**Магдесиева, Татьяна Владимировна.**

## Активация реакций δ- и π- металлоорганических соединений с помощью электрохимического переноса электрона : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. - Москва, 2000. - 363 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Магдесиева, Татьяна Владимировна

СОДЕРЖАНИЕ:.

1. ВВЕДЕНИЕ.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).

2.1. Реакции нечетноэлектронных комплексов переходных металлов.

2.1.1. Реакции лигандного обмена.

2.1.2. Реакции изомеризации.

2.1.3. Реакции внедрения и экструзии.

2.1.4. Электрохимически активируемые реакции в лигандной сфере металла.

2.1.5. Реакции диспропорционирования.

2.2. Электрокатализ: сочетание металлокомплексного катализа и электрохимического переноса электрона.

2.2.1. Электрокаталитическое восстановление малых молекул.

2.2.2. Реакции электровосстановительного сочетания, присоединения, карбоксилирования и карбонилирования.

2.3. Реакции образования и расщепления су-связи углерод-металл.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

3.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И РЕАКЦИОННАЯ

СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

3.1.1. Органические соединения непереходных металлов [181,182].

3.1.2. Электрохимические потенциалы и реакционная способность комплексов переходных металлов.

3.1.2.1. Биядерные комплексы Rh, Ru Pd, содержащие цианидный мостик

3.1.2.2. Мостиковые полиядерные комплексы "лестничного" типа, содержащие атомы Fe, W, Cr, Mn, Ti и Zr [227,228].

3.1.2.3. Редокс-свойства биядерных комплексов Fe, Mo, W [239].

3.1.2.4. Редокс-свойства карбонилметаллатных производных, содержащих сг-связь C(sp2)-Fe [258].

3.1.2.5. Электрохимические потенциалы и реакционная способность экзоэдральных комплексов [60]- [70]-фуллеренов с металлами платиновой группы [272-275].

3.1.2.6. Электрохимические и электрохромные свойства дифталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов [329], [330].

3.1.3. Сопоставление реакций, протекающих на электроде и в растворе (предсказательные возможности предложенных классификаций).

3.1.3.1. Реакции сольволитического демеркурирования.

3.1.3.2. Расщепление цианидного мостика в биядерных комплексах Rh и Ru под действием нуклеофильных агентов [366].

3.1.3.3. Реакционная способность комплексов "лестничного типа" в условиях металлирования [369].

3.1.4. Связь между электрохимическими потенциалами и механизмом реакций с участием металлоорганических соединений.

3.1.4.1. Окислительное присоединение комплексов Pd(0) к арилиодидам.

3.1.4.2. Окислительное присоединение комплексов Pt(0) к арилиодидам.

3.1.4.3. Окислительное присоединение комплексов Pd(0) к арилмеркурбромидам.

3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

3.2.1.Активация связи C(sp2)-Hal в реакциях с металлсодержащими нуклеофилами.

3.2.1.1. Электрохимическое арилирование карбонилметаллатных комплексов Fe, Mo, W.

3.2.1.2. Электрохимическое арилирование хелатных комплексов Co(II) и Co(III).251 3.2.3. Активация "электронных губок" - систем, способных претерпевать многочисленные обратимые редокс-переходы.

3.2.3.1. Электрохимически активируемые реакции с участием фуллеренов.

3.2.3.2. Электрохимически активируемые реакции фталоцианинов.

4.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

4.1.ПРИБОРЫ И ЭЛЕКТРОДЫ.

4.2. ОЧИСТКА РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА.

4.3.ГАЭ Ы.

4.4.0БЩАЯ МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.

4.4.1. Определение потенциалов окисления и восстановления исследуемых комплексов.

4.4.2.Определение природы волн восстановления и окисления.

4.5.3. Определение числа электронов, участвующих в электродном процессе.

4.4.4. Определение коэффициента эффективности системы "диск-кольцо".

4.5.СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

4.6. ОБЩАЯ МЕТОДИКА ПРЕПАРАТИВНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НАРАБОТКИ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ РЕАГЕНТОВ.

4.7. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ.

4.7.1. Реакции сольволитического демеркурирования.

4.7.1.1. Общая методика:.

4.7.1.2. Измерение кинетики реакций сольволитического демеркурирования п-метоксибензилмеркурхлорида.

4.7.1.3. Реакции электрофильного замещения бензильных ртутьорганических соединений.

4.7.1.4. Измерение кинетики реакций сольволитического демеркурирования 1-фенилэтилмеркурбромида.

4.7.2. Реакции лигандного обмена в комплексах Rh, Ru, содержащих цианидный мостик.

4.7.3. Реакции миграции ст-связанного лиганда в "лестничных комплексах"

4.7.4.реакции окислительного присоединения комплексов Pd(0) и Рт(0).

4.7.5. Реакции нуклеофильного замещения в арил- и винилгалогенидах под действием электрохимически генерированных металл-содержащих нуклеофилов.

4.7.5.1. Исследования с помощью вольтамперометрической системы "диск-кольцо"

4.7.5.2. Исследование кинетики реакции полифторарилгалогенидов с

CpFe(CO)2r.

4.7.5.3. Препаративный электролиз арил- и винилгалогенидов в присутствии [СрМ(СО)„Г (M=Fe, n=2; М=Мо, W, п=3).

4.7.5.4. Препаративный электролиз полифторвинилгалогенидов в присутствии

CpFe(CO)2]2.

4.7.6. Арилирование хелатных комплексов кобальта.

4.7.7. Реакции металлирования [60]- [70]-фуллеренов.

4.7.8. Реакции С02 с эпоксидами, катализируемые электрохимически восстановленными формами фталоцианинов.

4.7.8.1. Общая методика.

4.7.8.2. Построение градуировочного графика для измерения концентрации синтезированного продукта при помощи ИК-спектроскопии.

4.7.8.3.Электролиз Рс4Р<1 в присутствии окиси пропилена и СО2.

4.7.8.4. Электролиз Рс'Нг в присутствии окиси пропилена и СО2.

4.7.8.5. Электролиз Рс'гРг в присутствии окиси пропилена и СОг.

4.7.8.6.Электролиз Рс^Рг на графитовом электроде в присутствии эпихлоргидрина и СО2.

4.7.8.7. Электролиз Рс'Нг на графитовом электроде в присутствии эпихлоргидрина и СО2.

4.7.8.8. Электролиз РсгЬи на графитовом электроде в присутствии эпихлоргидрина и СО2.

4.7.8.9. Электролиз PclRhCl на графитовом электроде в присутствии эпихлоргидрина и СОг.

4.7.8.10. Электролиз PclPd на графитовом электроде в присутствии эпихлоргидрина и СОг.

4.7.8.11. Электролиз Pc2Dy на графитовом электроде в присутствии эпихлоргидрина и СО2.

4.7.8.12. Электролиз PcSRhCl в присутствии окиси пропилена и СО2.

4.7.8.13. Реакция СО2 с эпихлоргидрином, катализируемая восстановленными формами фталоцианинов, электрополимеризованных на рабочем электроде.

4.7.9. Электрокаталитическое восстановление С02 в метаноле.

ВЫВОДЫ:.