

Obsah

1.	Základní pojmy, vazba a struktura	1
1.1	Základní pojmy	1
	Oxidační stav	1
	d-Elektronová konfigurace	2
	Prostorové uspořádání organokovových komplexů	6
1.2	π -Vazba v komplexech přechodných kovů	6
1.2.1	π -Akceptorové ligandy	7
1.2.2	π -Donorové ligandy	9
1.3	Isoelektronové a isolobální vztahy	11
2.	Základní typy ligandů	14
2.1	Lewisovy báze	14
2.1.1	Halogenidy	14
2.1.2	Kyslíkaté donory	15
2.1.3	Dusíkaté donory	15
2.1.4	Terciární fosfiny a obdobné ligandy	16
2.1.5	Hydridy	18
2.2	Uhlíkaté ligandy vázané σ -vazbou	20
2.2.1	Alkylové komplexy přechodných kovů	20
2.2.2	σ -Vázané aryly a vinyly	22
2.2.3	η^1 -Acylové komplexy	23
2.3	Uhlíkaté ligandy vázané σ a π vazbou	25
2.3.1	Karbonylové komplexy	25
2.3.2	Karbenové komplexy	26
2.4	Organické ligandy vázané více než jedním atomem	31
2.4.1	η^2 -alkenové komplexy	31
2.4.2	Alkinové komplexy	33
2.4.3	η^6 -Arenové komplexy	33
2.4.4	η^5 -cyklopentadienylové komplexy	34
2.4.5	π -Allylové komplexy	36
2.4.6	Makrocyclické iminy a příbuzné ligandy	38

3.	Substituce ligandů	40
3.1	16 Elektronové komplexy	41
3.2	17 Elektronové komplexy	42
3.3	18 elektronové komplexy	42
3.4	Katalyzované a jinak vyvolané substituční reakce	44
3.4.1	Reakce katalyzované přenosem elektronu	44
3.4.2	Ostatní metody substituce ligandů	45
4.	Oxidativní adice a redukční eliminace	47
4.1	Adice nepolárních činidel	48
4.2	Oxidativní adice polárních, elektrofilních činidel	50
4.2.1	Dvouelektronový mechanismus oxidativní adice elektrofilních činidel	51
4.2.2	Jednoelektronový mechanismus oxidativní adice	51
	a) Odtřzení atomu radikálem, který je lokalizovaný na kovu a kombinace vzniklého radikálu s dalším atomem kovu	51
	b) Přenos elektronu řízený mechanismem vnitřní sféry	53
	c) Radikálová řetězová reakce	53
	d) Přenos elektronu řízený mechanismem vnější sféry	54
4.3	Redukční eliminace	55
5.	Intramolekulární inserce	58
5.1	Inserce oxidu uhelnatého	59
5.2	Inserce karbenů	61
5.3	Inserce alkenů a alkinů	61
6.	Reakce koordinovaných ligandů s nukleofily	63
6.1	Reakce nukleofilů s komplexovaným CO	63
6.2	Reakce nukleofilů s karbenovými a karbinovými ligandy	65
6.3	Nukleofilní štěpení σ -vazby kov uhlík	65
6.4	Reakce nukleofilů s nenasycenými uhlovodíkovými ligandy	67
6.4.1	η^2 -Alkenové komplexy	68
6.4.2	η^2 -Alkinové komplexy	71
6.4.3	η^3 -Allylové komplexy	72
6.4.4	η^4 -Dienové komplexy	73
6.4.5	η^5 -Dienylové komplexy	74
6.4.6	η^6 -Arenové komplexy	75

7.	Reakce koordinovaných ligandů s elektrofilny	78
7.1	Elektrofilní štěpení σ -vazby kov-uhlík	78
7.2	Elektrofilní modifikace koordinovaných ligandů	80
7.2.1	Reakce v α -poloze	80
7.2.2	Reakce v β -poloze	80
7.2.3	Reakce v γ -poloze	81
7.3	Reakce elektrofilů s koordinovanými polyeny	82
8.	Metalacykly	83
8.1	Metalacyklobutany	83
8.1.1	Metatěza alkenů	86
8.2	Metalacyklobutadieny, metalacyklobuteny	88
8.3	Metalacyklopentany	88
8.4	Metalacyklopenteny	90
8.5	Metalacyklopentadieny	92
9.	Homogenní katalytická hydrogenace, hydrosilylace a hydrokyanace	94
9.1	Homogenní katalytická hydrogenace alkenů	94
9.1.1	Mechanismus homogenně katalyzované hydrogenace alkenů	94
9.1.1.1	Monohydridové hydrogenační katalyzátory	95
9.1.1.2	Dihydridové hydrogenační katalyzátory	96
9.1.2	Některé aplikace dihydridových homogenních katalyzátorů	102
9.2	Homogenní katalytická hydrosilylace	104
9.3	Homogenní katalytická hydrokyanace	106
10.	Katalyzovaná polymerizace alkenů a alkinů	108
10.1	Mechanismus polymerizace a oligomerizace alkenů	108
10.2	Metatěza cyklických alkenů	112
10.3	Elektrofilní polymerizace alkenů katalyzovaná přechodnými kovy	112
10.4	Oligomerizace alkenů	113
10.5	Oligomerizace a polymerizace konjugovaných dienů	115
10.6	Cyklooligomerizace 1,3-dienů	117
10.7	Oligomerizace a polymerizace alkinů	119
10.7.1	Lineární polymerizace alkinů	119
10.7.2	Cyklooligomerizace alkinů	120

11.	Katalyzované reakce využívající oxid uhelnatý	122
11.1	Hydrokarbonylace alkenů ("oxo process")	122
11.2	Katalytická alkoxykarbonylace alkenů	124
11.3	Karbonylace methanolu (Monsanto's Acetic Acid Process)	125
11.4	Dekarbonylace	127
11.5	Fischer - Tropschova syntéza	127
12.	Syntetické aplikace hydridů přechodných kovů	129
13.	Syntetické aplikace komplexů, které obsahují σ -vazbu kov-uhlík	132
13.1	Alkylové komplexy vzniklé reakcí karbaniontu s halogenidy kovů; Organokupráty	133
13.2	Alkylové komplexy vzniklé adicí hydridů nebo alkylových sloučenin kovů na alkeny a alkyny	138
13.3	Alkylové komplexy vzniklé transmetalací a následující inzercí	141
13.4	Alkylové komplexy vzniklé oxidativní adicí a následnou transmetalací	144
13.5	Alkylové sloučeniny přechodných kovů vytvořené oxidativní adicí a následnou inzercí	153
13.6	Kaskádové reakce	156
13.7	Alkylové komplexy vzniklé cyklometalací	157
14.	Syntetické využití karbonylových komplexů přechodných kovů	162
14.1	Kapling allylhalogenidů	162
14.2	Reaktivita Fe^{2+} stabilizovaných oxallylových kationtů	163
14.3	Karbonylační reakce	165
14.3.1	Karbonylace neutrálními karbonyly	165
14.3.2	Karbonylace aniontovými komplexy	168
14.3.3	Karbonylace acylátovými komplexy	171
14.4	Dekarbonylace aldehydů a chloridů kyselin	173
14.5	Reakce acylenolátů s elektrofilny	175
15.	Syntetické využití karbenových komplexů přechodných kovů a metalacyklů	178
15.1	Reakce elektrofilních karbenových komplexů	178
15.1.1	Reakce karbenových komplexů s alkyny	178
15.2	Reakce karbenových komplexů přechodných kovů s alkeny	183
15.3	Rozklad diazolátek katalyzovaný přechodnými kovy	188
15.4	Fotochemické reakce elektrofilních karbenových komplexů chromu	190
15.5	Reakce nukleofilních karbenových komplexů	194

16.	Syntetické využití komplexovaných alkenů, dienů a dienylových komplexů	200
16.1	Reakce η^2 -alkenových Pd(II) komplexů	200
16.1.1	Reakce s kyslíkatými nukleofily	201
16.1.2	Reakce s dusíkatými nukleofily	204
16.2	Reakce η^2 -alkenových komplexů Fe(II) s nukleofily	210
16.3	Reakce η^4 -1,3-dienových a η^5 -dienenových komplexů železa s nukleofily	212
17.	Syntetické využití komplexovaných alkinů	219
17.1	Reakce komplexovaných alkinů s nukleofily	219
17.2	Syntetické aplikace alkinových komplexů $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	221
17.3	Katalyzované cyklooligomerizační reakce alkinů	224
17.3.1	Inzerce CO	224
17.3.2	Inzerce CO_2 a isokyanátů	226
17.3.3	Cyklotrimerizace alkinů	227
18.	Syntetické využití η^3-allylových komplexů přechodných kovů	233
18.1	Palladiem katalyzovaná telomerizace konjugovaných dienů	233
18.2	Stechiometrické reakce η^3 -allylových komplexů palladia	234
18.3	Palladiem katalyzované reakce allylových substrátů	236
18.4	Reakce 1,3-dienů zahrnující η^3 -allylpalladiové intermediáty	243
18.5	Aplikace allylových komplexů ostatních kovů	245
19.	Syntetické aplikace arenových komplexů přechodných kovů	250
19.1	Adice C-nukleofilů na arenové komplexy $\text{Cr}(\text{CO})_3$	250
19.2	Reakce v benzylové poloze	254
19.3	Sterické efekty chromtrikarbonylové skupiny	258
19.4	Arenové komplexy ostatních kovů	261
	Seznam použitých zkratk	263