

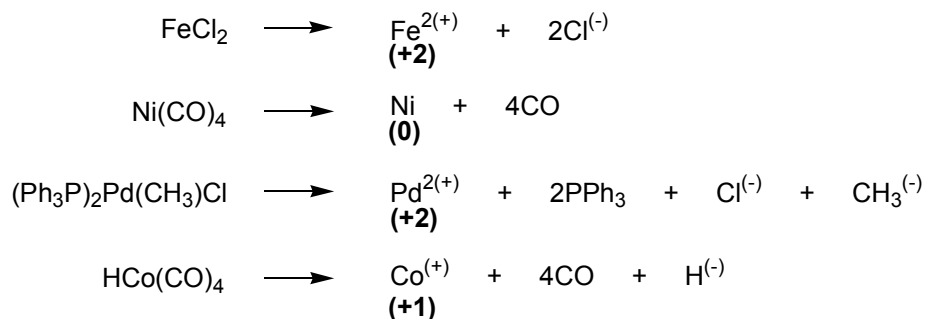
Přechodné kovy v organické chemii

Moderní organická chemie využívá přechodné kovy v řadě katalytických i stechiometrických reakcí z nichž některé mají zásadní význam pro průmyslovou výrobu. Je to důsledek toho, že prakticky každá organická funkční skupina je schopna koordinace k přechodným kovům a tato koordinace pak 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. Navíc v koordinační sféře přechodných kovů mohou probíhat reakce, které jsou u nepřechodných prvků méně obvyklé, nebo neprobíhají vůbec.

Formalismus

Na rozdíl od uhlíku mají přechodné kovy většinou několik stabilních oxidačních stavů, různé geometrie a koordinační čísla, a to vše má vliv na jejich reaktivitu. Existuje několik formálních pravidel, která umožňují toto velké množství informací logicky uspořádat. Průběh reakcí v koordinační sféře přechodných kovů souvisí s rozložením elektronů v daném komplexu. Pro jeho posouzení je důležitý *oxidační stav kovu*, *počet d-elektronů* v daném oxidačním stavu, *koordinační číslo* a *počet volných koordinačních míst* kovu.

Oxidační stav se obvykle definuje jako náboj, který zůstane atomu kovu po odebrání všech ligandů i s elektrony, které tvoří vazbu kov-ligand (obr.1). Takto určený oxidační stav není fyzikální vlastnost, kterou by bylo možno měřit. Je to formální veličina, užitečná pro určení počtu elektronů ve valenční sféře kovu. Přitom chemické vlastnosti ligandu nemusí vždy tomuto formalizmu odpovídat. Např. v hydridech přechodných kovů je hydridový ligand vždy považován za H^- , i když jsou některé hydridy přechodných kovů silné kyseliny.



Obr.1: Příklady určování oxidačního stavu

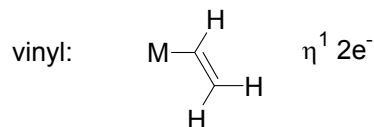
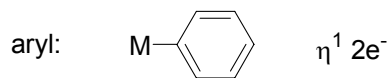
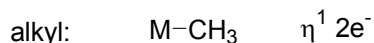
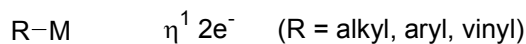
***d*-Elektronová konfigurace** je počet elektronů, který má příslušný přechodný kov v daném oxidačním stavu. Přitom, na rozdíl od volných atomů, považujeme za *d*-elektrony všechny valenční elektrony. To znamená, že titan má v oxidačním stavu 0 formálně 4*d* elektrony, v oxidačním stavu +2 2*d* elektrony a v oxidačním stavu +4 0*d* elektronů (říkáme, že mají konfiguraci d^4 , d^2 případně d^0).

Celkový počet elektronů v koordinační sféře je pak dán součtem *d*-elektronů kovu 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 méně než 18 elektronů jsou **koordinačně nenasycené**, mají volná koordinační místa a jsou proto obvykle velmi reaktivní. Ligandy se koordinují k přechodným kovům svými elektronovými páry. Přitom každý elektronový pár obsadí jedno koordinační místo. Počet takto ligandy „dosazených“ elektronových párů je označován jako **koordinační číslo** kovu. Pokud se každý ligand komplexuje pouze jedním elektronovým párem (monodentátní ligandy), je koordinační číslo rovno počtu ligandů. Polydentátní ligandy obsadí větší množství koordinačních míst.

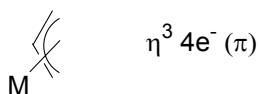
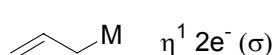
Typy ligandů

Obrovské množství ligandů, se kterými se v chemii přechodných kovů setkáváme, lze formálně rozdělit do tří skupin.

a) Formální anionty. Nejběžnější ligandy tohoto typu jsou: R^- (alkyl), Ar^- (aryl), H^- (hydrid), RCO^- (acyl), X^- (halogen). Ve většině případů fungují tyto ligandy jako donory dvou elektronů a zaujímají jedno koordinační místo – nazývají se „monohapto“ ligandy a značí se η^1 . Pokud ligand nese 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 monoanion. Index u symbolu η označuje tzv. *hapticitu*, tj. počet atomů, kterými je ligand vázán k přechodnému kovu.

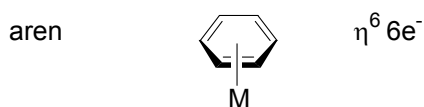
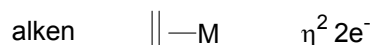
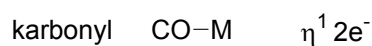
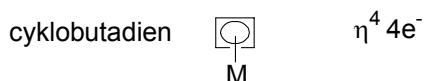
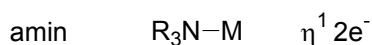
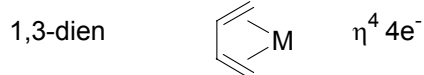
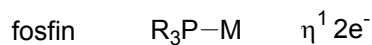


allyl:



Obr.2: Způsob vazby některých aniontových ligandů s uvedením hapticity a počtem elektronů kterým přispívají do koordinační sféry přechodného kovu.

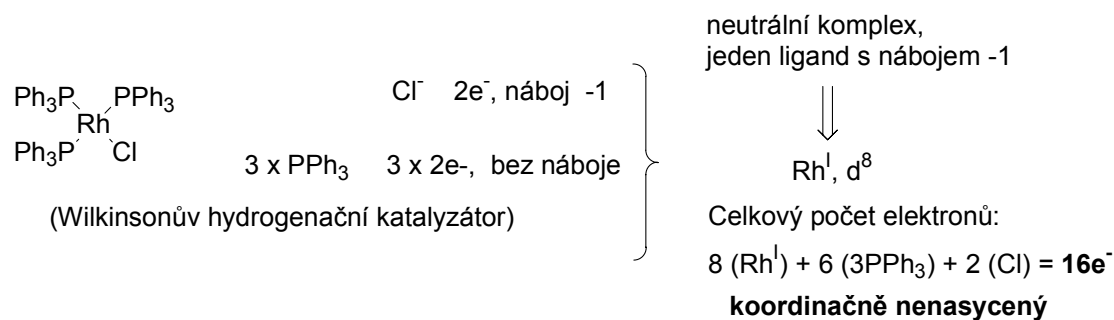
b) Formálně neutrální ligandy. Do této skupiny patří nejen důležité ligandy jako fosfiny nebo aminy, které se používají k ovlivnění reaktivity kovu, ale i ligandy jako oxid uhelnatý, alkeny, alkyny, dieny a aromáty, které jsou častými substráty při chemických reakcích.



Obr.3: Některé neutrální ligandy s uvedením hapticity a počtem elektronů kterým přispívají do koordinační sféry přechodného kovu.

c) Formální kationty. S těmito ligandy se setkáváme poměrně zřídka. Příkladem je nitrosylová skupina (NO^+) – kation, který je dvouelektronovým donorem.

Výše uvedené principy umožňují určit prakticky u každého komplexu oxidační stav kovu, celkový počet elektronů ve valenční sféře a rozhodnout, zda se jedná o komplex koordinačně nasycený nebo nenasycený. Například komplex $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (Wilkinsonův hydrogenační katalyzátor) (Obr. 4) je neutrální sloučenina obsahující jeden formální anion (Cl^-) a tři neutrální ligandy (PPh_3), z nichž každý přispívá do koordinační sféry dvěma elektrony. Protože celkově je komplex neutrální a přitom obsahuje jeden záporně nabitý ligand, musí mít rhodium formální náboj +1, tj. oxidační stav je +1 a d -elektronová konfigurace d^8 (Rh^I , d^8). K celkovému počtu elektronů v koordinační sféře přispívá rhodium osmi elektrony, tři fosfinové ligandy celkem šesti elektrony a chloridový anion dvěma elektrony. Celkem je pak v koordinační sféře 16 elektronů, komplex je tedy koordinačně nenasycený.



Obr.4: Oxidační stav, počítání elektronů

Reakce probíhající v koordinační sféře přechodných kovů

To co činí komplexy přechodných kovů tak přitažlivé pro organickou syntézu jsou reakce, které probíhají v koordinační sféře přechodných kovů, především *oxidativní adice* a její opak – *reduktivní eliminace* a také „*insertce*“ nenasycených molekul, jejímž opakem je v „*deinsertce*“. S většinou těchto reakcí se v chemii nepřechodných prvků můžeme setkat také, ale pouze vyjíměčně. V případě přechodných kovů se jedná o obecné reakce, které probíhají velmi snadno a dají se s výhodou použít k aktivaci organických molekul a k tvorbě nových vazeb uhlík-uhlík a uhlík-heteroatom. Navíc jsou tyto reakce často velmi specifické, což umožňuje rozlišit podobná reakční centra v molekule.

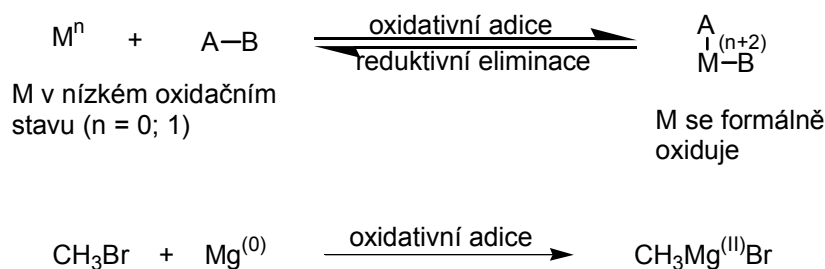
Substituce ligandů

Tato reakce je nedílnou součástí všech syntetických reakcí, kterých se účastní přechodný kov. Aby taková reakce proběhla, musí totiž nejprve dojít ke koordinaci substrátu

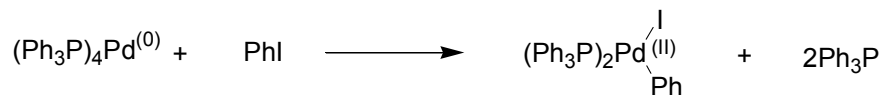
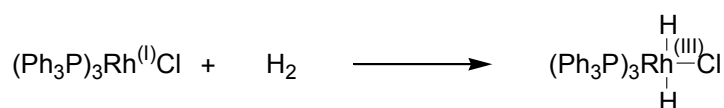
k přechodnému kovu. Pro katalytický průběh reakce je navíc nutnou podmínkou, aby se produkt vázal ke kovu pouze slabě a v průběhu reakce byl nahrazen další molekulou substrátu.

Oxidativní adice a reduktivní eliminace

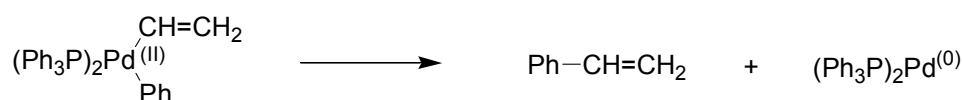
Tyto reakce jsou základem řady syntetických reakcí a mohou probíhat, protože přechodné kovy mohou existovat v několika různých oxidačních stavech. Názvy oxidativní adice a reduktivní eliminace jsou obecné a označují celý proces bez ohledu na mechanismus, kterých existuje celá řada. Koordinačně nenasycený přechodný kov M, obvykle v nízkém oxidačním stavu (0 nebo +1), a proto elektronově bohatý a nukleofilní, reaguje se substrátem A-B za tvorby nového komplexu A-M-B, ve kterém se kov formálně vmezeřil do vazby A-B. Vzhledem k tomu, že formalismus určování oxidačního stavu přiřazuje vazebné elektrony skupinám A a B, dojde ke zvýšení formálního oxidačního čísla kovu o 2. Tato reakce je známá i z chemie nepřechodných kovů. Příkladem je tvorba Grignardova činidla, např. methylmagnesium jodidu z hořčíku a jodmethanu.



Na rozdíl od hořčíku, kde k reakci dochází na povrchu kovu, probíhá oxidativní adice komplexů přechodných kovů v homogenní fázi (v roztoku) a proto neobyčejně snadno. Navíc, v případě přechodných kovů je oxidativní adice mnohem obecnější. Substrátů, které se mohou oxidativně adovat, je celá řada. Z pohledu organického chemika jsou nezajímavější: a) polární elektrofilů (X_2 , HX , R-X , RC(O)X , RSO_2X); b) nepolární molekuly (H_2 , $\text{R}_3\text{Si-H}$, RC(O)H , R-H , Ar-H). Z toho je zřejmé, že v mnoha případech přitom dochází ke vzniku vazby kov-vodík a kov-uhlík a tím k „aktivaci“ řady substrátů. Dále je uveden příklad oxidativní adice vodíku na komplex rhodia (Wilkinsonův katalyzátor), která je klíčovým krokem při homogenní katalytické hydrogenaci alkenů na tomto katalyzátoru. Druhá reakce – oxidativní adice arylhalogenidu na komplex palladia se uplatní při mnoha užitečných, palladiem katalyzovaných reakcích. Vzhledem k tomu, že palladium v oxidačním stavu +2 preferuje koordinační číslo 4, dochází při reakci k uvolnění dvou molekul trifenylofosfinu.

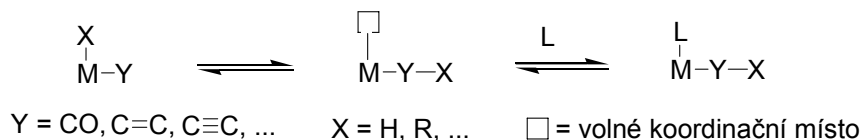


Reduktivní eliminace, opak oxidativní adice, je posledním krokem mnoha katalytických reakcí. Je to hlavní způsob, jak jsou přechodné kovy využívány k tvorbě C-C a C-H vazeb v organické syntéze.

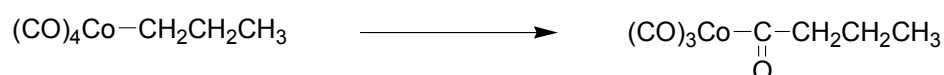


Inserce a β -eliminace

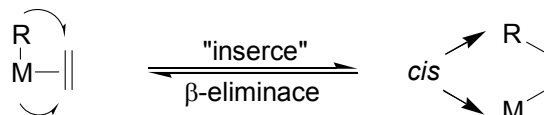
Důležitou reakcí pro organickou syntézu je „inserce“. Při ní se nenasycený ligand nejčastěji oxid uhelnatý, alken nebo alkyn formálně vmezeří do sousední vazby kov-ligand. Například v případě alkenu, pokud je sousedním ligandem hydrid nebo alkyl, dochází při reakci k tvorbě nové vazby C-H nebo C-C a současně vzniká i nová σ -vazba kov-uhlík. Označení „inserce“ je poněkud zavádějící, ve skutečnosti dochází k migraci ligandu na sousední nenasycený ligand. Při reakci se uvolní koordinační místo původně obsazené migrujícím ligandem. „Inserce“ je obvykle vratnou reakcí, ale přidáním ligandu, který uvolněné koordinační místo obsadí, je možno posunout rovnováhu zcela ve prospěch produktu.



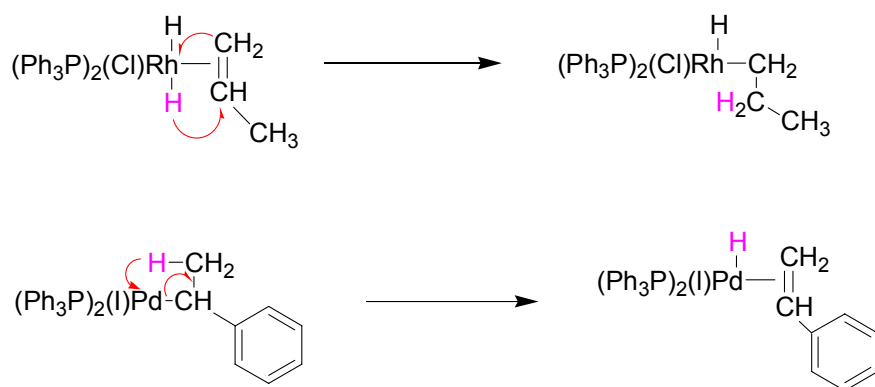
Z hlediska syntetického využití patří mezi nejdůležitější reakce tohoto typu „inserce“ oxidu uhelnatého a „inserce“ alkenů. „Inserce“ oxidu uhelnatého do σ -vazby kov-uhlík je využívána pro přípravu aldehydů ketonů a derivátů karboxylových kyselin. Následující reakce je mezistupněm při průmyslové hydroformylaci propenu.



Velmi snadno dochází k „inserci“ alkenů do vazby kov-vodík (klíčový krok při katalytické hydrogenaci alkenů) a σ -vazby kov-uhlík. Zpětná reakce k „inserci“ alkenů do vazby kov-uhlík je β -eliminace – nejběžnější způsob rozkladu alkylových komplexů přechodných kovů.



Následující příklady ukazují inserci propenu do vazby Rh-H, ke které dochází při katalytické hydrogenaci propenu na Wilkinsonově katalyzátoru a vznik styrenu β -eliminací vodíku z 2-fenylethylového ligandu na palladiu.



Transmetalace

Při této reakci dochází k přenosu organické skupiny (R) na komplex přechodného kovu. Vzniklá organokovová sloučenina je pak obvykle využita v další reakci, která využívá specifické reaktivity přechodných kovů (oxidativní adice, inserce, reduktivní eliminace, ...) k tvorbě C-C vazby.

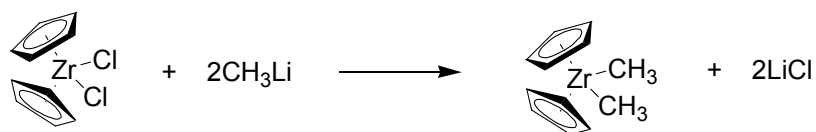
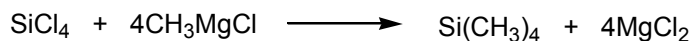


M = Zn, Zr, B, Sn, Cu, Si, Hg, ...

M' = přechodný kov

X = halogen, ...

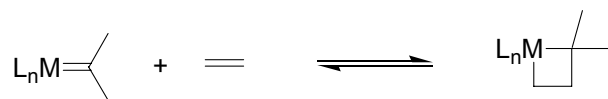
Transmetalace je dobře známá i u nepřechodných prvků. Transmetalací je například příprava tetramethylsilanu reakcí chloridu křemičitého s methylmagnesium chloridem. Příkladem transmetalace u komplexu přechodného kovu může být reakce zirkonocendichloridu s methyllithiem.



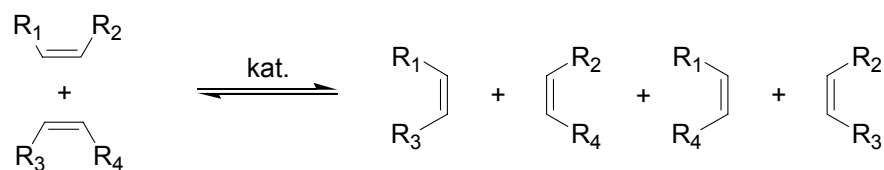
Tvorba metalacyklů

Zvláštní postavení mezi alkylovými komplexy přechodných kovů mají cyklické sloučeniny, ve kterých je kov součástí cyklu. Většinou jsou stabilnější než odpovídající necyklické organokovové sloučeniny, vznikají specifickými reakcemi a jsou intermediáty některých důležitých reakcí. Nejvýznamnější jsou komplexy se čtyř- a pětičlenným kruhem.

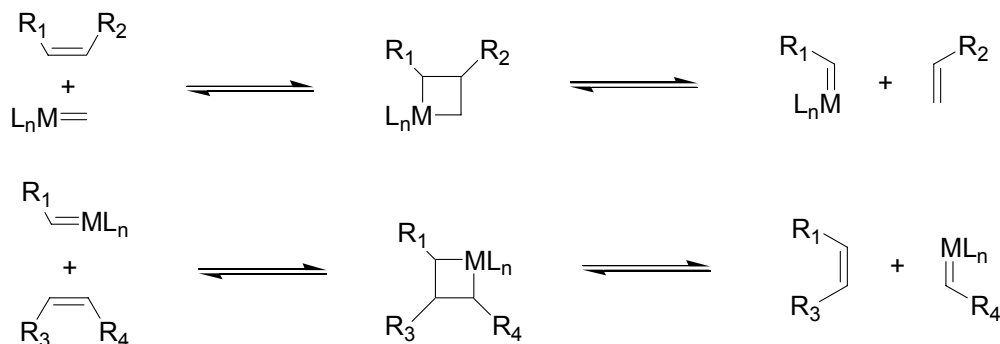
Deriváty se čtyřčlenným kruhem - metalacyklobutany (meziprodukty při metathese alkenů) vznikají nejčastěji [2+2] cykloadicí karbenových komplexů s alkeny. Vzhledem k tomu, že se těchto reakcí zúčastní d-orbitaly, nepatří mezi reakce zakázané z důvodu orbitalové symetrie.



Vratnost této reakce je základem metathesy alkenů, což je reakce při které dochází k výměně alkylidenových skupin mezi alkeny. Katalyzátory metatény alkenů jsou karbenové komplexy.



Při reakci nejprve dochází reakcí katalyzátoru s jedním reagujícím alkenem ke vzniku metalacyklobutanu. Rozštěpením vzniklého metalacyklobutanu se vytvoří alken a nový karbenový komplex. Opakování těchto kroků vede postupně k produktům, které neobsahují karbenový ligand katalyzátoru, tj. ke všem produktům uvedeným ve schématu.

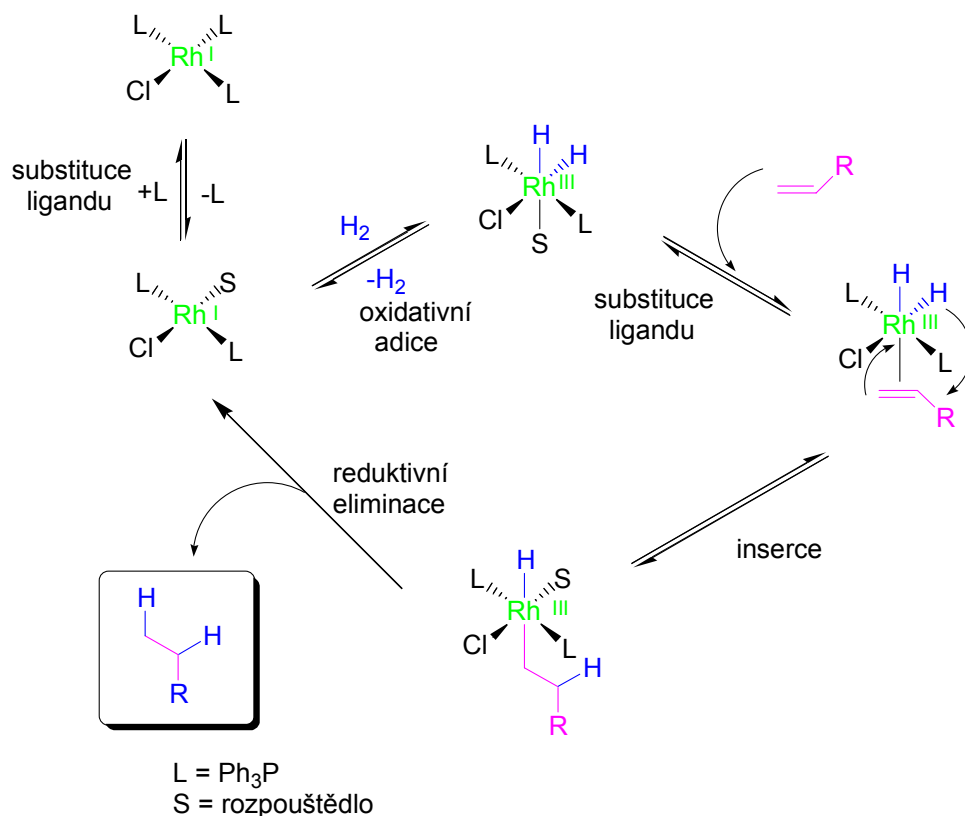


Tato reakce se stala součástí některých chemických výrob a v poslední době se uplatňuje i v organické syntéze.

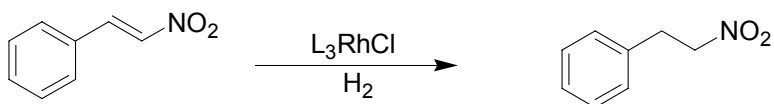
Některé průmyslově důležité katalytické procesy.

Homogenní katalytická hydrogenace

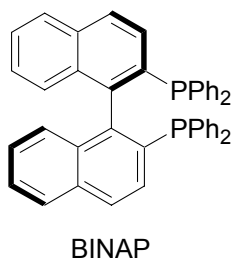
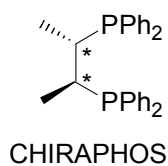
Výhodou homogenních katalyzátorů je jejich vysoká selektivita, mírné reakční podmínky a možnost zavedení chiralit do produktu, pokud použijeme chirální ligand. Základem všech homogenně katalyzovaných hydrogenací je vznik hydridu přechodného kovu. K tomu dochází nejčastěji oxidativní adicí H_2 . Dále je uveden zjednodušený katalytický cyklus pro hydrogenaci Wilkinsonovým katalyzátorem – $RhCl(PPh_3)_3$. Tento katalyzátor je široce využíván pro svojí selektivitu, vysokou účinnost a vysoký počet katalytických cyklů. V přítomnosti tohoto katalyzátoru se hydrogenují nekonjugované alkeny a alkyne a to za atmosferického tlaku a laboratorní teploty. Při reakci dochází nejprve k disociaci jednoho fosfinového ligandu, který je nahrazen molekulou rozpouštědla. Následuje oxidativní adice molekulárního vodíku za vzniku dihydridu a koordinace molekuly alkenu, která je následována insercí alkenu do vazby $Rh-H$. Vzniklý komplex pak podléhá reduktivní eliminaci za vzniku produktu a katalyzátor se regeneruje.



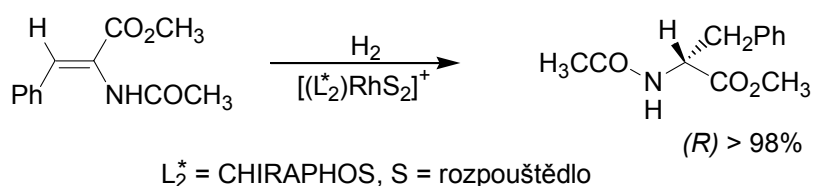
Vysokou selektivitu je možno demonstrovat na hydrogenaci nitrostyrenu. Přitom se hydrogenuje pouze $\text{C}=\text{C}$ vazba a nitroskupina zůstává zachována. Při použití heterogenních katalyzátorů se hydrogenuje jak dvojná $\text{C}=\text{C}$ vazba, tak i nitroskupina na aminoskupinu.



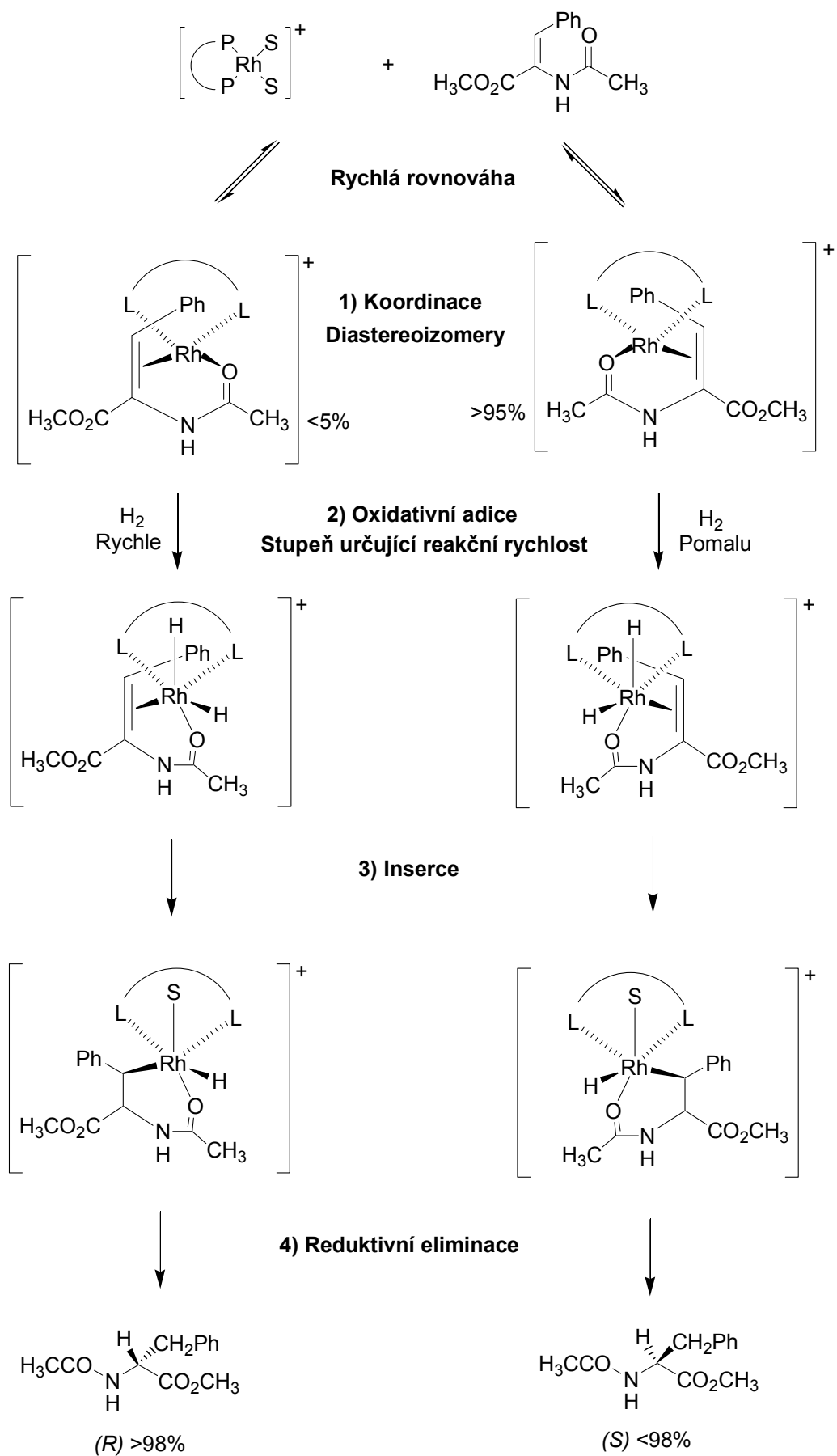
Obrovský význam mělo zjištění, že zavedení chirálního ligandu do molekuly katalyzátoru vede ke vzniku převážně jednoho enantiomeru produktu (enantioselektivní reakce). Odpadá tak pracné dělení racemátu a vzhledem k tomu, že je většinou požadován pouze jeden enantiomer produktu je spotřeba výchozí látky poloviční. Množství chirálních ligandů, které byly využity při různých enantioselektivních reakcích jde do tisíců. Příkladem úspěšných chirálních ligandů je například CHIRAPHOS (s chirálními centry v uhlíkatém skeletu) a BINAP (axiální chiralita).



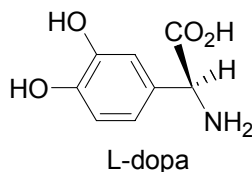
Prvním velkým úspěchem v této oblasti byla asymetrická hydrogenace methylesteru kyseliny (*Z*)- α -acetylamidoskořicové, při které vzniká (*R*)-N-acetylphenylalanin (obsah (*S*)-enantiomeru < 2%).



V tomto případě se jako katalyzátor využívají kationoidní komplexy rhodia typu $[\text{Rh}(\text{L}_2^*)\text{S}_2]^+$, kde L_2^* značí chirální bidentátní ligand např. CHIRAPHOS a S představuje molekulu polárního rozpouštědla např. methanol. Slabě vázané rozpouštědlo je pak v průběhu reakce nahrazeno substrátem. Mechanismus této reakce zahrnuje 1) koordinaci alkenu, 2) oxidativní adici H_2 , 3) inserci alkenu, 4) reduktivní eliminaci. Při koordinaci skořicanu vzniká nové chirální centrum (na kovu), což spolu s chiralitou ligandu vede ke vzniku dvou diastereoizomerních komplexů. Analýzou směsi bylo zjištěno, že jeden z nich silně převažuje (> 95%). Předpokládalo se proto, že hydrogenací tohoto diastereoizomeru vzniká produkt, který byl při reakci skutečně získán, tedy s konfigurací (*R*). Převažující diastereoizomer se podařilo izolovat, ale analýza ukázala, že se jedná o diastereoizomer z něhož hydrogenací vzniká (*S*) produkt. Další studium ukázalo, že méně zastoupený diastereoizomer je při oxidativní adici asi 1000x reaktivnější než diastereoizomer, který v reakční směsi převládá. Přitom existuje rychle se ustanovující rovnováha mezi oběma diastereoizomery, která umožňuje převedení převažujícího, méně reaktivního diastereoizomeru na méně zastoupený, ale reaktivnější. Celý mechanismus znázorňuje následující schéma.

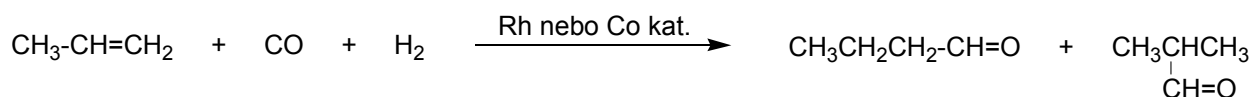


Dalším příkladem využití enantioselektivní hydrogenace je výroba L-dopy (Monsanto), která se používá při léčení Parkinsonovy choroby.

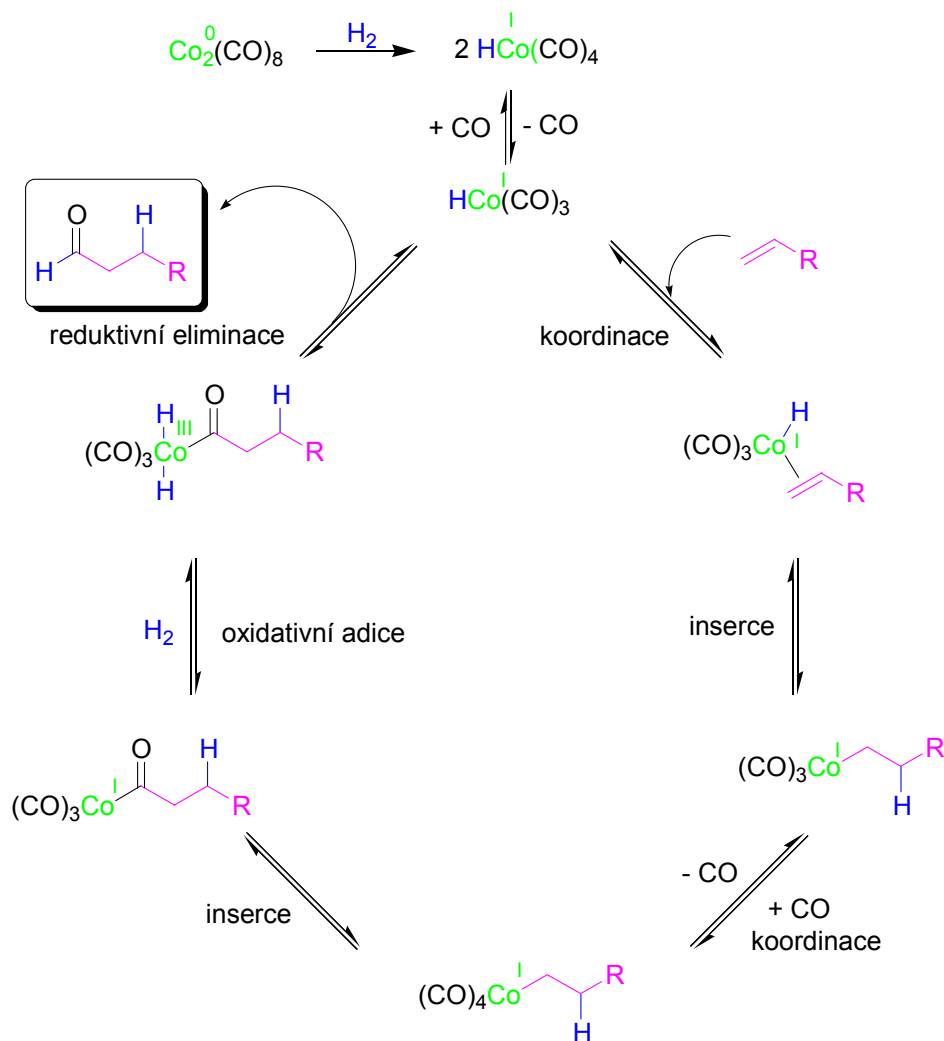


Hydroformylace alkenů

V přítomnosti některých komplexů přechodných kovů reagují alkeny se směsí vodíku a oxidu uhelnatého na vzniku aldehydů. 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 isobutyraldehydu.

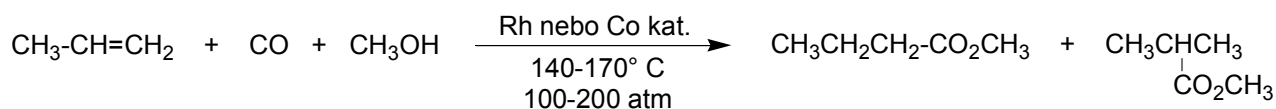


Nejstarším, ale stále používaným katalyzátorem je $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Mechanismus hydroformylace s jeho použitím znázorňuje následující schéma. Vlastním katalyzátorem je $\text{HCo}(\text{CO})_4$, který vzniká hydrogenolýzou $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Moderní katalyzátory hydroformylace jsou na bázi rhodia, jsou mnohem aktivnější a fungují za mírnějších podmínek než kobaltové katalyzátory. Selektivita těchto katalyzátorů (poměr lineárního a rozvětveného produktu) se ovlivňuje zavedením fosfinových ligandů.



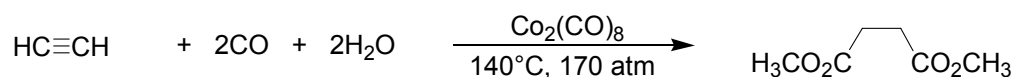
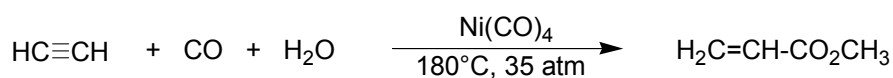
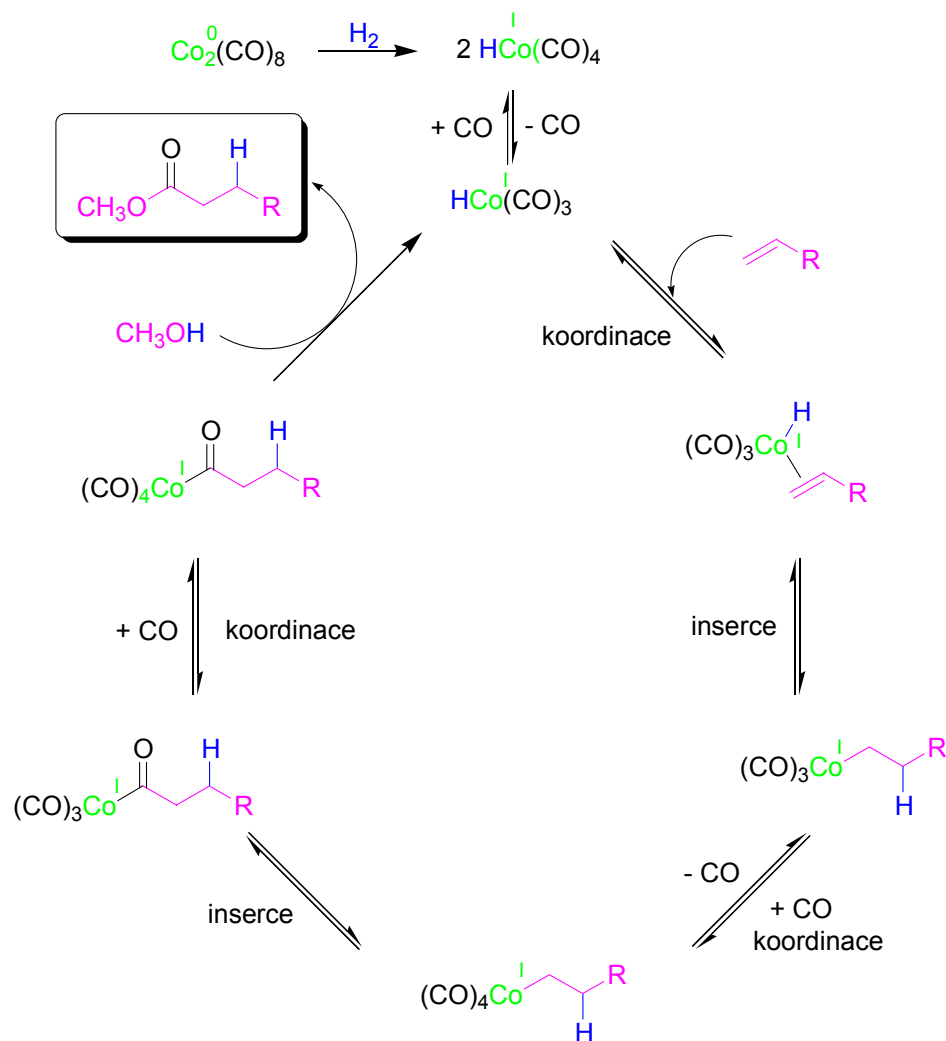
Alkoxykarbonylace alkenů

Reakcí alkenů s CO v přítomnosti vody, alkoholů nebo aminů vznikají deriváty karboxylových kyselin (karboxylové kyseliny, estery nebo amidy).



Mechanismus této reakce je podobný mechanismu hydroformylace. Rozdíl je v tom, že při karbalkoxylaci je acylový komplex štěpen nukleofilem (vodou, alkoholem nebo aminem), zatímco při hydroformylaci vodíkem.

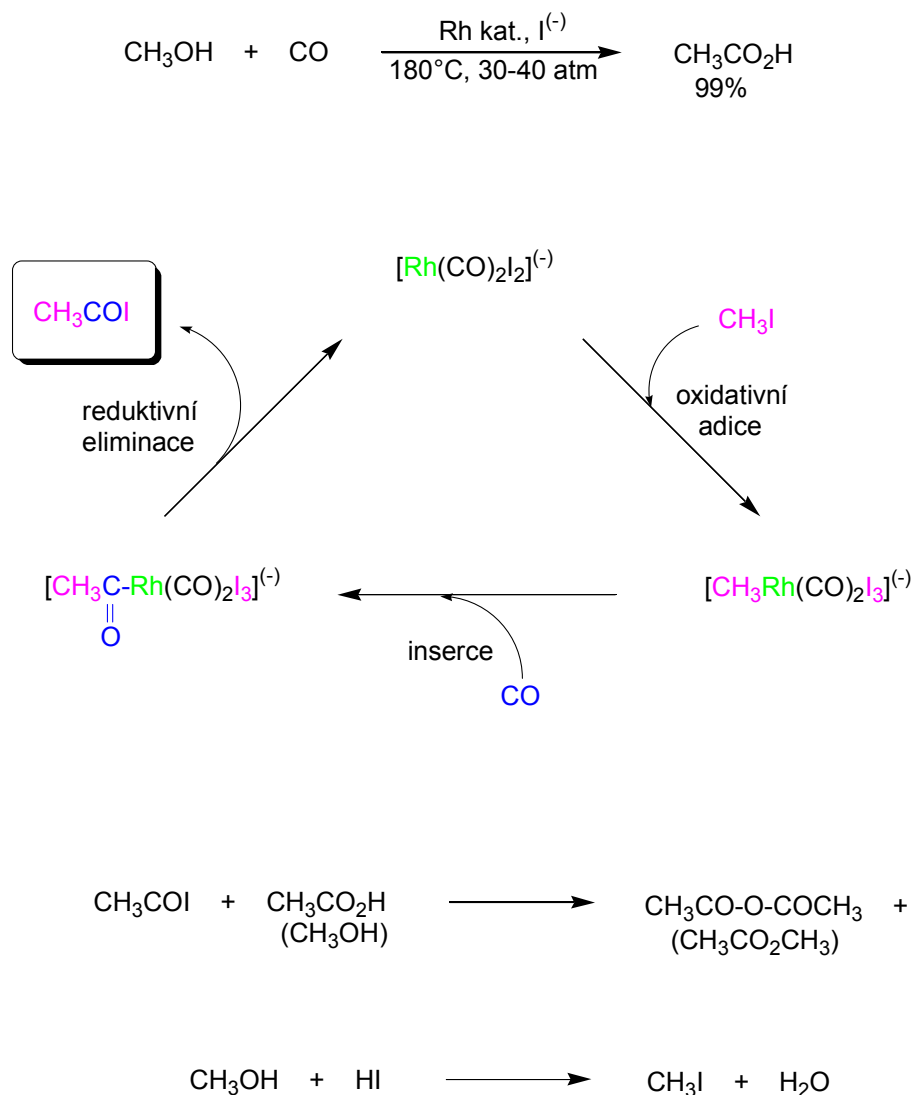
Podobně je možno karbalkoxylovat i alkyny. Acetylen poskytuje podle reakčních podmínek mono- nebo dikarbalkoxyderivát. Tyto reakce se staly základem průmyslové výroby kyseliny akrylové a jantarové.



Karbonylace methanolu (Monsanto process)

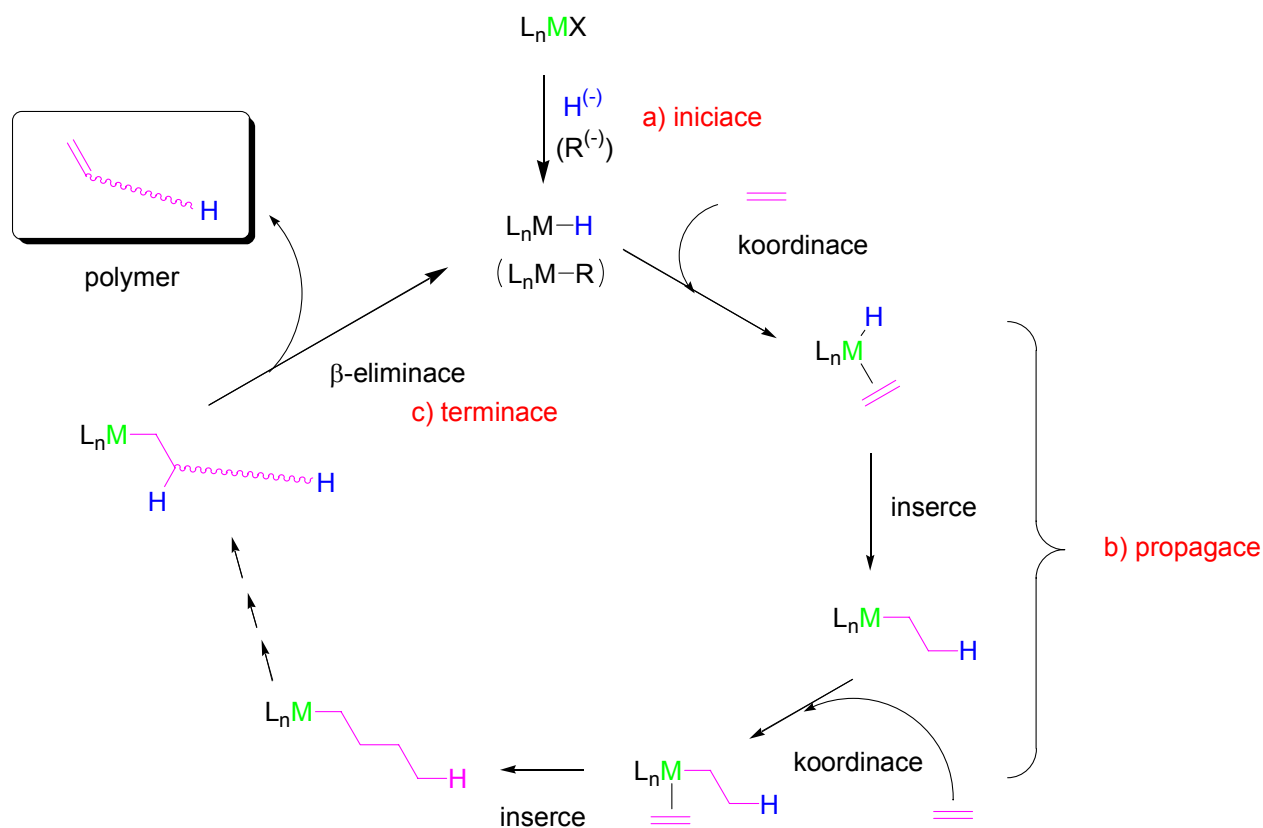
Karbonylace methanolu na kyselinu octovou je pravděpodobně technologicky nejúspěšnější homogenně katalyzovaná reakce. Je extrémně rychlá, selektivní a poskytuje vysoké výtěžky za poměrně mírných podmínek. Základem je katalytický systém obsahující rhodium a jodidové anionty. Jako „prekatalyzátor“ může být použit prakticky jakýkoliv zdroj rhodia a jodu. Za podmínek reakce z nich vzniká $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ a methyljodid, který vstupuje

do katalytického cyklu. Primárním produktem reakce je acetyljodid, který se převádí v závislosti na reakčních podmínkách na methylacetát nebo acetanhydrid reakcí s methanolem nebo kyselinou octovou. Uvolněný jodovodík pak převádí další methanol na methyljodid. a acetanhydrid se zvlášť hydrolyzuje vodou na kyselinu octovou.



Polymerizace alkenů katalyzovaná přechodnými kovy

Za objevení těchto reakcí byla Zieglerovi a Nattovi udělena v roce 1983 Nobelova cena za chemii. Katalyticky aktivní centrum na kterém dochází k polymerizaci je alkylový komplex přechodného kovu, při polymerizaci pak dochází k opakované inserci alkenů. Podobně jako při radikálové polymerizaci zahrnuje tato reakce tři základní kroky: a) *iniciaci*, b) *propagaci* a c) *terminaci*.



$k_p \gg k_t$ vysokomolekulární polymer

$k_p \sim k_t$ oligomer

$k_p \ll k_t$ dimer

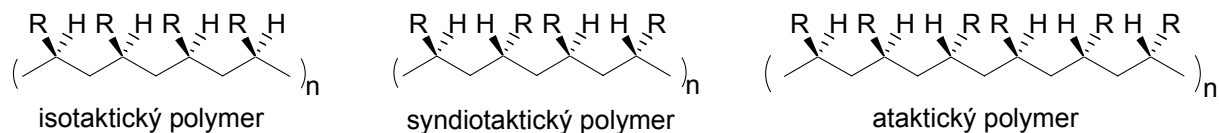
Při prvním kroku – *iniciaci* (a) dochází ke vzniku koordinačně nenasyceného alkylového komplexu přechodného kovu L_nM-R , často reakcí halogenidu přechodného kovu s alkylovou sloučeninou nepřechodného kovu (například trialkylhlinitkem). Jinou možností je tvorba koordinačně nenasyceného hydridu L_nM-H , ze kterého vznikne katalytické centrum L_nM-R insercí alkenů.

Propagace - inserční 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 alkeny s koncovou dvojnou vazbou. (ethylen > propen > 1-buten). 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).

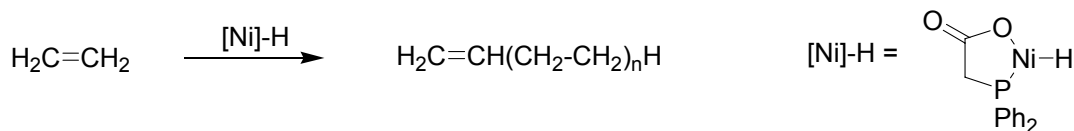
Nejobvyklejším způsobem *terminace* (c) je β -eliminace vodíkového atomu. Relativní rychlost propagace (k_p) a terminace je určující pro molekulovou hmotnost polymeru. V případě, kdy je k_p mnohem větší než k_t , je produktem vysokomolekulární polymer, v případě, kdy jsou k_p a k_t zhruba stejné vznikají nízkomolekulární oligomery a 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 serie (skupiny IV, V a VI).

Při polymerizaci propenu vzniká chirální centrum. Existují tři typy uspořádání chirálních center v polypropylen. Všechny představují polymery „hlava-ocas“, ale liší se relativní orientací chirálních center. **Isotaktický** polypropylen má stejnou absolutní konfiguraci na všech chirálních centrech, v případě **syndiotaktického** polypropylen se absolutní konfigurace chirálních center na polymerním řetězci pravidelně střídá, zatímco **ataktický** polypropylen má náhodné uspořádání chirálních center. Výhodou Ziegler-Nattových katalyzátorů je, že umožňují přípravu isotaktického polypropylen, který má nejlepší technologické vlastnosti a je proto nejžádanější.

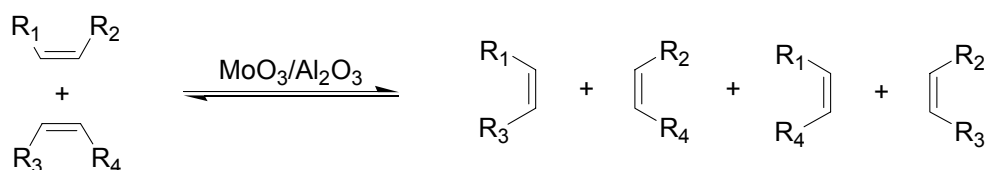
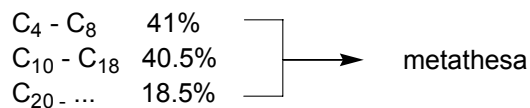


Oligomerizace alkenů

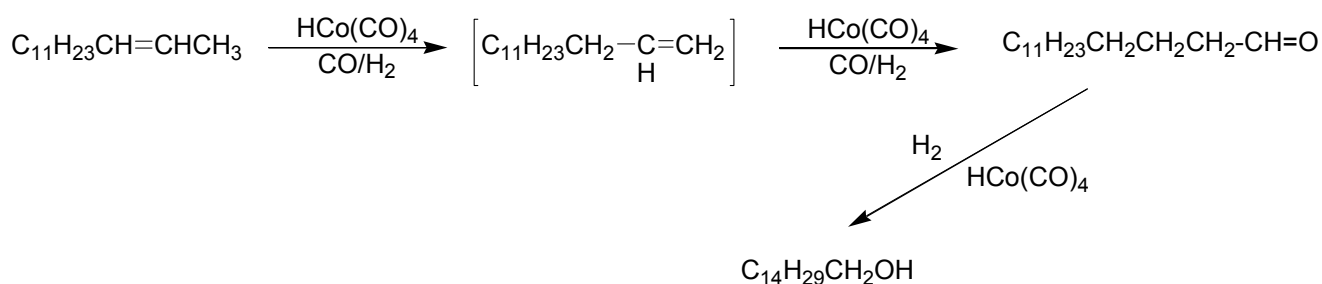
Žádanou surovinou pro výrobu tenzidů jsou 1-alkeny s 10–18 atomy uhlíku (tzv. α -olefiny). Tyto alkeny se obvykle připravují oligomerizací ethylen. Z hlediska mechanismu se jedná o podobnou reakci jako je polymerizace alkenů. Rozdíl spočívá v tom, že při použití oligomerizačních katalyzátorů probíhá terminační reakce rychleji. Příkladem technického využití oligomerizace ethylen je „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP). V tomto případě je reakce katalyzována hydridovým komplexem niklu (nikl má větší tendenci k β -eliminaci než kovy ze začátku přechodného systému). Získá se směs, která obsahuje vedle žádaných alkenů $C_{10} - C_{18}$ i nižší a vyšší oligomery.



Komerční SHOP technologie proto zahrnuje další stupně. Destilací se α -alkeny rozdělí na tři frakce C_4 - C_8 , C_{10} - C_{18} (ta se využije jako taková) a $> C_{18}$. První a třetí frakce se na heterogenním katalyzátoru izomerizují tak, že se posune dvojná vazba dovnitř řetězce, potom se frakce smísí a podrobí metathese.



Výsledkem je směs lineárních alkenů C_{10} - C_{18} s dvojnou vazbou uvnitř řetězce, která se podrobí hydroformylaci. Použitý katalyzátor současně alkeny izomerizuje na 1-alkeny a aldehydy vzniklé hydroformylací se za podmínek reakce hydrogenují na primární alkoholy $C_{11} - C_{19}$, které se používají např. jako změkčovadla. SHOP technologie tak převádí relativně laciný ethylen na hodnotné α -alkeny a vyšší primární alkoholy.

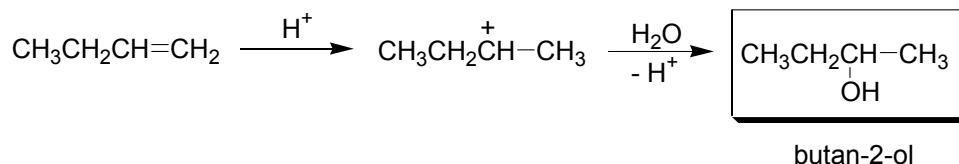


Hydratace alkenů – „Wacker process.“

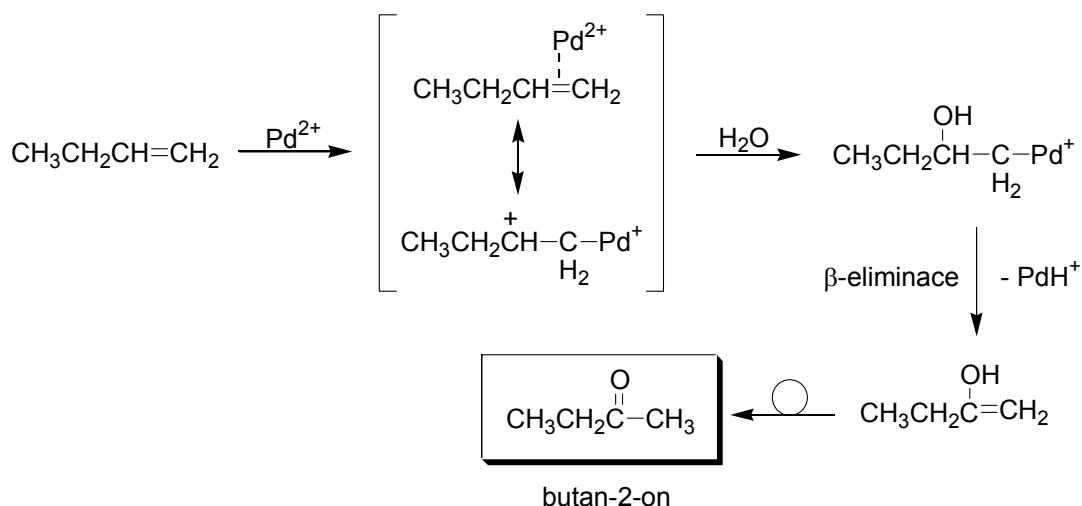
Koordinace přechodného kovu ve vyšším oxidačním stavu (například Pd^{II}) k alkenu vede ke snížení elektronové hustoty na dvojnou vazbu, která pak může reagovat s nukleofily. Nejběžnější z těchto reakcí je palladiem katalyzovaná hydratace alkenů. Z hlediska mechanismu se jedná o obdobu kyselou katalyzované hydratace alkenů. Elektrofilem, který aktivuje dvojnou vazbu je v jednom případě Pd^{II} , ve druhém H^+ . Nukleofilem je v obou případech voda. Rozdíl je v tom, že zatímco při kyselou katalyzované adici vody je produkt adice (alkohol) stálý, alkylový komplex palladia vzniklý při palladiem katalyzované reakci

podléhá β -eliminaci. Konečným produktem je proto keton. Regioselektivita palladiem katalyzované hydratace je stejná jako při kysele katalyzované reakci (tvoří se nejstabilnější karbokation). Z 1-alkenů tak vznikají methylketony.

Kysele katalyzovaná hydratace but-1-enu:



Pd(II) katalyzovaná hydratace but-1-enu:



V případě ethylenu je produktem reakce v přítomnosti chloridu palladnatého acetaldehyd. Hydrid palladia, který vznikne při β -eliminaci není stálý, reduktivně eliminuje chlorovodík za vzniku Pd(0). Palladium v oxidačním stavu 0 však není elektrofilem. Proto, aby bylo možno reakci provádět katalyticky, provádí se reakce v přítomnosti katalytického množství chloridu měďnatého, který oxiduje Pd(0) zpět na PdCl₂. Přitom z chloridu měďnatého vzniká chlorid měďný, který se oxiduje zpět na chlorid měďnatý vzdušným kyslíkem (samotné Pd(0) se kyslíkem neoxiduje). Tato reakce, při které se oxiduje ethylen v přítomnosti katalytického množství PdCl₂ a CuCl₂ vzdušným kyslíkem na acetaldehyd je známá jako „*Wacker process*“ a je základem průmyslové výroby acetaldehydu.

