

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 9

УДК 541.49 : 541.128.12

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

Дж. С. Бонд

Описаны катализитические процессы, происходящие в пределах координационной сферы комплексов элементов VIII группы, в которых участвуют, в основном, простые олефины и диолефины. Показано, что в результате этих процессов может происходить изомеризация и полимеризация исходных веществ, а также их гидрогенизация, окисление и карбонилирование. Отмечена специфичность комплексов, используемых в качестве катализаторов. Библиография — 168 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1694
II. Активирование водорода	1695
III. Изомеризация олефинов	1696
IV. Полимеризация	1699
V. Гидрогенизация	1702
VI. Окисление	1704
VII. Карбонилирование	1706

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние пять лет объем исследований в области гомогенного катализа с участием комплексов элементов VIII группы настолько увеличился, что из настоящего обзора пришлось исключить некоторые вопросы с тем, чтобы он имел разумные размеры, хотя до сих пор подобных обзоров опубликовано не было. Ограничиваясь рассмотрением комплексов элементов VIII группы, мы исключаем полимеризацию по Циглеру — Натта и другие реакции (например, фиксацию азота), гомогенно катализируемые соединениями других переходных металлов. Большинство рассматриваемых здесь работ касается реакций простых олефинов и диолефинов, исследование которых несомненно было вызвано растущим значением их как сырья для химической промышленности. Истинный объем исследований в этой области отражает только патентная литература, внимательно прочесть которую мы настоятельно рекомендуем специалистам по физической органической химии в поисках новых проблем.

Предлагаемый обзор ограничен областью катализитических процессов, происходящих в пределах координационной сферы комплексов элементов VIII группы. Рассмотрение изменения реакционной способности вследствие координации (например, для ацетилацетона) и некатализитических реакций между лигандами (например, дифенилацетилен с $PdCl_2$), хотя и непосредственно входящих в эту область, приходится опустить. Реакции окисления олефинов, где элемент восстанавливается до нульвалентного состояния, строго говоря, не являются катализитическими, но их мож-

* Chem. Soc. Ann. Rep., 63, 27 (1967); перев. с англ. Т. Н. Леоновой.

но перевести в катализитические внесением окисляющего агента: такие системы наиболее важны и будут рассмотрены ниже. Однако катализируемое $\text{CoH}(\text{CO})_4$ гидроформилирование олефинов (оккосинтез) исключается из рассмотрения. Здесь не будут рассмотрены также вопросы обмена и замещения лигандов, которые иногда относят к катализитическим процессам. Основное внимание направлено на рассмотрение систем, для которых возможно обсуждение механизма реакции, так как изучена кинетика процесса, либо потому, что тщательно проанализированы продукты реакции, или в связи с тем, что применялся метод меченых атомов.

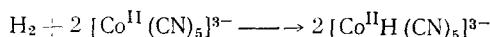
Только для нескольких реакций механизмы установлены бесспорно; для большинства других требуются дальнейшие исследования. Например, для гидрогенизации олефинов не установлено, должны ли оба реагента быть одновременно координированы и активированы.

Активный центр обычно присутствует только в низкой концентрации, и его состав редко идентичен составу «катализатора», вводимого в систему. Катализитический процесс связан с расширением или сужением координационной сферы и с окислением или восстановлением катализирующего элемента. Образование промежуточных гидридных соединений часто постулируется, но реже обнаруживается; часто говорят также о процессе «переноса *цис*-лиганда». Известны указания на то, что механизмы реакций сильно зависят от природы растворителя и концентраций реагентов, но предварительные выводы не могут иметь общего характера.

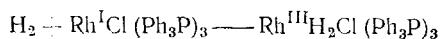
По этому вопросу имеются другие обзоры¹⁻³.

II. АКТИВИРОВАНИЕ ВОДОРОДА

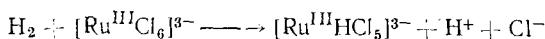
Было бы логичным начать обсуждение с процессов активирования водорода и координации олефинов, диолефинов и других реакционноспособных молекул, однако детально этот вопрос не может быть рассмотрен здесь. Мы ограничимся кратким изложением явления активирования водорода. Молекулярный водород активируют соли и комплексы многих переходных элементов групп I_B и II_B^{2,4}. Следует различать три механизма активирования: 1) гомолитическое расщепление с образованием моногидридов:



2) гомолитическое расщепление или внедрение² с образованием дигидридов:



3) гетеролитическое расщепление с образованием моногидридов:



Была изучена кинетика реакции водорода с $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ ^{5,6}, подтверждающая указанные выше механизмы. При использовании метода меченых атомов существенны легкость обмена гидридов с растворителями и обратимость диссоциации водорода. $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ катализирует конверсию пара-водорода, установление равновесия водород — дейтерий^{7,8}, обмен между дейтерием и водой⁹; подвижность гидрида увеличивается, когда циан-ионы замещаются этилендиамином¹⁰.

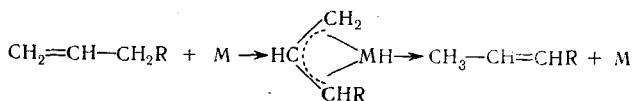
Продуктом катализируемого RuCl_5^{3-} обмена дейтерий — вода⁹ является преимущественно водород¹¹, что подтверждает гетеролитический характер диссоциации.

Гидридокомплексы не всегда очень активны: на их реакционную способность влияют прочность связи водород — металл, природа других ли-

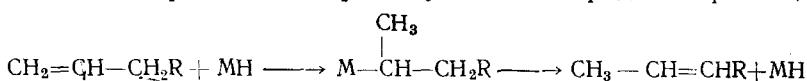
гандов, наличие свободных для координации мест. Так, атом водорода в *транс*-PtHCl₂(Et₃P)₂ лишь медленно обменивается с окисью дейтерия, причем считают, что реакция (ускоряемая хлоридом дейтерия) включает образование октаэдрического комплекса Pt^{IV}HDCl₂(Et₃P)₂¹². Атомы водорода в Rh^{III}H₂Cl(Ph₃P)₃ не обмениваются с дейтерием из-за отсутствия необходимых свободных координационных мест¹³.

III. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Миграция двойной связи в олефинах, катализируемая комплексами элементов VIII группы, была впервые обнаружена в процессе катализируемого PdCl₄²⁻ окисления бутена-1¹⁴. Затем эта реакция всесторонне изучалась с помощью новейших аналитических методов вследствие ее промышленной значимости¹⁵ и теоретического интереса. Наиболее часто предлагаются два механизма реакции: 1) механизм с образованием π -аллильного промежуточного соединения, или 1,3-перенос, который может быть представлен следующим образом:



и 2) механизм с образованием промежуточного гидридного производного:

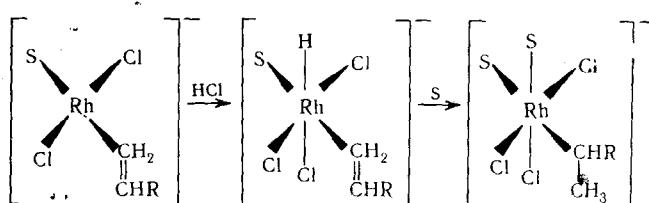


Существуют разногласия по следующим вопросам: может ли в определенной системе образовываться комплекс MH¹⁶; будет ли он достаточно устойчивым¹⁷; достаточно ли устойчивы π -аллильные комплексы, чтобы быть реакционноспособными промежуточными продуктами¹⁵. Экспериментально подтверждается, что любой механизм может осуществляться при подходящих условиях. Недостаточно внимания уделяли изучению влияния растворителя и концентраций реагентов на механизмы реакций, а метод меченых атомов применяли иногда непродуманно, еще до того как были исследованы основные химические свойства системы.

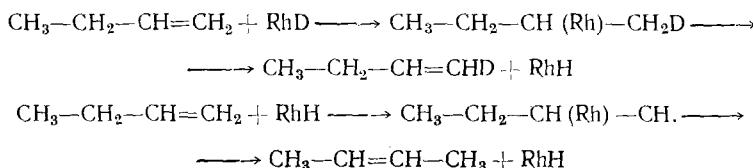
Комплексы железа, кобальта и никеля. Многие из комплексов этих элементов являются эффективными катализаторами. Есть обзор¹⁸ по широко изученным карбонильным комплексам железа и кобальта. CoH(CO)₄ катализирует миграцию двойной связи при гидроформилировании¹⁹ и при гидрогенизации растительных жиров²⁰. Обсуждалась применимость обоих механизмов¹⁸, но последние исследования²¹, где установлено, что при катализе изомеризации аллилбензола в *транс*-пропенилбензол с помощью CoD(CO)₄ в конечном продукте не содержится сколько-нибудь значительных количеств дейтерия, не получили пока однозначного объяснения.

Исследовали действие Fe(CO)₅, [Fe(CO)₄]₃ и [NaFeD(CO)₄]^{22, 23}, рассматривали оба механизма¹⁸, но образование продуктов, получающихся при катализируемой [FeD(CO)₄] изомеризации бутена-1, можно объяснить только наличием промежуточного гидридного соединения²³. Миграция двойной связи происходит при катализируемой Fe(CO)₅ гидрогенизации растительных жиров²⁴⁻²⁸, причем УФ облучение растворов Fe(CO)₅ усиливает активность катализатора²⁹. Ni[(EtO)₃P]₄ в присутствии хлористого водорода активно катализирует изомеризацию бутена-1²³, но когда реакция проводится в подкисленном дейтерометаноле, в образующихся бутенах-2 обнаружено лишь небольшое содержание дейтерия.

Комплексы родия. Катализ изомеризации моно- и диолефинов комплексами родия был подробно изучен в работах^{23, 30-38}. Миграция двойной связи в бутене-1 была впервые обнаружена при изучении 1,4-полимеризации бутадиена³⁵ и димеризации этилена³⁹, катализируемой растворами RhCl_3 . Тригидрат трихлорида родия, соль неопределенного состава, легко растворимая в гидроксилирующих растворителях, часто использовалась как катализатор, либо в минимальном количестве растворителя^{30, 31} (который обычно считают «сокатализатором»), либо в обычном объеме растворителя³⁷. Тогда реакция протекает с индукционным периодом, в течение которого образуются активные молекулы. Этой стадии может быть восстановление до олефинового комплекса родия(I), производимое олефином или растворителем²³, а также образование гидридов. Когда такие комплексы одновалентного родия как $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ или $\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ применяют в присутствии хлористого водорода и метанола, индукционный период не наблюдается³². Водород может активировать комплексы родия и в присутствии хлор-иона²³. $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ в отсутствие кислоты не проявляет каталитических свойств³⁰, а серная кислота не является сокатализатором²³. Однако комплексы одновалентного родия с SnCl_2 эффективны, но основания ингибируют изомеризацию²³. Это служит подтверждением механизма с образованием промежуточного гидрида; первая стадия может быть изображена следующим образом:



где S — молекула растворителя. В системе RhCl_3 — метанол активный родий составляет лишь очень небольшую часть от общего количества³⁷. Двойная связь мигрирует ступенчато³¹, и транс-изомер получается с выходом 50—75%³⁰⁻³³. Когда бутен-1 изомеризуется в присутствии $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, образуются хлористый дейтерий, дейтерометанол, дейтерированный бутен-1 и недейтерированные бутены-2³²:



Если в тех же условиях изомеризуется цис-бутен-2, то дейтерированный цис-бутен-2 получается с малым выходом из-за стереоспецифичного присоединения RhD к олефину³². Опыты с олефинами, меченными в γ - положении, подтверждают предложенный механизм^{31, 32}, а перенос меченого углерода от одного из олефинов к гомологу^{32, 33} также подтверждает образование промежуточного гидрида, который, к сожалению, не удалось обнаружить³¹.

Изомеризация олефинов ингибируется сопряженными^{32, 35, 37} и несопряженными³⁷ диолефинами, ацетиленом, этиленом и тетрафторэтиленом³², что согласуется с известной устойчивостью образуемых этими молекулами комплексов.

RhCl_3 катализирует изомеризацию циклических диолефинов, например, циклооктадиена-1,5 через диен-1,4 в устойчивый диен-1,3. Комплекс образуется из 1,5-изомера; $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ не является катализатором, хотя фосфиновый комплекс $\text{RhCl}_3(\text{Ph}_3\text{P})_3$ активен³⁴. Наоборот, большая устойчивость 1,5-изомера при комплексообразовании позволяет получить его из 1,3-изомера³⁶.

Комpleксы палладия. Эти комплексы также широко изучены^{14–17, 23, 30, 31, 33, 39–44}. Двухвалентный палладий часто используют в виде хлорида, но мнения расходятся, изображать ли формулу в виде A_2PdCl_4 ²³ или $\text{A}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ ^{39, 40}. Широко применяют также полимерный PdCl_2 или $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$; изучались комплексы нульвалентного палладия^{43, 44}.

Изомеризация олефинов с помощью PdCl_2 или $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ происходит в отсутствие растворителя¹⁵ или в бензольном растворе^{16, 30, 31}, т. е. в условиях, при которых образование гидридов маловероятно, кроме как при отрыве водорода от олефина^{23, 30}. Действительно, в отсутствие растворителя следы воды ингибируют реакцию¹⁵, и вследствие легкости нуклеофильной атаки олефинов, координированных с палладием, легко происходит разложение до металлического палладия, если есть молекулы-доноры гидрида (например, этанол³⁰). Из всех карбоксильных кислот, исследованных при катализируемой Li_2PdCl_4 изомеризации бутена-1, наиболее эффективный сокатализатор — трифтормукусная кислота²³; когда трифтормукусную или дейтероукусную кислоты используют при изомеризации бутена-1 или октена-1³⁹, содержание дейтерия в олефине невелико. Молекулярный водород с Li_2PdCl_4 в метаноле катализирует изомеризацию бутена-1, но при использовании дейтерометанола перенос дейтерия к олефину незначителен. SnCl_2 ингибирует эту реакцию.

Начальные продукты при катализируемой двухвалентным палладием изомеризации олефинов с концевыми двойными связями содержат 50—70% *цис*-изомера олефина-2^{15, 16, 23} в противоположность поведению родиевых комплексов. Установлено, что при катализируемых Pd^{II} реакциях изомеризации двойная связь может не только мигрировать ступенчато, но занимать несколько положений одновременно^{15, 31}, например, при изомеризации 4-метилпентена-1 начальные продукты: 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2¹⁵; 2-метилпентен-1, однако, не изомеризуется в растворах PdCl_2 в уксусной кислоте³⁹. Это наводит на мысль, что катализируемые Pd^{II} реакции идут по механизму с образованием π -аллильных промежуточных соединений³¹, и результаты опытов с меченными в γ -положении олефинами^{23, 31, 39} подтверждают наличие миграции водорода от C—3 к C—1. Тем не менее, механизм с образованием промежуточного гидрида иногда оказывается предпочтительным²³; он вероятен, если присоединение гидридного иона идет преимущественно к C—1³¹.

Наблюдались интересные скелетные перегруппировки олефинов, катализируемые комплексами двухвалентного палладия. Бензольные растворы $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ катализируют изомеризацию 4-винил-циклогексена с образованием палладиевого комплекса циклооктадиена-1,5, из которого новый олефин может быть вытеснен болееочно координирующими лигандами (например, CN^-)⁴²:



С тем же палладиевым комплексом и *цис-транс*-циклододекадиеном-1,5 идет и обратная реакция, причем образуется палладиевый комплекс *цис*-1,2-дивинилциклогексана⁴¹:



Движущей силой обоих этих процессов, вероятно, является большая устойчивость палладиевого комплекса с продуктом, чем комплекса с реагентом.

Комплексы иридия и платины. Эти комплексы обычно менее активны, чем комплексы родия и палладия, может быть вследствие больших размеров 5d-орбит по сравнению с 4d-орбитами³⁷, и они менее изучены. [PtCl₂C₂H₄]₂ в присутствии спиртов или уксусной кислоты³⁰, или SnCl₂ и трифтормукосусной кислоты²³ катализирует изомеризацию *n*-олефинов. Эффективный сокаталитатор — водород, особенно для PtCl₆²⁻ и SnCl₂^{23, 45} или [PtCl₂(C₂H₄)]₂²³. Первая из этих систем дает чрезвычайно большую фракцию *транс*-изомера олефина-2, чему сопутствует частичная гидрогенизация. Для всех этих реакций предложен механизм с образованием промежуточного гидрида^{23, 30}. Однако гидридные комплексы *транс*-PtHCl(R₃P)₂ очень мало активны^{33, 34}, что подтверждает прочность связи Pt—H. Na₂PtCl₄ катализирует изомеризацию циклододекадиена-1,5 в 1,2-дивинилциклогексан⁴¹. В присутствии сокаталитатора IrCl₃ и [PtCl₂(C₂H₄)]₂ катализируют изомеризацию гексена-1³⁰. Фосфиновые комплексы Ir^{III} катализируют изомеризацию октенов⁴⁶. (IrCl₆)²⁻ и IrHCl₂(R₃P)₃ катализируют переход циклооктадиена-1,5 в более устойчивый 1,3-изомер³⁴ и обратную реакцию³⁶.

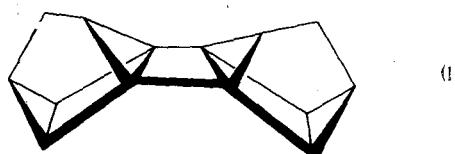
IV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В этом разделе описаны процессы, в которых с помощью комплекса элемента VIII группы как катализатора образуются новые связи углерод — углерод, независимо от того, будет ли продукт димером, линейным или циклическим олигомером, или полимером с большим молекулярным весом, чем исходное вещество. В общем, более активны комплексы железа, кобальта, никеля и родия, для которых уже известны примеры селективности по отношению к степени полимеризации и стереоспецифичности. Первые работы в этой области принадлежат Реппе.

Комплексы железа, кобальта и никеля. Бутадиен-1,3 тримеризуется комплексом, полученным из Fe(acac)₃ и триэтилалюминия в додекатетраен-1,3,6,10⁴⁷. Однако в присутствии других лигантов или хелатообразующих веществ получаются иные продукты; например, с трифенилфосфином образуются димеры: 3-метилгептатриен-1,4,6 и октатриен-1,3,6; с 2,2-бипиридилом — циклооктадиен-1,5 и 4-винилциклогексен-1; фосфиты способствуют полимеризации⁴⁷. Это яркие примеры влияния лигандов на направление катализитических процессов. Аналогичная система (FeCl₃ + AlEt₃ + Ph₃P) способствует взаимодействию этилена с бутадиеном с образованием 3-метилпентадиена-1,4, гексадиена-1,4 и гексадиена-1,3⁴⁸ и димеризации бутадиена⁴⁹. Поскольку состав активных центров в этих системах не установлен, интересно, что комплекс Fe(C₂H₅)₂(bipy)₂ в бензоле при 50° катализирует образование циклооктадиена-1,5 и 4-винилциклогексена-1⁵⁰.

Активными катализаторами полимеризации являются некоторые простиры соли кобальта. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии восстановителей (например, LiH) способствует тримеризации гептина-1⁵¹. CoF_2 с NaF катализирует полимеризацию бутадиена в 1,4-полибутадиен с содержанием *цис*-производного от 10 до 80% в зависимости от условий реакции⁵².

$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ и AlEt_3 димеризуют бутадиен-1,3 в 3-метилгептатриен-1,4,6⁵³. Шраузер наблюдал димеризацию норборнадиена под влиянием $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ с образованием продукта циклической структуры (1) (Бинор-S)⁵⁴:



Была исследована олигомеризация и полимеризация бутадиена под влиянием многих комплексов никеля; некоторые данные представлены в таблице. В указанных литературных источниках иногда упоминаются другие никелевые катализаторы и побочные продукты, помимо приведенных в таблице.

Олигомеризация и полимеризация, катализируемая комплексами никеля

Комплекс	Реагенты	Основные продукты	Ссылки на литературу
$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PhO})_3\text{P}]_2$	C_4H_6	4-Винилциклогексен	55
$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	C_4H_6	Циклооктадиен-1,5	56
$\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2(\text{Ph}_3\text{P})$	C_4H_6	Циклооктадиен-1,5	56
$\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_2(\text{OEt})$	C_4H_6	Циклодекатриен-1,5,9 ^a	57
$\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$	C_4H_6	Циклодекатриен-1,5,9 ^a	58–61
$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$	C_4H_6	<i>Транс</i> -полибутадиен-1,4 ^b	62
$[\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{AlBr}_4$	C_4H_6	<i>Транс</i> -полибутадиен-1,4 ^b	58–61
$[\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{Br} + \text{AlH}_3$	C_2H_4	Бутены	55–61
$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{CH}$	Димеры и тримеры	63
$\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	C_2H_2 ; $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$	Полимеры	64

^a *транс*-Изомер.

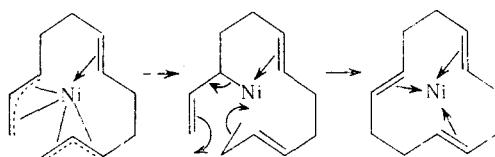
^b В присутствии солей (MoCl_5 , TiCl_4 , SbCl_5 , FeCl_3 , NiCl_2) получается *цис*-изомер с большим выходом.

^c В присутствии трициклогексилфосфина получается *цис*-изомер с большим выходом.

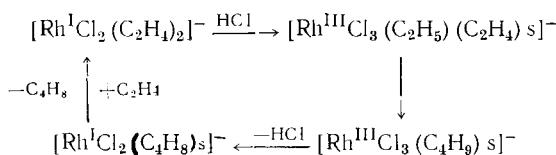
Пока не существует однозначного представления о механизме влияния лиганда на состав получающихся продуктов, однако ясно, что процесс реакции очень чувствителен к изменению лиганда (срав., например, и⁵⁵ о различии фосфина и фосфита; ^{58–61} и⁶² о влиянии ненасыщенных хелатобразующих углеводородов на свойства комплексов Ni^0 ; ⁶³ и⁶⁴ о разнице между хлоридом и карбонилом). Общий эффект, вероятно, складывается из стерического и электронного эффектов, но пока нет систематических исследований, в которых эти эффекты были бы разделены. Механистическое обсуждение представляется в достаточной мере примитивным.

Для каталитического образования новых связей С—С должны быть выполнены два основных условия: 1) комплекс или производные от него

молекулы должны иметь способность координироваться, по крайней мере, с двумя молекулами реагента одновременно и в подходящем расположении и 2) реагент может вытеснять часть или все вновь образовавшиеся молекулы из комплекса для обеспечения продолжения процесса. Так, при изучении тримеризации бутадиена промежуточное пятикоординационное соединение было выделено⁵⁸⁻⁶¹, и его перегруппировка в конечный продукт может быть представлена следующим образом:



Комpleксы родия. Этилен димеризуется до равновесной смеси бутенов (хотя, вероятно, первичный продукт — бутен-1) спиртовым раствором RhCl_3 , содержащим хлористый водород, при атмосферном давлении и 40° ⁶⁵. Если применяют $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ в спиртово-хлористоводородном растворе, то не наблюдается 30-минутного индукционного периода. Считают, что активным центром является анион $[\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$, и реакция проходит по следующим стадиям: (s — этанол)



В этих условиях другие олефины также присоединяются друг к другу. Этилен легко реагирует с бутадиеном с образованием гексадиенов и еще легче с пентадиеном-1,3⁶⁶.

Растворы некоторых солей родия катализируют полимеризацию бутадиена в *транс*-полибутадиен-1,4 с очень высокой степенью стереоспецифичности^{35, 67-74}; обычно применяют хлорид или нитрат. Большинство работ проведено с эмульсиями, причем выбор эмульгатора является решающим⁷³, хотя при применении меченых атомов было показано, что эмульгаторы не вступают в реакцию⁷⁰⁻⁷². Олефиновые комплексы одновалентного родия более активны, чем соли⁶⁹, активность которых увеличивается в присутствии протонных кислот и формальдегида⁶⁸. Была исследована кинетика реакций в гомогенных системах^{68, 73} и предложено несколько механизмов с образованием промежуточных π -аллильных соединений^{68, 70-72}. Бутадиен частично димеризуется в октатриен в присутствии ацетата калия и RhCl_3 при 100° ⁶⁶. RhCl_3 полимеризует циклобутен в эмульсиях⁷⁵. Эти системы несомненно сложны, и потребуется большая дополнительная работа, прежде чем будут установлены окончательные механизмы происходящих реакций.

Комплексы рутения, палладия и иридия. Растворы RuCl_3 катализируют димеризацию этилена при 50° , тогда как при 150° образуются также гексены и октены⁶⁶. Фосфиновые комплексы RuCl_3 катализируют полимеризацию бутадиена до смеси *цис*- и *транс*-полибутадиена-1,4 и полибутадиена-1,2⁶⁷.

Растворы $PdCl_2$ и комплексы Pd также активные катализаторы полимеризации. Этилен димеризуется в бензольном растворе $[PdCl_2(C_2H_4)]_2$ ^{76, 77}. Водные растворы $PdCl_2$ полимеризуют бутадиен в эмульсиях в основном до полибутадиена-1,2, но выбор эмульгатора влияет на стереоспецифичность. PdI_2 и $Pd(CN)_2$ дают низкие выходы в основном *транс*-полибутадиена-1,4⁷⁸. Растворы $PdCl_2$ ⁷⁹ и $IgCl_3$ в присутствии восстановителей и эмульгаторов⁸⁰ полимеризуют производные норборнена. Норборнадиен также полимеризуется под действием $PdCl_2$ с образованием полимера-1,2⁷⁹, и под действием $RhCl_3$ по связям 1—5 с образованием полинортрицикленовой структуры⁷⁴. Норборнадиен и окись углерода сополимеризуются под действием $PdCl_2$ в бензоле⁸¹.

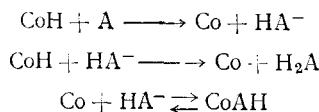
Комплексы платины не являются активными катализаторами полимеризации, исключая полимеризацию гептина-1, для которого катализаторами служат $PtCl_4$ и ряд солей других элементов VIII группы в присутствии восстановителей⁵¹.

V. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ

Хотя в рассмотренных реакциях имеется множество возможностей для образования промежуточных гидридных соединений, из молекулярного водорода эти соединения обычно не образуются. Мы рассмотрим процесс гомогенной каталитической гидрогенизации, когда можно ожидать образования промежуточных гидридов при прямом взаимодействии комплекса с водородом по одному из трех предложенных ранее типов реагирования.

Пентакарбонил железа. Пентакарбонил железа катализирует гидрогенизацию и изомеризациюmonoолефинов C_{18} (эфиры олеиновой кислоты) при 180 — 200° и давлении 5 — 25 атм, причем эти реакции ингибируются ди- и триолефинами (солями и эфирами линолевой кислоты), в свою очередь селективно восстанавливающимися до олеатов^{24—28}. Многие детали механизма предстоит уточнить, в особенности процесс активирования водорода, хотя уже установлено, что образуются π -комpleксы типа $Fe(CO)_3$ (диолефин), сами являющиеся катализаторами. Избирательное восстановление ди- и триолефинов в присутствии monoолефинов указывает на большую прочность их комплексов с $Fe(CO)_3$. В этих же условиях $Ni(acac)_3$ ведет себя аналогично⁸².

Пентацианокобальтиат-ион. Это наиболее интересный и «тонкий» катализатор гидрогенизации, разносторонне исследованный^{20, 83—94}. Первоначально несомненно образуется ион $[Co^{II}H(CN)_5]^{3-}$. Monoолефины и несопряженные диолефины не восстанавливаются, а сопряженные диолефины (бутадиен^{83—87}, изопрен^{83—85, 88}, циклопентадиен и циклогексадиен-1,3^{83—85}, сорбиновая кислота^{90, 91, 94}) избирательно восстанавливаются до соответствующих monoолефинов или смеси их изомеров. Выход изомеров, получающихся из бутадиена и изопрена, существенно зависит от соотношения $CN^- : Co^{II}$ ^{83—85, 88} и от способа получения комплекса⁸⁷. Когда отношение $CN^- : Co^{II} < 5$, из бутадиена получается преимущественно *транс*-бутен-2^{83—85}, из изопрена — 2-метилбутен-3⁸⁸, но при больших отношениях основные продукты — бутен-1^{83—85} и 2-метилбутен-3⁸⁸. Образование первых продуктов вероятно происходит через промежуточные π -аллильные соединения, а вторых — через соединения с σ -связями^{83—85}. Молекулы, содержащие активированные двойные связи (коричная кислота^{83—85, 89, 94}, стирол и кротоновый альдегид^{83—85}) восстанавливаются до их насыщенных аналогов. Для коричной кислоты имеется описание⁸⁹ следующего механизма:



где А — коричная кислота, $\text{CoH} = [\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$.

Дикетоны восстанавливаются до оксикетонов⁸³⁻⁸⁵, нитробензол — до азо-, азокси- и гидразобензола^{83-85, 92, 93}. Другие соли и комплексы коальта также обладают каталитическими свойствами. Водные растворы CoF_2 и NaF катализируют восстановление этилена и бутадиена⁸⁹, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — катализатор гидрогенизации ненасыщенных солей²⁰.

Комплексы благородных металлов VII группы. Водные растворы хлорида двухвалентного рутения (d^6 -конфигурация), содержащие HCl , катализируют восстановление активированных двойных связей при 65—90°⁹⁶. Была изучена кинетика гидрогенизации малеиновой и фумаровой кислот и измерены константы комплексообразования. В смесях $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{D}_2$ не наблюдали образования H_2 или HD , — образуется янтарная кислота, а в смесях $\text{D}_2\text{O}-\text{DCl}-\text{H}_2$ из фумаровой кислоты получается *DL*-2,3-ди-дейтероянтарная кислота, что указывает на *цис*-присоединение. Фосфиновые комплексы рутения катализируют гидрогенизацию и гидроформилирование олефинов⁹⁷. Растворы хлорида двухвалентного рутения оказывают влияние на внешне- и внутримолекулярный перенос водорода. Из аллилового спирта получается смесь пропилена, акролеина и пропионового альдегида, из пропаргилового спирта — этилен и окись углерода⁹⁸.

Плоско-квадратный комплекс родия $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ (d^8 -конфигурация) — наиболее интересный и активный катализатор гомогенной гидрогенизации⁹⁹. Он диссоциирует в растворе с образованием сольватированного $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_2$, реагирует с водородом, давая октаэдрический дигидрид трехвалентного родия, с этиленом дает $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Ph}_3\text{P})_2$, с окисью углерода образует $\text{RhCl}(\text{CO})\text{Ph}_3\text{P}$, и с альдегидами — комплекс аналогичного состава^{100, 101}. Этот комплекс катализирует восстановление олефинов и алкинов в мягких условиях с минимальной миграцией двойной связи; с дейтерием получаются, главным образом, *цис*-дидейтеропропизводные^{99, 101}. Считают, что олефины реагируют непосредственно с дигидридо-комплексом, без предварительного комплексообразования и без последующего образования алкильных радикалов, связанных с металлом⁹⁹. Соответствующие арсиновые и стибиновые комплексы гораздо менее активны¹⁰². Считают, что пятикоординационный комплекс родия (I), $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$, катализирует обмен H_2 — D_2 и гидрогенизацию этилена¹⁰³ по механизму с образованием семикоординационного комплекса Rh^{III} . Диметилацетамидные растворы RhCl_3 катализируют гидрогенизацию малеиновой кислоты¹⁰⁴, а комплекс $\text{RhCl}_3 \cdot \text{SnCl}_2$ — окисление изопропилового спирта до ацетона¹⁰⁵.

PdCl_2 и его комплексы обычно неустойчивы в присутствии водорода^{23, 30}, поэтому известно лишь несколько примеров их действия как катализаторов гомогенной гидрогенизации. Однако PdCl_2 в диметилформамиде или диметилацетамиде катализирует в мягких условиях восстановление дициклопентадиена¹⁰⁶, а водные растворы PdCl_2 катализируют восстановление этилового эфира кротоновой кислоты в присутствии таких промотирующих ионов как Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ¹⁰⁷. Октаэдрический комплекс осмия $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ катализирует восстановление этилена⁹⁵.

Были исследованы некоторые интересные комплексы иридия. Хорошо известно, что комплексы типа $\text{IrX}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (Х — галоген) обратимо

координируют водород, кислород и этилен и способствуют протеканию реакции гидрогенизации этилена с умеренной скоростью при 40—60°¹⁰⁸. Однако более активен пятикоординационный гидрид IrH(CO)(Ph₃P)₃, также обратимо координирующий водород и этилен⁹⁵. Каталитическими свойствами может обладать и семикоординационный комплекс Ir^{III}. H₂IrCl₆ в присутствии триметилфосфита или диметилсульфоксида катализирует обмен водорода между изопропиловым спиртом и замещенными циклогексанонами с образованием аксиальных спиртов и ацетона¹⁰⁹.

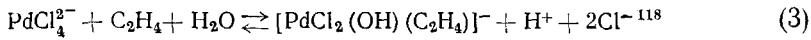
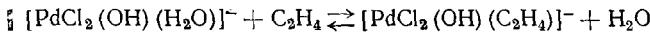
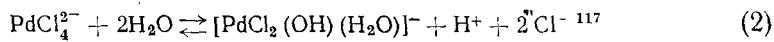
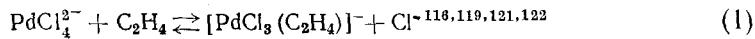
Значительный интерес вызвали каталитические свойства комплекса, образуемого PtCl₂ с SnCl₂^{56, 110—113}. Обсуждалась структура этого комплекса; предлагался плоский квадрат [PtCl₂(SnCl₃)₂]²⁻¹¹⁴, хотя был идентифицирован и тригонально-бипирамидальный анион [Pt(SnCl₃)₅]³⁻, а в качестве активных центров предлагались ионы [PtH(SnCl₃)₄]³⁻ и [PtH(SnCl₃)₂(Et₃P)₂]⁻¹¹⁵. SnCl₃⁻ — сильный *транс*-активный лиганд¹¹⁵, он сообщает атому платины каталитические свойства, которыми тот в другом случае мог бы и не обладать. Этот комплекс катализирует восстановление этилена и ацетилена в мягких условиях^{110—111}, тогда как высшие олефины гидрогенизуются гораздо медленнее^{56, 110, 111}. Комpleксы, содержащие одновременно SnCl₃⁻ и фосфин, катализируют восстановление диолефинов и триолефинов метилового эфира соевого масла избирательно до моноолефинов¹¹².

VI. ОКИСЛЕНИЕ

Перевод олефинов в частично окисленные продукты — одно из выдающихся достижений гомогенного катализа в настоящее время. Окисление этилена в ацетальдегид было первым гомогенным процессом, наивысшим практическое применение. Промышленное значение этого и аналогичных синтезов вызвало огромный поток исследований, результаты которых недостаточно отражены в опубликованной литературе. Строго говоря, эти реакции не являются каталитическими по отношению к иону металла, обычно Pd²⁺, который восстанавливается до Pd⁰. Однако с помощью носителя кислорода (Cu²⁺ или бензохинона) металл может быть вновь окислен еще до его агломерации, и суммарный процесс будет каталитическим. Следует различать: 1) окисление молекулярным кислородом и 2) окисление в результате нуклеофильной атаки координированных олефинов такими анионами как ацетат.

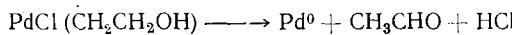
Окисление олефинов молекулярным кислородом. При взаимодействии этилена с кислородом при 20—100°, катализируемом кислыми водными растворами, содержащими PdCl₄²⁻, получается ацетальдегид высокой степени чистоты; высшие олефины менее реакционноспособны. Известны многочисленные работы по кинетике окисления этилена^{116—122}, пропилена^{116—124} и бутилена^{116, 125—127}. В основном результаты разных групп исследователей совпадают, хотя имеются различия в деталях.

Начальной реакцией обычно считают координацию этилена по одной из следующих схем:

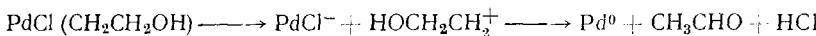


Для первого процесса были измерены величины *K*. Подобный тип предравновесия обычно ответствен за наблюдаемую обратную зависимость

скорости от концентрации хлор-иона. Большинство исследователей считает, что в основном образуется ион $[PdCl_2OH(C_2H_4)]^-$ по (2) или (3), либо при гидролизе иона $[PdCl_3C_2H_4]^-$ ¹¹⁶. Тогда медленной стадией будет его перегруппировка в соединение, содержащее 2-оксиэтильный радикал, который затем разлагается на ацетальдегид и Pd^0 , например,¹¹⁶:



Известны экспериментальные результаты, показывающие, что разрыв связи $Pd - C$ происходит гетеролитически¹¹⁹:

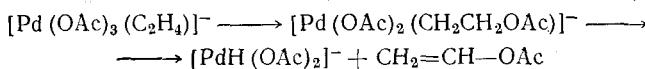


Ион $PdCl^-$ может быть вновь окислен еще до того как произойдет разложение до Pd^0 и Cl^- . Описано проведение этой реакции в промышленных масштабах¹²³.

Кинетика окисления пропилена и бутенов сходна с процессом для этилена^{116, 124}, хотя константы комплексообразования меньше^{121, 122, 124}. Продукты реакции — в основном соответствующие кетоны. В сильноокислой среде бутены реагируют с $PdCl_2$, давая 3-хлорбутанон-2¹²⁵. Описан удобный preparative метод превращения высших олефинов в соответствующие алкилметилкетоны¹²⁸. Ацетилен окисляется в присутствии $PdCl_2$ до смеси акролеина и формальдегида¹²⁹.

Окисление с помощью нуклеофильной атаки координированных олефинов. $PdCl_2$ и ацетат натрия влияют на взаимодействие олефинов с уксусной кислотой; этот процесс — каталитический — в присутствии носителя кислорода. Получаются различные продукты, выход которых определяется условиями реакции. Из этилена образуются винилацетат, этилидендиацетат и ацетальдегид¹³⁰, первый из этих продуктов производят указанным в¹³⁰ способом в промышленных масштабах. Изучена кинетика реакции¹³¹. Вместо хлорида¹³³ можно брать диацетат палладия¹³². При окислении пропилена в присутствии $PdCl_2$ получаются изо- и π -пропилацетаты и соответствующие алкилидендиацетаты¹³⁴, но если брать диацетат палладия, получается изопропенилацетат¹³⁵. При катализируемом $PdCl_2$ окислении бутена-1 получается смесь шести бутенилацетатов¹³⁶, но в присутствии диацетата палладия основной продукт — аллилацетат¹³⁵. При окислении гексена-1 получаются 24 из 25 возможных гексенилацетатов¹³⁷. О природе продуктов, образующихся из циклогексана, сообщалось в работах^{135, 138}. Описано окисление норборнена в *син*-7-норборненол в присутствии $PdCl_2$, ацетата натрия и уксусной кислоты¹³⁹.

Механизмы этих реакций не столь сложны, как механизмы реакций окисления олефинов молекулярным кислородом. Наиболее вероятный механизм^{134, 135, 138} — это атака координированного олефина ацетат-ионом или координированной ацетоксигруппой, например:



π -Аллильные комплексы не проявляют каталитической активности¹³⁸.

Координированные олефины могут атаковаться другими нуклеофильными реагентами^{140—141}; применяя $Pd(CN)_2$ ¹⁴², можно получить цианистые олефины. Описана некатализическая атака координированных олефинов ионом MeO^- ^{143, 144}. Некоторые нуклеофильные реагенты атакуют комплексы π -аллилпалладия $[PdCl(\pi-C_3H_5)]_2$. Он мягко реаги-

рует с этилмалонат-анионом давая аллил- и диаллилмалоаты, и с алкокси-ионами, давая соответствующие аллил-алкильные эфиры¹⁴⁵.

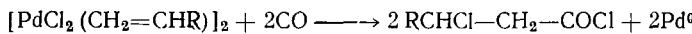
Другие реакции окисления. Нульвалентные комплексы $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ и $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ катализируют окисление фосфинов до фосфинокисей и изоцианидов до изоцианатов¹⁴⁶. Окислительная конденсация бензола в бифенил катализируется диацетатами платины и палладия при 110° и PdCl_2 с ацетатом натрия в уксусной кислоте^{147, 148}.

Интересно отметить, что лишь немногие комплексы рутения, родия, иридия и платины активно катализируют гомогенное окисление, т. е. реакцию, модель которой обратна модели реакций гомогенной гидрогенизации.

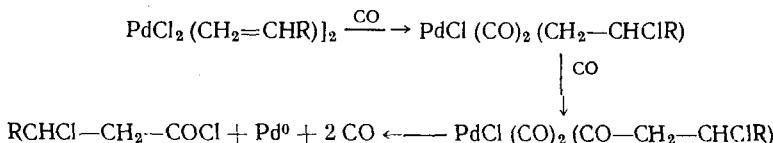
VII. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ

Опубликован ряд работ по реакциям олефинов, диолефинов и других молекул с окисью углерода под давлением в присутствии раствора или суспензии PdCl_2 . Экспериментальные условия осложняют изучение кинетики, но о механизме часто можно судить на основании состава продуктов, и считают, что он включает *цис*-лигандный перенос координированной окиси углерода к координированному олефину. Однако существуют некоторые сомнения по поводу того, являются ли эти реакции истинно гомогенными, так как металлический палладий на носителе и без него также эффективен, как и PdCl_2 ¹⁴⁹. Возможно, что окись углерода под давлением реагирует с металлическим палладием с образованием карбонилов, вступающих затем в гомогенную реакцию.

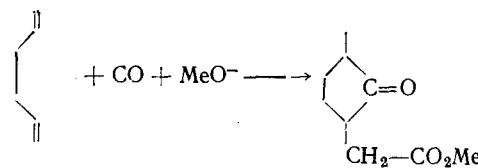
Основная реакцияmonoолефинов с окисью углерода в присутствии суспензии PdCl_2 в бензоле такова¹⁴⁹:



Предполагают, что она идет ступенчато



В спиртовом растворе HCl происходит полный сольволиз связей $\text{C}-\text{Cl}$, и из этилена получается этилпропионат¹⁴⁹. Аллен, бутадиен и изопрен реагируют с образованием хлорангидридов соответствующих кислот^{150, 151}; бутадиен в этаноле дает этиловый эфир пентен-3-овой кислоты, причем комплекс $\text{PdI}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2$ более эффективен, чем PdCl_2 ¹⁵². Несопряженные диолефины более реакционноспособны, чем сопряженные¹⁵³; циклооктадиен-1,5 дает этиловый эфир циклооктен-4-овой кислоты и диэтиловые эфиры циклооктандикарбоновой кислоты^{153–155}; аналогично ведет себя циклододекатриен-1,5,9^{154, 155}. Иногда образуются новые циклы; например, гексадиен-1,5 реагирует следующим образом¹⁵³:



При *транс*-аннулярном присоединении окиси углерода к циклооктадиену-1,5 в тетрагидрофуране получается бицикло[3,3,1] nonen-3-он-9¹⁵⁶.

$\text{Ni}(\pi\text{-циклооктенил})_2$ некatalитически реагирует с CO с образованием ди(циклооктенил-2)кетона, а $\text{NiCl}(\pi\text{-циклооктенил})$ дает хлорангидрид циклооктен-2-овой кислоты⁵⁸⁻⁶¹. Ацетилен карбонилируется в присутствии PdCl_2 с образованием транс-транс-муконилхлорида (ожидаемый цис-цис-изомер изомеризуется) и хлорангидридов фумаровой и малеиновой кислот¹⁵⁷. Изучены другие молекулы со связью C—C¹⁵⁸. При карбонилировании циклопропана образуется смесь хлорангидридов 1-, 2- и 3-хлормасляной кислот и, что удивительно, некоторое количество *n*-пропилбензола¹⁵⁹.

π -аллильные комплексы тоже могут карбонилироваться в аналогичных условиях. Из $[\text{PdCl}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ в присутствии PdCl_2 в бензole образуется хлорангидрид бутен-3-овой кислоты, а в этиловом спирте получается этиловый эфир бутен-3-овой кислоты; реакция идет каталитически с аллиловым спиртом или аллилхлоридом¹⁶⁰⁻¹⁶⁴. Ненасыщенные эфиры, образующие π -аллильные комплексы, также могут карбонилироваться, например, этиловый эфир бутен-2-овой кислоты превращается в этиловый эфир глютаконовой кислоты¹⁶⁵⁻¹⁶⁶.

Амины реагируют с окисью углерода в присутствии PdCl_2 с образованием изоцианатов¹⁶⁵⁻¹⁶⁶.

Следует отметить, что каталитическое карбонилирование, очевидно, катализируется только хлористым палладием и другими соединениями палладия, но не комплексами других элементов VIII группы, кроме комплексов рутения и родия, катализирующих гидроформилирование олефинов^{97, 167}, декарбонилирование альдегидов¹⁰⁰ и ацилгалогенидов¹⁶⁸. Роль кобальта как катализатора гидроформилирования не отражена в предлагаемом обзоре.

* * *

Описанные здесь реакции интересны теоретически и уже сейчас используются в химической промышленности или будут использоваться в будущем. Многие из них специфичны, чего не удается достигнуть с помощью соответствующих гетерогенных процессов. Часто говорят о том, что должна существовать взаимосвязь между гомогенными и гетерогенными каталитическими процессами^{1, 3}, и это подтверждается для элементов VIII группы, когда происходит определенное объединение этих двух процессов. Можно надеяться, что изучение более простых механизмов гомогенных реакций даст новые идеи, приближающие решение более сложных проблем гетерогенного катализа.

В гомогенном катализе уже известны некоторые связи. Так, окисление и карбонилирование лучше всего катализируют соли и комплексы палладия, тогда как для гидрогенизации, в общем, они не подходят. Тот факт, что изомеризацию олефинов катализируют комплексы многих элементов, не имеет существенного значения, если принять во внимание принципиально различные механизмы реакций. В будущем мы несомненно будем свидетелями дальнейшего уточнения этих связей, но основные установленные принципы вряд ли изменятся.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Nyholm, Proc. 3-rd Intern. Congr. Catalysis, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965, стр. 25.
2. J. Halperin, Ann. Rev. Phys. Chem., **16**, 103 (1965); Chem. Eng. News, **44**, 66 (1966); 152th Meetings Am. Chem. Soc., N. Y., № 24, 1966.
3. J. C. Bond, Platinum Metal Rev., **8**, 92 (1964); Abstr. 152th Meetings Am. Chem. Soc., N. Y., № 25, 1966.

4. F. Nagy, L. Simandy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **38**, 213 (1963).
5. L. Simandy, F. Nagy, Там же, **46**, 101 (1965).
6. B. de Vries, *J. Catalysis*, **1**, 489 (1962).
7. T. Mizuta, T. Kwan, *J. Chem. Soc. Japan*, **86**, 1010 (1965).
8. G. A. Mills, S. Weller, A. Wheeler, *J. Phys. Chem.*, **63**, 403 (1959).
9. U. Schindewolf, *J. Chem. Phys.*, **60**, 124 (1963).
10. O. Pirsinger, A. Farcaș, *Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt)*, **49**, 321 (1966); *Nature*, **206**, 1040 (1965).
11. J. Halpern, B. R. James, *Canad. J. Chem.*, **44**, 671 (1966).
12. C. D. Falk, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3523 (1965).
13. J. F. Joung, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, **1965**, 131; см. также ⁹⁹.
14. M. B. Sparke, L. Turner, A. J. M. Wenham, *IUPAC Abstr.*, 1963, Div. A, AB4 30, стр. 175.
15. M. B. Sparke, L. Turner, A. J. M. Wenham, *J. Catalysis*, **4**, 332 (1965).
16. G. C. Bond, M. Hellier, Там же, **4**, 1 (1965).
17. N. R. Davis, *Nature*, **205**, 281 (1964).
18. M. Orchin, *Adv. Catalysis*, **16**, 1 (1966).
19. G. L. Karapinka, M. Orchin, *J. Org. Chem.*, **26**, 4187 (1961).
20. E. N. Frankel, E. P. Jones, V. L. Davidson, E. Emken, H. J. Dutton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 130 (1965).
21. L. Roos, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5502 (1965).
22. T. A. Manuel, *J. Org. Chem.*, **27**, 3941 (1962).
23. R. Cramer, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3534 (1966).
24. E. N. Frankel, E. A. Emken, H. M. Peters, V. L. Davidson, R. O. Butterfield, *J. Org. Chem.*, **29**, 3292 (1964).
25. E. N. Frankel, H. M. Peters, E. P. Jones, H. J. Dutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 186 (1964).
26. E. N. Frankel, E. A. Emken, V. L. Davidson, *J. Org. Chem.*, **30**, 2739 (1965).
27. E. N. Frankel, T. L. Mounts, R. O. Butterfield, H. J. Dutton, *Abstr. 152th Meeting Am. Chem. Soc., N. Y.*, 1966, № 34.
28. I. Ogata, A. Misono, *J. Chem. Soc. Japan*, **85**, 748, 753 (1964).
29. F. Asinger, B. Bell, K. Schrage, *Chem. Ber.*, **98**, 381 (1965).
30. J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1776 (1964).
31. J. F. Harrod, A. J. Chalk, *Nature*, **205**, 280 (1964); *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3491 (1966).
32. R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2272 (1966).
33. F. Asinger, B. Fell, P. Krings, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 633.
34. J. K. Nicholson, B. L. Shaw, Там же, **1955**, 3533.
35. R. E. Rinehart, H. P. Smith, H. S. Witt, H. Romeyn, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4145 (1962).
36. R. E. Rinehart, J. S. Lasky, Там же, **86**, 2516 (1964).
37. G. C. Bond, *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 200 (1966).
38. G. J. K. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catalysis*, **6**, 139 (1966).
39. N. R. Davies, *Nature*, **201**, 490 (1964); *Austral J. Chem.*, **17**, 212 (1964).
40. B. Cruikshank, N. R. Davies, *Austral J. Chem.*, **19**, 815 (1966).
41. J. C. Trebellas, J. R. Olechowski, H. B. Jonassen, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 412 (1966).
42. H. Frye, E. Kuljian, J. Viebrock, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 119 (1966).
43. И. И. Моисеев, С. В. Пестриков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1717.
44. И. И. Моисеев, С. В. Пестриков, Л. М. Сверч, Там же, **1966**, 1866.
45. G. C. Bond, M. Hellier, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 35.
46. R. S. Coffey, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3809.
47. M. Hidai, K. Tamai, Y. Uchida, A. Misono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1357 (1966).
48. M. Iwamoto, S. Yuguchi, Там же, **39**, 2001 (1966).
49. H. Takahashi, S. Tai, M. Yamaguchi, *J. Org. Chem.*, **30**, 1661 (1965).
50. A. Yamamoto, K. Morifushi, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4652 (1965).
51. L. B. Luttinger, E. C. Colthup, *J. Org. Chem.*, **27**, 3752 (1962).
52. АМ. пат. 3174960 (1965).
53. S. Otsuka, T. Taketomi, T. Kikuchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **66**, 1094 (1963).
54. G. N. Schrauzer, B. N. Bastian, G. A. Fosselius, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4890 (1966).
55. G. Bosmajian, R. E. Burks, C. E. Feazel, J. Newcombe, *Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. and Devel.)*, **3**, 117 (1964).
56. Л. И. Захаркин, И. И. Жидарева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 386.
57. H. Breil, P. Heimbach, M. Kroner, H. Muller, G. Wilke, *Makromol. Chem.*, **69**, 18 (1963).

58. G. Wilke, Angew. Chem. Inter. Ed., **2**, 105 (1963).
59. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Krouner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmerman, Angew. Chem., **78**, 157 (1966).
60. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Krouner, M. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmerman, Angew. Chem. Intern. Ed., **5**, 151 (1966).
61. D. Walter, G. Wilke, Там же, стр. 941.
62. F. Dawans, P. Teyssie, J. Polym. Sci., Part B, Polymer Letters, **3**, 1045 (1965).
63. L. S. Meriwether, M. E. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerley, J. Org. Chem., **27**, 3930 (1962).
64. W. E. Daniels, J. Org. Chem., **29**, 2936 (1964).
65. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4717 (1965).
66. T. Alderson, E. I. Jenner, R. V. Lindsey, Там же, **87**, 5638 (1965).
67. A. J. Canale, W. A. Hewett, T. M. Shryne, E. A. Youngman, Chem. Ind., **1962**, 1055.
68. C. E. H. Bawn, D. G. T. Cooper, A. M. North, Polymer., **7**, 113 (1966).
69. P. Teyssie, R. Danby, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 2842.
70. А. А. Гринберг, Н. В. Киселева, Б. Д. Бабицкий, И. П. Бешан, Ю. С. Варшавский, М. И. Гельфман, И. В. Киселева, В. А. Кормер, Д. Б. Смоленская, Н. Н. Чеснокова, ДАН, **167**, 99 (1966).
71. Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, И. И. Поддубный, В. Н. Соколов, И. И. Чеснокова, Там же, **167**, 1295 (1966).
72. В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, И. И. Поддубный, В. Н. Соколов, см. ²⁷, W. 24, 1966.
73. M. Morton, P. Das, Там же, W. 23, 1966.
74. R. E. Rinehart, Там же, W. 25, 1966.
75. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Morton, J. Polym. Sci., **32**, 349 (1964).
76. T. J. van Gemert, P. R. Wilkinson, J. Phys. Chem., **68**, 645 (1964).
77. Y. Kusunoki, R. Katsuno, N. Nasegawa, S. Kurematsu, Y. Nagao, K. Ishii, S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2021 (1966).
78. A. J. Canale, W. A. Hewett, J. Polym. Sci., Part B, Polymer Letters, **2**, 1041 (1964).
79. R. G. Schultz, Там же, **4**, 541 (1966).
80. R. E. Rinehart, H. P. Smith, Там же, **3**, 1049 (1965).
81. T. Tsuji, S. Hosaka, Там же, **3**, 703 (1965).
82. E. A. Emkeen, E. N. Frankel, R. O. Butterfield, J. Am. Oil Chem. Soc., **43**, 14 (1966).
83. J. Kwiatek, I. I. Mador, J. K. Seyler, J. Am. Chem. Soc., **84**, 304 (1962). Reactions of Coordinated Ligands, Adv. Chem. Ser. **37**, Am. Chem. Soc., 1963.
84. J. Kwiatek, J. K. Seyler, см. ²⁷, № 32, 1966. J. Organomet. Chem., **3**, 421 (1965).
85. W. Strohmeier, N. Iglaue, Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt), **51**, 50 (1966).
86. T. Suzuki, T. Kwan, J. Chem. Soc. Japan, **86**, 713 (1965).
87. T. Suzuki, T. Kwan, Там же, **86**, 1198 (1965); **87**, 926 (1966).
88. T. Suzuki, T. Kwan, Там же, **86**, 1341 (1965).
89. L. Simandi, F. Nagy, Magyar kém. Folgóirat, **71**, 6, (1965). Acta Chimi. Acad. Sci. Hung., **46**, 137 (1965).
90. A. F. Mabrouk, H. J. Dutton, J. C. Cowan, J. Am. Oil. Chem. Soc., **41**, 153 (1964).
91. A. F. Mabrouk, E. Selke, W. K. Rohwedder, H. J. Dutton, Там же, **42**, 432 (1965).
92. K. Isogai, Y. Hazayama, J. Chem. Soc. Japan, **86**, 869 (1965).
93. A. Kasahara, T. Hongu, Там же, **86**, 1343 (1965).
94. M. Murakami, J. W. Kang, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 763 (1963).
95. Ам. пат. 3264364 (1966).
96. J. Halpern, J. F. Harrod, B. R. James, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5150 (1966).
97. D. Ewans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, Nature, **208**, 1203 (1965).
98. J. K. Nicholson, B. L. Shaw, Proc. Chem. Soc., **1963**, 282.
99. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1711.
100. J. Tsuji, K. Ohno, Tetrahedron Letters, **1965**, 3969.
101. A. J. Birch, K. A. M. Walker, J. Chem. Soc. (C.), **1966**, 1894.
102. J. T. Mague, G. Wilkinson, Там же, (A), **1966**, 1736.
103. L. Waska, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **1**, 89 (1965).
104. B. R. James, G. L. Rempe, Canad. J. Chem., **44**, 233 (1966).
105. H. B. Charman, Nature, **212**, 278 (1966).

106. P. N. Rylander, N. Himmelstein, D. R. Steele, J. Kreidl, Engelhard, Ind. Tech. Bull., 3, 61 (1962).
107. E. B. Maxted, S. M. Ismail, J. Chem. Soc., 1964, 1750.
108. L. Waska, R. F. Rhodes, J. Am. Chem. Soc., 87, 4970 (1965).
109. Y. M. Haddad, H. B. Nephest, J. Husbands, T. R. B. Mitchell, Proc. Chem. Soc., 1964, 361.
110. R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, U. G. Stolberg, J. Am. Chem. Soc., 85, 1691 (1963).
111. А. Хруш, Е. А. Токина, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 7, 901 (1966).
112. J. C. Bailer, H. Itatani, Inorg. Chem., 4, 1618 (1965); J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 337 (1966).
113. I. Jardine, F. H. McQuillin, Tetrahedron Letters, 1966, 4871.
114. J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 5176.
115. R. D. Cramer, R. V. Lindsey, C. T. Prewitt, U. G. Stolberg, J. Am. Chem. Soc., 87, 658 (1965).
- ✓116. Р. М. Непту, Там же, 86, 3246 (1964); 88, 1595 (1966).
- ✓117. I. V. Nicolescu, A. Suciu, Rev. Roumaine Chim., 10, 605 (1965).
- ✓118. R. Jira, J. Sedlmeier, J. Schmidt, Ann., 693, 99 (1966).
- ✓119. И. И. Моисеев, М. И. Варгафтик, ДАН, 152, 147 (1963); 153, 140 (1963); 166, 370 (1966); Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 759.
- ✓120. С. В. Пестриков, ЖФХ, 39, 428 (1965).
- ✓121. С. В. Пестриков, И. И. Моисеев, Т. Н. Романова, Ж. неорг. химии, 10, 2203 (1965).
- ✓122. S. B. Shandalia, Indian J. Technol., 4, 260 (1966).
123. E. Guccioine, Chem. Eng., 70, 150 (1963).
124. T. Dozono, T. Shiba, Bull. Japan Petrol. Inst., 5, 8 (1963).
125. С. В. Пестриков, Б. Л. Козик, Нефтепереработка и нефтехимия, Научно-технол. сб. 1965, стр. 39.
126. Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, М. Я. Клименко, Н. Я. Марьинкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 989.
127. Б. Л. Козик, С. В. Пестриков, А. П. Савельев, Химия и технол. топлив и масел, 1963, 11.
128. W. N. Clement, C. M. Selwitz, J. Org. Chem., 29, 241 (1964).
129. О. Н. Темкин, С. М. Браиловский, Р. М. Флид, М. П. Струкова, В. Б. Белянин, М. Г. Зайцева, Кинетика и катализ, 5, 192 (1964).
130. D. Clark, R. Haydon, см. 27 U. 60, 1966.
131. R. Niinomiya, M. Sato, T. Shiba, Bull. Japan Petrol. Inst., 7, 31 (1965).
132. T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 3632.
133. А. П. Белов, И. И. Моисеев, Н. Г. Иванова. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2224.
134. А. П. Белов, Г. Ю. Пек, И. И. Моисеев, Там же, 1965, 2204.
135. W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 88, 2054 (1966).
136. А. П. Белов, И. И. Моисеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 139.
137. R. G. Schulz, D. E. Gross, см. 27, N 38, 1966.
138. M. Green, R. N. Haszeldine, J. Lindley, J. Organomet. Chem., 6, 107 (1966).
139. W. C. Baird, J. Org. Chem., 31, 2411 (1966).
140. E. W. Stern, Proc. Chem. Soc., 1963, 111.
141. E. W. Stern, M. L. Spector, H. P. Leftin, J. Catalysis, 6, 152 (1966).
142. Y. Odaira, T. Oishi, T. Yukawa, S. Tsutsumi, J. Am. Chem. Soc., 88, 4106 (1966).
143. R. G. Schulz, J. Organom. Chem., 6, 436 (1966).
144. J. K. Stille, R. A. Morgan, J. Am. Chem. Soc., 88, 5135 (1966).
145. J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, J. Chem. Soc. Japan, 69, 920 (1966).
146. S. Takahashi, K. Sonogashira, N. Hagihara, Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ., 23, 69 (1966).
147. R. van Helden, G. Verberg, Rec. trav. chim., 84, 1263 (1965).
148. J. M. Davidson, C. Triggs, Chem. a. Ind., 1966, 457.
149. J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, Tetrahedron Letters, 1963, 1437. J. Am. Chem. Soc., 86, 4851 (1964).
150. J. Tsuji, S. Hosaka, J. Am. Chem. Soc., 87, 4075 (1965).
151. J. Tsuji, T. Susuki, Tetrahedron Letters, 1965, 3027.
152. S. Brewis, P. R. Hughes, Chem. Comm., 1965, 1157.
153. S. Brewis, P. R. Hughes, Там же, 1965, 489.
154. J. Tsuji, S. Hosaka, J. Kiji, T. Susuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 141 (1966).
155. J. Tsuji, T. Nogi, Там же, 39, 146 (1966).

156. S. Brewis, P. R. Hughes, Chem. Comm., **1966**, 1.
157. J. Tsuji, M. Morikawa, N. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2095 (1964).
158. T. Tsuji, T. Nogi, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1289 (1966); Tetrahedron Letters, **1966**, 1801. J. Org. Chem. **31**, 2445 (1966).
159. J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, Tetrahedron Letters, **1965**, 817.
160. J. Tsuji, J. Kiji, M. Morikawa, Там же, **1963**, 1811.
161. J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4356 (1964).
162. J. Tsuji, S. Imamura, J. Kiji, Там же, **86**, 4491 (1964).
163. W. T. Dent, R. Long, G. H. Whitfield, J. Chem. Soc., **1964**, 1588.
164. R. Long, G. H. Whitfield, J. Chem. Soc., **1964**, 1852.
165. E. W. Stern, M. L. Spector, J. Org. Chem. **31**, 596 (1966).
166. J. Tsuji, N. Iwamoto, Chem. Comm., **1966**, 828.
167. J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, Там же, **1965**, 17.
168. J. Tsuji, K. Ohno, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3452 (1966).