

**Βασικές Αρχές της Χημικής Δραστικότητας
των Καταλυτών των Μετάλλων Μετάπτωσης**

Βασικές Αρχές της Χημικής Δραστηκότητας των Καταλυτών των Μετάλλων Μετάπτωσης

- **Οργανομεταλλικές ενώσεις - κατάλυση - χρησιμότητα των καταλυτών των μετάλλων μεταπτώσεως στην οργανική σύνθεση**
- **Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων: ηλεκτρονική διαμόρφωση και ελεύθερες θέσεις συναρμογής**
 - **Αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης**
 - **Αντιδράσεις παρεμβολής**
 - **Αντιδράσεις trans-μεταλλείωσης**
 - **Αναγωγική απόσπαση**
 - **Απόσπαση β-υδρογόνων**

Εισαγωγή στις βασικές έννοιες που αφορούν τις οργανομεταλλικές ενώσεις, την κατάλυση και τις βασικές αρχές της, καθώς και τη χρησιμότητα των καταλυτών των μετάλλων μεταπτώσεως στην οργανική σύνθεση.

Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων: Ποιά πρέπει να είναι η ηλεκτρονική διαμόρφωση ενός συμπλόκου ώστε να είναι σταθερό και κυρίως πότε ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης διαθέτει ελεύθερες θέσεις συναρμογής.

Ποιές είναι οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται ώστε μια αντίδραση να λαμβάνει χώρα καταλυτικά και όχι στοιχειομετρικά.

Ποιές αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και μεταξύ ποιών οργανικών ενώσεων και συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης λαμβάνουν χώρα.

Ποιές αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις παρεμβολής και μεταξύ ποιών οργανικών ενώσεων και συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης λαμβάνουν χώρα.

Ποιές αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις trans-μεταλλείωσης και πότε λαμβάνουν χώρα.

Τι είναι αναγωγική απόσπαση και υπό ποιές προϋποθέσεις πραγματοποιείται.

Πότε λαμβάνει χώρα απόσπαση β-υδρογόνων από σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης.

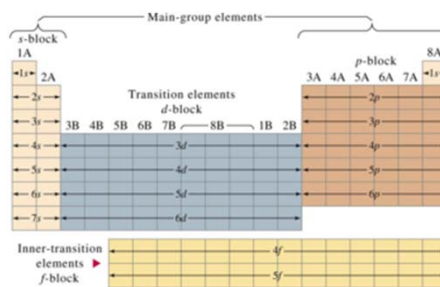
Οργανομεταλλικές Ενώσεις

Οργανομεταλλικές ενώσεις ονομάζονται αυτές που διαθέτουν δεσμούς M-C (π.χ. WMe_6). Οι ενώσεις που διαθέτουν οργανικούς υποκαταστάτες συνδεδεμένους με το μέταλλο μόνο μέσω δεσμών M-ετεροατόμου (π.χ. $Ti(OMe)_4$) ονομάζονται μεταλλο-οργανικές. Και οι δύο αυτές ομάδες ενώσεων θεωρούνται υποκατηγορίες των ενώσεων συναρμογής.

Η διαφοροποίηση της χημικής δραστηριότητας των ενώσεων των μετάλλων μετάπτωσης (ομάδες 3-12) από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων (ομάδες 1-2 και 13-18) οφείλεται στην παρουσία d ηλεκτρονίων σθένους (εξωτερική στιβάδα).

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις έχουν γενικά περισσότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα και τα μέταλλα γενικά είναι περισσότερο ανηγμένα από ότι στις υπόλοιπες ενώσεις συναρμογής.

IA																	0
1	2											10					
H	He																
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152		
Fr	Ra	Ac*	Rf	Hf	Rf	Hf	Rf	Hf	Rf	Hf	Rf	Hf	Rf	Hf	Rf		
*Lanthinide Series		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
*Actinide Series		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



Όπως θα δούμε παρακάτω, αν και πολλοί (προ)καταλύτες των μετάλλων μετάπτωσης είναι μεταλλο-οργανικές ενώσεις, συχνά η καταλυτικά δραστική μορφή των ενώσεων αυτών (καταλύτης) είναι οργανομεταλλική ένωση.

Τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης παρέχουν το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι οργανικές αντιδράσεις τις οποίες καταλύουν. Η ικανότητα τους να δρουν ως καταλύτες οφείλεται στην ύπαρξη d ηλεκτρονίων στη στιβάδα σθένους τους, που τους δίνει τη δυνατότητα να δρουν ως αμφοτερικά μόρια (π.χ. στο ένα βήμα του καταλυτικού κύκλου ως οξέα και στο επόμενο ως βάσεις κατά Lewis) σε αντίθεση με τα μέταλλα των κυρίων ομάδων του περιοδικού πίνακα που λειτουργούν ως οξέα κατά Lewis.

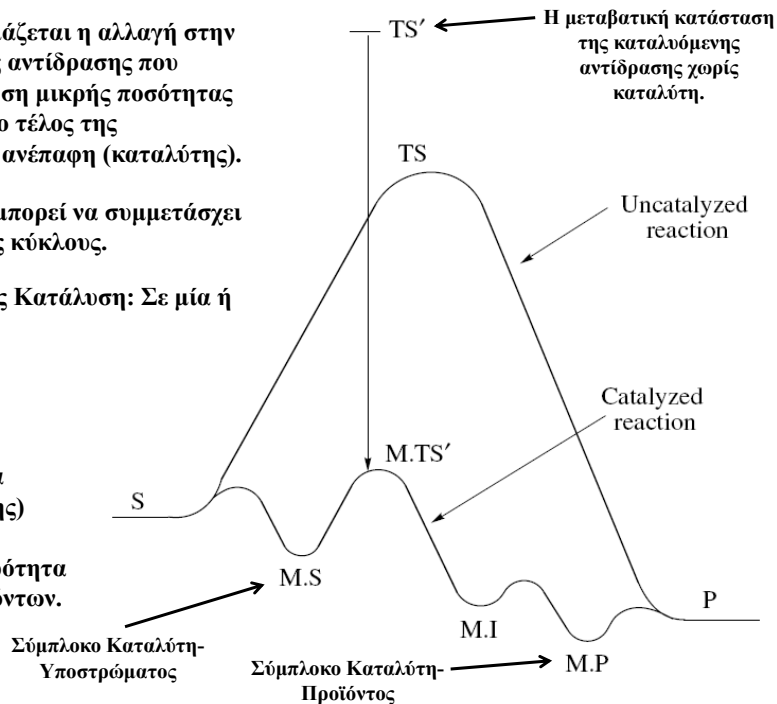
Κατάλυση

Γενικά, κατάλυση ονομάζεται η αλλαγή στην ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης που προκύπτει κατά τη χρήση μικρής ποσότητας μιας ουσίας η οποία στο τέλος της αντίδρασης ανακτάται ανέπαφη (καταλύτης).

Κάθε μόριο καταλύτη μπορεί να συμμετάσχει σε $10-10^6$ καταλυτικούς κύκλους.

Ομογενής – Ετερογενής Κατάλυση: Σε μία ή περισσότερες φάσεις.

Θερμοδυναμικοί vs Κινητικοί παράγοντες:
Συνήθως οι καταλύτες αλλάζουν την ταχύτητα (ενέργεια ενεργοποίησης) αλλά όχι τη σχετική θερμοδυναμική σταθερότητα αντιδρώντων και προϊόντων.

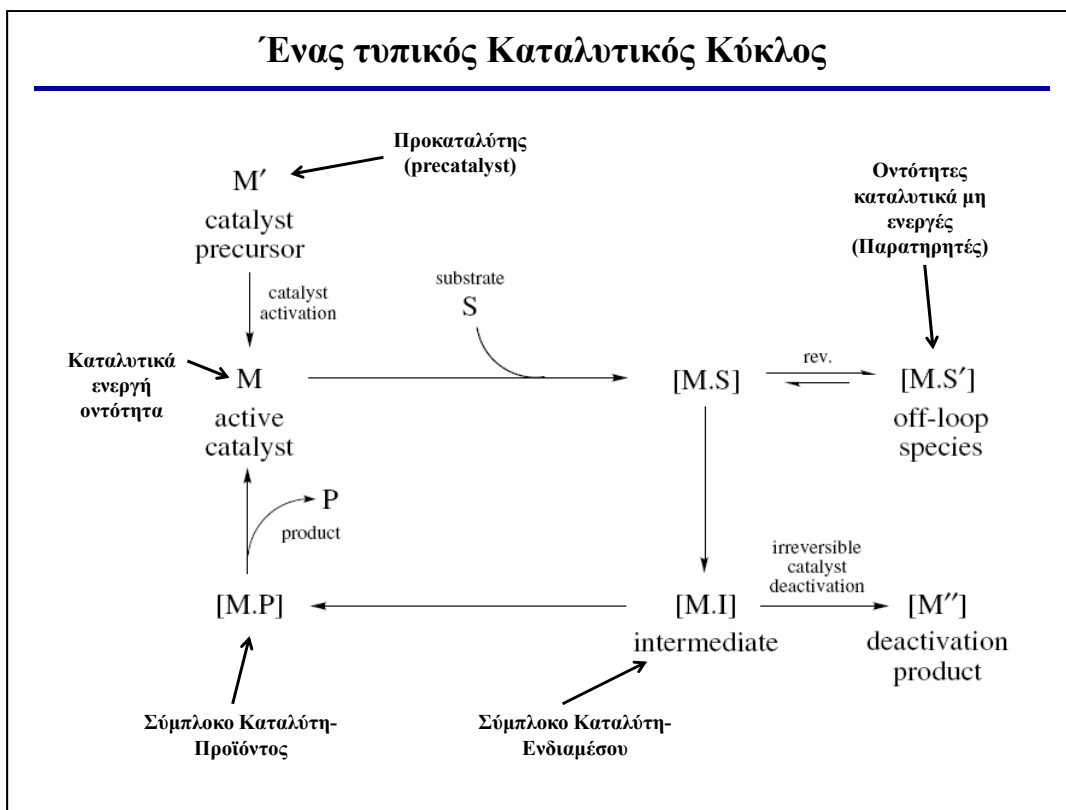


Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης. Ο καταλύτης αρχικά δεσμεύει τα αντιδρώντα (υποστρώματα) και μετά την πραγματοποίηση της αντίδρασης απελευθερώνει τα προϊόντα. Στη συνέχεια ξαναμπαίνει στον καταλυτικό κύκλο.

Ομογενής κατάλυση: ευκολότερο να μελετηθεί (πχ με NMR) και περισσότερη «ομοιομορφία» καθώς όλα τα καταλυτικά κέντρα είναι ίδια. Ένα ακόμα πλεονέκτημα των ομογενών καταλυτών είναι ότι μπορούμε να τους σχεδιάσουμε με βάση συγκεκριμένη επιδιωκόμενη αρχιτεκτονική και στοχεύοντας συγκεκριμένη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. Ετερογενής: ευκολότερος και αποτελεσματικότερος διαχωρισμός από τα προϊόντα.

Προκειμένου να υλοποιηθεί μια θερμοδυναμικά μη ευνοούμενη αντίδραση, πρέπει να παρέχουμε την ενέργεια που απαιτείται (Δ , $h\nu$, κλπ), να αφαιρούμε συνεχώς κάποιο από τα προϊόντα, ή να συζευξουμε τη διεργασία αυτή με μια άλλη ισχυρά ευνοούμενη (όπως συνήθως κάνει η φύση - πχ με την υδρόλυση του ATP). Η καταλυόμενη πορεία της αντίδρασης είναι εντελώς διαφορετική από τη μη καταλυόμενη. Μεταβατική κατάσταση υψηλής ενέργειας (μη καταλυόμενη). Μεταβατική κατάσταση καταλυόμενης αντίδρασης (χαμηλότερης ενέργειας). Όλα τα μόρια θα περάσουν από την καταλυόμενη πορεία λόγω της πολύ χαμηλότερης ενέργειας. Όπως θα δούμε παρακάτω, η καταλυόμενη και η μη καταλυόμενη αντίδραση δεν οδηγούν απαραίτητα στο ίδιο προϊόν όπως συμβαίνει εδώ. 2,5 kcal/mole ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο μεταβατικών καταστάσεων (ενεργειών ενεργοποίησης των δύο διαφορετικών πορειών) είναι αρκετή να καθορίσει την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης (η περιστροφή γύρω από το δεσμό C-C του αιθανίου απαιτεί ~ 3 kcal/mol).

Ένας τυπικός Καταλυτικός Κύκλος



Πρόδρομη μορφή του καταλύτη (προκαταλύτης). Ο ιδανικός καταλύτης είναι πολύ σταθερός στη μορφή με την οποία αποθηκεύεται (προκαταλύτης) αλλά ενεργοποιείται ταχύτατα, συνήθως με απώλεια ενός υποκαταστάτη, στο διάλυμα της αντίδρασης προκειμένου να αλληλεπιδράσει με το υπόστρωμα. Απενεργοποίηση (δηλητηρίαση) του καταλύτη. Απενεργοποιημένος καταλύτης. Πολλοί καταλύτες, κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής αντίδρασης, υφίστανται μεταβολές στη δομή τους δίνοντας τις καταλυτικά ενεργές μορφές τους και για αυτό το λόγο είναι συχνά δύσκολο να βρεθεί η ακριβής δομή της καταλυτικά ενεργής οντότητας. Συνήθως, οι καταλυτικά ενεργές μορφές έχουν μικρό χρόνο ζωής και η συγκέντωση τους στις αντιδράσεις που καταλύουν είναι πολύ μικρές. Όσο αποτελεσματικότερη είναι μια καταλυτικά ενεργή οντότητα τόσο δυσκολότερος είναι ο εντοπισμός και ο χαρακτηρισμός της.

Γιατί Χρησιμοποιούμε Οργανομεταλλικούς Καταλύτες των Μετάλλων Μετάπτωσης στην Οργανική Σύνθεση;

Συχνά καταλύουν αντιδράσεις που απουσία του κατάλληλου οργανομεταλλικού καταλύτη δε λαμβάνουν χώρα.

Μπορεί να επιταχύνουν σημαντικά αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και απουσία τους (παραδοσιακός ορισμός των καταλυτών).

Οι οργανομεταλλικοί καταλύτες των μετάλλων μετάπτωσης συχνά δίνουν χημειο-, τοπο-, διαστεreo- ή εναντιοεκλεκτικές αντιδράσεις που απουσία καταλύτη δε χαρακτηρίζονται από τέτοια εκλεκτικότητα. Οι παραπάνω εκλεκτικότητες μπορούν να ελέγχονται τροποποιώντας κατάλληλα το κεντρικό μέταλλο ή (κυρίως) τους υποκαταστάτες (ηλεκτρονικά ή/και στερεοχημικά).

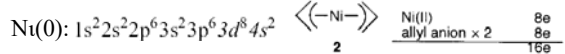
Πολλές φορές απαιτούνται λιγότερο τοξικά, επικίνδυνα και δύσκολα να χειριστούν αντιδραστήρια ή ηπιότερες και λιγότερο ενεργοβόρες συνθήκες.

ΠΙΘΑΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ: Υπολείμματα βαρέων μετάλλων σε φαρμακευτικές ουσίες (απαιτείται <10 ppm μετάλλων στο τελικό φαρμακευτικό προϊόν).

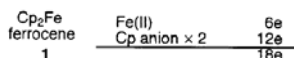
Οι καταλυόμενοι από σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης μετασχηματισμοί είναι συμπληρωματικοί των κλασικών οργανικών μετασχηματισμών που πραγματοποιούνται με βάση τη δραστηριότητα των διαφόρων λειτουργικών ομάδων και διευρύνουν σημαντικά τις δυνατότητες της οργανικής σύνθεσης. Τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης παρέχουν το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι οργανικές αντιδράσεις τις οποίες καταλύουν. Η ικανότητα τους να δρουν ως καταλύτες οφείλεται στην ύπαρξη d ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους τους, που τους δίνει τη δυνατότητα να δρουν ως αμφοτερικά μόρια σε αντίθεση με τα μέταλλα των κυρίων ομάδων του περιοδικού πίνακα που λειτουργούν ως οξέα κατά Lewis.

Τα προβλήματα με τα υπολείμματα βαρέων μετάλλων προκύπτουν κυρίως όταν οι οργανομεταλλικοί καταλύτες χρησιμοποιούνται στα τελευταία στάδια της σύνθεσης ενός φαρμακευτικού παράγοντα. Οι μέθοδοι καθαρισμού περιλαμβάνουν ανακρυσταλλώσεις, πέρασμα μέσα από φίλτρα ενεργού άνθρακα, ετερογενοποίηση της διαδικασίας μέσω της στήριξης του καταλύτη σε οργανικό ή ανόργανο πολυμερές, ακόμα και χρήση υποκαταστατών που δεσμεύουν αντιστρεπτά ή μη το μέταλλο μετάπτωσης. Συχνά στόχος είναι και η επαναενεργοποίηση και ανακύκλωση του μεταλλικού καταλύτη (που συνήθως κοστίζει αρκετά) μετά το τέλος της καταλυτικής αντίδρασης.

Οι Οργανομεταλλικές Ενώσεις των Μετάλλων Μετάπτωσης και ο Κανόνας των 18 Ηλεκτρονίων



Υπάρχουν αρκετά σύμπλοκα που δεν εμπίπτουν στον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων.



Σύμπλοκα που εμπίπτουν στον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων

Complex	Coordination number	Number of electrons
Pd(PPh ₃) ₄	Pd(0) 4PPh ₃	10e 8e 18e
Fe(CO) ₅	Fe(0) 5 CO	8 e 10 e 18e
Mo(CO) ₆	Mo(0) 6 CO	6e 12e 18e
Ni(CO) ₄	Ni(0) 4 CO	10e 8e 18e
Co ₂ (CO) ₈	Co(0) 4 CO Co-Co	9e 8e 1e 18e

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους ορισμένων μετάλλων μετάπτωσης

Valency	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
	W	Re	Os	Ir	Pt
0	6	7	8	9	10
1	5	6	7	8	9
2	4	5	6	7	8
3	3	4	5	6	7

Ο αριθμός συναρμογής σε σχέση με τον αριθμό των d ηλεκτρονίων

Number of d electrons	Coordination number	Examples
6	6	Cr(CO) ₆
8	5	Fe(CO) ₅
10	4	Ni(CO) ₄

Κανόνας των 18 ηλεκτρονίων: Σταθερά σύμπλοκα με ηλεκτρονική διαμόρφωση του επόμενου ευγενούς αερίου σχηματίζονται όταν το άθροισμα των ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου και των ηλεκτρονίων που προσφέρονται από τους υποκαταστάτες ισούται με 18. Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων προκύπτει από την ανάγκη για συμπλήρωση του ενός s, των τριών p, και των πέντε d τροχιακών της στιβάδας σθένους του μετάλλου μετάπτωσης. Με βάση το ιοντικό μοντέλο μέτρησης των ηλεκτρονίων, μετράμε τα ηλεκτρόνια του μετάλλου στην οξειδωτική βαθμίδα στην οποία βρίσκεται το σύμπλοκο και τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν οι υποκαταστάτες, αγνοώντας το συνολικό φορτίο του συμπλόκου (αφού αυτό έχει συνυπολογιστεί κατά τον υπολογισμό των ηλεκτρονίων του μετάλλου στη συγκεκριμένη οξειδωτική βαθμίδα). Τα σύμπλοκα που εμπίπτουν στον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων ονομάζονται κορεσμένα από άποψη συναρμογής. Ηλεκτρονική διαμόρφωση του νικελίου στη βασική του κατάσταση: έχει οκτώ ηλεκτρόνια στη στοιβάδα 3d και δύο στην 4s τα οποία αποτελούν τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους του στοιχείου. Φυσικά, όταν ένα μέταλλο είναι οξειδωμένο, τα ηλεκτρόνια σθένους του είναι μειωμένα ανάλογα με την οξειδωτική βαθμίδα στην οποία βρίσκεται. Κορεσμένα από άποψη συναρμογής σύμπλοκα δημιουργούνται με τη συνεισφορά ηλεκτρονίων από τους υποκαταστάτες έως ότου ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων φτάσει στα 18. Υποκαταστάτες όπως CO, PR₃, το κυκλοπενταδιενυλικό ανιόν και τα αλκένια συνεισφέρουν από δύο ηλεκτρόνια. Γιατί όμως μας ενδιαφέρει ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων; Προκειμένου μία οργανική ένωση να συμπλακεί (συναρμοστεί) με ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης, (όταν για παράδειγμα αυτό θέλουμε να καταλύσει μία οργανική αντίδραση) αυτό πρέπει να διαθέτει μία ή περισσότερες ελεύθερες θέσεις συναρμογής. Αυτό πολύ συχνά συμβαίνει όταν το αρχικό σύμπλοκο, το οποίο θα μπορούσε π.χ. να είναι ένας προκαταλύτης, απελευθερώσει έναν από τους υποκαταστάτες του δημιουργώντας μία (ή περισσότερες) ελεύθερη θέση συναρμογής (π.χ. μία τριάλκυλοφωσφίνη). Τέτοιου είδους υποκαταστάτες, οι οποίοι όπως θα δούμε αργότερα δε συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο αλλά απλά τροποποιούν κατάλληλα τη δραστηριότητα των καταλυτών των μετάλλων μετάπτωσης (στερεοχημικά ή παρέχοντας λιγότερη ή περισσότερη ηλεκτρονική πυκνότητα), ονομάζονται υποκαταστάτες παρατηρητές (innocent ή spectator). Με τη χρήση δηλαδή διαφόρων υποκαταστατών, το ίδιο μέταλλο μπορεί να εμφανίζει διαφορετικών ειδών χημική δραστηριότητα καταλύοντας διαφορετικές αντιδράσεις.

Οι Οργανομεταλλικές Ενώσεις των Μετάλλων Μετάπτωσης και ο Κανόνας των 18 Ηλεκτρονίων: Οι Συνήθεις Υποκαταστάτες

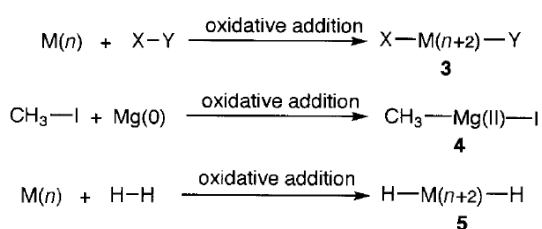
Ligand characteristics

	Formal charge	Electrons donated
anionic ligands		
Cl^\ominus Br^\ominus I^\ominus CN^\ominus OR^\ominus H^\ominus alkyl^\ominus	-1	2

neutral σ-donor ligands	0	2

	Hapto number	Formal charge	Electrons donated
unsaturated σ- or π-donor ligands			
aryl, σ -allyl	η^1	-1	2
olefins	η^2	0	2
π -allyl cation	η^3	+1	2
π -allyl anion	η^3	-1	4
diene—conjugated	η^4	0	4
dienyls, cyclopentadienyls (anions)	η^5	-1	6
arenes, trienes	η^6	0	6
trieryl, cycloheptatrienyls (anions)	η^7	-1	8
cyclooctatetraene	η^8	0	8
carbene, nitrene, oxo	η^1	0	2

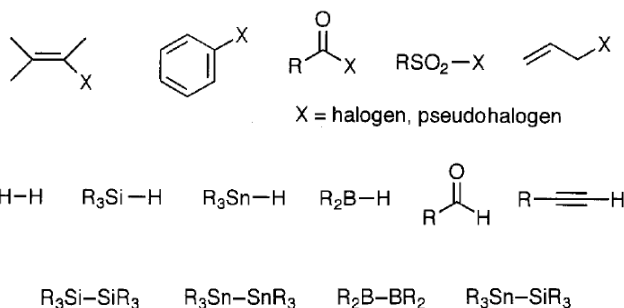
Οξειδωτική Προσθήκη (Oxidative Addition)



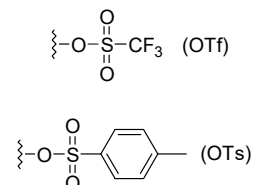
Δημιουργία δύο νέων δεσμών. Η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου αυξάνεται κατά δύο μονάδες. Τα ηλεκτρόνια των νέων δεσμών θεωρείται ότι ανήκουν στους υποκαταστάτες. Οι σ-δότες (R_3P , H) την ευνοούν, ενώ οι π-δέκτες (CO , αλκένια) όχι.

Ταχύτητα αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης με μέταλλα:
 $C-I > C-Br \gg C-Cl \gg \gg C-F$

Υποστρώματα που υφίστανται αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης

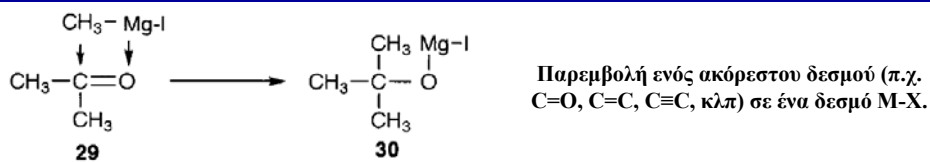


Ψευδοαλογόνα:

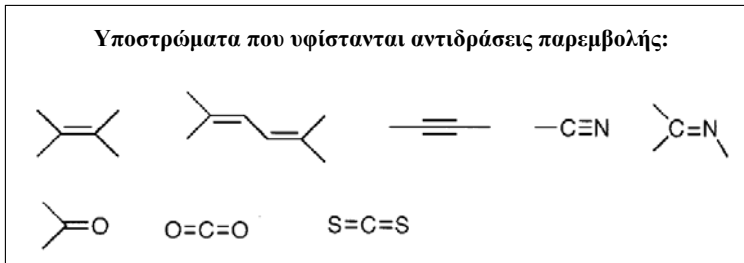


Παρακάτω θα εξετάσουμε έξι είδη βασικών αντιδράσεων των οργανομεταλλικών ενώσεων των μετάλλων μετάπτωσης, τις οποίες θα συναντούμε συχνά σε καταλυτικούς κύκλους των μετασχηματισμών με τους οποίους θα ασχοληθούμε. Σημειώνεται ότι πολύ συχνά θα παραλείψουμε υποκαταστάτες-παρατηρητές όταν αυτοί δεν παίζουν ουσιαστικό ρόλο στους μετασχηματισμούς με τους οποίους καταπιανόμαστε. Γενικά μία οργανομεταλλική ένωση μπορεί να δώσει αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης όταν το μέταλλο διαθέτει μία οξειδωτική βαθμίδα κατά δύο μονάδες οξειδωμένη σε σχέση με την αρχική ένωση, μπορεί να δεχτεί δύο επιπλέον υποκαταστάτες και δύο επιπλέον ηλεκτρόνια. Ο όρος οξειδωτική έχει διαφορετική έννοια από τον όρο οξείδωση όπως αυτός χρησιμοποιείται στην οργανική χημεία (όπως π.χ. η οξείδωση των δευτεροταγών αλκοολών σε κετόνες). Στην οργανομεταλλική χημεία το αν μια διεργασία είναι οξειδωτική ή αναγωγική έχει να κάνει με την οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου (όταν αυξάνεται οξειδωτική και όταν μειώνεται αναγωγική). Δύο πρώην μη δεσμικά ηλεκτρόνια του μετάλλου ανήκουν πλέον στους δύο νέους δεσμούς με αποτέλεσμα η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου να αυξάνεται κατά 2 μονάδες. Σχηματισμός των αντιδραστηρίων Grignard από αλκυλαλογονίδια (σχηματισμός δύο ομοιοπολικών δεσμών). Ακόμα και η προσθήκη του υδρογόνου σε ένα μέταλλο (κάτι που στην οργανική χημεία θα θεωρούνταν αναγωγή) αποτελεί μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης. Η οξειδωτική προσθήκη ευνοείται όταν το μέταλλο διαθέτει όσο το δυνατόν περισσότερη ηλεκτρονική πυκνότητα. Τόσο πολικοί όσο και μη πολικοί δεσμοί υφίστανται αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης με μέταλλα. Επίσης, αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης με μέταλλα μετάπτωσης υφίστανται δεσμοί H-H, Si-H, Sn-H, B-H καθώς και αλδευδικά υδρογόνα και τελικά αλκινικά υδρογόνα δίνοντας τα αντίστοιχα υδρίδια όπως και δεσμοί Si-Si, Sn-Sn, B-B, και Sn-Si. Η οξειδωτική προσθήκη ενός μετάλλου σε ένα σ δεσμό μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους πιθανούς μηχανισμούς. Ο μηχανισμός που ακολουθείται εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων (καταλύτης και υπόστρωμα). Για παράδειγμα, υπάρχουν σύμπλοκα που σε κάποιους σ δεσμούς προστίθενται μέσω ενός σύγχρονου μηχανισμού (cis γεωμετρία των δύο υποκαταστατών στο προκύπτον σύμπλοκο) ενώ σε άλλους σ δεσμούς προστίθενται μέσω ενός σταδιακού μηχανισμού (τύπου SN_2 - trans γεωμετρία των δύο υποκαταστατών στο προκύπτον σύμπλοκο). Τα ψευδοαλογόνα χρησιμοποιούνται ευρέως ως υποστρώματα σε αντιδράσεις σύζευξης καθώς μπορούν να παρασκευασθούν εύκολα από τις αντίστοιχες φαινόλες ή ενολοποιήσιμες αλδεύδες και κετόνες.

Αντιδράσεις Παρεμβολής (Insertion)



Ουσιαστικά:
ενδομοριακή μετακίνηση (migration) του υποκαταστάτη X στο συναρμοσμένο ακόρεστο υποκαταστάτη A=B (CO, αλκένια, αλκύνια, κλπ)

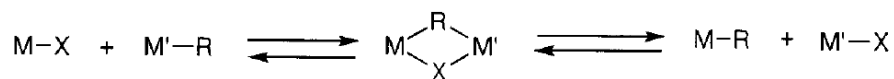


Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση παρεμβολής είναι απαραίτητο να υπάρχει cis-συναρμογή μεταξύ του ακόρεστου υποκαταστάτη και του υποκαταστάτη που υφίσταται την ενδομοριακή μετακίνηση (αν όχι, τότε πρώτα λαμβάνει χώρα ισομερισμός από trans σε cis).

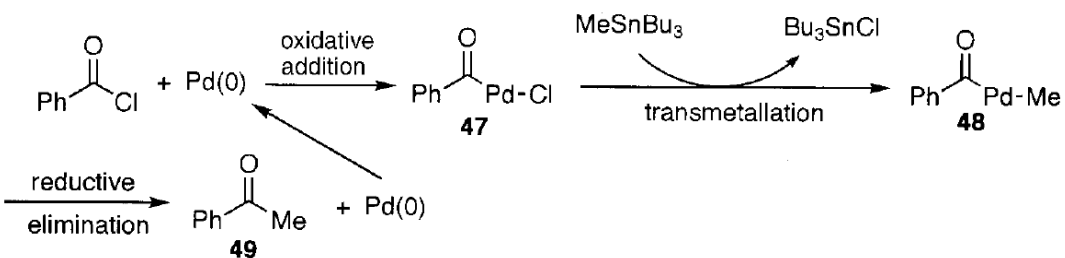
Καρβομεταλλείωση και υδρομεταλλείωση της ακόρεστης ένωσης.

Αντιδράσεις trans-Μεταλλείωσης (Transmetallation)

Είναι η μεταφορά μιας άλκυλο-ομάδας ή ενός υδριδίου από ένα μέταλλο (συνήθως των κυρίων ομάδων του περιοδικού πίνακα: Mg, Zn, B, Al, Sn, Si, Hg) σε ένα άλλο (συνήθως σύμπλοκο μετάλλου μεταπτώσεως που πριν έχει υποστεί οξειδωτική προσθήκη).



M = transition metal
M' = main group metal

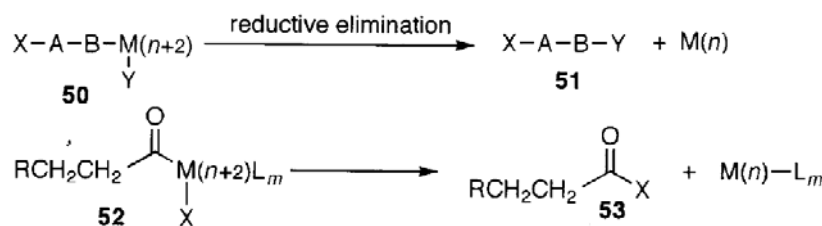


Η «κινητήρια δύναμη» των αντιδράσεων trans-μεταλλείωσης είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο μετάλλων: το μέταλλο της κύριας ομάδας πρέπει να είναι περισσότερο ηλεκτρονιοθετικό (μικρότερη ηλεκτραρνητικότητα) από το μέταλλο μετάπτωσης.

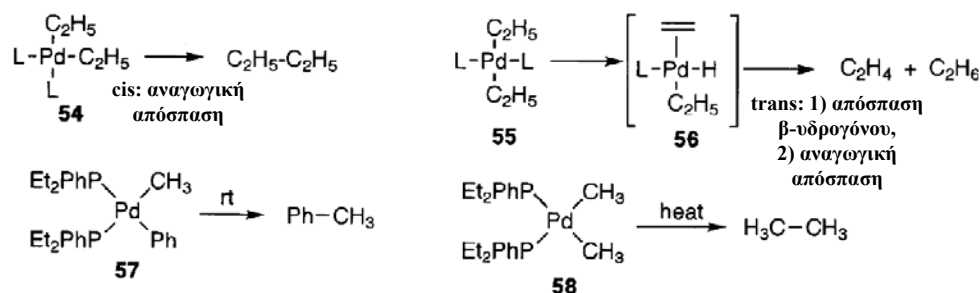
Αναγωγική απόσπαση: θα τη δούμε στη συνέχεια.

Αναγωγική Απόσπαση (Reductive Elimination)

Μονομοριακή αντίδραση διάσπασης. Το αντίστροφο της οξειδωτικής προσθήκης. Δύο cis υποκαταστάτες συζεύγνυται (δίνοντας ένα προϊόν απόσπασης) ενώ ταυτόχρονα το μέταλλο μετάπτωσης ανάγεται (μεταβαίνει σε οξειδωτική βαθμίδα μειωμένη κατά 2 μονάδες). Συχνά το τελευταίο βήμα σε έναν καταλυτικό κύκλο.



Εάν οι υποκαταστάτες δεν έχουν σχέση cis, προηγείται ισομερισμός (επαναδιευθέτηση). Η αναγωγική απόσπαση δεσμών M-C(sp²) είναι ταχύτερη από ότι αυτή των δεσμών M-C(sp³).

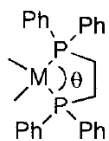
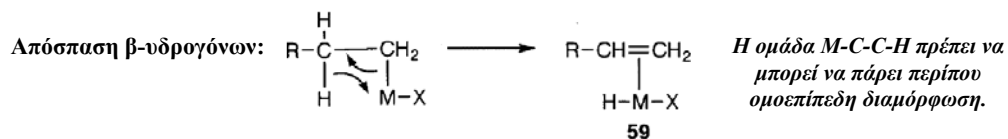


Ο όρος αναγωγική αφορά την οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου. Κατα την αναγωγική απόσπαση απελευθερώνονται δυο θέσεις συναρμογής στο μεταλλικό κέντρο. Συχνά, μια διεργασία στην οποία δε συμπεριλαμβάνεται μία αναγωγική απόσπαση αντί για καταλυτική είναι στοιχειομετρική (το μέταλλο δε μπορεί να ξαναμπει στον καταλυτικό κύκλο). Πρέπει το μέταλλο να διαθέτει μια σταθερή οξειδωτική βαθμίδα κατά δύο μονάδες ανηγμένη σε σχέση με το αρχικό άκυκλο-σύμπλοκο. Η αναγωγική απόσπαση ευνοείται από μειωμένη ηλεκτρονική πυκνότητα στο μέταλλο, συνεπώς από υποκαταστάτες που είναι ισχυροί π-δέκτες (CO), και ηλεκτρονιακά φτωχά αλκένια. Το 52 προέρχεται από αντίδραση α,α-παρεμβολής (δεν την έχουμε συζητήσει) του CO στο δεσμό M-CH₂CH₂R.

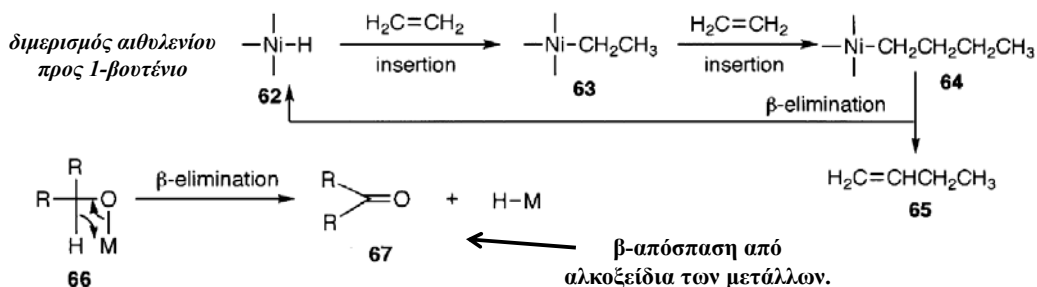
Ακριβώς όπως μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης είναι συχνά η πρώτη αντίδραση σε έναν καταλυτικό κύκλο, μια αντίδραση αναγωγικής απόσπασης (επανα)ανάγει το μεταλλικό κέντρο και συνήθως αποτελεί το τελευταίο βήμα του καταλυτικού κύκλου αναγεννώντας τον καταλύτη.

Απόσπαση β-Υδρογόνων (β-Elimination)

Απόσπαση (syn) υδρογόνων από άτομα άνθρακα που βρίσκονται σε β-θέση ως προς το μεταλλικό κέντρο οδηγώντας σε ένα μεταλλικό υδρίδιο και ένα αλκένιο αντίστοιχα.



Ο αριθμός συναρμογής του μετάλλου που υφίσταται απόσπαση β-υδρογόνου αυξάνεται κατά 1 (απαιτούνται ακόρεστα από άποψη συναρμογής μέταλλα). Η αναγωγική απόσπαση και η απόσπαση β-υδρογόνου η οποία ονομάζεται και β-απόσπαση (το αντίστροφο της παρεμβολής ενός αλκενίου σε ένα υδρίδιο μετάλλου) είναι ανταγωνιστικές διεργασίες. Trans-διακλιωμένα σύμπλοκα ευνοούν την β-απόσπαση ενώ διδοντικοί υποκαταστάτες (cis-συναρμογή) ευνοούν την αναγωγική απόσπαση.



Ο μηχανισμός είναι σύγχρονος (C-H, M-C, και M-H καταστρέφονται και δημιουργούνται ταυτόχρονα). Πρέπει να υπάρχει στο μέταλλο ένα κενό τροχιακό έτοιμο να δεχτεί το ζεύγος ηλεκτρονίων του υδριδίου (καλύτερα: το ζευγος ηλεκτρονίων που αποτελούν τον β-C-H δεσμό). Προφανώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων του κεντρικού μετάλλου στο υδρίδιο (προϊόν) είναι αυξημένος κατά 2 σε σχέση με το αντιδρών ($M(v+2) \rightarrow M(v)$ - λαμβάνει χώρα αναγωγή).

Βασικές Αρχές της Χημικής Δραστηκότητας των Καταλυτών των Μετάλλων Μετάπτωσης

- Οργανομεταλλικές ενώσεις - κατάλυση - χρησιμότητα των καταλυτών των μετάλλων μεταπτώσεως στην οργανική σύνθεση
- Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων: ηλεκτρονική διαμόρφωση και ελεύθερες θέσεις συναρμογής
 - Αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης
 - Αντιδράσεις παρεμβολής
 - Αντιδράσεις trans-μεταλλείωσης
 - Αναγωγική απόσπαση
 - Απόσπαση β-υδρογόνων

Εισαγωγή στις βασικές έννοιες που αφορούν τις οργανομεταλλικές ενώσεις, την κατάλυση και τις βασικές αρχές της, καθώς και τη χρησιμότητα των καταλυτών των μετάλλων μεταπτώσεως στην οργανική σύνθεση.

Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων: Ποιά πρέπει να είναι η ηλεκτρονική διαμόρφωση ενός συμπλόκου ώστε να είναι σταθερό και κυρίως πότε ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης διαθέτει ελεύθερες θέσεις συναρμογής.

Ποιές είναι οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται ώστε μια αντίδραση να λαμβάνει χώρα καταλυτικά και όχι στοιχειομετρικά.

Ποιές αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και μεταξύ ποιών οργανικών ενώσεων και συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης λαμβάνουν χώρα.

Ποιές αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις παρεμβολής και μεταξύ ποιών οργανικών ενώσεων και συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης λαμβάνουν χώρα.

Ποιές αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις trans-μεταλλείωσης και πότε λαμβάνουν χώρα.

Τι είναι αναγωγική απόσπαση και υπό ποιές προϋποθέσεις πραγματοποιείται.

Πότε λαμβάνει χώρα απόσπαση β-υδρογόνων από σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης.