

PŘECHODNÉ KOVY V ORGANICKÉ SYNTÉZE - ZÁKLADNÍ PRINCIPY

DALIMIL DVOŘÁK

Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-techno-
logická, Technická 5, 16628 Praha 6 syntézy. Prakticky

Věnováno prof. Rudolfovi Lukešovi

Došlo dne 10.I.1997

Obsah

1. Úvod
2. Formalismus
3. Typy ligandů
4. Vazba v komplexech přechodných kovů
5. Organometalické reakce
 - 5.1. Substituce ligandů
 - 5.2. Oxidativní adice a redukční eliminace
 - 5.3. „Inserce“ a β -eliminace
 - 5.4. Reakce koordinovaných ligandů s nukleofily
 - 5.5. Transmetalace
 - 5.6. Reakce koordinovaných ligandů s elektrofilny
6. Syntetické využití komplexů přechodných kovů
 - 6.1. Reakce založené na oxidativní adici a následné transmetalaci
 - 6.2. Reakce založené na oxidativní adici a „inserci“
 - 6.3. Syntetické využití komplexovaných arenů
7. Závěr

1. Úvod

Poznání povahy vazby v organokovových sloučeninách přechodných kovů v 50. letech umožnilo bouřlivý rozvoj chemie organokovových sloučenin přechodných kovů a vyústilo mimo jiné ve vypracování řady velmi užitečných

syntetických postupů využívajících katalytických i stechiometrických reakcí přechodných kovů. Tyto reakce během posledních zhruba deseti let značně změnily tvář organické chemie. Každá organická funkční skupina je totiž schopna koordinace k přechodným kovům. Taková koordinace výrazně mění chemické chování těchto skupin. Elektrofilní skupiny se stávají nukleofilními a naopak, dochází ke stabilizaci nestálých molekul a intermediátů, zatímco stabilní molekuly se stávají reaktivními. Reakce probíhající v koordinační sféře přechodných kovů často dokážou rozlišit jemné rozdíly mezi reakčními centry a takové reakce jsou pak velmi specifické. Cílem tohoto textu je ukázat základní principy, kterými se chemie komplexů přechodných kovů řídí a na několika příkladech dokumentovat, jak se dají využít v organické syntéze.

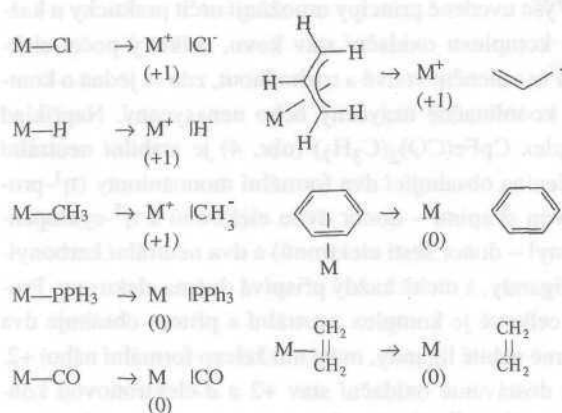
2. Formalismus

Využití přechodných kovů v organické chemii vyžaduje poněkud nový způsob myšlení. Na rozdíl od uhlíku mají přechodné kovy většinou několik stabilních oxidačních stavů, různé geometrie a koordinační čísla a všechny tyto vlastnosti mají vliv na reaktivitu a je třeba je brát v úvahu. Naštěstí existují formální pravidla, která umožňují toto velké množství informací logicky uspořádat.

Průběh reakcí v koordinační sféře přechodných kovů je určen rozložením elektronů v daném komplexu. Pro jeho určení potřebujeme znát oxidační stav kovu, počet d -elektronů kovu v daném oxidačním stavu, koordinační číslo a počet volných koordinačních míst kovu.

Oxidační stav se obvykle definuje jako náboj, který zůstane kovu po odebrání všech ligandů i s elektrony, které tvoří vazbu kov-ligand (tedy ligandů s uzavřenou elektronovou slupkou)* (obr.1). Takto určený oxidační stav není fyzikální vlastnost, kterou by bylo možno měřit. Je to formální veličina, užitečná pro určení počtu elektronů ve

* V evropské literatuře se pro určení oxidačního stavu často používá jiný formalismus, při kterém se odebírání kovalentně vázaných anionů jako neutrálních částic s jedním elektronem tak, že druhý elektron zůstává na kovu. Ačkoliv tento tzv. „homolytický model“ vede k odlišnému formálnímu oxidačnímu stavu kovu, dochází ke stejným závěrům co se týče celkového počtu elektronů v koordinační sféře a stupně koordinační nasycenosti jako výše diskutovaný „iontový model“.



Obr. 1. Příklady určování oxidačního stavu

valenční sféře kovu. Přitom chemické vlastnosti ligandu nemusí vždy tomuto formalismu odpovídat. Např. v hydridech přechodných kovů je hydridový ligand vždy považován za H^- , i když jsou některé hydridy přechodných kovů silné kyseliny.

Jakmile jsme určili oxidační stav kovu v daném komplexu, lze snadno pomocí periodické tabulky určit d -elektronovou konfiguraci kovu. Tabulka I ukazuje přechodné kovy a počet elektronů, který mají v různých oxidačních stavech. Takto získané d -elektronové konfigurace se liší od těch, které se běžně uvádějí pro volné atomy a které předpokládají, že $4s$ orbitály mají nižší energii než orbitály $3d$ a zaplňují se proto přednostně. d -Elektronové konfigurace uvedené v Tabulce I jsou však přijatelným přiblížením pro vázané atomy, zvláště pokud je kov ve vyšším oxidačním stavu.

Tabulka I

Závislost d -elektronové konfigurace přechodných kovů na oxidačním stavu

První řada	3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Druhá řada	4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Třetí řada	5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	0	4	5	6	7	8	9	10	—
Oxidační stav	I	3	4	5	6	7	8	9	10
	II	2	3	4	5	6	7	8	9
	III	1	2	3	4	5	6	7	8
	IV	0	1	2	3	4	5	6	7

Celkový počet elektronů v koordinační sféře kovu je pak součtem počtu d -elektronů v daném oxidačním stavu a počtu elektronů, kterými do koordinační sféry přispívají ligandy. Přitom koordinační sféra kovu může obsahovat maximálně 18 elektronů. Tato skutečnost je známá jako 18ti elektronové pravidlo. Komplexy, ve kterých je tohoto maximálního počtu elektronů dosaženo, se označují jako koordinačně nasycené. Komplexy, které mají v koordinační sféře kovu méně než 18 elektronů jsou koordinačně nenasyčené, mají volná koordinační místa a jsou proto obvykle velmi reaktivní.

3. Typy ligandů

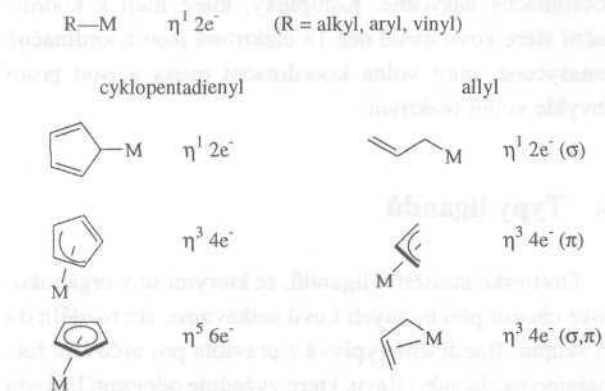
Obrovské množství ligandů, se kterými se v organokovové chemii přechodných kovů setkáváme, lze rozdělit do tří skupin. Rozdělení vyplývá z pravidla pro určování formálního oxidačního stavu, které vyžaduje odejmutí ligandu i s elektronovým párem, který tvoří vazbu ligand-kov.

a) *Formální anionty.* Nejběžnější ligandy tohoto typu, které fungují jako donory dvou elektronů jsou: R^- (akyl), Ar (aryl), H^- (hydrid), RCO^- (acyl), X^- (halogeny). Tyto ligandy zaujímají jedno koordinační místo, nazývají se „monohapto“ ligandy a označují se η^1 . Pokud obsahuje ligand další elektronové páry schopné koordinace k přechodnému kovu, mohou se rovněž účastnit komplexace. Allylová skupina (obr. 2) může být vázána jedním atomem jako η^1 ligand (donor dvou elektronů) nebo pokud se koordinace zúčastní i dvojná vazba, váže se všemi třemi atomy uhlíku jako η^3 ligand. V druhém případě dodává do koordinační sféry kovu čtyři elektrony a zabírá dvě koordinační místa. Přitom je stále považován za formální monoaniont. Index u symbolu η označuje tzv. *hapticitu*, t.j. počet atomů, kterými je ligand vázán k přechodnému kovu. Podobně jako allyl, může i cyklopentadienyl (obr. 2) vystupovat jako η^1 ligand (donor dvou elektronů, obsazuje jedno koordinační místo), η^3 ligand (donor čtyř elektronů, obsazuje dvě koordinační místa) a jako Ti^5 ligand (donor šesti elektronů, obsazuje tři koordinační místa). Ve všech těchto případech se jedná o formální monoaniont.

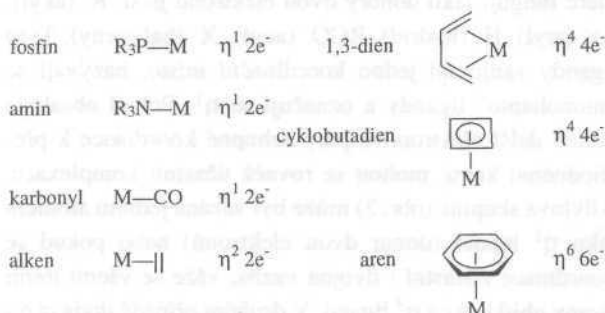
b) *Formálně neutrální ligandy.* Do této skupiny patří nejen důležité ligandy jako fosfiny nebo aminy, které se používají k ovlivnění reaktivity kovu, ale i ligandy jako oxid uhelnatý, alkeny, alkiny, dieny a aromáty, které jsou častými substráty při chemických reakcích (obr. 3). Ligandy jako aminy a elektronově bohaté fosfiny jsou dobrými σ -donory a zvyšují elektronovou hustotu na atomu

kovu. Naproti tomu oxid uhelnatý nebo alkeny jsou rt-akceptory a elektronovou hustotu na kovu snižují. Důvod, proč tomu tak je, bude uveden dále.

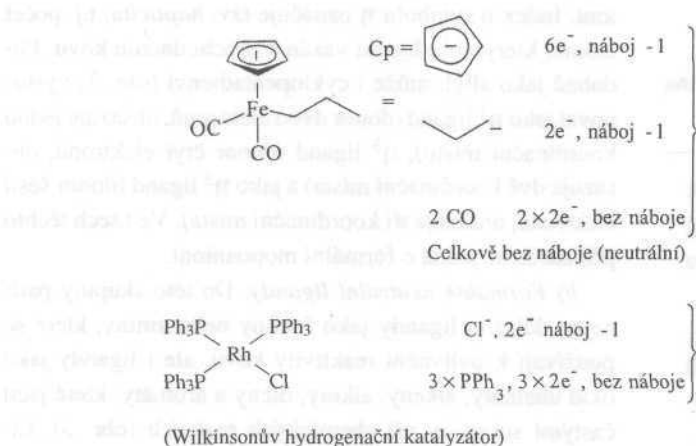
c) **Formální kationty.** S těmito ligandy se setkáváme poměrně zřídka. Příkladem je nitrosylová skupina – kationt, který je dvouelektronovým donorem.



Obr. 2. Způsob vazby některých aniontových ligandů



Obr. 3. Způsob vazby některých neutrálních ligandů



Obr. 4. Oxidační stav, počítání elektronů

Výše uvedené principy umožňují určit prakticky u každého komplexu oxidační stav kovu, celkový počet elektronů ve valenční vrstvě a rozhodnout, zda se jedná o komplex koordinačně nasycený nebo nenasycený. Například komplex $\text{CpFe(CO)}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ (obr. 4) je stabilní neutrální sloučenina obsahující dva formální monoanionty (η^1 -propylovou skupinu – donor dvou elektronů a η^5 -cyklopentadienyl – donor šesti elektronů) a dva neutrální karbonylové ligandy, z nichž každý přispívá dvěma elektrony. Protože celkově je komplex neutrální a přitom obsahuje dva záporně nabitě ligandy, musí mít železo formální náboj +2, čímž dostáváme oxidační stav +2 a *d*-elektronovou konfiguraci d^6 ($\text{Fe}^{\text{II}}, d^6$). K celkovému počtu elektronů v koordinační sféře přispívá železo šesti elektrony, dvě karbonylové skupiny celkem čtyřmi elektrony, propylová skupina dvěma elektrony a cyklopentadienyl šesti elektrony. Celkem je pak v koordinační sféře 18 elektronů, komplex je tedy koordinačně nasycený. Obdobným postupem odvodíme, že je Wilkinsonův hydrogenační katalyzátor koordinačně nenasycený.

4. Vazba v komplexech přechodných kovů

Posloupnost přechodných kovů vzniká postupným zaplňováním *d*-orbitalů, které mají nižší energii než následující *s* a *p*-orbitály (*s* hlavním kvantovým číslem o jednotku vyšším). To znamená, že přechodné kovy mají částečně zaplněné *d*-orbitály a neobsazené *s* a *p*-orbitály. Naproti tomu většina ligandů má zaplněny „*spⁿ*“ hybridní orbitály a nenasycené organické ligandy navíc i neobsazené anti-

komplex je neutrální,
obsahuje dva ligandy s nábojem -1

$\text{Fe}^{\text{II}}, d^6 (\text{Fe}^{2+})$

Celkový počet elektronů:
 $d^6 = 6e^-$; $\text{C}_3\text{H}_7 = 2e^-$;
 $\text{Cp} = 6e^-$; $2 \text{ CO} = 4e^-$

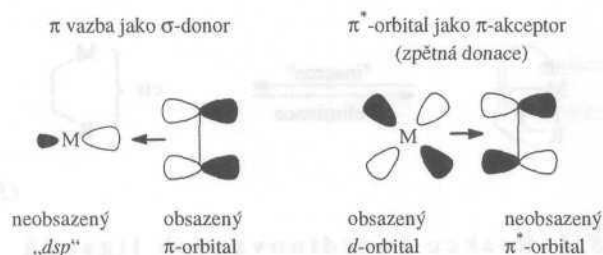
18e⁻ koordinačně nasycený

komplex je neutrální,
obsahuje jeden ligand s nábojem -1

$\text{Rh}^{\text{I}}, d^8$

Celkový počet elektronů:
 $d^8 = 8e^-$; $\text{PPh}_3 = 6e^-$; $\text{Cl}^- = 2e^-$

16e⁻ koordinačně nenasycený



Obr. 5. Vazba v komplexech přechodných kovů

vazebné orbitály π^* (obr. 5). Přechodné kovy tak tvoří (často současně) dva typy vazby. σ -Donorové vazby jsou tvořeny překryvem zaplněných sp^n hybridních orbitalů ligandu (včetně vazebných p -orbitalů nenasycených uhlovodíků) s neobsazenými hybridními „ dsp ” orbitály kovu. Ligandy, které jsou převážně σ -donory jako R_3P , R_3N , H^- a R^- , zvyšují elektronovou hustotu na atomu kovu. Vazba nenasycených organických ligandů jako jsou alkeny, alkyne, areny a oxid uhelnatý k přechodným kovům je odlišná. Tyto ligandy tvoří rovněž σ -donorovou vazbu překryvem obsazených vazebných π -orbitalů s neobsazenými hybridními „ dsp ” orbitály kovu. Navíc se mohou obsazené d -orbitály kovu překrývat s neobsazenými antivazebnými π^* orbitály ligandu. Tím dochází ke zpětnému přesunu elektronové hustoty z kovu na ligand - tzv. zpětné donaci. Nenasycený ligand tak může působit jako π -akceptor (π -kyselina) snižující elektronovou hustotu na atomu kovu (obr. 5).

5. Organokovové reakce

Vzhledem k přítomnosti d -elektronů dochází v koordinační sféře přechodných kovů k reakcím, se kterými se u prvků hlavních podskupin nesetkáváme vůbec nebo pouze vyjimečně. Nejdůležitější rysy těchto reakcí jsou uvedeny dále.

5.1. Substituce ligandů

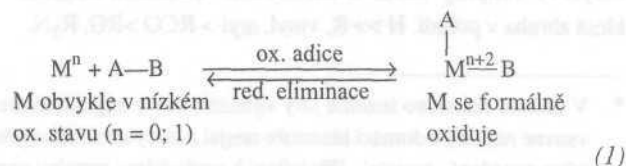
Tato reakce je nedílnou součástí všech reakcí, kterých se účastní přechodný kov. Aby taková reakce proběhla, musí totiž nejprve dojít ke koordinaci substrátu k přechodnému kovu. Pro katalytický průběh reakce je navíc nutnou podmínkou, aby se produkt vázal ke kovu pouze slabě a v průběhu reakce byla možná jeho náhrada další molekulou substrátu. Existují dva typy mechanismu substituce ligandu. Asociativní mechanismus - nový ligand se nejprve koordinuje ke komplexu a následně dojde k odstěpení

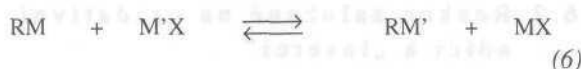
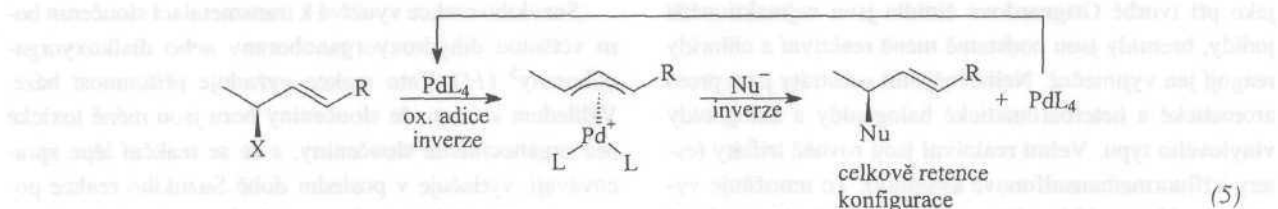
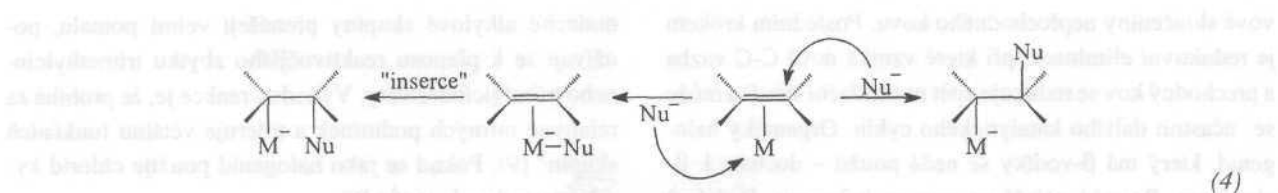
původního ligandu. Vzhledem k tomu, že při reakci dochází ke zvýšení koordinačního čísla kovu je tento mechanismus (obdobu S_N2 mechanismu v organické chemii) možný jen u koordinačně nenasycených komplexů. Při substituci ligandu v koordinačně nasycených komplexech musí nejprve dojít k disociaci ligandu a vzniklý koordinačně nenasycený komplex pak reaguje s novým ligandem (disociativní mechanismus). Jedná se tedy o jakousi obdobu S_N1 reakce. Substituční reakce komplexů s lichým počtem elektronů ($17e^-$ nebo $19e^-$) probíhají velmi snadno. Proto jsou substituce ligandů často urychlovány redoxními procesy (faktor až $10^6!$).

Výběrem vhodného ligandu je možno ovlivnit elektronové a sterické poměry na atomu kovu - zvýšit reaktivitu nebo naopak stabilizovat nestálé molekuly, ovlivnit regiosektivitu reakce, případně zavést chiralitu při enantioselektivních reakcích.

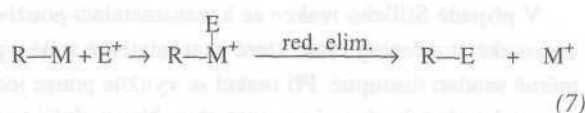
5.2. Oxidativní adice a reduktivní eliminace

Tyto reakce jsou základem řady syntetických reakcí a mohou se uskutečnit, protože přechodné kovy mohou existovat v několika různých oxidačních stavech. Názvy oxidativní adice a reduktivní eliminace jsou obecné a označují celý proces bez ohledu na mechanismus, kterých existuje celá řada. Koordinačně nenasycený přechodný kov M , obvykle v nízkém oxidačním stavu (0 nebo 1), reaguje se substrátem typu $A-B$ za tvorby nového komplexu $A-M-B$. Dochází tedy k formálnímu "vmezení" kovu do vazby $A-B$ (7). Vzhledem k formalismu určování oxidačního stavu přiřazujeme vazebné elektrony skupinám A a B . Tím se zvýší formální oxidační číslo kovu o 2. Odtud název oxidativní adice. Obecně ligandy, které jsou dobrými σ -donory (R_3P , R^- , H^-), zvyšují elektronovou hustotu na atomu kovu a oxidativní adici usnadňují. Naopak ligandy jako CO , CN^- nebo alkeny, které jsou dobrými π -akceptory, oxidativní adici potlačují. Opačný proces se nazývá reduktivní eliminace. Na skutečnosti, že může docházet k reduktivní eliminaci jiných skupin než se původně oxidativně adovaly, je založena celá řada syntetických reakcí. Pravděpodobně nejobvyklejší jsou reakce využívající oxidativní adice $Ni(0)$ a $Pd(0)$, (d^{10}), které přitom přecházejí na Ni^{II} , Pd^{II} , (d^8).





$M = \text{Zn, Zr, B, Hg, Si, Sn, Ge, Al, Cu}$
 $M' = \text{přechodný kov}$



Dalším velmi důležitým případem je reakce η^3 -allylových komplexů, zejména komplexů Pd^{II} . Na této reakci je založena $\text{Pd}(0)$ katalyzovaná substituce allylových substrátů (5). π -Allylový komplex vzniká s inverzí konfigurace (palladium se váže z opačné strany, než byla původně vázána odstupující skupina). Takto vzniklý π -allylový komplex reaguje se stabilizovaným C-nukleofilem opět s inverzí konfigurace (nukleofil reaguje z opačné strany, než je vázán kov), takže celkovým výsledkem je retence konfigurace na uhlíku. Při reakci se regeneruje palladium v původním oxidačním stavu ($\text{Pd}(0)$), což umožňuje katalytické uspořádání.

5.5. Transmetalace

Tato reakce, jejíž význam v syntetických aplikacích přechodných kovů stále narůstá, zahrnuje přenos skupiny R z organokovové sloučeniny většinou nepřechodného kovu na komplex přechodného kovu (6). Reakci pak lze, v kombinaci s dalšími reakcemi, které využívají specifické reaktivity přechodného kovu (oxidativní adice, reakce s nukleofily), použít k tvorbě C-C vazby. Aby mohla transmetalace proběhnout, kov organokovové sloučeniny kov M musí být elektropozitivnější než přechodný kov M' . Vzhledem k tomu, že se jedná o rovnovážnou reakci, často stačí když je RM' nevratně spotřebováván v dalším reakčním kroku. Celý proces tak může probíhat, i když je transmetalací rovnováha posunuta na stranu výchozích látek.

5.6. Reakce koordinovaných ligandů s elektrofilu

Tato reakce má v organické syntéze podstatně menší využití než reakce snukleofily. Pravděpodobně nejběžnější je štěpení σ -vazby kov-uhlík elektrofilem, kterého se často využívá k uvolnění organického substrátu z kovu. Pokud má kov (π -elektrony, elektrofil obvykle atakuje nejprve kov (formální oxidativní adice). Následuje reduktivní eliminace se zachováním konfigurace na uhlíkovém atomu (7).

6. Syntetické využití komplexů přechodných kovů

Výše uvedené principy a reakce se uplatňují při procesech, které mají syntetické uplatnění. Pro omezený rozsah tohoto textu bude dále uvedeno jen několik příkladů.

6.1. Reakce založené na oxidativní adici a následné transmetalaci

Mezi tyto reakce patří důležité reakce, při nichž dochází k tvorbě C-C vazby. Patrně nejznámější jsou Stilleho¹ a Suzukiho² reakce. Jejich mechanismus je v podstatě stejný (8). Nejprve dojde k oxidativní adici organického halogenidu ke komplexu $\text{Pd}(0)$. Následnou transmetalací se pak vymění atom halogenu za organický zbytek z organoko-

vové sloučeniny nepřechodného kovu. Posledním krokem je reduktivní eliminace, při které vzniká nová C-C vazba a přechodný kov se redukuje zpět na oxidační stav 0 a může se účastnit dalšího katalytického cyklu. Organický halogenid, který má P-vodíky se nedá použít - dochází k β -eliminaci. Rovněž záleží na povaze halogenu. Podobně jako při tvorbě Grignardova činidla jsou nejreaktivnější jodidy, bromidy jsou podstatně méně reaktivní a chloridy reagují jen vyjíměčně. Nejběžnějšími substráty jsou proto aromatické a heteroaromatické halogenidy a halogenidy vinylového typu. Velmi reaktivní jsou rovněž trifláty (estery trifluormethansulfonové kyseliny). To umožňuje využití fenolů a enolů které jsou často snadněji přístupné než odpovídající halogenderiváty.

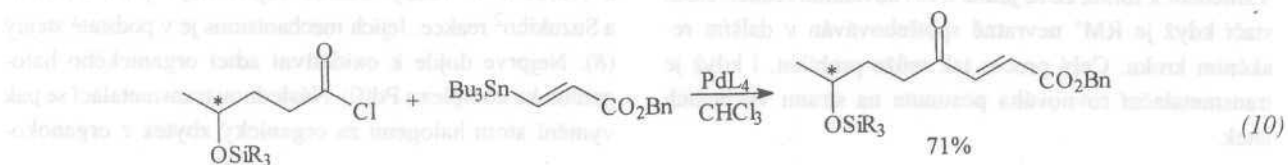
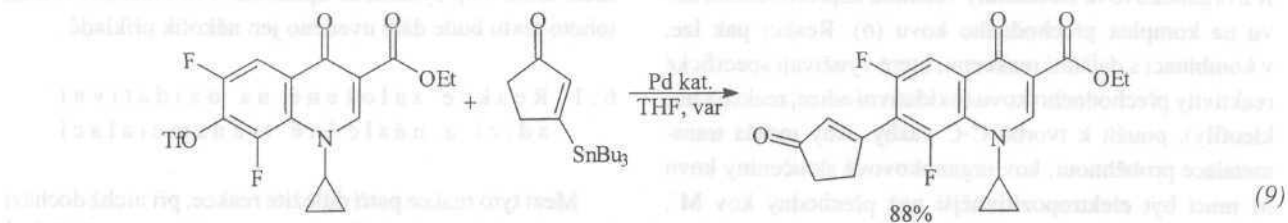
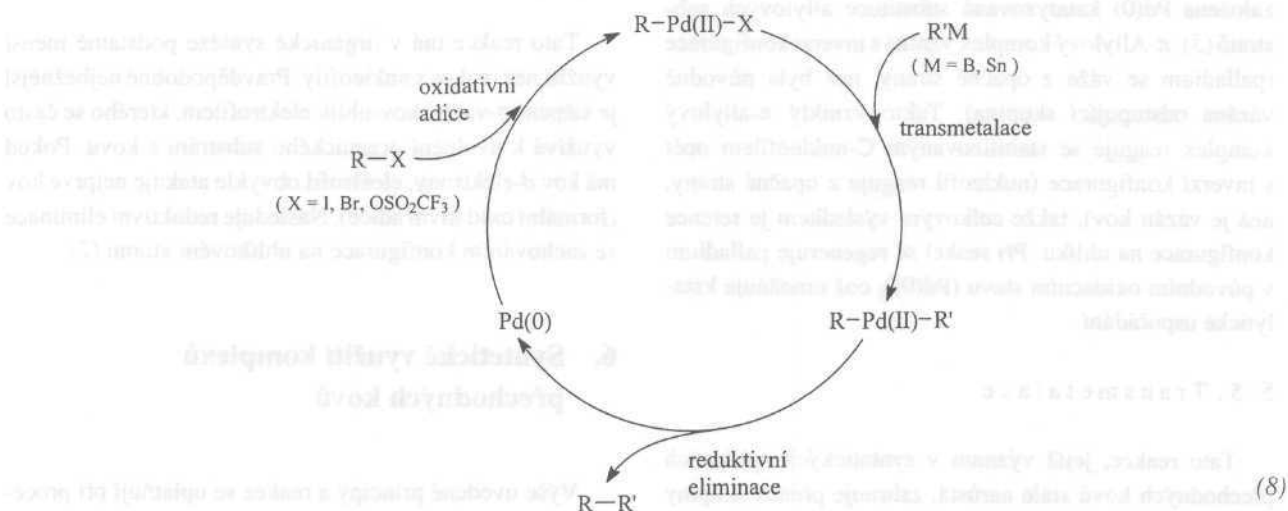
V případě Stilleho reakce se k transmetalaci používají organické sloučeniny cínu, které jsou relativně stálé a poměrně snadno dostupné. Při reakci se využije pouze jeden organický zbytek vázaný na atom cínu. Nejsnadněji transmetalují zbytky vázané na sp nebo sp^2 uhlíku ($RC\equiv C > RCH=CH > Ar > allyl, benzyl \gg alkyl$). Protože se jed-

noduché alkylové skupiny přenášejí velmi pomalu, používají se k přenosu reaktivnějšího zbytku trimethylcín- nebo tributylcín-deriváty. Výhodou reakce je, že probíhá za relativně mírných podmínek a toleruje většinu funkčních skupin³ (9). Pokud se jako halogenid použije chlorid kyseliny vznikne keton⁴ (70).

Suzukiho reakce využívá k transmetalaci sloučenin boru většinou dihydroxyorganoborany nebo dialkoxyorganoborany⁵ (11). Tato reakce vyžaduje přítomnost báze. Vzhledem k tomu, že sloučeniny boru jsou méně toxické než organocínitité sloučeniny, a že se reakční lépe zpracovávají, vytlačuje v poslední době Suzukiho reakce postupy využívající organokovových sloučenin cínu.

6.2 Reakce založené na oxidativní adici a „inserci“

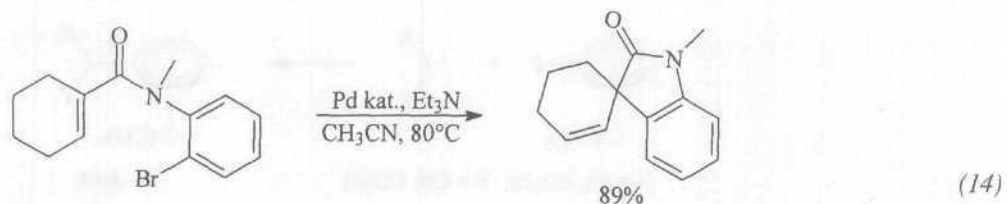
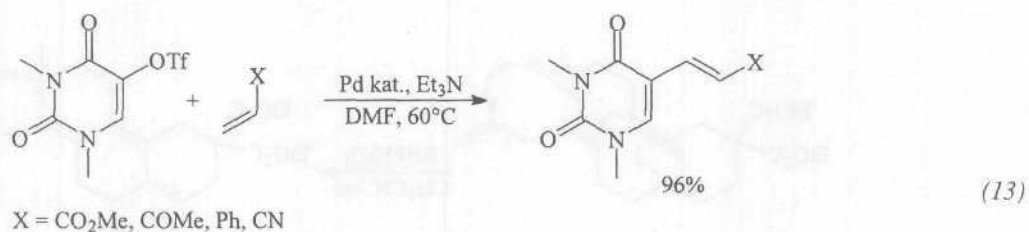
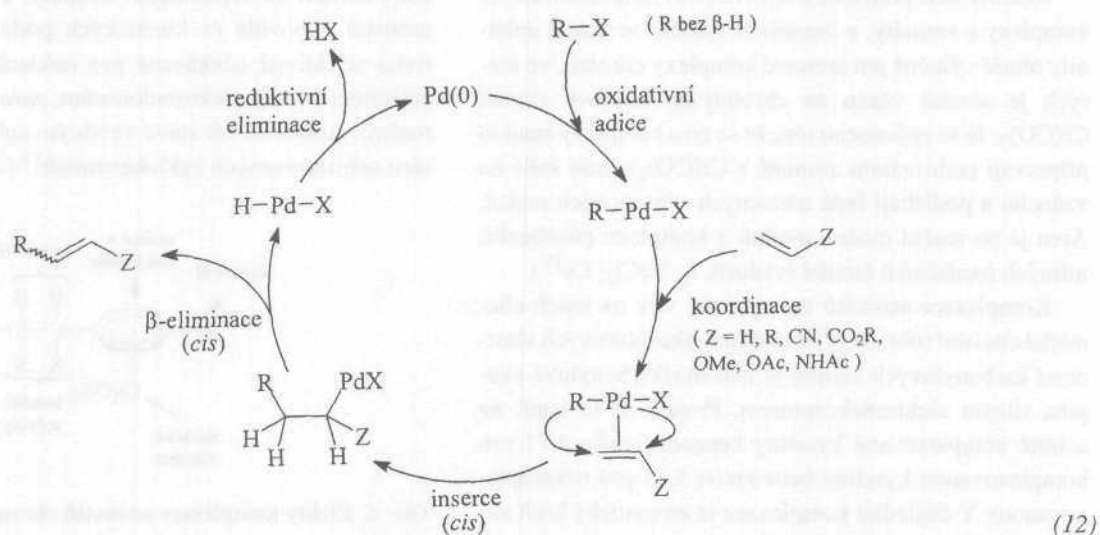
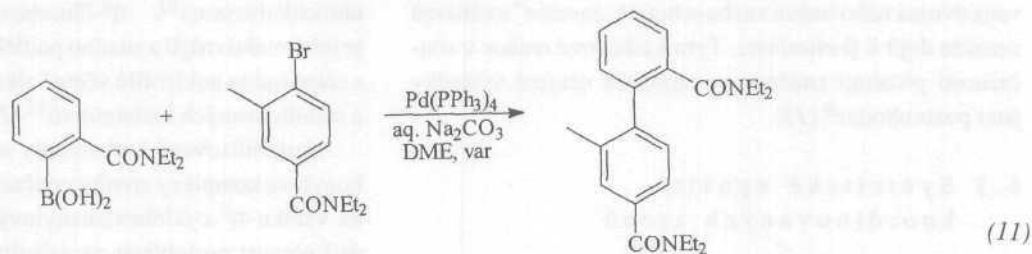
Mezi nejběžnější reakce tohoto typu patří Heckova reakce⁶. Při ní reaguje v přítomnosti palladia a báze organický halogenid nebo triflát bez P-vodíku s alkenem za



vzniku substituovaného alkenů (72). Při reakci nejprve dojde k oxidativní adici halogenidu na komplex Pd(0). Vzniklý Pd^{II} komplex koordinuje alken, který se v dalším kroku „insertuje“ za vzniku σ -vázaného alkylového. Posledním krokem je β -eliminace vedoucí ke vzniku alkenů a hydridu palladia, který reduktivní eliminací odštěpí halogenovodík a regeneruje Pd(0) katalyzátor. Při intermolekulárním průběhu je reakce omezena pouze na koncové alkeny⁷ (13). V případě neaktivovaných alkenů a alkenů nesoucích elek-

tronakceptorové substituenty je reakce řízená stericky a organický zbytek se váže s vysokou selektivitou na méně substituovaný konec dvojné vazby. Přitom jak „insertce“, tak β -eliminace probíhají *syn* mechanismem. V případě alkenů, které jsou substituovány donory elektronů je situace složitější. Použitím bidentátních fosfinových ligandů lze však docílit vysoké α -selektivity. Synteticky velmi užitečná je intramolekulární Heckova reakce⁸ (14).

Pokud při „insertci“ vznikne σ -alkylový komplex, který



nemá β -vodík vůbec, nebo má β -vodík, který nemůže zaujmout *syn* uspořádání vzhledem k palladiu, k β -eliminaci nedochází. Tím jsou však umožněny jiné reakce, které jsou vlastní σ -vazbě kov-uhlík jako je např. „insertce“ oxidu uhelnatého, nebo „insertce“ další dvojné vazby. Tímto způsobem může být vytvořeno najednou v jediném katalytickém procesu několik nových C-C vazeb. Zvlášť snadno dochází k opakovaným „insertcím“ při intramolekulárním průběhu reakce. V principu může taková reakce probíhat tak dlouho, dokud je v molekule přítomna vhodně situovaná dvojná nebo trojná vazba schopná „insertce“ a zároveň nemůže dojít k β -eliminaci. Tyto kaskádové reakce v současnosti přitahují značnou pozornost a některé výsledky jsou pozoruhodné⁹ (15).

6.3 Syntetické využití koordinovaných arenů

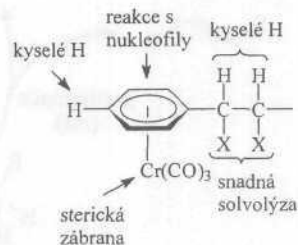
Ačkoliv řada přechodných kovů tvoří stále izolovatelné komplexy s aromáty, v organické syntéze se dosud uplatnily téměř výlučně jen arenové komplexy chromu, ve kterých je aromát vázán na chromtrikarbonylový zbytek $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Je to způsobeno tím, že se tyto komplexy snadno připravují (zahříváním aromátů s $\text{Cr}(\text{CO})_6$), jsou stále na vzduchu a podléhají řadě užitečných syntetických reakcí. Aren je po reakci možno uvolnit z komplexu působením mírných oxidačních činidel (vzduch, I_2 , FeCl_3 , Ce^{IV}).

Komplexace aromátů má výrazný vliv na jejich chemické chování (obr. 6). V důsledku π -akceptorových vlastností karbonylových skupin je chromtrikarbonylová skupina silným elektronakceptorem. Projeví se to např. na aciditě komplexované kyseliny benzoové ($\text{p}K_a$ 4,77 pro komplexovanou kyselinu benzoovou 5,75 pro nekomplexovanou). V důsledku komplexace je aromatický kruh aktivován vůči reakci s nukleofily, je schopný lépe stabi-

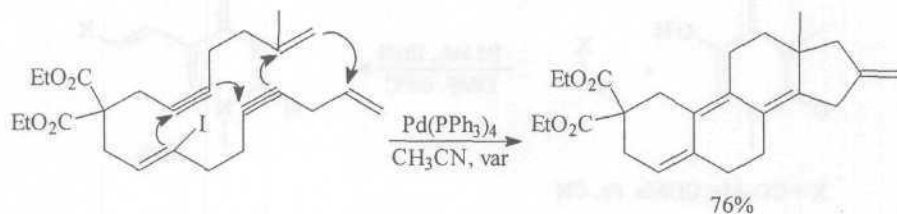
lizovat záporný náboj, což vede k usnadnění deprotonace jak na kruhu, tak i v benzylové poloze. Navíc, chromtrikarbonylová skupina zcela blokuje jednu stranu aromátu, což umožňuje činidlům přístup pouze z opačné strany, než je vázán kov. Všechny těchto efektů bylo využito v organické syntéze.

Komplexace arylhalogenidů vede ke značnému usnadnění aromatické nukleofilní substituce. Například rychlost substituce chloru methoxidovým aniontem η^6 -chlorbenzotrikarbonylchromium je zhruba stejná jako v případě nitrochlorbenzen¹⁰. η^8 -Fluorbenzotrikarbonylchromium je ještě reaktivnější a snadno podléhá substitučním reakcím s celou řadou nukleofilů včetně alkoxidů, aminů, kyanidu¹¹ a stabilizovaných karbaniontů¹² (76).

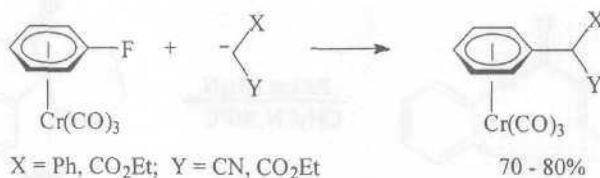
Nestabilizované karbanionty se adují na chromtrikarbonylové komplexy arenů z opačné strany, než je vázán kov za vzniku η^5 -cyklohexadienylových komplexů, které se dají převést protolýzou na substituované cyklohexadieny nebo oxidací na odpovídající aromáty. U substituovaných aromátů odpovídá za kinetických podmínek regioselectivita selektivitě očekávané pro nukleofilní aromatickou substituci (*meta* k elektronodonorům, *para* k elektronakceptorům). Anisol se tak stává vhodným substrátem pro syntézu substituovaných cyklohexenonů¹³ (17).



Obr. 6. Efekty komplexace aromátů chromtrikarbonylovým zbytkem



(15)



(16)

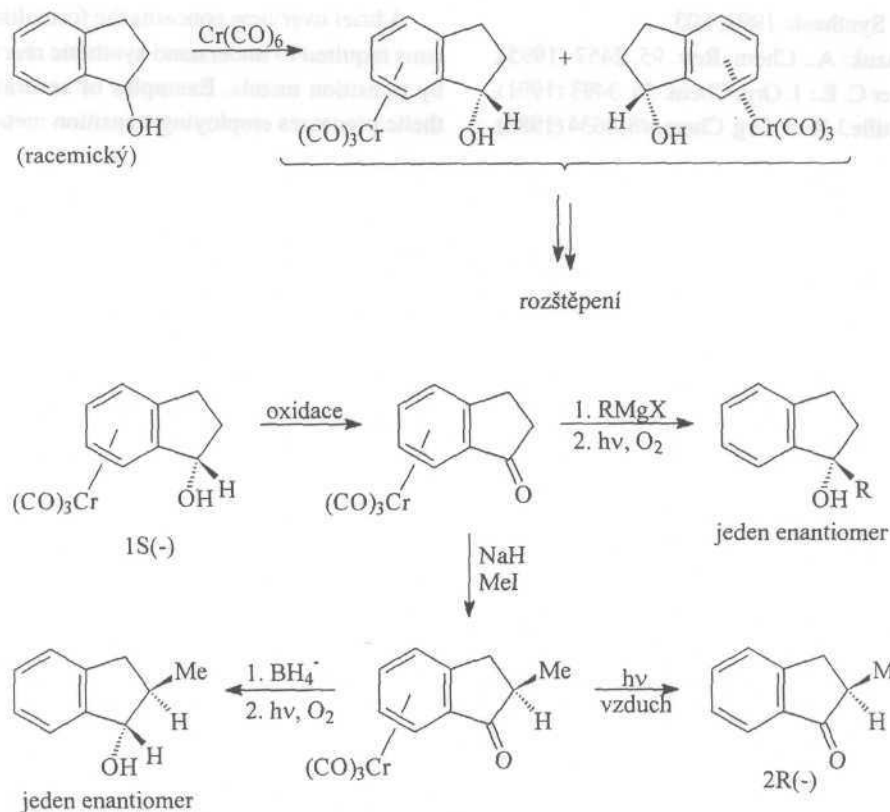
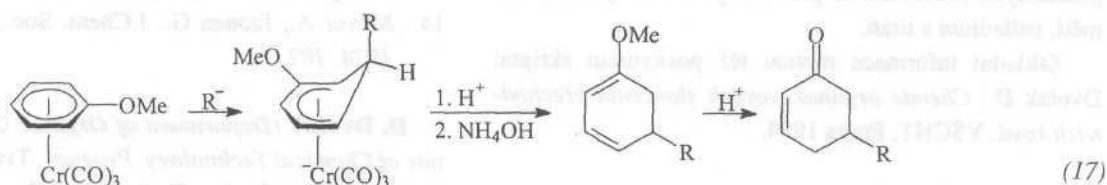
Koordinované nesymetricky 1,2- a 1,3- disubstituované aromáty jsou chirální. To spolu s faktem, že je jedna strana aromatického kruhu zcela bráněna chromtrikarbonylovým zbytkem, umožňuje efektivně řídit stereochemii reakcí těchto komplexů. Tak např. racemický indan-1-ol se komplexuje stereospecificky ze strany hydroxylové skupiny (pravděpodobně dochází nejdříve ke komplexaci kyslíkem) za vzniku dvou diastereoizomerních komplexů (18). Tyto diastereoisomery byly rozděleny a oxidací jednoho z nich vznikl indan-2-on, jehož optická aktivita je způsobena pouze přítomností $\text{Cr}(\text{CO})_3$ skupiny. Protože tento opticky aktivní komplex reaguje výlučně na opačné straně, než je vázán kov, poskytne adice Grignardova činidla a dekomplexace pouze jeden enantiomer indan-1-olu, α -alkylace jeden enantiomer indan-1-onu a alkylace následovaná redukcí jeden enantiomer α -alkylindan-1-olu¹⁴.

7. Závěr

Uvedené příklady představují jen nepatrný zlomek obrovského množství syntetických postupů, které využívají jedinečné reaktivity komplexů přechodných kovů. Těm, kteří by rádi využili tuto chemii ke svým syntetickým záměrům, lze doporučit následující literaturu.

Crabtree R. H.: *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*. John Wiley & Sons, New York 1994. Velmi přístupným způsobem probírá základní principy chemie komplexů přechodných kovů.

Collman J. P., Hegedus L. S., Norton J. R., Finke R. G.: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, 2nd Edition*. University Science Books, 1987. Základní dílo, které velmi podrobně, ale pro organického chemika přístupně, zpracovává teoretické základy a syn-



tetické aspekty chemie přechodných kovů. Obsahuje množství odkazů na původní literaturu. V dnešní době je však (především část věnovaná syntetickým aplikacím) poněkud zastaralá.

Hegedus L. S.: *Transition Metals in The Synthesis of Complex Organic Molecules*. University Science Books, 1994. Syntetická část původně plánovaného třetího vydání výše uvedené knihy doplněná o nejnovější citace. Pravděpodobně to nejlepší, co může syntetický organický chemik v současnosti využít. Z této knihy pochází většina zde uvedených příkladů.

Schlosser M. (Ed.): *Organometallics in Synthesis. A Manual*. John Wiley & Sons, New York 1994. Sbírká syntetických postupů, které využívají organokovových sloučenin některých přechodných i nepřechodných kovů. Každý kov je diskutován zvlášť, včetně teorie a případných praktických problémů. Z přechodných kovů je zahrnuta měď, palladium a titan.

Základní informace mohou též poskytnout skripta: Dvořák D.: *Chemie organokovových sloučenin přechodných kovů*. VŠCHT, Praha 1994.

LITERATURA

1. Mitchell T. N.: *Synthesis* 7992, 803.
2. Miyaura N., Suzuki A.: *Chem. Rev.* 95, 2457 (1995).
3. Roth G. P., Fuller C. E.: *J. Org. Chem.* 56, 3493 (1991).
4. Labadie J. W., Stille J. K.: *J. Org. Chem.* 48, 4634 (1983).

5. Fu, J.-m., Sharp M. J., Snieckus V.: *Tetrahedron Lett.* 29, 5459 (1988).
6. de Meijere A., Meyer F. E.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 2379 (1994).
7. Hirota K., Kitade Y., Isobe Y., Maki Y.: *Heterocycles* 26, 355 (1987).
8. Abelman M. M., Oh T., Overman L. E.: *J. Org. Chem.* 52, 4130 (1987).
9. Zhang Y., Wu G., Angel G., Negishi, E.-I.: *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8590 (1990).
10. Brown D. A., Raju J. R.: *J. Chem. Soc. A* 40, 1617 (1966).
11. Mahaffy C. A. L., Pauson P. L.: *J. Chem. Res.* 1979, 128.
12. Baldoli C., DelButtero P., Licandro E., Maiorana S.: *Gazz. Chim. Ital.* 118, 409 (1988).
13. Semmelhack M. F., Harrison J. J., Thebtaranonth Y.: *J. Org. Chem.* 44, 3275 (1979).
14. Meyer A., Jaouen G.: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 7974, 787.

D. Dvořák (*Department of Organic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Transition Metals in Organic Synthesis - Basic Principles**

A brief overview concerns the formalisms and mechanisms required to understand synthetic reactions moderated by transition metals. Examples of several important synthetic processes employing transition metals are given.