

Лекция 26

Металлокомплексный катализ 2

Статую красит вид, а человека — деяния его.

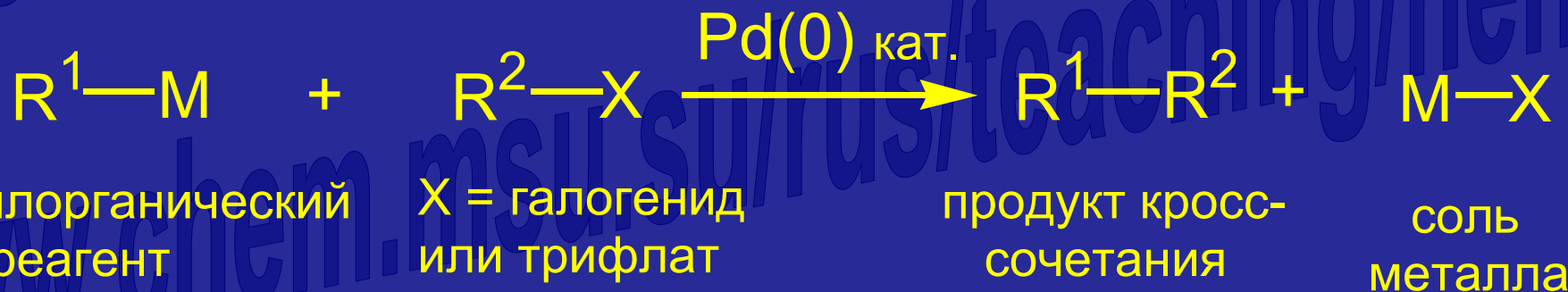
Пифагор

- ◆ Кросс-сочетание (цинк, бор, олово, магний). Арилирование ацетиленов (Соногашира).
- ◆ Асимметрический катализ. Хирафор, каталафор. Понятие о нелинейном эффекте. Гидрирование с применением BINAP, DIPAMP (Нойори, Ноулз). Эпоксидирование аллиловых спиртов (Шарплесс).

www.chem.msu.su/rus/teaching/chemistry

Ненайденко В. Г. лекции

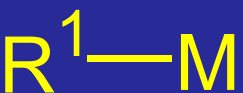
Реакции кросс-сочетания один из важнейших методов создания С-С связи



Ароматическое нуклеофильное замещение

- ◆ S_NAr
- ◆ Ариновый механизм
- ◆ NASH Замещение гидрид-иона (окисление)
- ◆ Викариозное замещение
- ◆ S_{RN} анион-радикальный механизм
- ◆ S_N1
- ◆ Другие (ANRORC)
- ◆ Катализ комплексами Pd и Ni



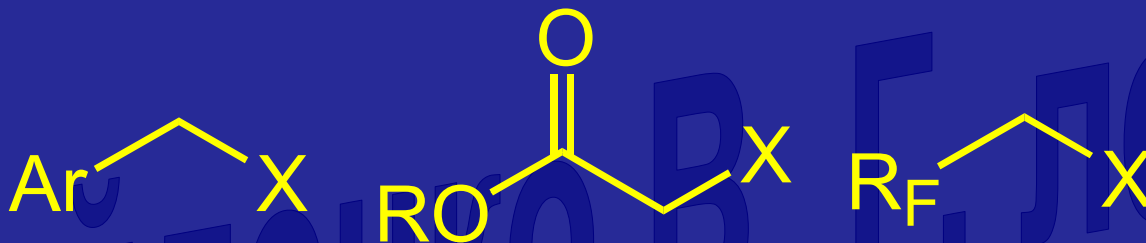


$M = MgX, ZnX, Cu, SnR_3, SiR_3/TASF,$
 $ZrCp_2Cl, AlMe_2, B(OR)_2$



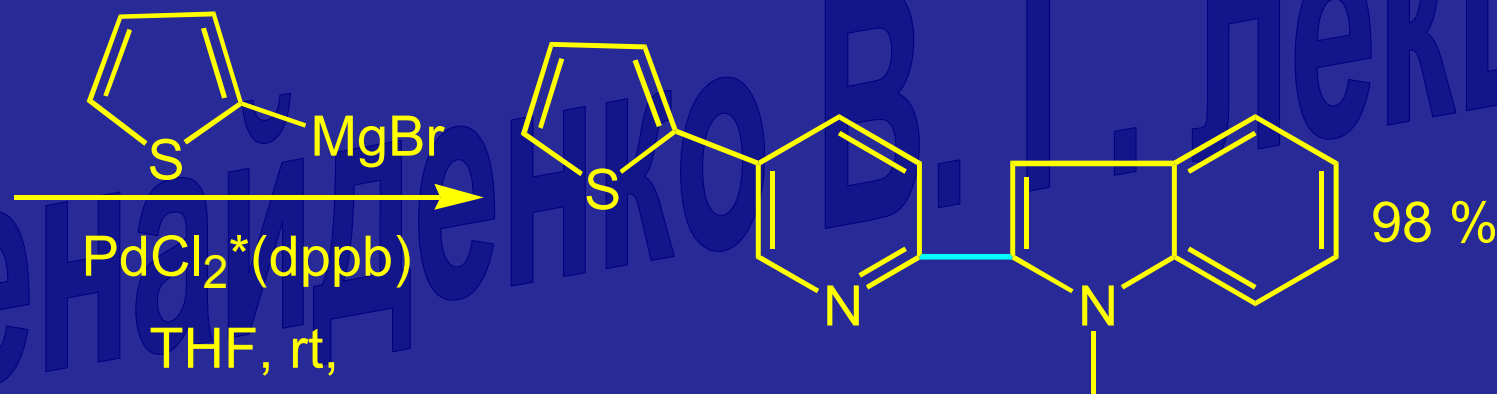
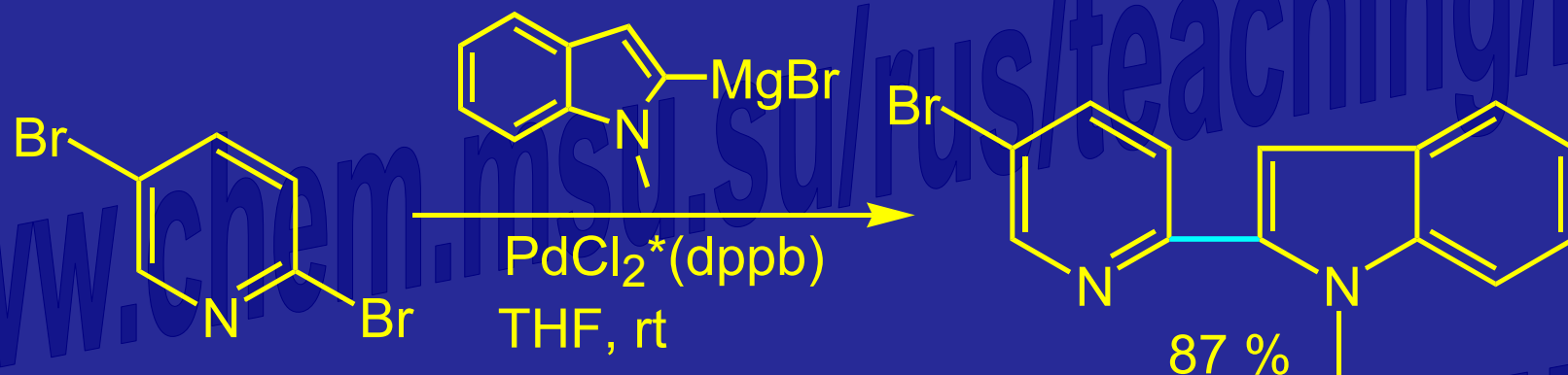
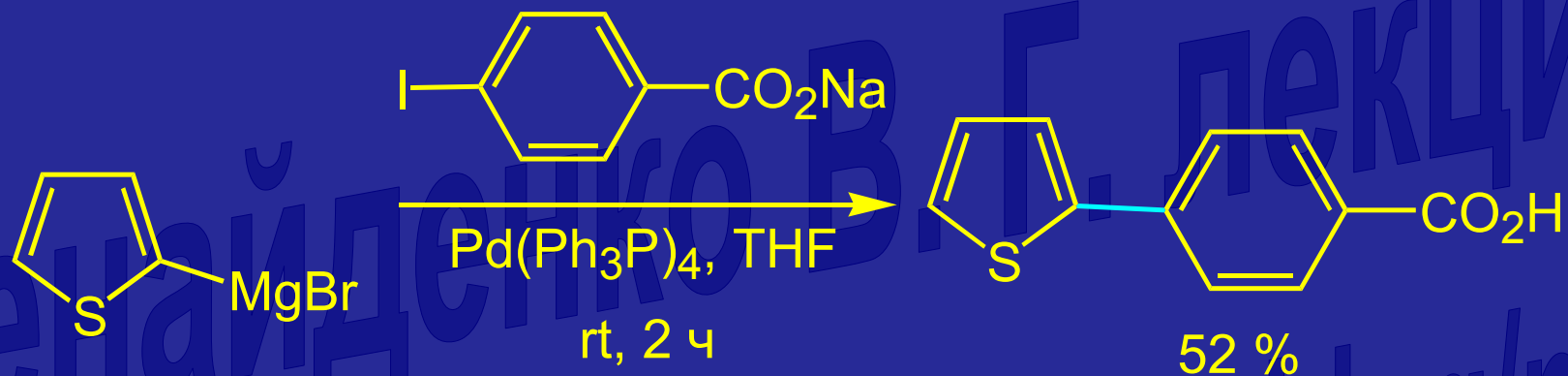
R^2 должен не содержать β -водорода
 (иначе элиминирование)

$X = I, Br, (Cl), OTf, OPO(OR)_2$

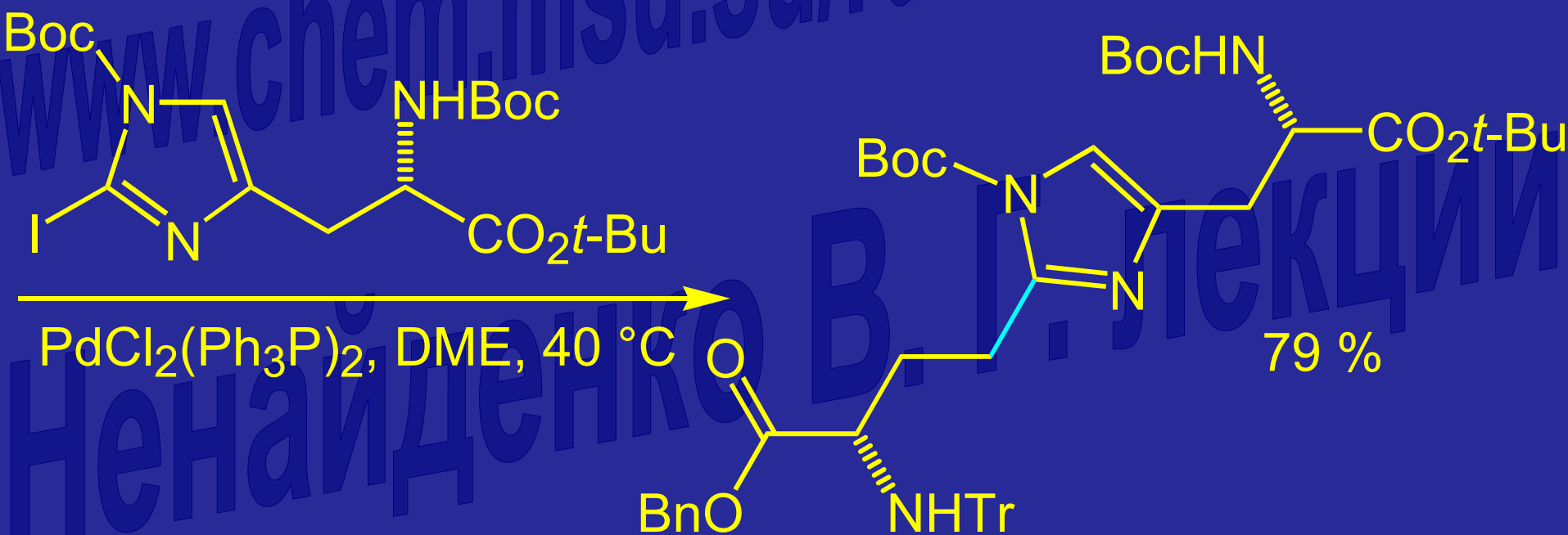
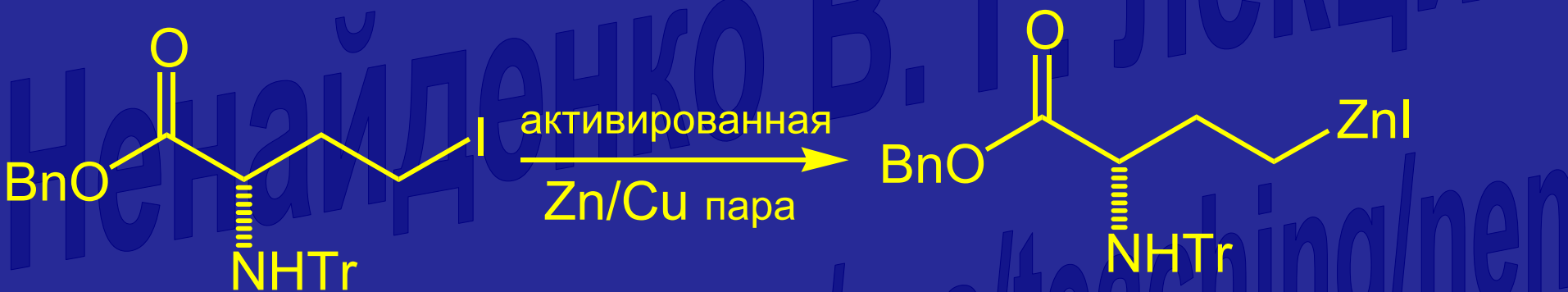


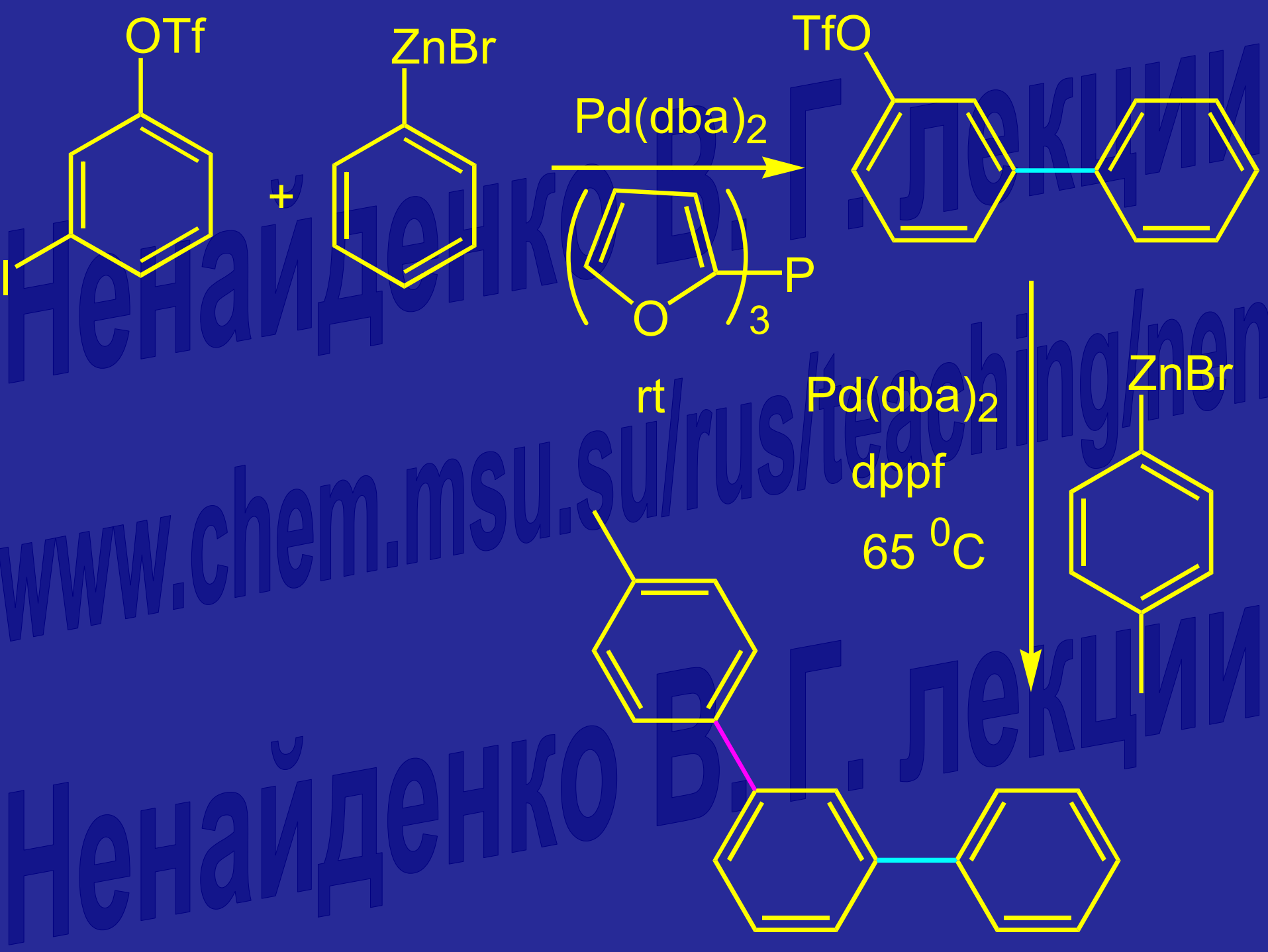
алкинил > винил > арил > аллил ~ бензил >> алкил

Сочетание Кумада (Kumada coupling)

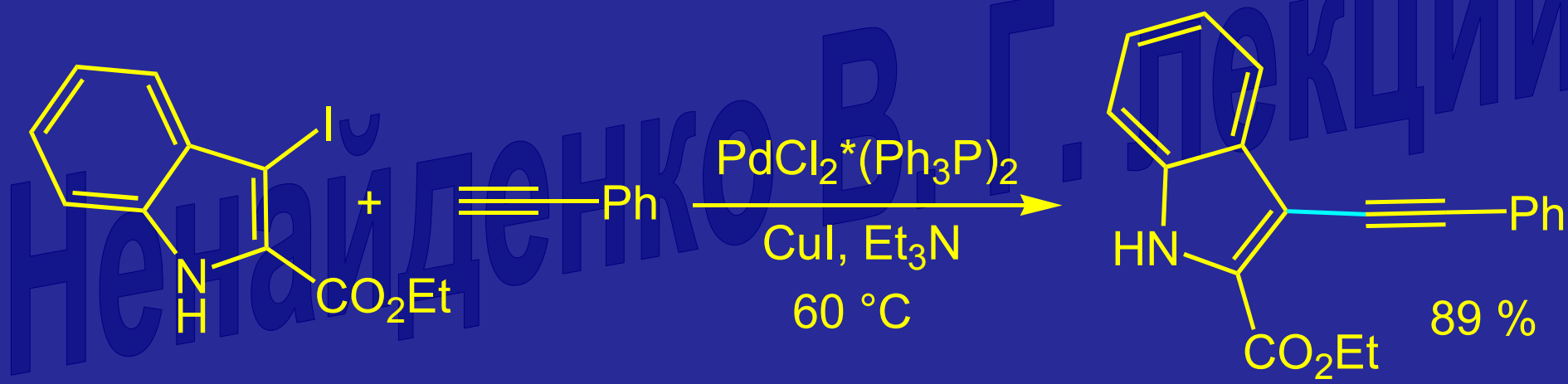
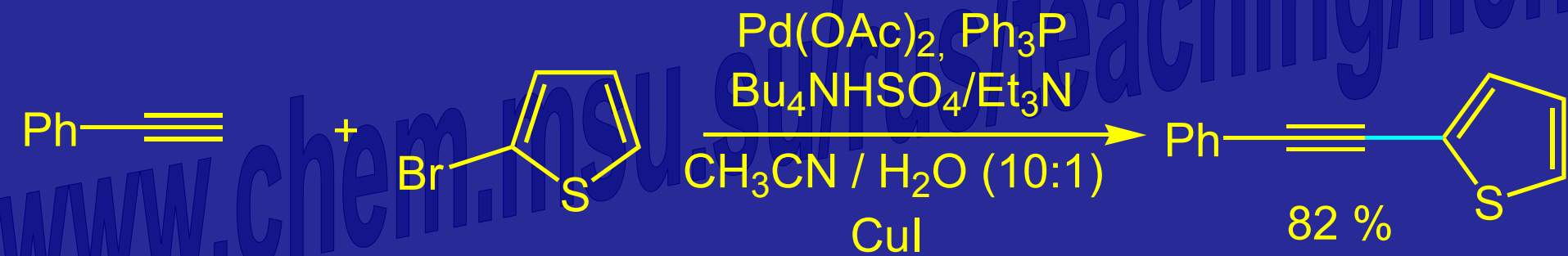
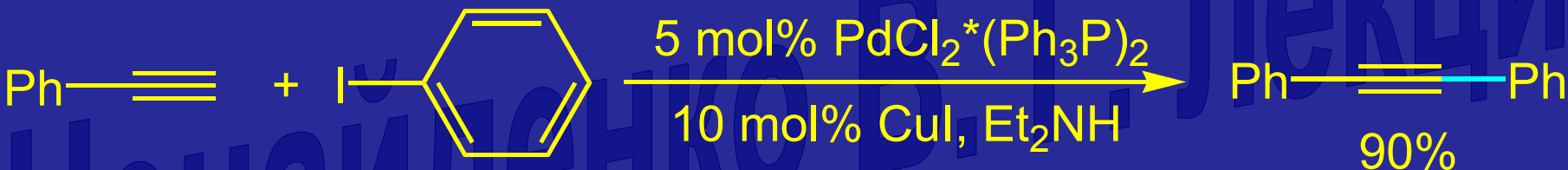


Сочетание Негиши (Negishi coupling)

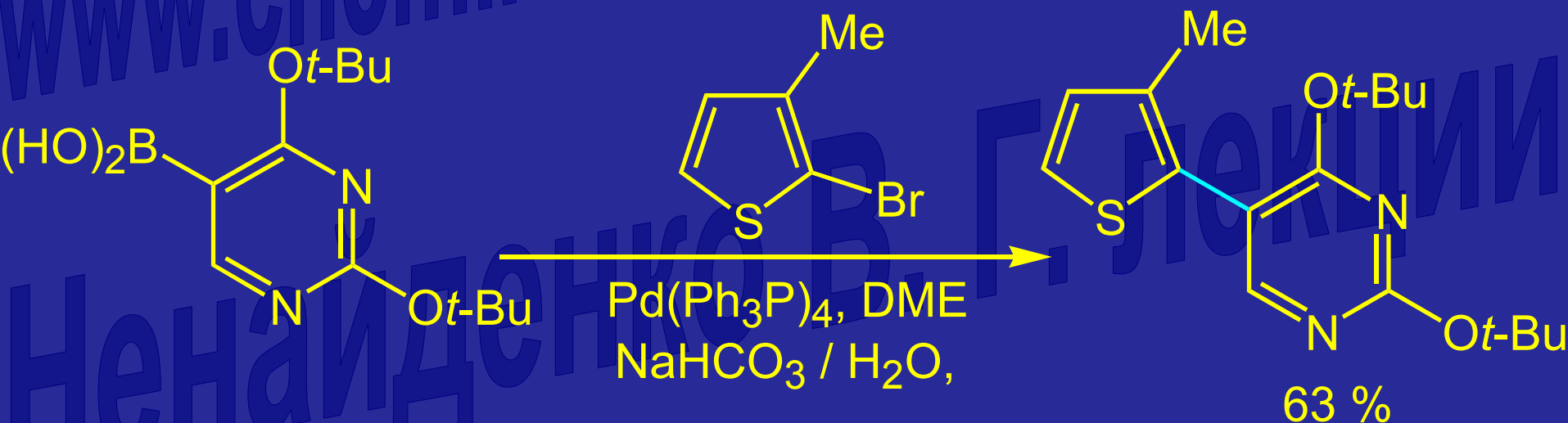
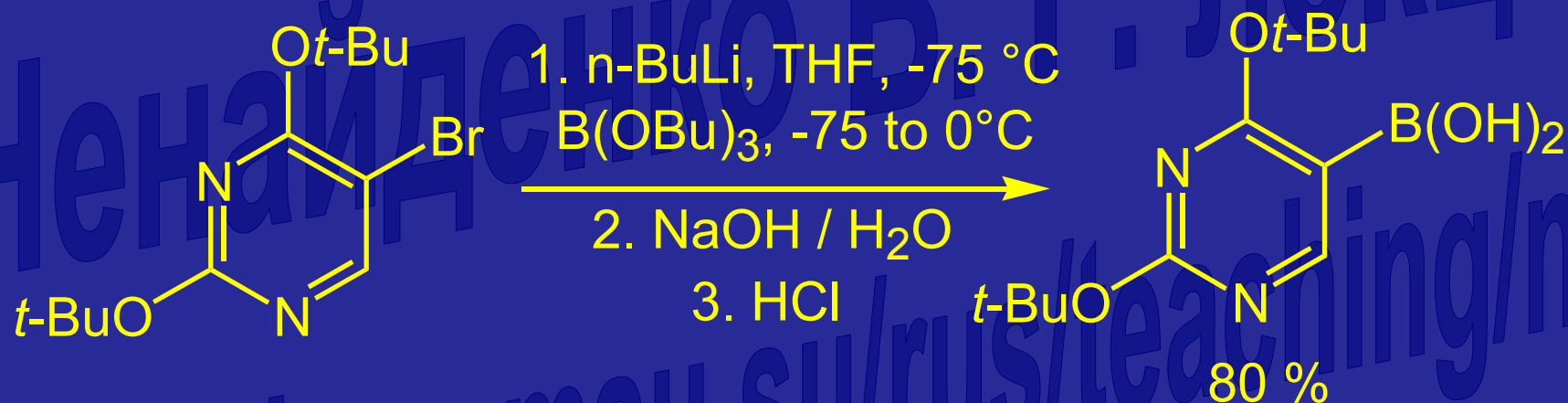


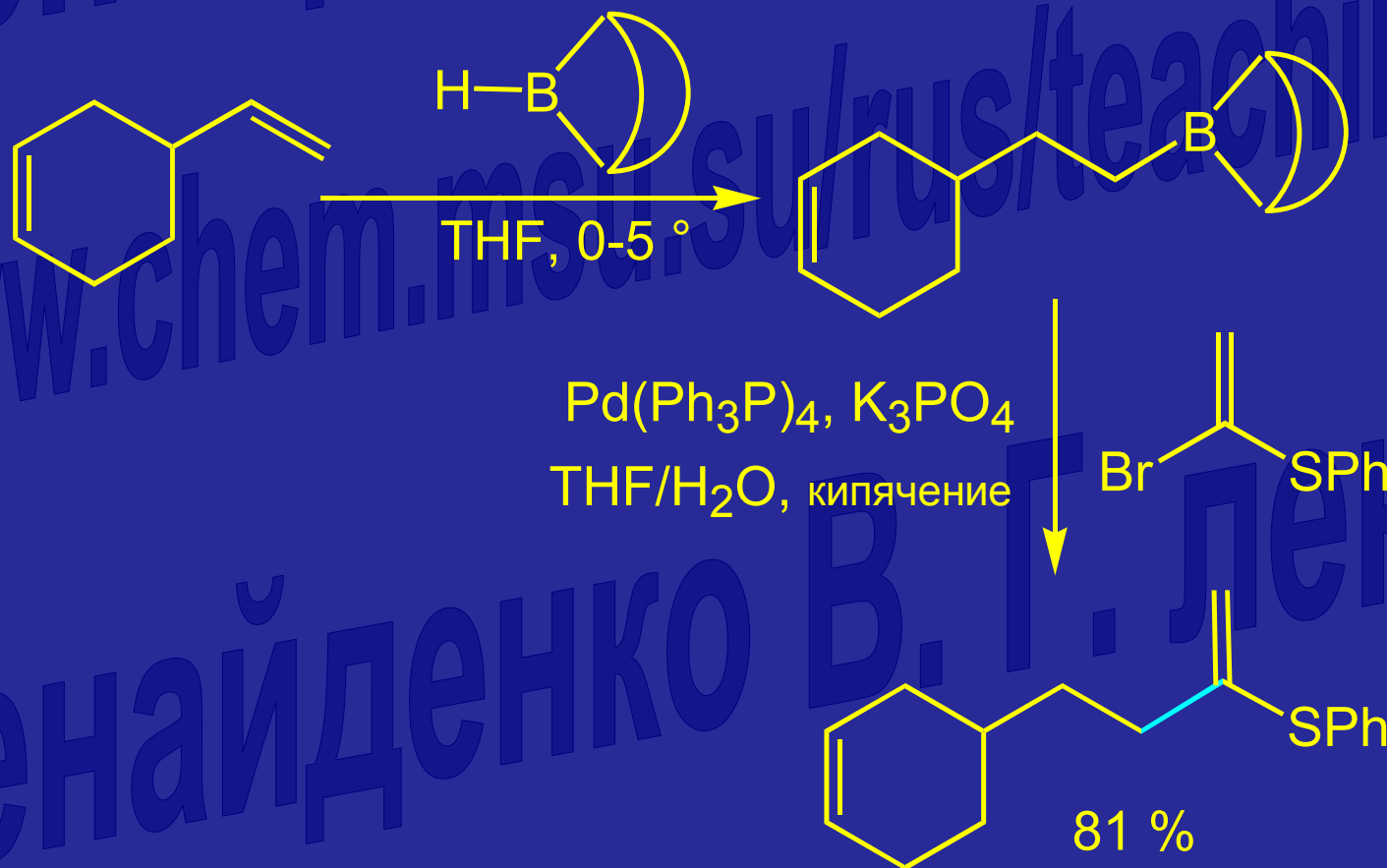


Реакция Соногашира

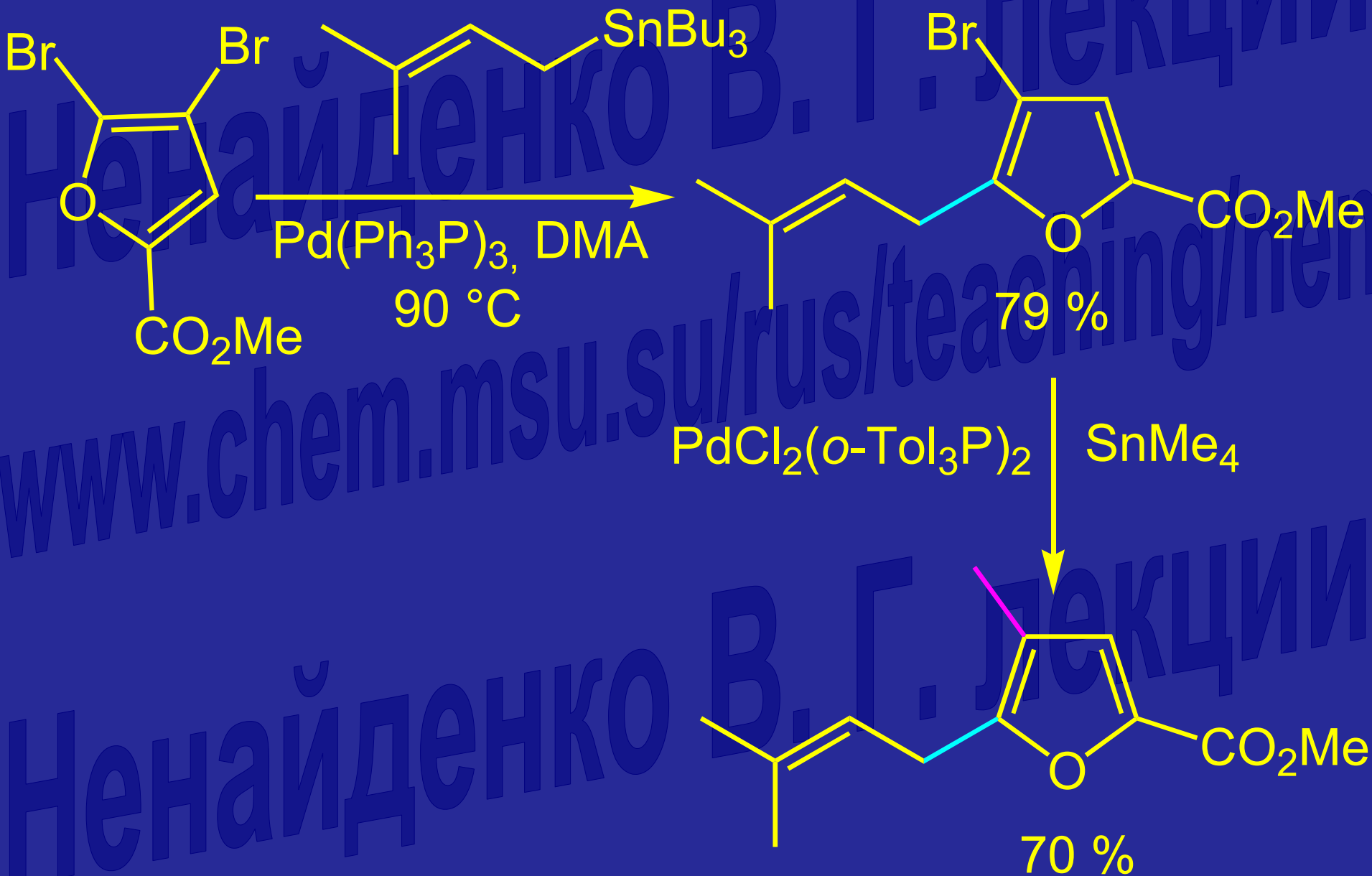


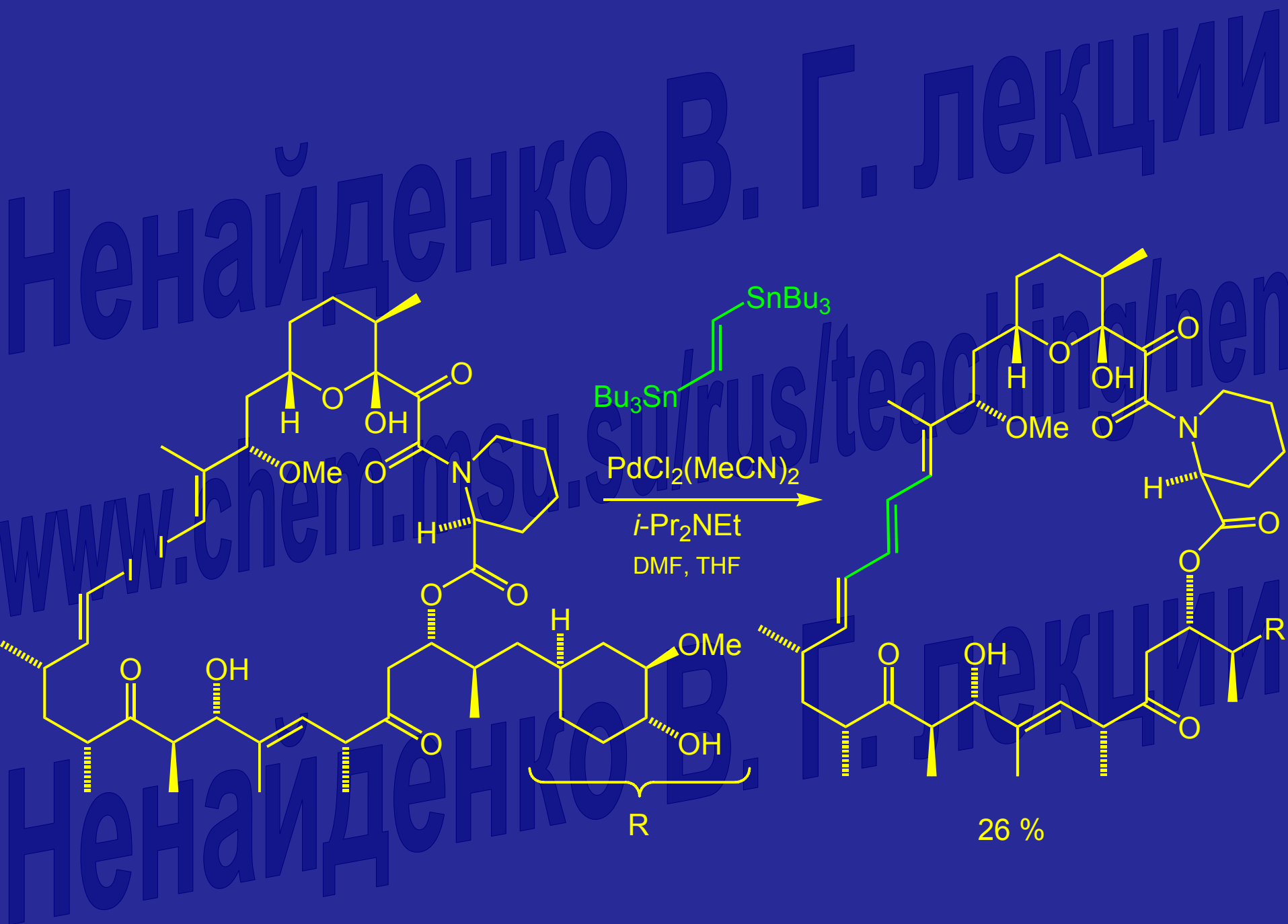
Сочетание Сузуки (Suzuki coupling)



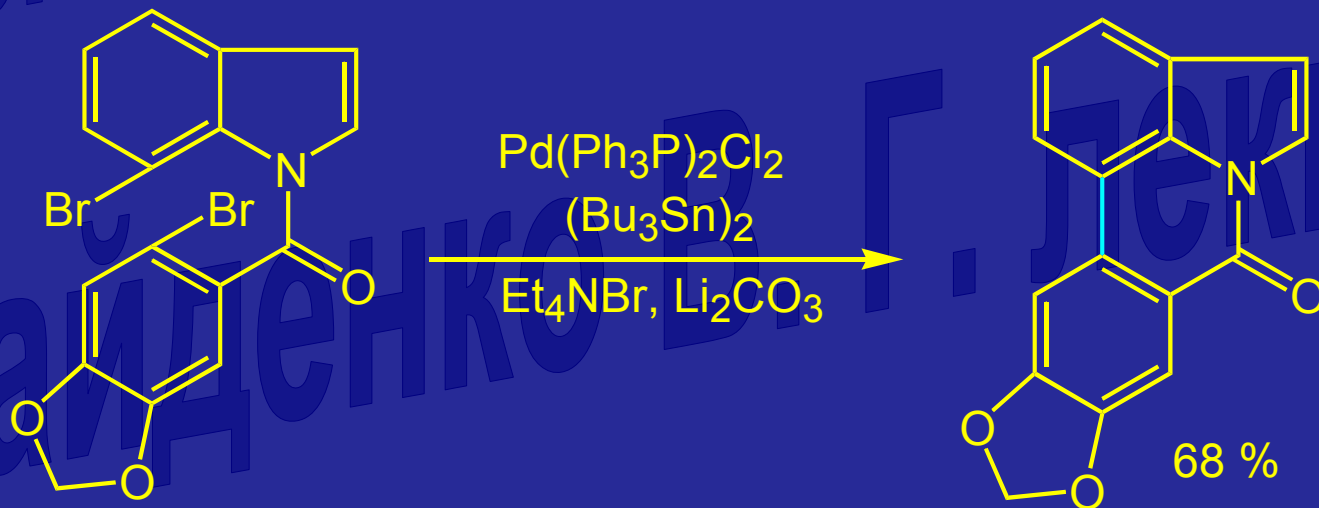
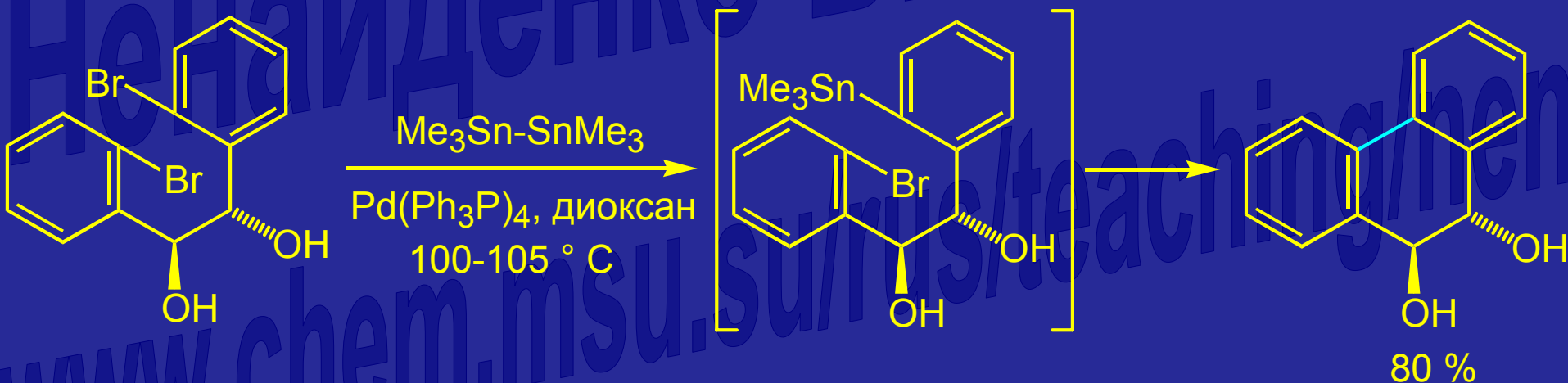


Сочетание Стилле (Stille coupling)

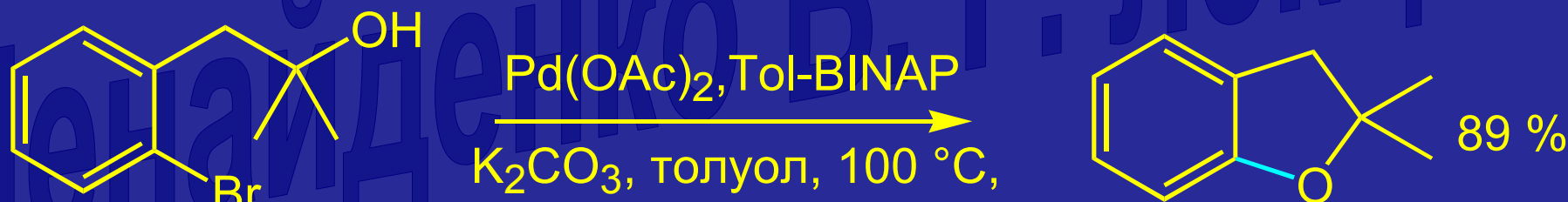
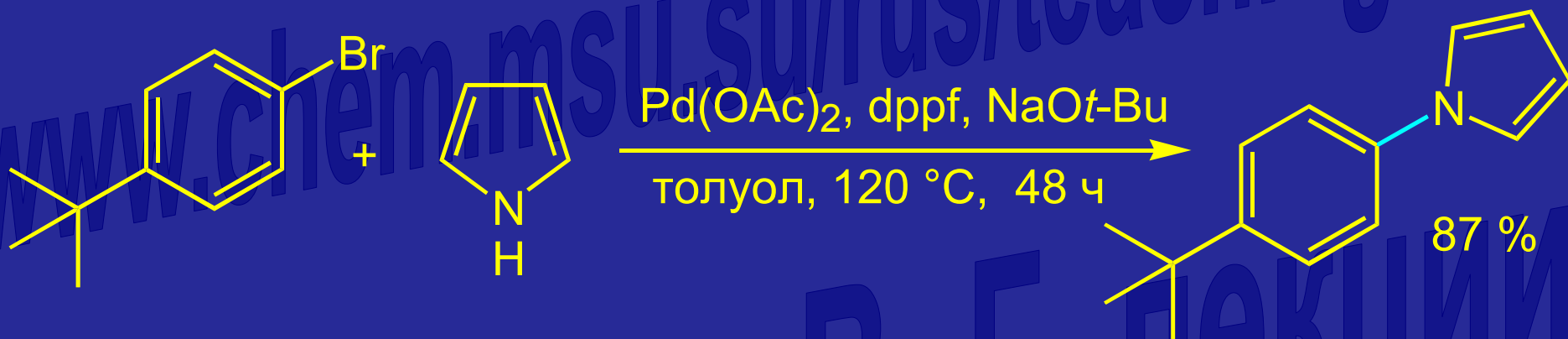
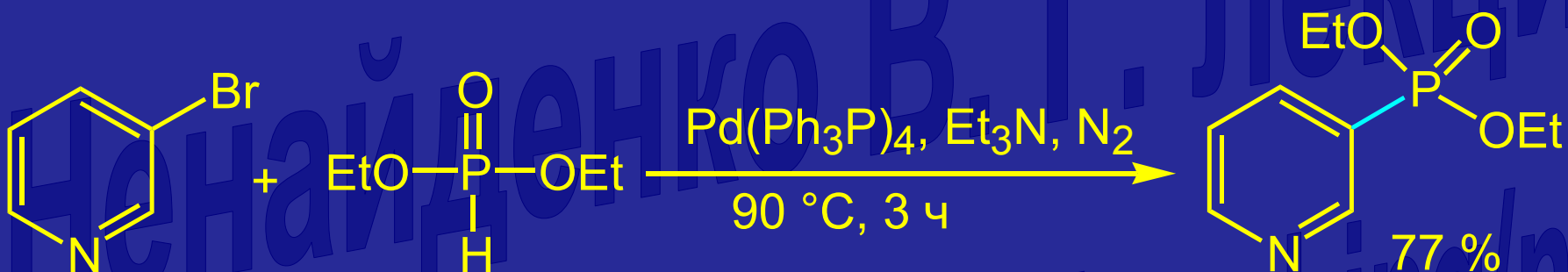




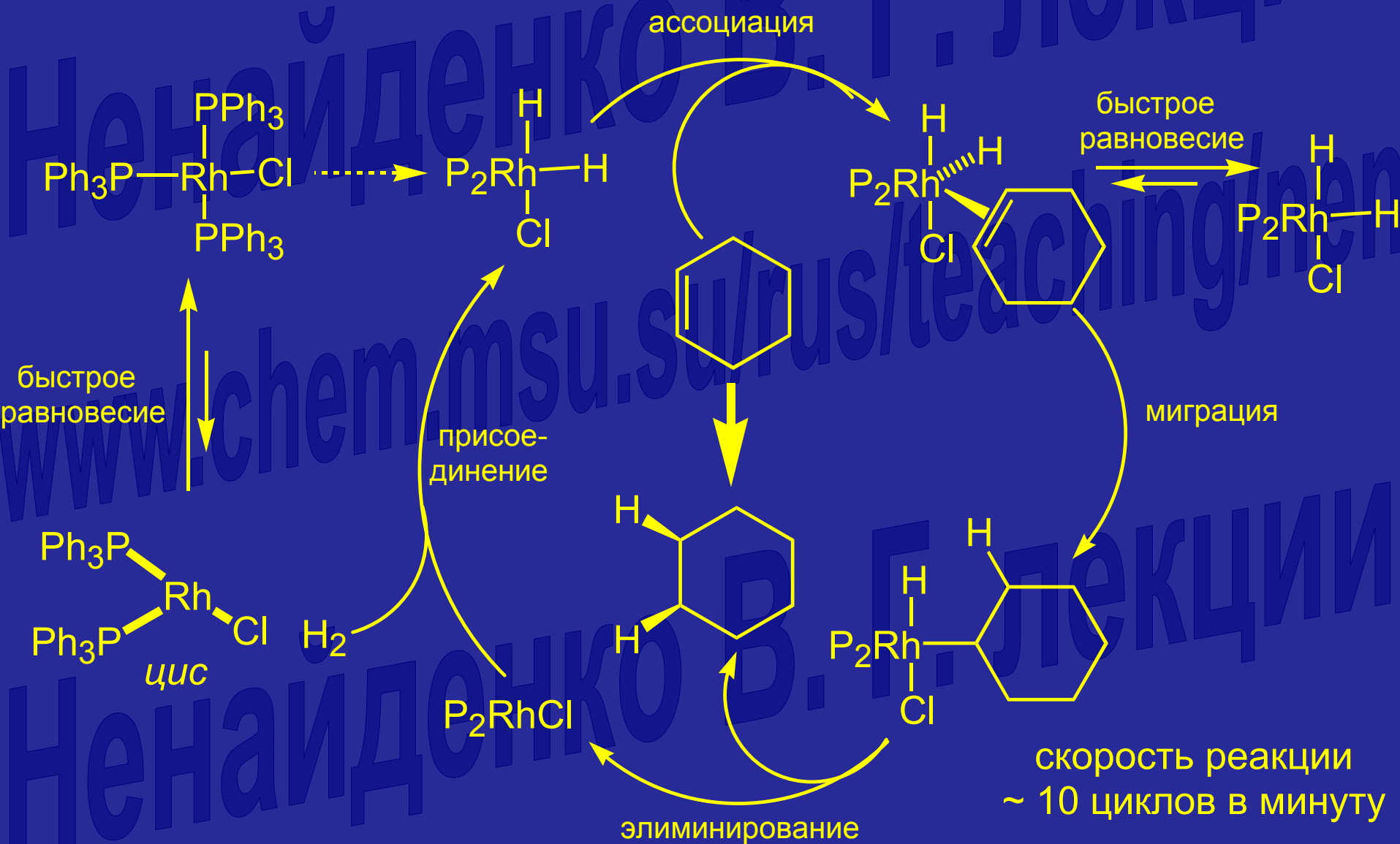
Сочетание Стилле-Келли (Stille-Kelly coupling)



Pd-катализ позволяет создать связи с гетероатомами

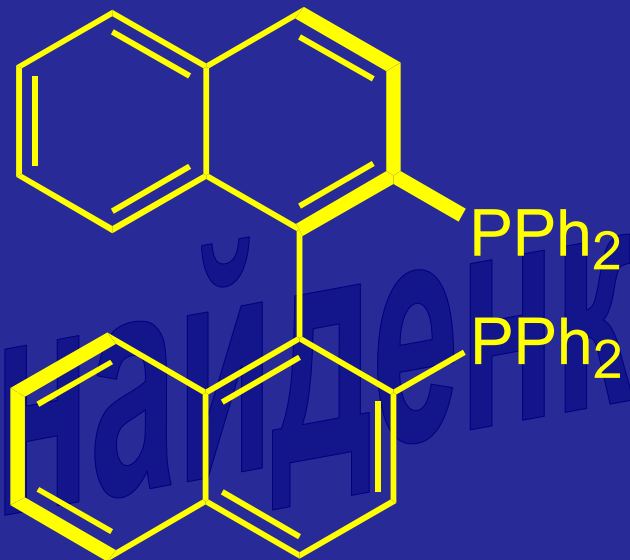


Каталитический цикл гидрирования алкенов с катализатором Уилкинсона



TON (turnover number) -
число каталитических циклов,
осуществляемое одной молекулой катализатора

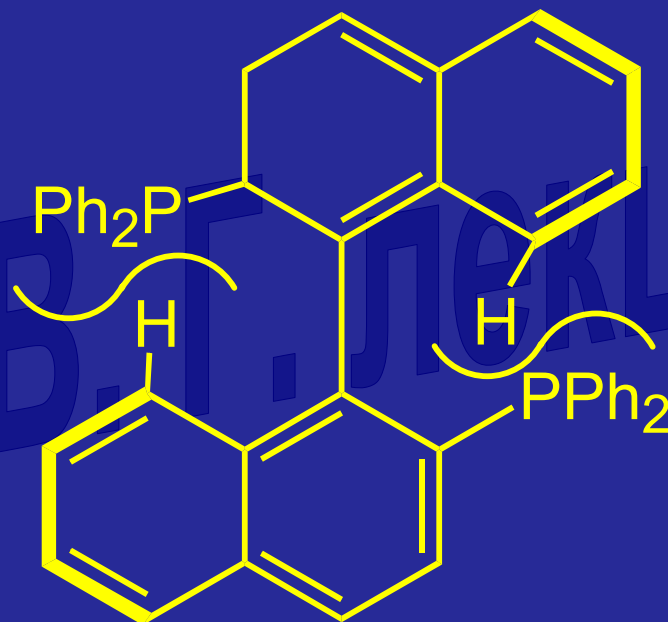
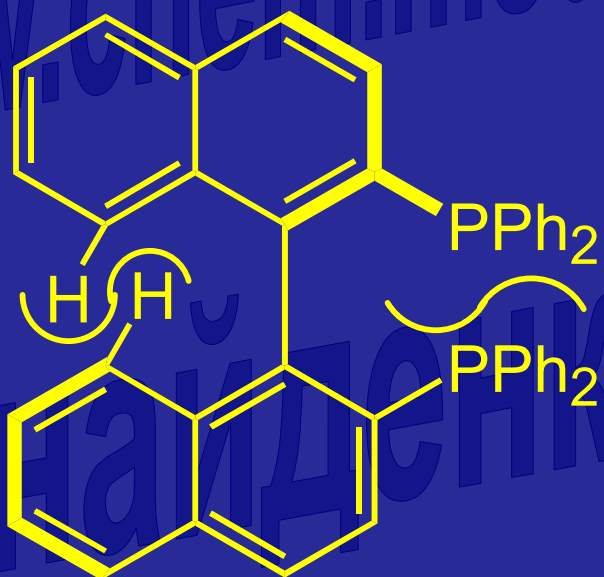
TOF (turnover frequency) -
число оборотов в единицу времени,
осуществляемое одной молекулой катализатора

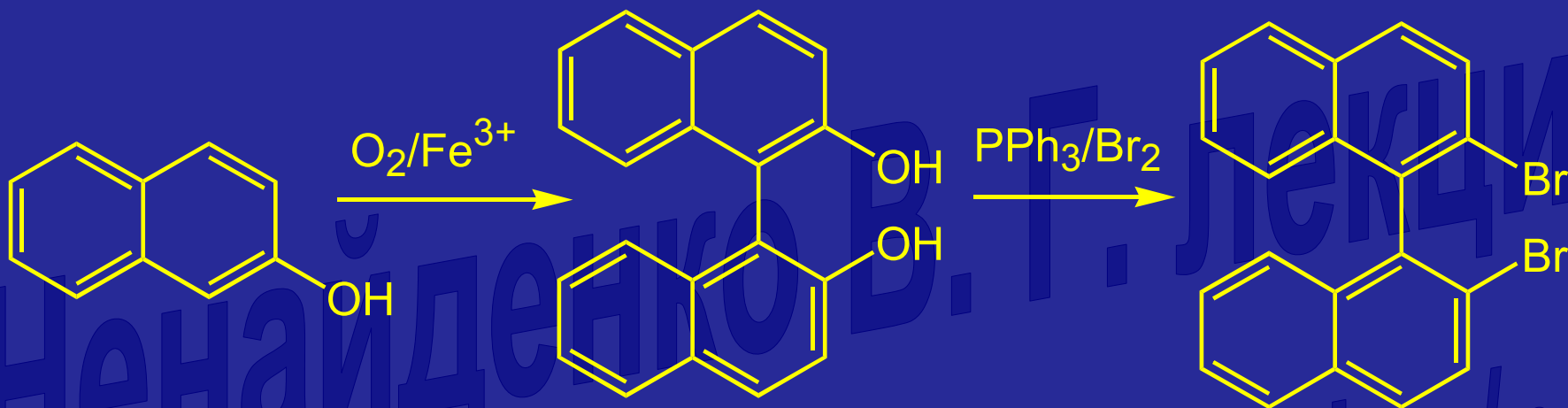


(*R*)-BINAP



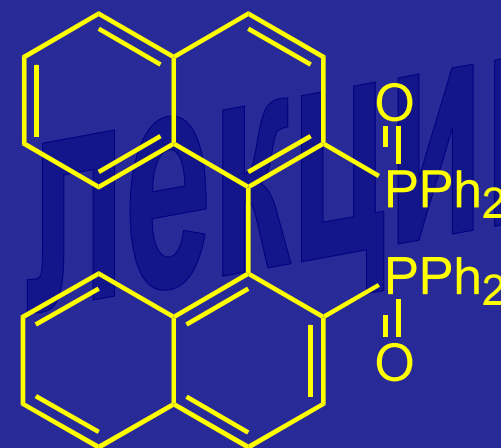
(*S*)-BINAP



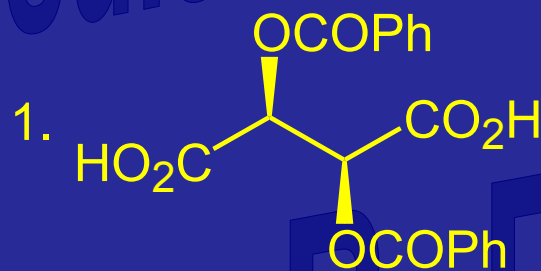


рацемический дибромид

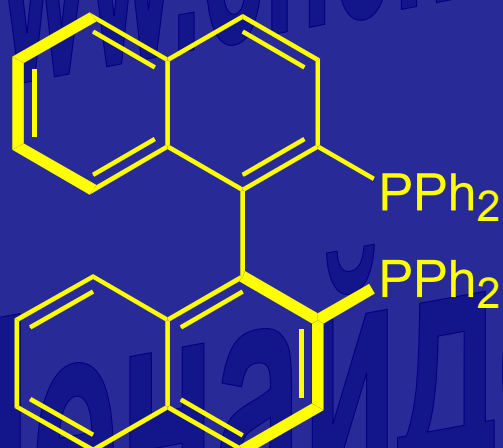
1. Mg
2. Ph_2POCl



рацемический бис-фосфин оксид



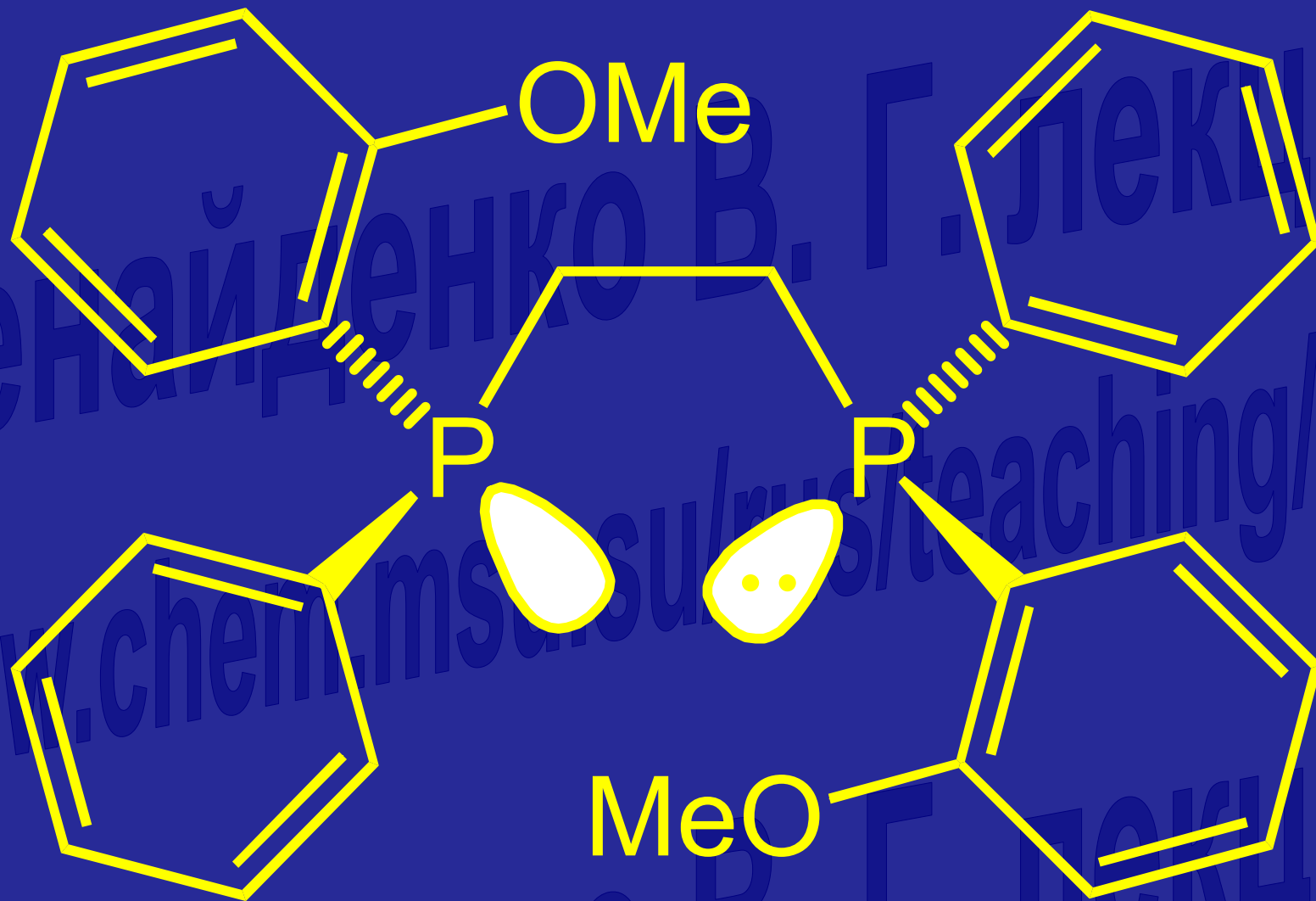
2. кристаллизация
3. основание
4. восстановление (HSiCl_3)



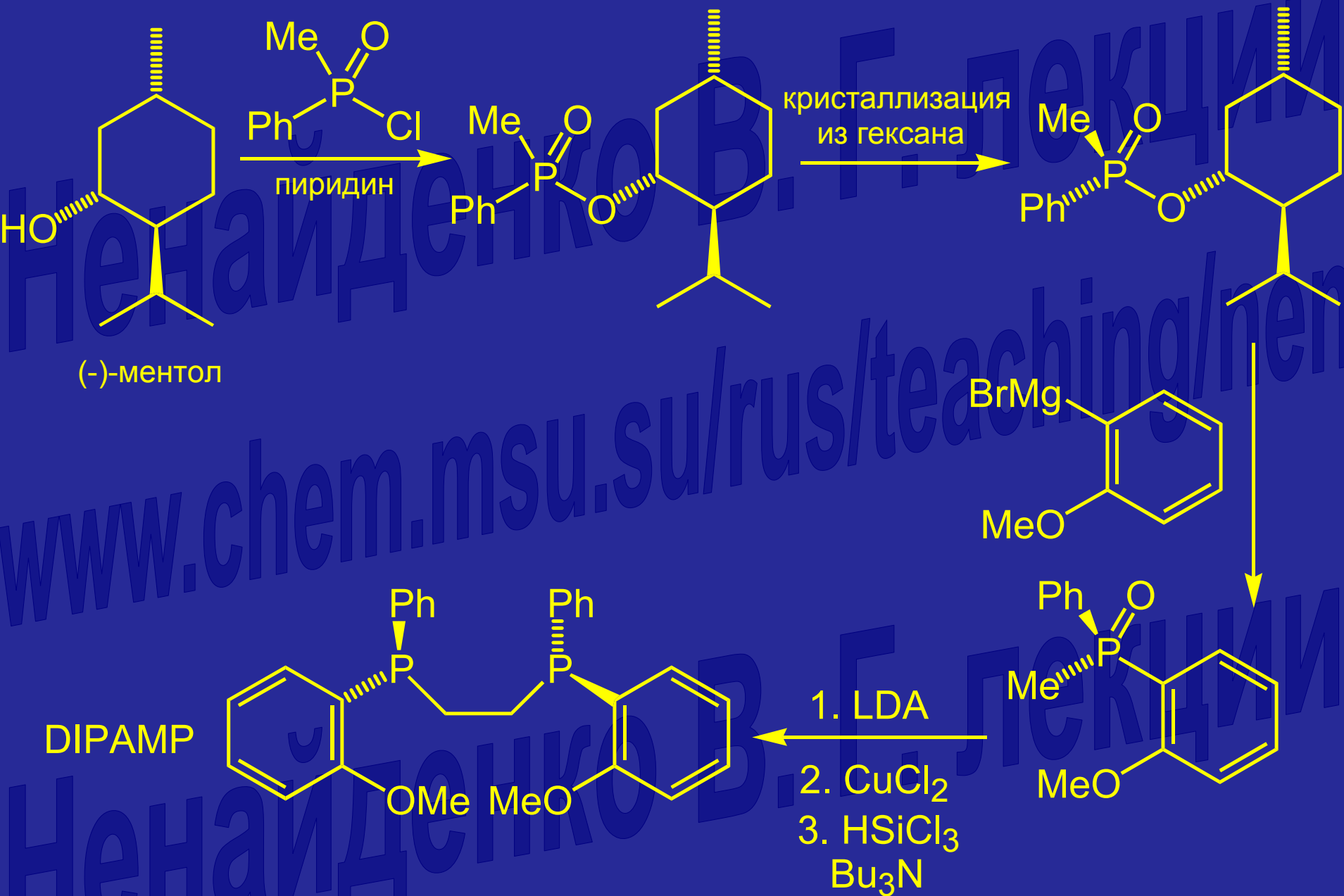
(S)-BINAP

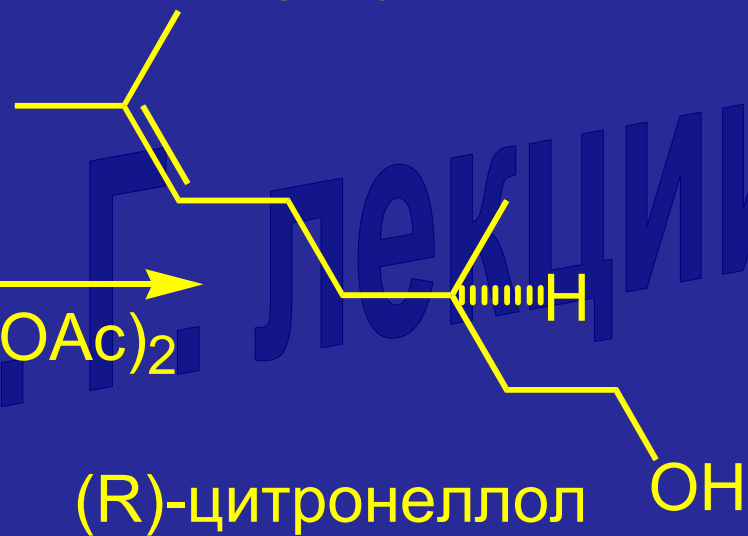
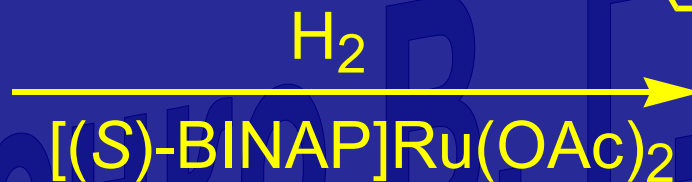
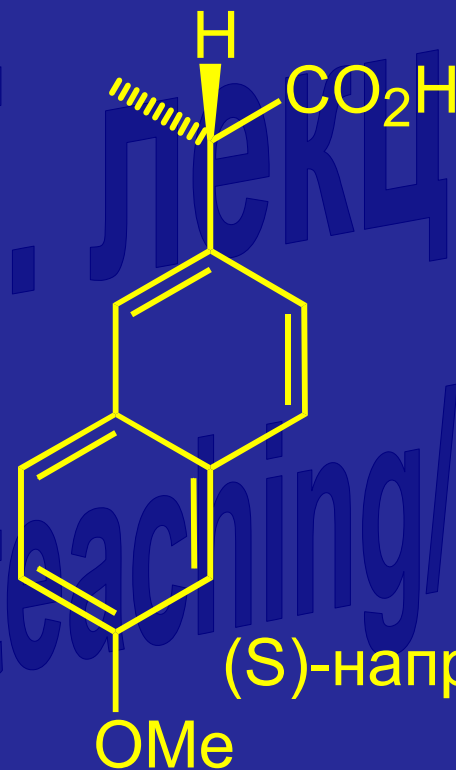
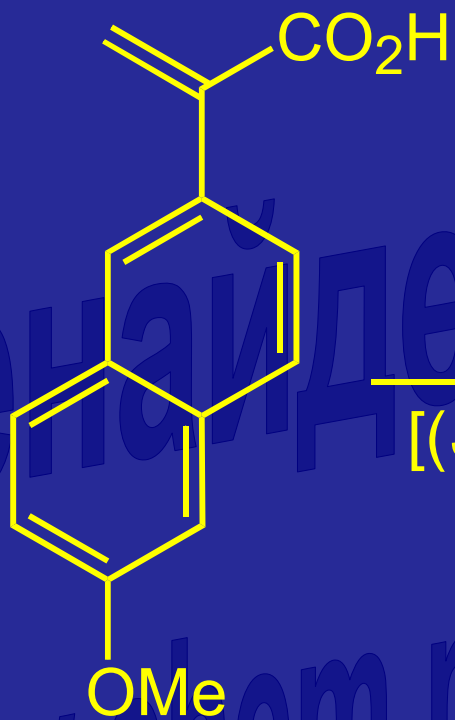
W.S. Knowles (1917-)
Нобелевская премия по химии 2001г.

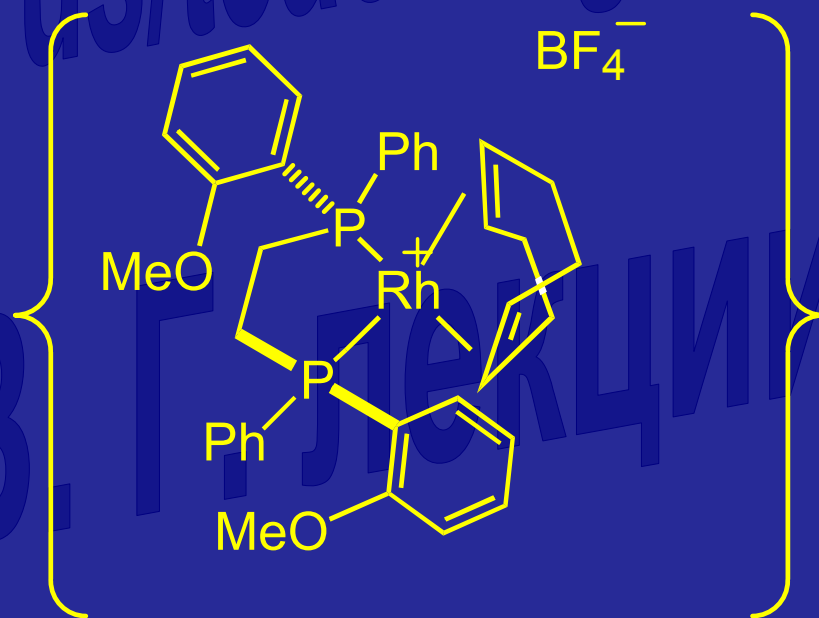
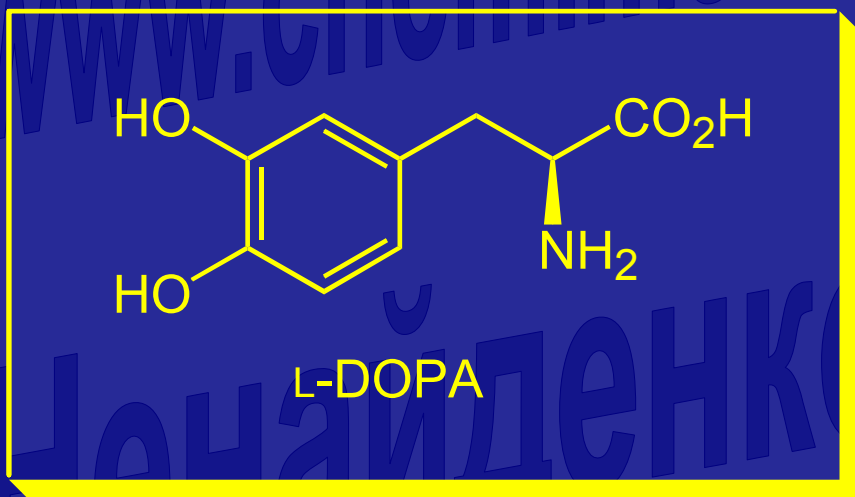




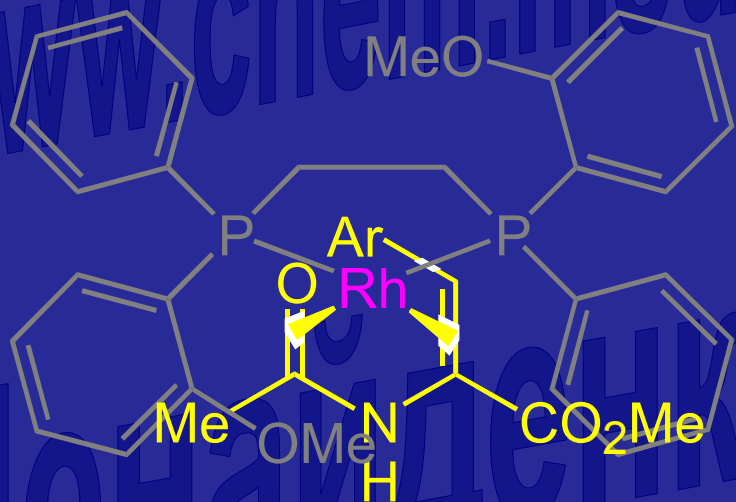
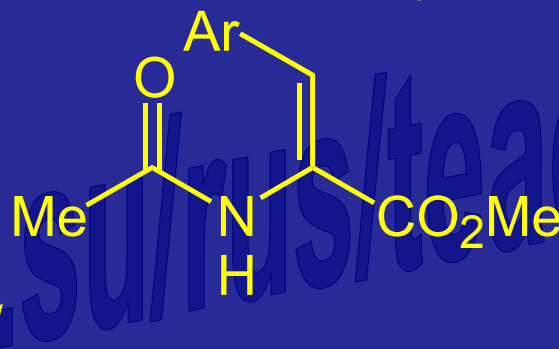
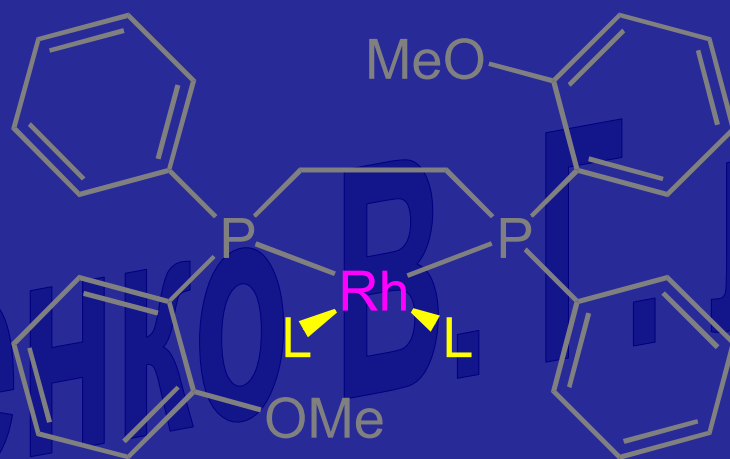
(R,R)-DIPAMP



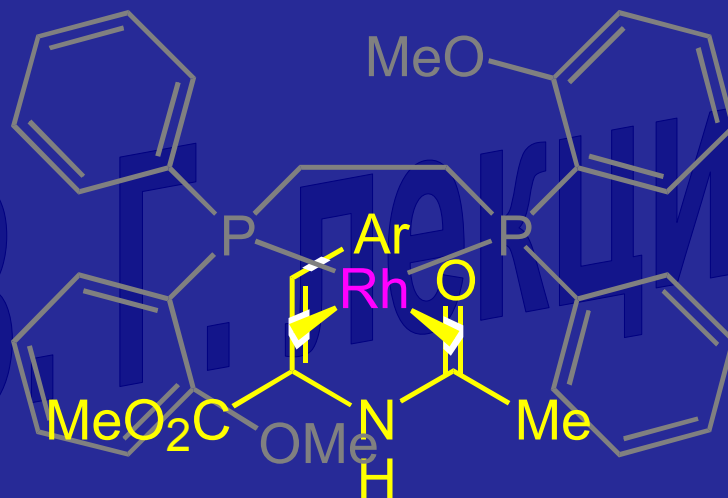




R,R-DIPAMP

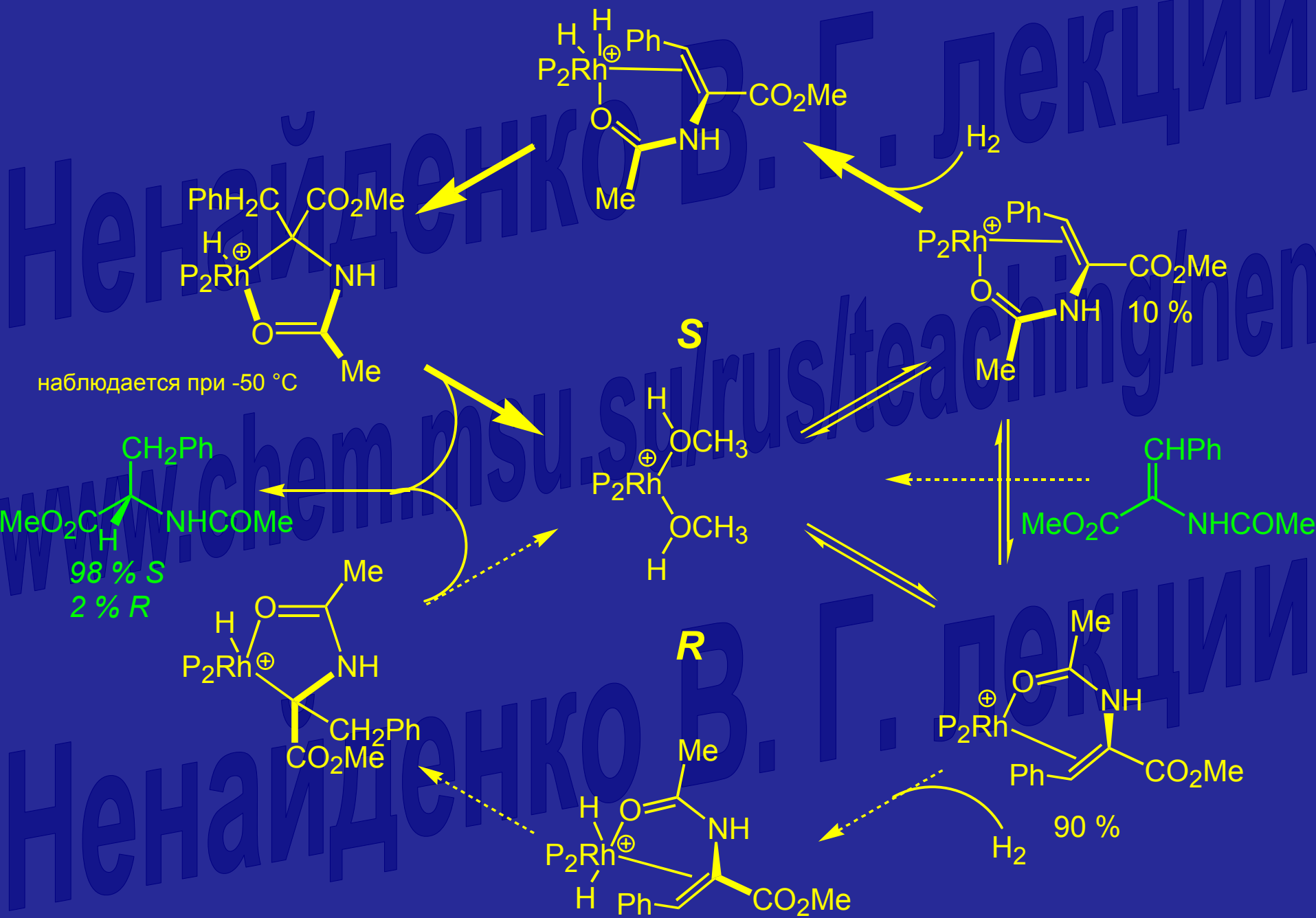


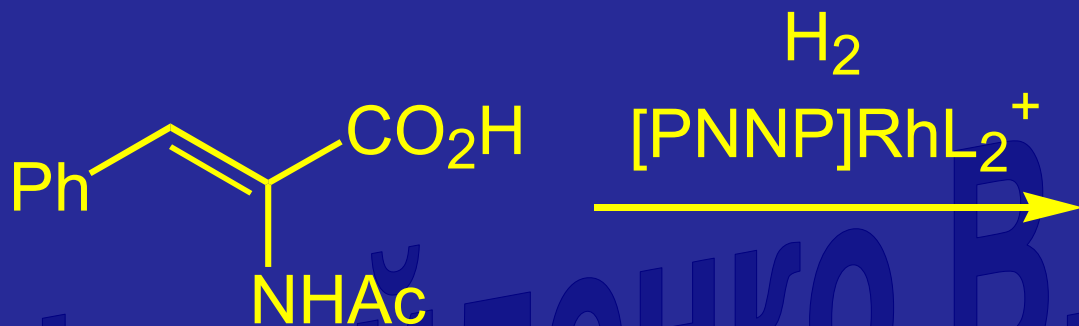
+



образуется 2 диастереомерных комплекса

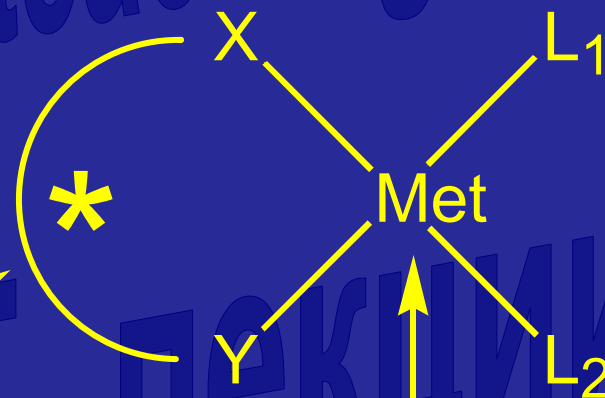
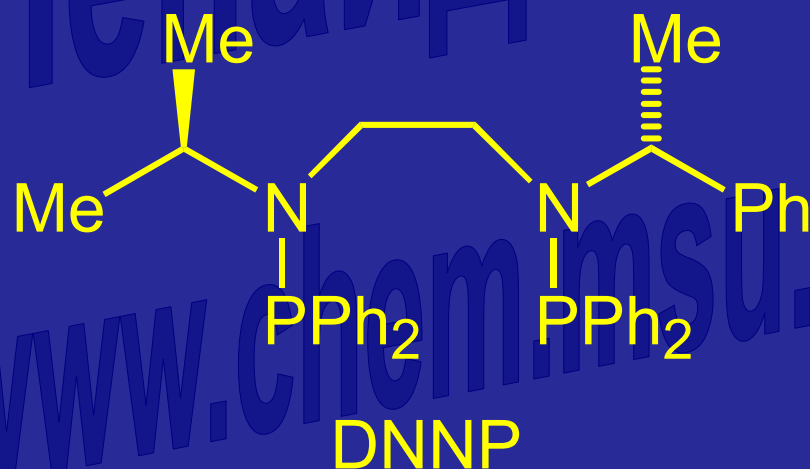
каталитический цикл асимметрического гидрирования енаминов с Rh-DIPAMP





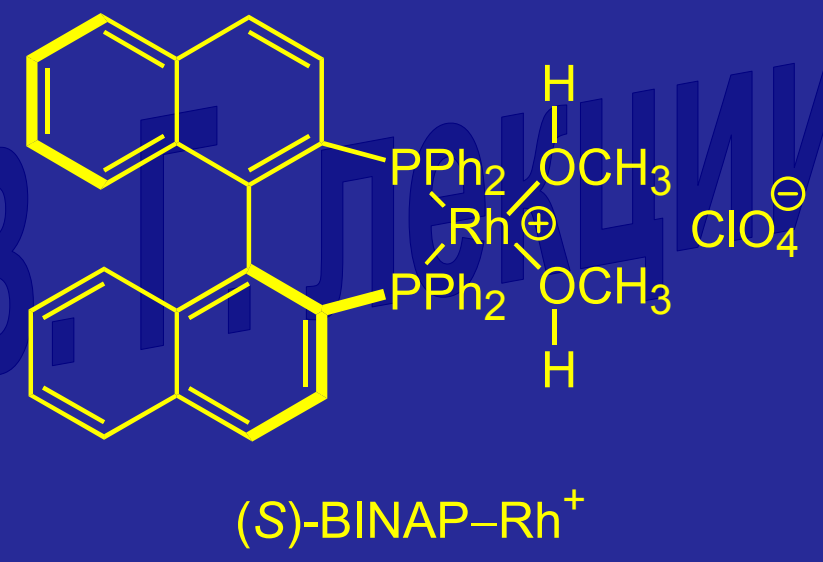
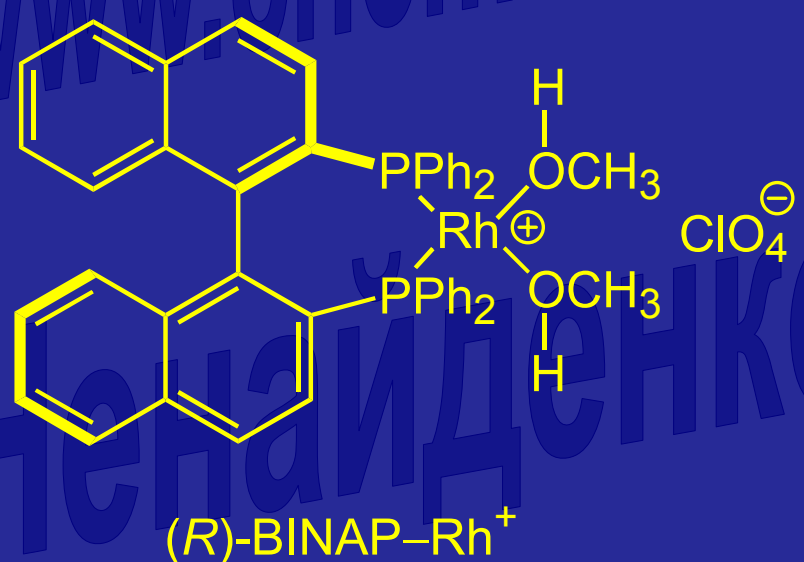
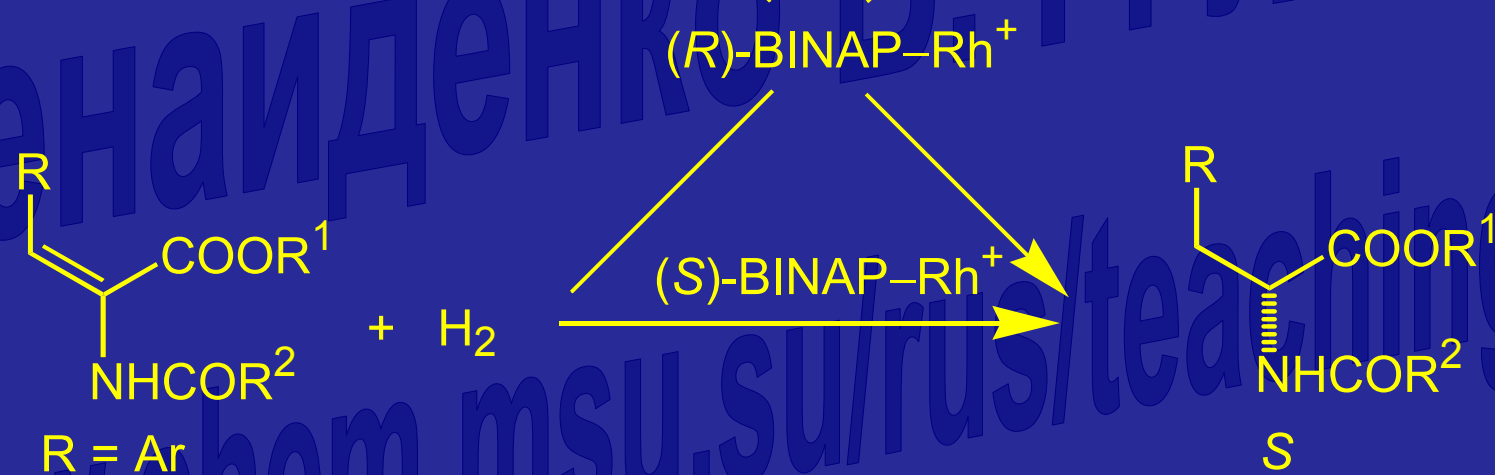
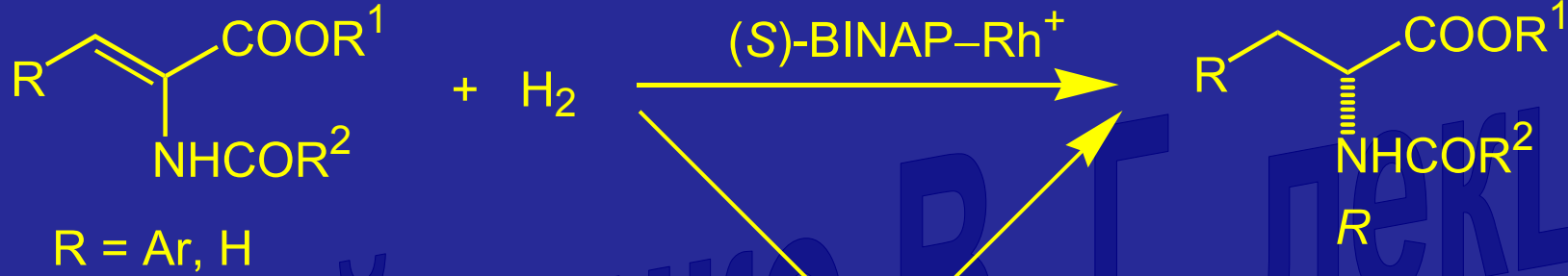
N-ацетил L-фенилаланин

83 % ee, повышается до 97 %, при перекристаллизации

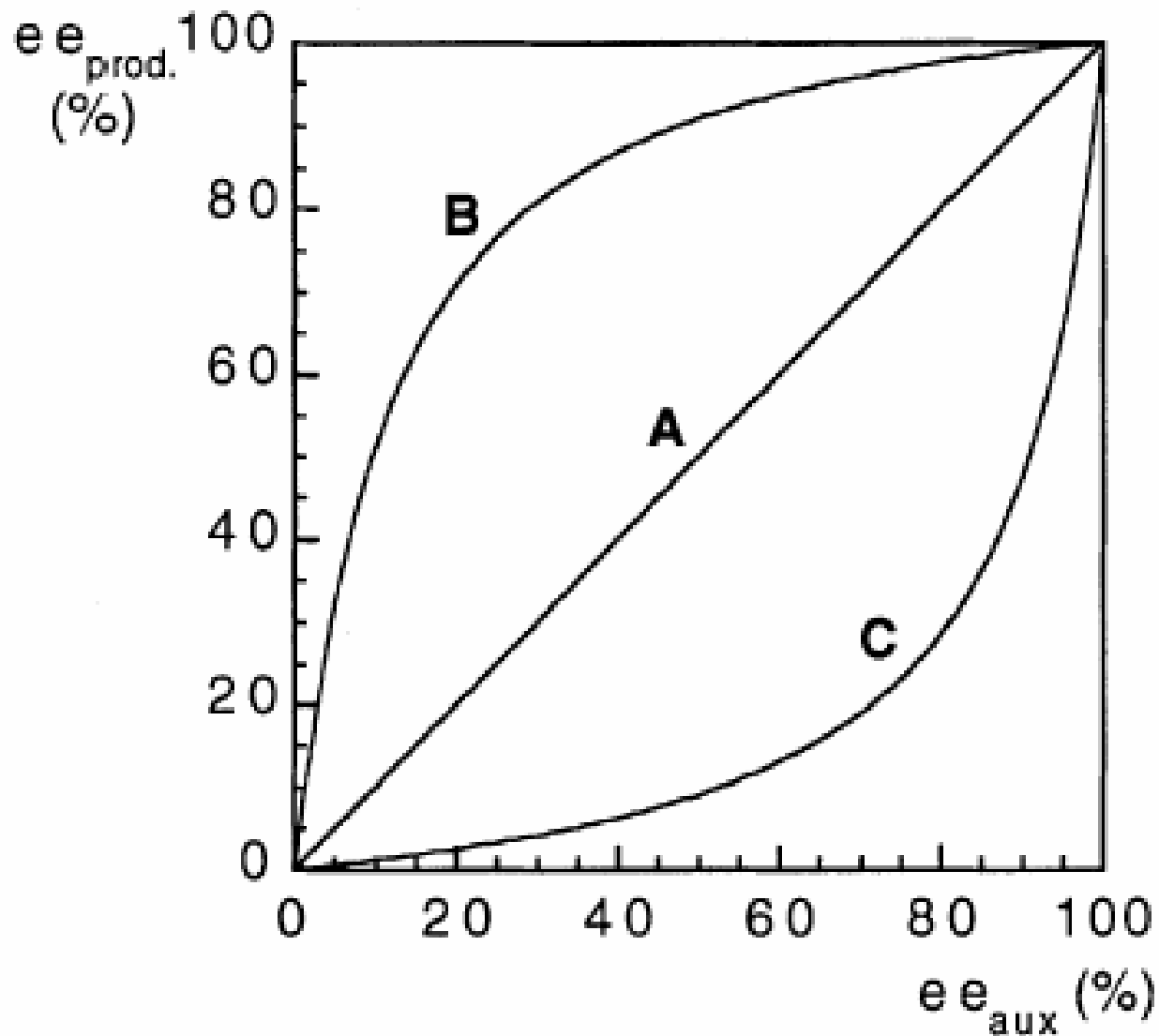


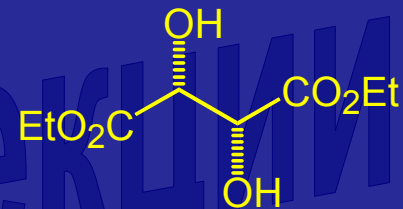
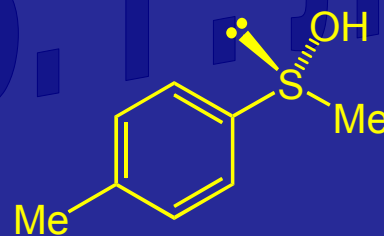
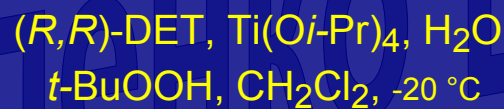
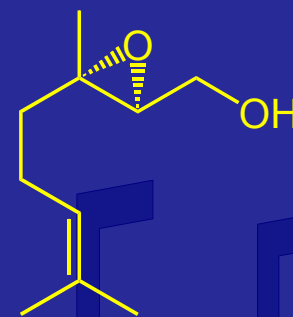
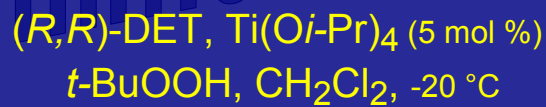
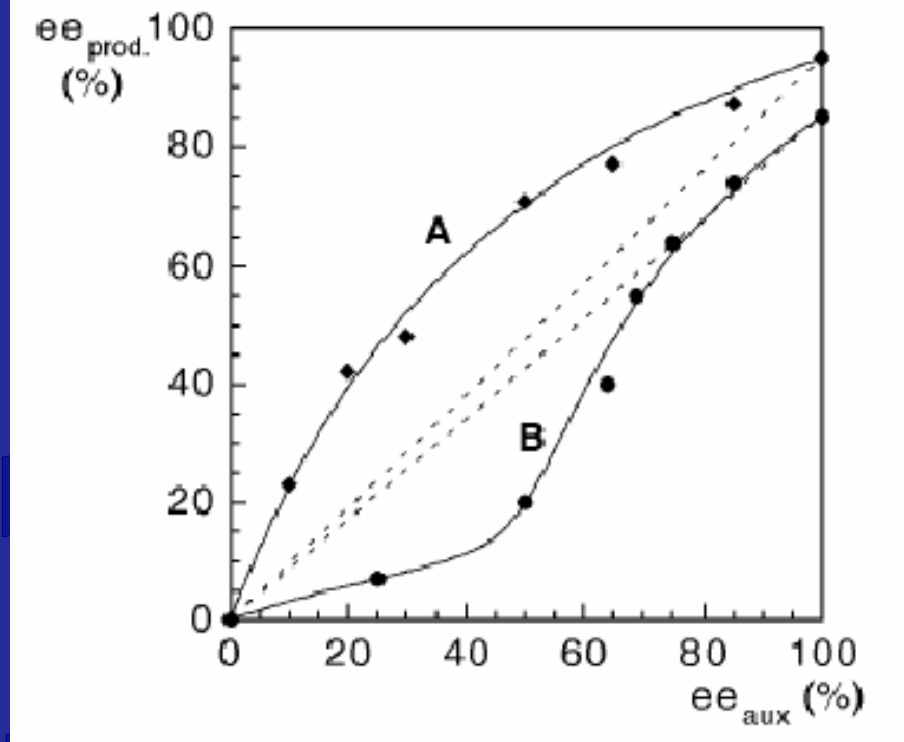
хиратор

катализатор



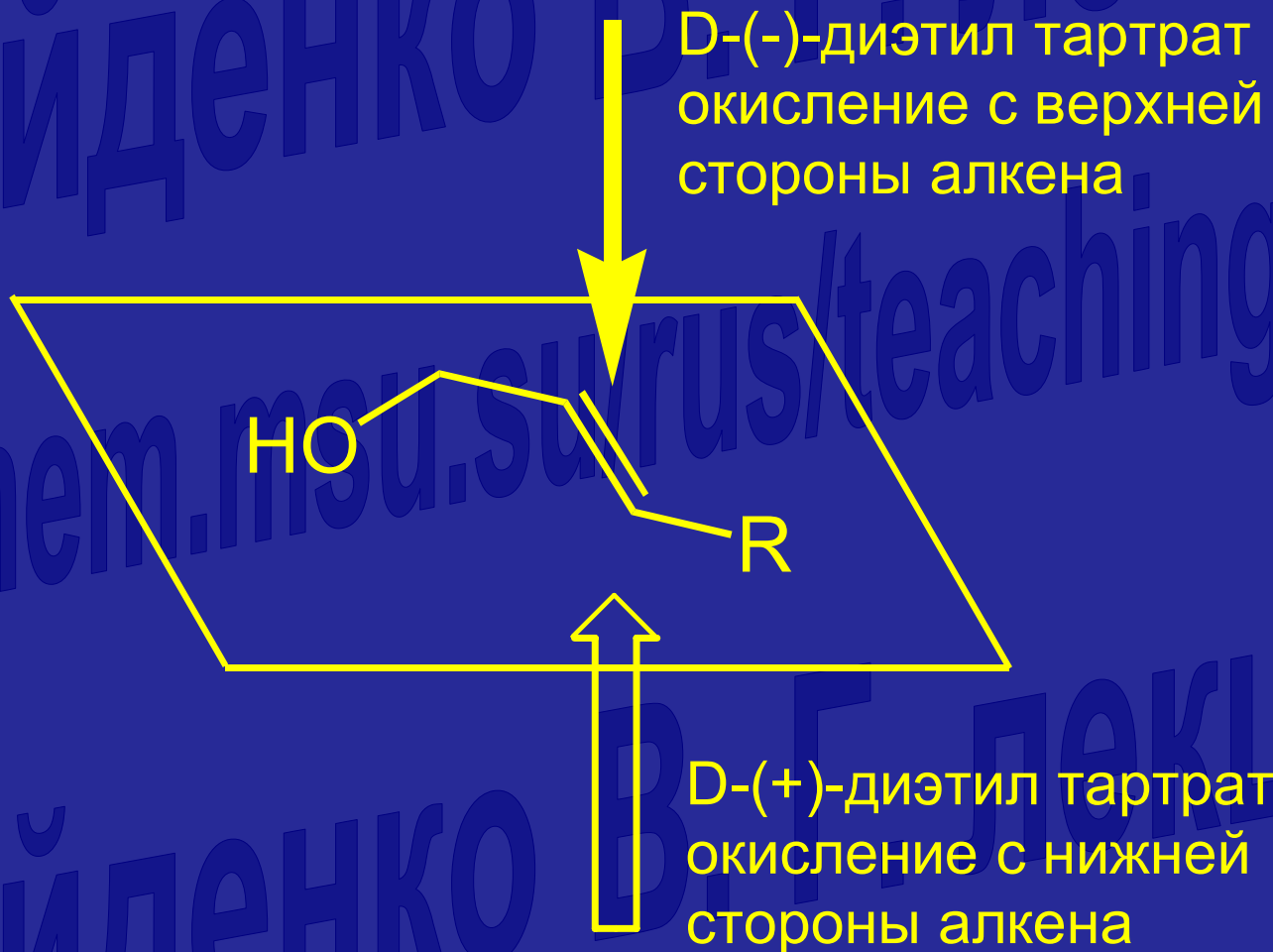
Нелинейный эффект

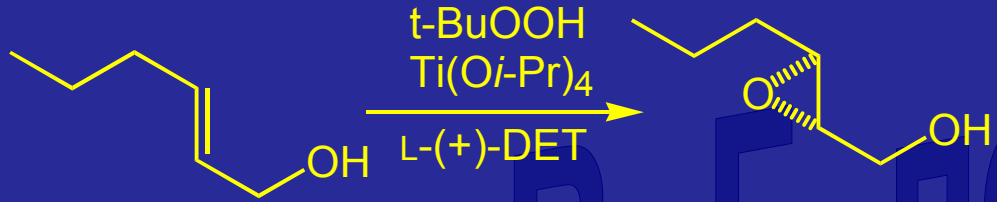




(R,R) -DET

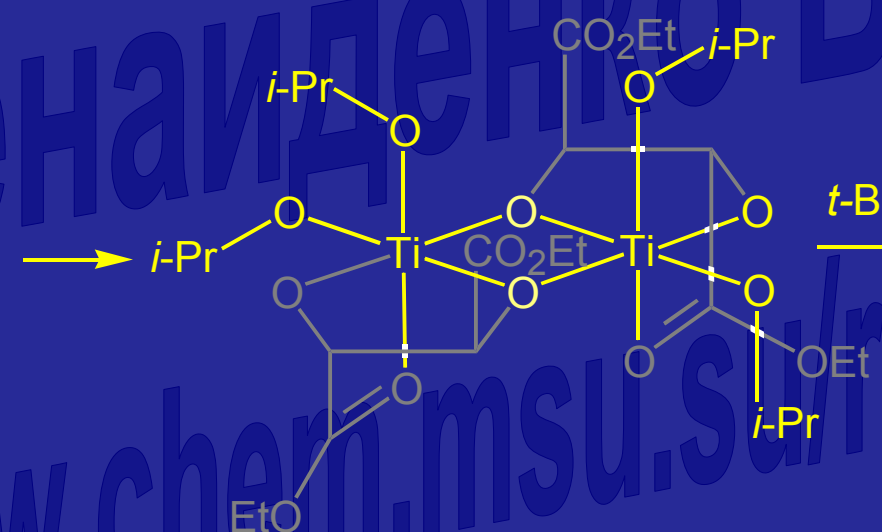
Энантоселективность в асимметричном эпоксидировании по Шарплесу





85 % ВЫХОД, 94 % ee

$\text{Ti(O}i\text{-Pr)}_4$
 +
 L-(+)-DET



$t\text{-BuOOH}$

