**Халайка, Айман.**

## Механизм функционирования каталитических систем реакции арилирования алкенов (реакция Хека) : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15. - Иркутск, 1999. - 174 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Халайка, Айман

Оглавление

Список сокращений

Введение

1. Реакция Хека: механизм катализа, каталитические системы, условия проведения (Литературный обзор)

1.1.Механизм катализа реакции Хека

1.1.1. Общие сведения о реакции Хека

1.1.2.Механизм реакции Хека

1.1.2.1.Формирование каталитически активных частиц в реакции Хека

1.1.2.2.Стадия окислительного присоединения

1.1.2.3.Стадия внедрения алкена

1.1.2.4. Стадия р-элиминирования

1.1.2.5.Процессы дезактивации и регенерации катализатора в ходе реакции ХекаЗЗ

1.2.Новые методы арилирования алкенов на основе реакции Хека

1.2.1.Новые каталитические системы реакции Хека 35 1.2.1.1 .Гетерогенные и микрогетерогенные катализаторы

1.2.1.2.Каталитические системы Джеффери

1.2.1.3.Другие каталитические системы реакции арилирования алкенов по Хеку41

1.2.2. Проведение реакции Хека в водных средах

1.2.3.Новые типы субстратов в реакции Хека 45 Заключение \_

2. Результаты и их обсуждение

2.1.Традиционные каталитические системы арилирования алкенов по Хеку

2.1.1. Механизм формирования in situ каталитически активных комплексов палладия в реакциях фенилирования пропилена, акриловой кислоты и метилакрилата

2.1.2. Кинетика фенилирования пропилена, акриловой кислоты, метилакрилата и акриламида

2.1.3. Роль основания в катализе реакции.Хека 64 2.1.3.1. Влияние основания на стадии каталитического цикла реакции арилирования Синергический эффект смешанных оснований

2.1.4 Влияние природы алкена на региоселективностъ реакции арилирования 76 2.1.4.1. Региоселективностъ стадии внедрения алкена и распределение

региоизомеров в реакции Хека

2.1.4.2. Региоселективность как линейная комбинация факторов

2.1.4.3. Региоселективность с позиций принципа "жестких и мягких кислот и оснований" (ЖМКО) и теории возмущения

2.1.4.4. Механизм элементарной стадии внедрения алкенов по связи Pd-Ar в реакции Хека

2.1.5. Влияние фосфиновых лигандов на активность и региоселективность реакции арилирования

2.1.6. Реакционная способность субстратов в каталитическом арилировании алкенов

2.1.7. Арилирование алкенов арилбромидами в присутствии гетерогенного

катал изатора Pd/C

2.1.8. Фенилирование алкинов по реакции Хека

2.2. Нетрадиционные каталитические системы реакции арилирования алкенов!

2.2.1. Применение восстанавливающих реагентов в реакции Хека

2.2.2. Механизм формирования in situ каталитически активных комплексов в присутствии восстанавливающих реагентов

2.2.2.1. Взаимодействие формиата натрия с комплексами Pd(+2) в присутствии кислорода воздуха

2.2.2.2. Взаимодействие формиата натрия с комплексами Pd(+2) в инертной атмосфере

2.2.2.3. Взаимодействие комплексов Pd(+2) с другими восстановителями

2.2.3 Кинетика фенилирования стирола в присутствии каталитической системы с восстанавливающими реагентами

2.3. Каталитическая реакция Хека как пример самоорганизующейся системы

2.3.1. Механизм функционирования каталитической системы реакции Хека

2.3.2. Взаимовлияние процессов формирования и регенерации каталитически активных комплексов 1-го типа с основным каталитическим циклом реакции Хека

2.3.2.1. Каталитические системы с солями и гидроксидами щелочных металлов в качестве оснований

2.3.2.2. Каталитические системы с третичными аминами в качестве основания14

2.3.2.3. Каталитические системы с применением восстанавливающих реагентов

2.3.3. Взаимовлияние процессов отравления и регенерации каталитически активных комплексов 2-го типа с основным каталитическим циклом реакции Хека

2.3.3.1 Каталитическая система с третичными аминами в качестве оснований145 2.3.3.2. Каталитическая система с применением формиата натрия

3. Экспериментальная часть

3.1.Исходные вещества, растворители

147

3.2.Кинетические эксперименты

3.3. Взаимодействие комплексов палладия(+2) с компонентами реакции Хека и восстанавливающими реагентами

3.4.Методы исследования 152 Выводы

Список литературы