzovaná reakce je řízena elektronovými efekty, zatímco u palladiem katalyzovaných reakcí převažují sterické vlivy. Katalýza molybdenem pak spadá mezi tyto dva extrémy (Schéma 18.24).



(18.24)

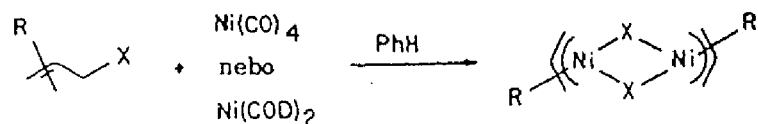
Jak již bylo uvedeno v Kapitole 14, dochází při reakci acylkarbonylových komplexů kobaltu s 1,3-dieny ke vzniku acylovaných η^3 -allylových komplexů kobaltu, které působením silné báze odštěpují proton za vzniku volných acyldienů. Působením stabilizovaných karbaniontů se takto vzniklý η^3 -allylový komplex snadno alkyluje. Výsledkem je 1,4-alkylace-acylace dienu²⁷ (Schéma 18.25).



(18.25)

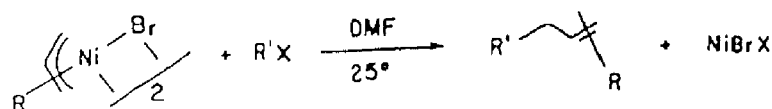
Rovněž η^3 -allylové halogenidy niklu našly uplatnění v organické syntéze²⁸. Tyto komplexy se většinou připravují reakcí allylhalogenidů s Ni(0) komplexy jako je niktetrakarbonyl (Kapitola 14) nebo bis(cyklooktadien)nikl v nepolárním prostředí (Schéma 18.26). Reakce toleruje řadu funkčních skupin a je proto velmi užitečná. Na rozdíl od obdobných komplexů palladia nelze η^3 -allylhalogenidy niklu připravit přímo z alkenů. Ačkoliv jsou tyto komplexy isostrukturální a isoelektronické s η^3 -allylovými halogenidy palladia, je jejich reaktivita zcela odlišná. Zatímco η^3 -allylhalogenidy palladia snadno reagují s nukleofily, η^3 -allylové halogenidy niklu s nukleofily

nereagují. Naopak se chovají, jako by samy byly nukleofily a reagují s organickými halogenidy, aldehydy a ketony za přenosu allylové skupiny. Jedná se však o radikálové řetězové reakce a ne pravé nukleofilní reakce.

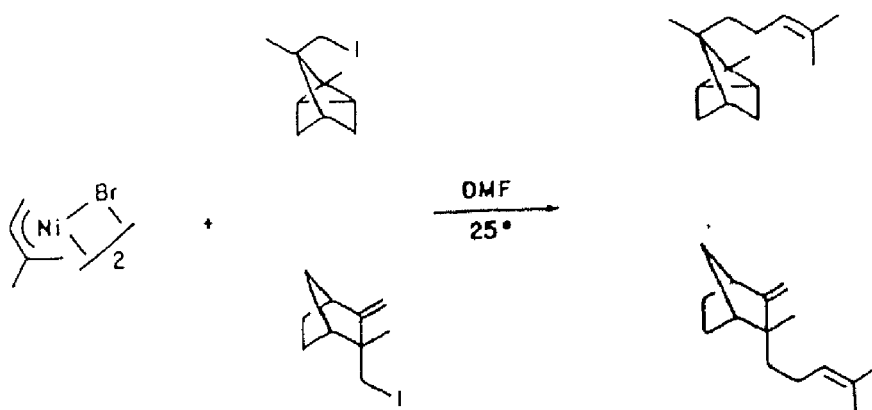


(18.26)

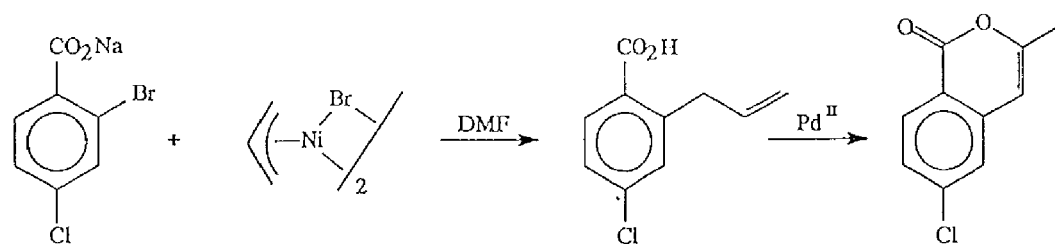
Nejužívanější reakcí η^3 -allylhalogenidů niklu je kapling s organickými halogenidy. Přitom dochází k substituci halogenu allylovou skupinou (Schéma 18.27). Tato reakce, kterou vyvinul Corey, probíhá pouze v polárních koordinujících rozpouštědlech jako je DMF, HMPA nebo N-methylpyrrolidon. Uvedeným způsobem reagují aryl, vinyl, primární a sekundární alkylbromidy a jodidy. Chloridy reagují mnohem pomaleji než bromidy a jodidy. Reakce toleruje řadu funkčních skupin včetně hydroxylové, aldehydu, ketonu, esterové, amidické a nitrilové funkce. Při aplikaci na nesymetrické η^3 -allylové komplexy dochází k reakci výlučně na méně substituovaném konci. Klasickým příkladem využití těchto reakcí je Coreyho syntéza α - a $\text{epi-}\beta$ -santalenu²⁹ (Schéma 18.28), příklad allylace aromatického systému uvádí Schéma 29³⁰.



(18.27)

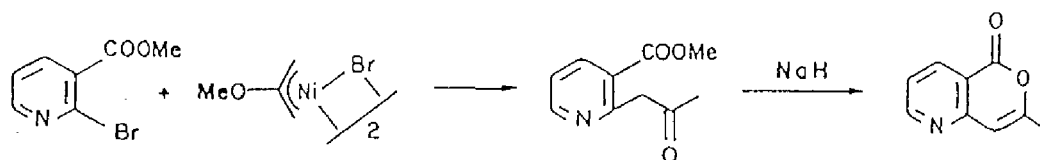


(18.28)



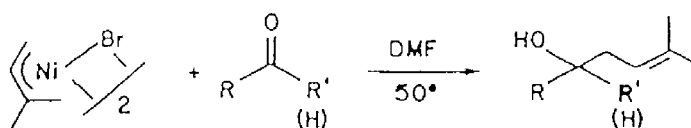
(18.29)

2-Methoxyallylový komplex niklu může sloužit k zavedení acetylové skupiny $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-}$ do substrátů jako jsou aryl a vinylhalogenidy, které za normálních podmínek s enoláty acetonu nereagují³¹ (Schéma 18.30).



(18.30)

Ačkoliv η^3 -Allylhalogenidové komplexy niklu nereagují za laboratorní teploty s aldehydy a ketony, dochází při mírně zvýšené teplotě (50°C) k adici na karbonylovou skupinu. Produktem jsou homoallylové alkoholy³² (Schéma 18.31).



(18.31)

Poznámky a reference:

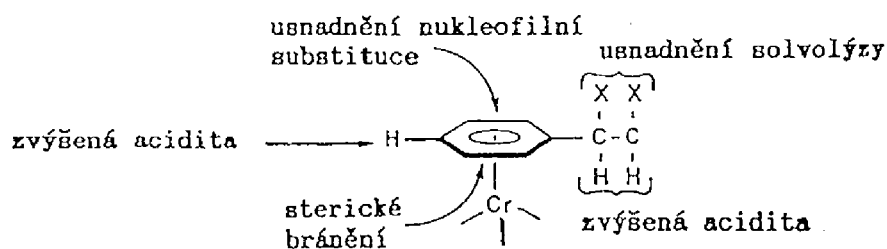
1. Přehledy: Tsuji, J. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2371; **1982**, *54*, 197.
2. Takahashi, T.; Minami, I.; Tsuji, J. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2651.
3. Haudegoud, J-P.; Chauvin, Y.; Commerluc, D. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3063.
4. Trost, B.M.; Strege, P.A.; Weber, L.; Fullerton, T.J.; Dietsche, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3426.

5. Larock, R.C.; Harrison, L.W.; Hsu, M.H. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3662.
6. McMurry, J.E.; Matz, J.R. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2723; McMurry, J.E.; Matz, J.R.; Kees, K.L.; Bock, P.A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1777.
7. Granberg, K.L.; Bäckvall, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6858.
8. Trost, B.M.; Cossy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6881.
9. Trost, B.M.; Godleski, S.A.; Genet, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3930.
10. Godleski, S.A.; Valpez, R.S. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 381.
11. Genet, J.P.; Prau, F. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2414.
12. Trost, B.M.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1781.
13. Tsuji, J.; Ueno, H.; Kobayashi, Y.; Okumoto, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2573.
14. Trost, B.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1.
15. Trost, B.M.; Chan, D.M.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3733.
16. Přehled: Tsuji, J.; Minami, I. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 140.
17. Shimizu, I.; Ohashi, Y.; Tsuji, J. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26.
18. Přehled: Reiser, O. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 547.
19. Hayashi, T. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 7.
20. Trost B.M.; Vranken D.L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 228; Trost B.M.; Vranken D.L.; Bingel C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
21. Leutenegger, U.; Umbricht G.; Fami C.; Matt P.; Pfaltz, A. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143.
22. Matt P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566.
23. Akermark, B.; Ljungquist, A.; Panunzio, M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1055.
24. Bäckvall, J.E.; Byström, S.; Nordberg, R.E. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4619.
25. Přehled: Bäckvall, J.E. *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 429.
26. Trost, B.M.; Hung, M.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7757.
27. Hegedus, L.S.; Perry, R.J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2570.
28. Přehled: Billington, D.C. *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 93.
29. Corey, E.J.; Semmelhack, M.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2755.
30. Hegedus, L.S.; Korte, D.E.; Wirth, R.K. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1329.
31. Hegedus, L.S.; Stiverson, R.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3250.
32. Hegedus, L.S.; Wagner, S.D.; Waterman, E.L.; Siirala-Hansen, K. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 593.

19. SYNTETICKÉ APLIKACE ARENOVÝCH KOMPLEXŮ PŘECHODNÝCH KOVŮ.

Ačkoliv mnoho přechodných kovů tvoří stabilní arenové komplexy, je syntetické využití těchto komplexů dosud téměř výlučně omezeno na chromtrikarbonylové komplexy. (Arenové komplexy železa a manganu se dosud uplatnily jen ve velmi omezeném rozsahu.) Existuje pro to několik praktických důvodů. Chromtrikarbonylové komplexy aromátů se dají snadno připravit zahříváním aromátu s $\text{Cr}(\text{CO})_6$, nebo působením komplexů, které snadno přenášejí chromtrikarbonylový zbytek (naftalentríkربولchromium¹; tris(acetonitril)chromiumtrikarbonyl²). Takto získané komplexy jsou na vzduchu stále krystalické látky. Neméně důležitou vlastností je snadná dekomplexace, které lze dosáhnout působením mírných oxidačních činidel (vodný roztok $\text{Ce}(\text{IV})$, I_2 , vzduch na slunečním světle). Vzhledem k tomu, že chrom není většinou v konečném produktu požadován, je dekomplexace nezbytným krokem při využití chromiumtrikarbonylových komplexů v organické syntéze. Nevýhodou syntetických aplikací chromtrikarbonylových komplexů je poměrně vysoká cena výhozího $\text{Cr}(\text{CO})_6$, který se však dá do značné míry regenerovat.

Komplexace výrazně mění chemické vlastnosti aromátů. Vzhledem k tomu, že skupina $\text{Cr}(\text{CO})_3$ je silný akceptor elektronů (srovnatelný s NO_2), jsou arenové komplexy deaktivované vůči elektrofilní substituci. Naopak reakce, které vyžadují delokalizaci záporného náboje - nukleofilní adice, nukleofilní aromatická substituce a lithiace, jsou komplexací usnadňovány. Vedle těchto elektronových vlivů se uplatňuje i sterický vliv objemné $\text{Cr}(\text{CO})_3$ skupiny, která velmi účinně blokuje aromatické jádro z jedné strany. Všechny tyto efekty, které jsou znázorněny na Obr. 19.1, je možno využít v organické syntéze.

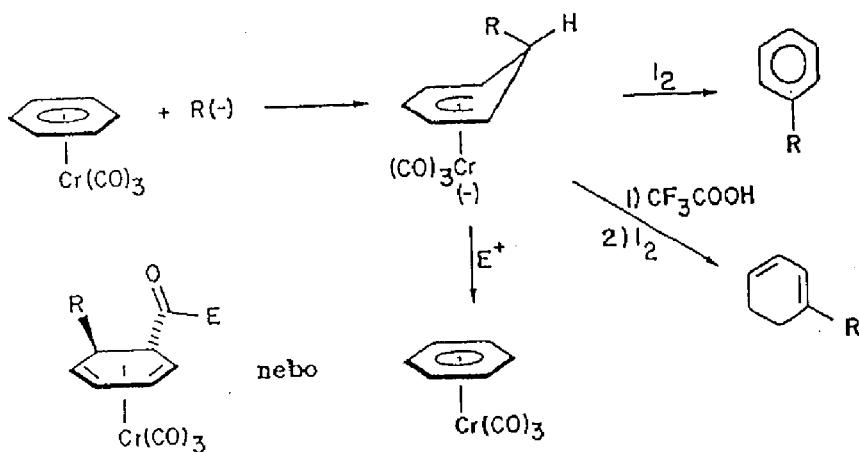


Obr. 19.1

19.1 Adice C-nukleofilů na arenové komplexy $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

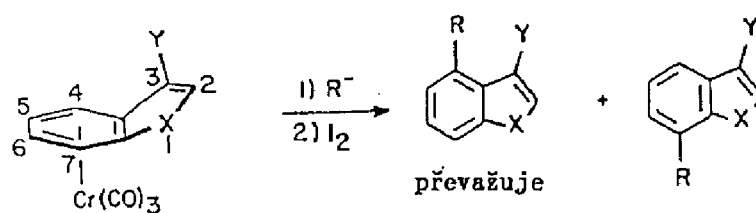
Chromtrikarbonylové komplexy arenů adují C-nukleofily za vzniku η^5 -cyklohexadienylových komplexů (Kapitola 6). K adici nukleofilu přitom dochází z opačné strany než je vázán objemný chromtrikarbonylový zbytek. η^5 -Cyklohexadienylové komplexy je možno převést oxidací jodem na

substituované aromáty, nebo protolýzou na deriváty cyklohexadienu. Reakce s jinými elektrofilými než je proton pak podle povahy elektrofilu buď regeneruje výchozí aromát, nebo poskytne acylovaný produkt (Schéma 19.1). Při reakci nukleofilů s komplexy substituovaných aromátů odpovídá regioselektivita reakce regioselektivě očekávané pro aromatickou nukleofilní substituci (*m*-ke skupině, která je donorem elektronů).



(19.1)

Aktivace a orientujícího vlivu způsobeného komplexací bylo využito k přípravě indolů a benzofuranů substituovaných v poloze 4. Tyto elektronově bohaté heterocykly za normálních okolností reagují s elektrofilými v polohách 1, 2 a 3, zatímco poloha 4 je vůči elektrofilům inertní. Komplexace těchto heterocyklů chromtrikarbonylovým zbytkem však umožňuje selektivní alkylation nukleofilů v polohách 4 a 7³ (Schéma 19.2).



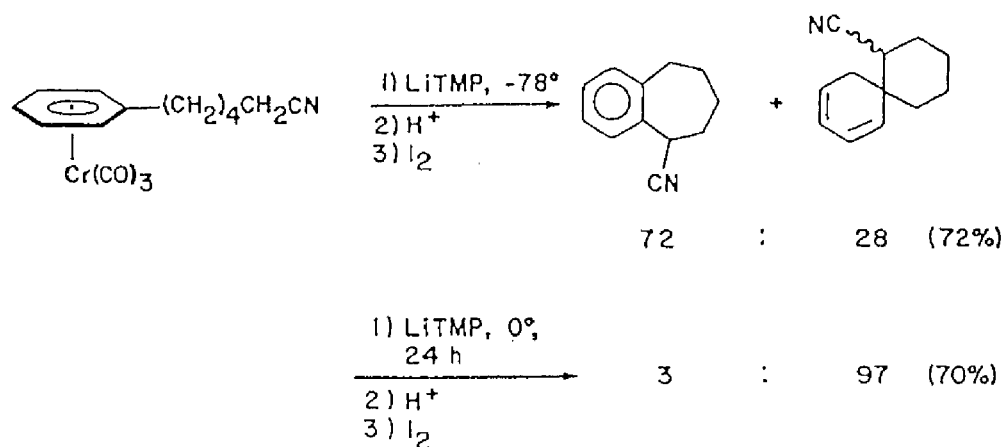
X = NH, NMe, NBz, NSiR₃, NCO₂tBu, O

Y = H, Me, CH₂SiMe₃

R = CH₂CN, , , ,

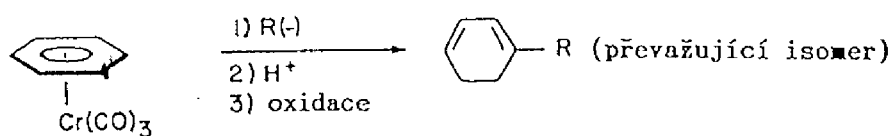
(19.2)

Užitečná je i intramolekulární verze nukleofilní alkylace komplexovaných aromátů. V závislosti na reakčních podmínkách je možno získat anelované (kinetický produkt) nebo spiro (termodynamický produkt) produkty⁴ (Schéma 19.3).

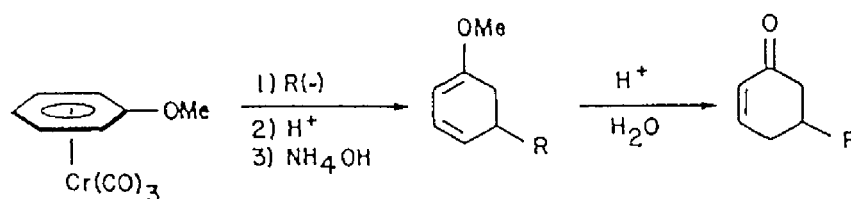


(19.3)

Na rozdíl od oxidativního štěpení η^5 -cyklohexadienylových komplexů, které poskytuje areny, vede protolýza těchto intermediátů k volným cyklohexadienům (Schéma 19.4). Tato reakce je obecná a její aplikace na η^6 -chromtrikarbonylový komplex anisolu umožňuje přípravu 3-substituovaných cyklohexenonů⁵ (Schéma 19.5). Pokud se protolytické štěpení provede v přítomnosti přebytku CO, je možno regenerovat $\text{Cr}(\text{CO})_6$.



(19.4)

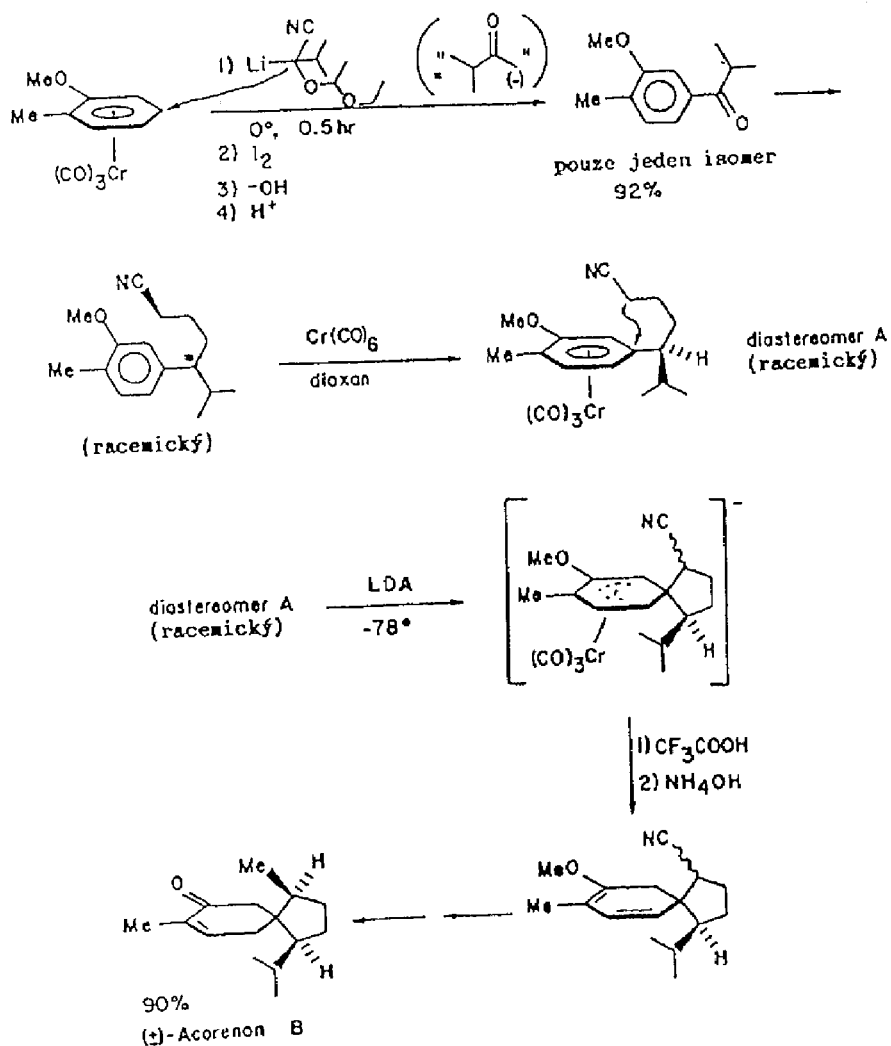


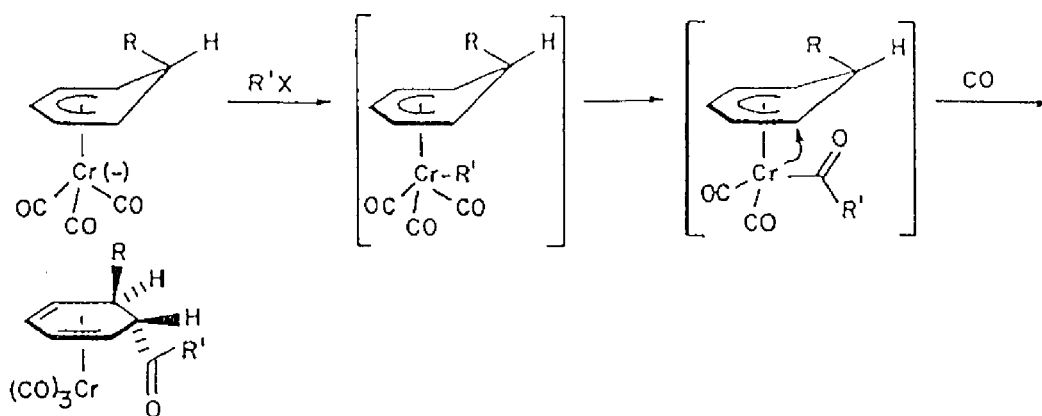
(19.5)

Příkladem syntetického využití kombinace intramolekulární alkylace a protolýzy je Semmelhackova syntéza acorenonu B⁷ (Schéma 19.6). Alkylace komplexovaného arenu chráněným kyanhydrinem (ekvivalent acylového aniontu) následovaná dekomplexací a hydrolýzou kyanhydrinu poskytla *jednu* regioisomer acylovaného aromátu. V dalších syntetických stupních bylo do

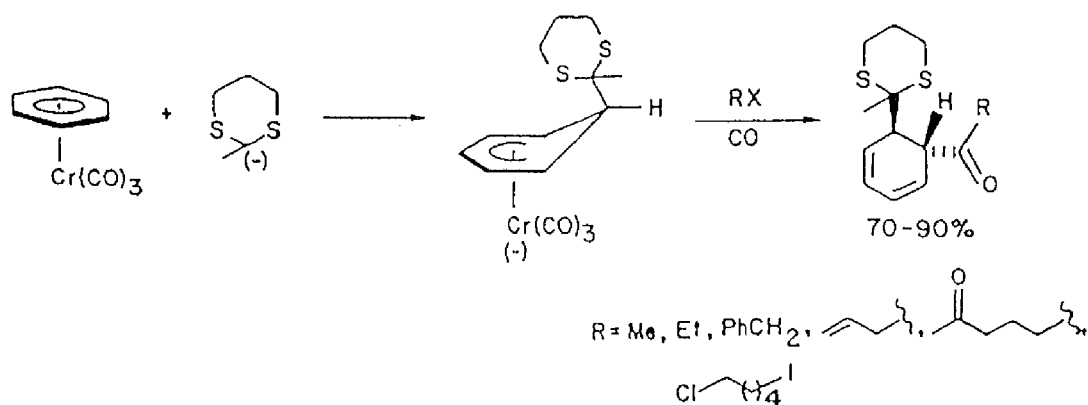
postranního řetězce zavedeno chirální centrum. Komplexace takto vzniklé racemické sloučeniny chromtrikarbonylovým zbytkem vedla ke vzniku dvou diastereoisomerních produktů ($\text{Cr}(\text{CO})_3$ přináší další prvek chiralit) v poměru 3:2. Dělení směsi diastereoisomerů a následovná intramolekulární alkylace jednoho z nich poskytla spirocyklický prekursor acorenonu B.

Zatímco reakce H^+ s η^5 -cyklohexadienylovými komplexy vede hladce k substituovaným cyklohexadienům, dochází při reakci s jinými elektrofilmi často k regeneraci původního η^6 -arenového komplexu (Schéma 19.1). Tato komplikace je způsobena tím, že většina karbaniontů reaguje s η^6 -arenovými komplexy reverzibilně a elektrofil pak přednostně atakuje karbaniont, který je v rovnováze s η^5 -cyklohexadienylovým komplexem. Řešením je v použití karbaniontů, které se adují ireverzibilně (např. 1,3-dithian). V tom případě k regeneraci původního komplexu nedochází, místo očekávané alkylace však dojde k inserci CO a produktem je odpovídající acylderivát⁸. I v tomto případě lze snadno docílit dekomplexace působením CO. Trans uspořádání zavedených substituentů je důsledkem toho, že adice nukleofilu probíhá z opačné strany než je kov, zatímco acylová skupina migruje na cyklohexanový kruh z atomu kovu (Schéma 19.7).





(19.7a)

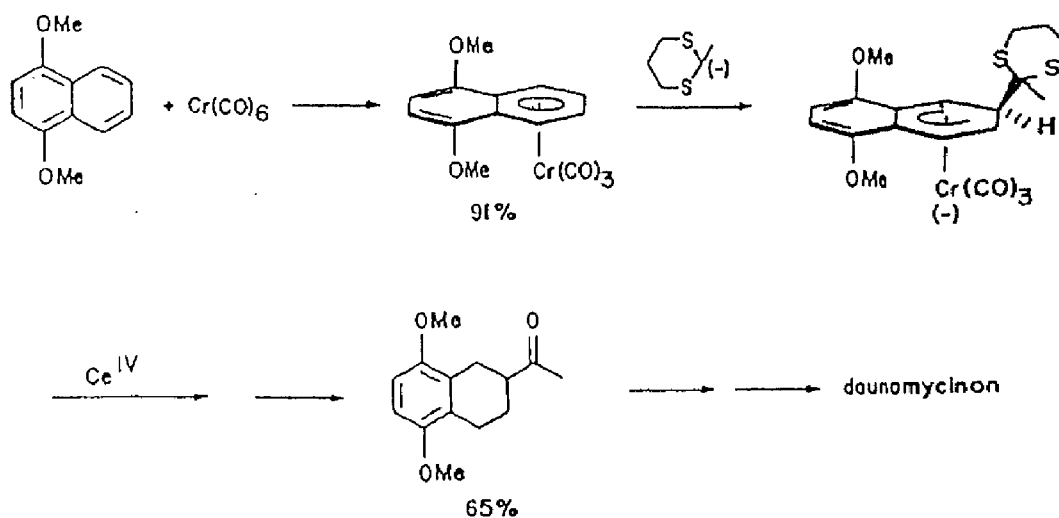


(19.7b)

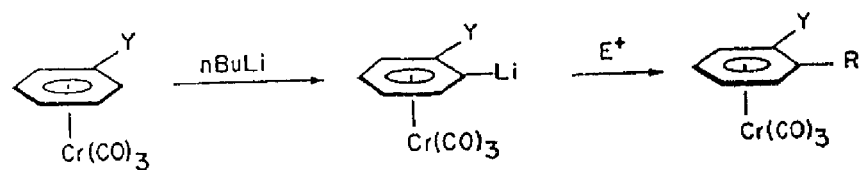
V případě naftalenu probíhá kineticky řízená adice nukleofilu do polohy β , zatímco termodynamickým produktem je α -substituovaný derivát. Ireverzibilní adice 1,3-dithianu na 1,4-dimethoxynaftalenový komplex (do β -polohy) využil Kündig k syntéze daunomycinu⁹ (Schéma 19.8).

19.2 Reakce v benzylové poloze.

Dalším důsledkem elektronakceptorových vlastností chromtrikarbonylové skupiny je zvýšená acidita vodíkových atomů vázaných k aromatickému kruhu η^6 -arenových komplexů. V důsledku toho vede reakce s butyllithiem k lithiaci aromatického jádra. V případě anisolu, fluor- a chlorbenzenu dochází k metalaci výlučně v ortho poloze¹⁰ (Schéma 19.9). Reakcí takto metalovaných komplexů s elektrofilu vznikají substituované chromtrikarbonylové komplexy, které jsou schopné další funkcionalizace působením nukleofilů. Semmelhack využil obou těchto reakcí při syntéze frenolicinu. Tato syntéza navíc využívá palladiem katalyzované hydroxyacylace jako klíčového stupně syntézy¹¹ (Schéma 19.10).



(19.8)



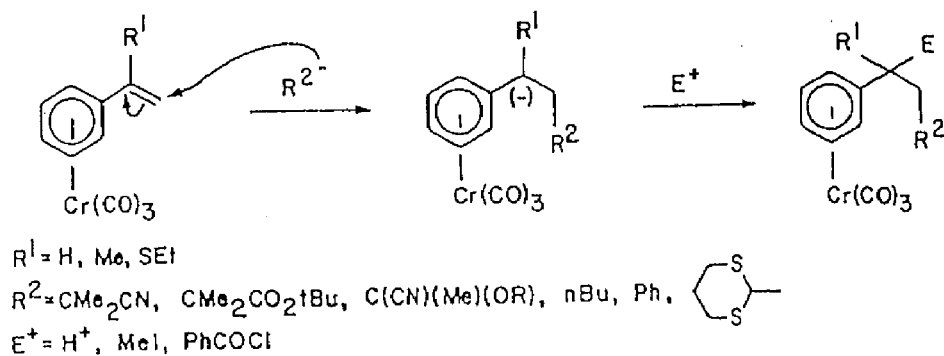
Y = H, OMe, F, Cl

E⁺ = CO₂, MeX, PhCHO, TMSCl, MeCOMeR = COOMe, Me, PhCHOH, TMS, Me₂COH

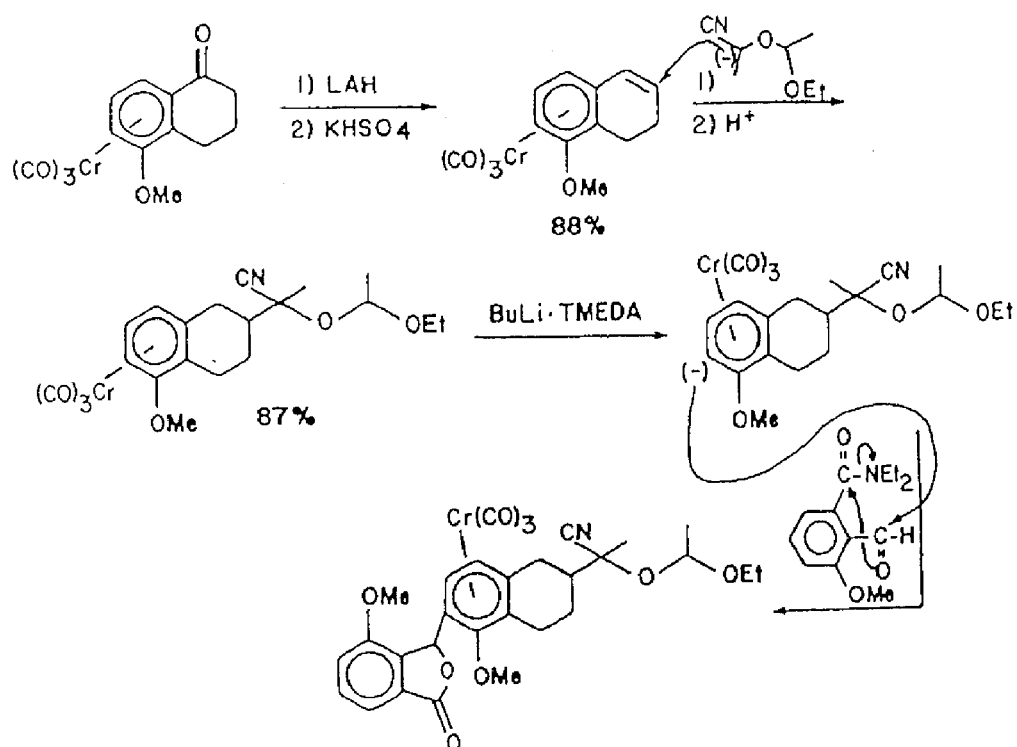
(19.9)

Jiným projevem akceptorových schopností chromnikarbonylové skupiny η^6 -arenových komplexů je schopnost stabilizovat záporný náboj v polohách 1 a 2 postranního řetězce. Hezkým příkladem je dvojnásobná alkylace komplexovaného methylfenylacetátu v benzylové poloze za podmínek, kdy nekomplexovaný ligand nereaguje¹² (Schéma 19.11). Dekomplexace produktu se dosáhne snadno oxidací vzdušným kyslíkem na slunečním světle. Benzaldehyd¹³ a ethyloxalát¹⁴ za podobných podmínek aldolizují (Schéma 19.12).

Daším projevem stabilizace záporného náboje v α -poloze postranního řetězce $\text{Cr}(\text{CO})_3$ skupinou je schopnost komplexovaných styrenů reagovat s karbanionty v β -poloze dvojné vazby (Michaelova adice). Zachycení takto vzniklého karbaniontu elektrofilem umožňuje dvojnásobnou funkcionalizaci postranního řetězce¹⁵ (Schéma 19.13). Nemura využil této adice na konjugovanou dvojnou vazbu v kombinaci s lithiací aromatického kruhu k syntéze deoxyantracyklinonu¹⁶ (Schéma 19.14).



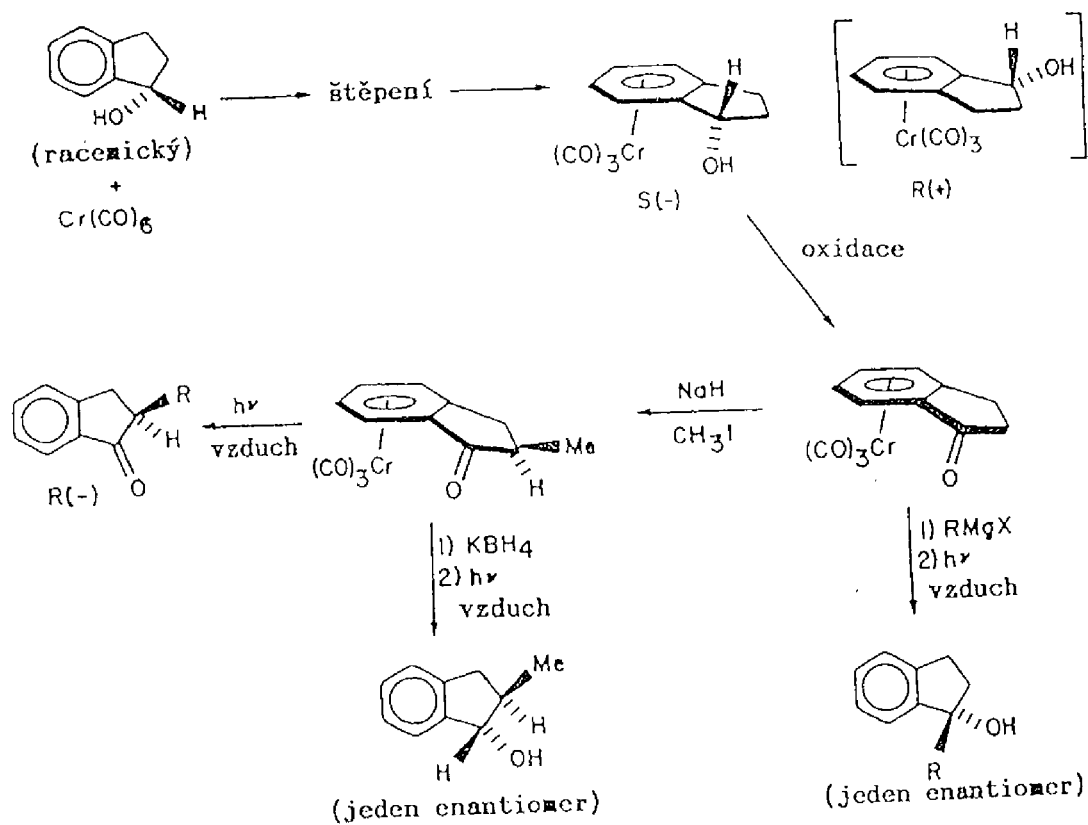
(19.13)



(19.14)

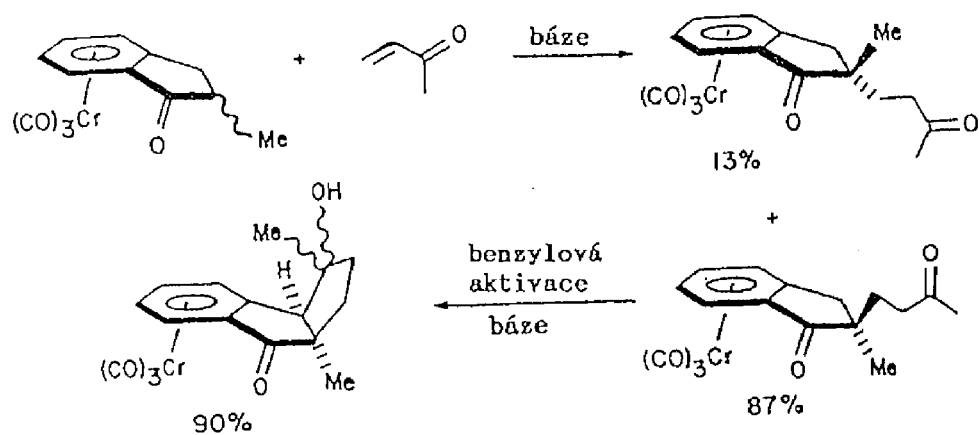
19.3 Sterické efekty chromtrikarbonylové skupiny.

Charakteristickým rysem chromtrikarbonyl η^6 -arenových komplexů je sterický efekt objemné $\text{Cr}(\text{CO})_3$ skupiny, která efektivně brání přístupu činidla k jedné straně aromatického systému. Toho bylo využito několika způsoby. Např. s racemickým 1-indanolem reaguje chromhexakarbonyl výlučně na straně, která nese hydroxylovou skupinu. Vzniklý arenový komplex je možno rozštěpit a oxidace každého enantiomeru poskytne opticky aktivní komplexovaný indanon, jehož chiralita je způsobena přítomností $\text{Cr}(\text{CO})_3$ skupiny. Alkylace tohoto opticky aktivního komplexu methyljodidem v přítomnosti NaH probíhá výlučně z opačné strany než je vázán kov. Produktem je opticky aktivní 2-methylindanonový komplex, z něhož je možno uvolnit ligand oxidací vzduchem na slunečním světle. Rovněž borohydrid a Grignardovo činidlo reagují s karbonylovou skupinou na opačné straně než je vázán kov¹⁷ (Schéma 19.15). Jiným příkladem, který vedle sterických efektů využívá benzylové aktivace¹⁸ uvádí Schéma 19.16.

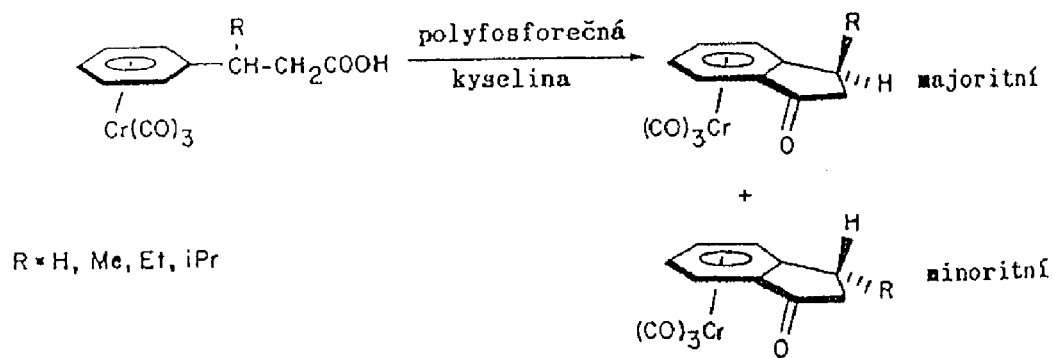


(19.15)

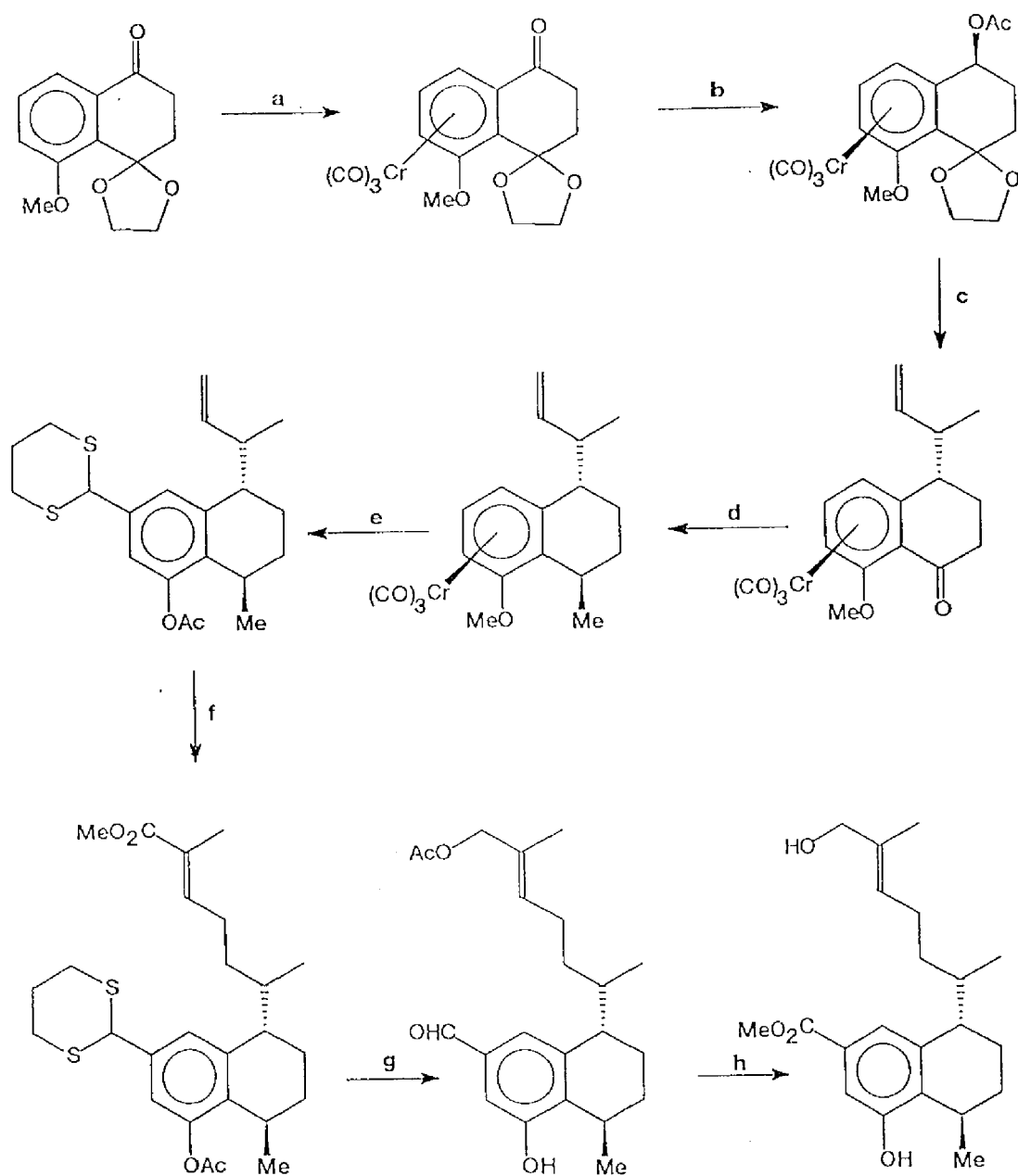
Z mnoha dalších případů využití sterického efektu arenových komplexů chromu je možno uvést např. kontrolu stereochemie intramolekulární Friedel-Craftsovy reakce¹⁹ (Schéma 19.17). Velmi ilustrativní je využití regio- a stereoselektivních reakcí η^6 -arenových komplexů chromu při syntéze (\pm)-dihydroxysemluvové kyseliny²⁰ (Schéma 19.18).



(19.16)



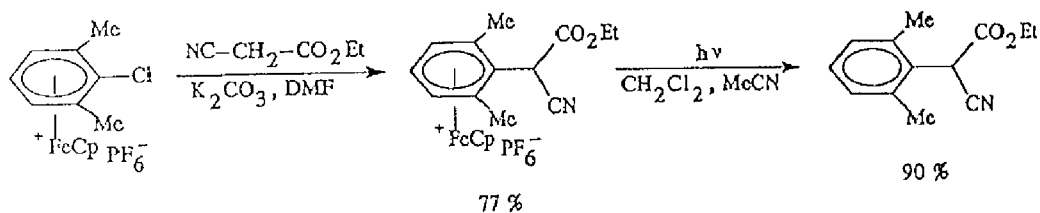
(19.17)



- a) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 86 % ; b) 1. LiAlH_4 ; 2. $\text{Ac}_2\text{O} / \text{Py}$; c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 72 % ;
 d) 1. MeLi ; 2. $\text{Et}_3\text{SiH} / \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$; e) $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2^-$, 2. I_2 , 50 % ; 3. EtSH / NaH , DMF , 95 % ;
 4. $\text{Ac}_2\text{O} / \text{Py}$, 96 % ; f) $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$, $\text{Pd}(\text{II})$, base ; g) 1. DIBALH , 90 % ; 2. $\text{Ac}_2\text{O} / \text{Py}$,
 98 % ; 3. $\text{HgO} / \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$, 69 % ; h) $\text{NaCN} / \text{MnO}_2$, MeOH , AcOH , 85 %.

19.4 Arenové komplexy ostatních kovů.

Z arenových komplexů ostatních kovů našly omezené uplatnění dosud pouze kationoidní η^6 -aryl- η^5 -cyklopentadienylové komplexy železa. Tyto komplexy jsou poměrně snadno přístupné reakcí ferrocenu s aromáty v přítomnosti chloridu hlinitého. Halogeny vázané na aromát v těchto komplexech snadno podléhají nukleofilní substituci. Substituované aromáty se pak snadno uvolní fotochemickou dekomplexací²¹ (Schéma 19.19).



(19.19)

Poznámky a reference:

1. Kündig, E.P.; Perret, C.; Spichiger, S.; Bernardinelli, G.J. *Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183.
2. Boudjouk, P.; Lin, S. J. *Organomet. Chem.* **1980**, *187*, C11.
3. Semmelhack, M.F.; Wulff, W.; Garcia, J.L. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, C5; Boutonnet, J.-C.; Levisalles, J.; Rose, E.; Precigoux, G.; Courseille, C.; Platzer, N. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 317.
4. Semmelhack, M.F.; Thebtaranonth, V.; Keller, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 959.
5. Semmelhack, M.F.; Harrison, J.J.; Thebtaranonth, Y. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3275.
6. Boutonnet, J.-C.; Levisalles, J.; Normant, J.M.; Rose, E. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, C21.
7. Semmelhack, M.F.; Ymashita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5926.
8. Kündig, E.P. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1855.
9. Kündig, E.P.; Desobry, V.; Simmons, D.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6962.
10. Semmelhack, M.F.; Bisaha, J.; Czamy, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 768.
11. Semmelhack, M.F.; Zask, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2034.
12. Jaouen, G.; Meyer, A.; Simmoneaux, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 813.
13. Brocard, J.; Lebib, J.; Couturier, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1264.

14. Caro, B.; LeBihan, J.Y.; Guillot, J.P.; Top, S.; Jaouen, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 602; Brocard, J.; Laconi, A.; Couturier, D.; Top, S.; Jaouen, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 475.
15. Semmelhack, M.F.; Suefert, W.; Keller, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6586.
16. Uemura, M.; Minami, T.; Hayashi, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1193.
17. Meyer, A.; Jaouen, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 787.
18. Jaouen, G.; Meyer, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3547.
19. Caro, B.; Jaouen, G. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 87.
20. Uemura, M.; Nishimura, H.; Minami, T.; Hayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5402.
21. Abd-El-Aziz, A.S.; Denus, CH.R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1993**, 293.

Seznam použitých zkratk

bipy	bipyridyl
BOC	t-butoxykarbonyl
BQ	1,4-benzochinon
BTMSA	bistrimethylsilylacetylen
COD	1,5-cyklooktadien
Cp	η^5 -cyklopentadienyl
Cp*	η^5 -pentamethylcyklopentadienyl
Cy	cyklohexyl
dba	dibenzylidenaceton
DDQ	2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinon
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
ee	enantiomerní přebytek
en	ethylendiamin
Fp	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$
LAH	lithiumaluminiumhydrid
phen	1,10-fenantrolin
py	pyridin
R _F	perfluorovaný alkyl
THF	tetrahydrofuran
tmeda	tetramethylethylendiamin
TMS	trimethylsilyl

EDIČNÍ A AUDIOVIZUÁLNÍ CENTRUM VŠCHT

Název	Chemie organokovových sloučenin přechodných kovů
Autor	Ing. Dalimil Dvořák, CSc.
Vyšlo	v roce 1994
Stran	263
Obrázků	51
Náklad	100 výtisků
Vydavatel	VŠCHT Praha
Vydání	první
Číslo publikace	94-136-48/94
Tisk	Tiskárna VŠCHT
AA/VA	21,04/21,37

Publikace prošla odborným posouzením.

Cena pro studenty VŠCHT
Kč 47,- včetně DPH 5 % (Kč 2,30)

ISBN 80-7080-209-X