

УДК 542.941 : 541.49

ГОМОГЕННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

М. Е. Вольпин и И. С. Коломников

В обзоре рассмотрены каталитические системы, активирующие молекулярный водород. Особое внимание уделено катализу соединениями переходных металлов. Эти системы изложены в следующем порядке: катализ солями переходных металлов; катализ солями переходных металлов в присутствии восстановителей (комплексообразователей); катализ индивидуальными комплексами.

Кроме того, в статье обсуждены общие вопросы, относящиеся к активации водорода и механизму гидрирования органических соединений. Отдельная глава посвящена активации молекулярного водорода ферментическими системами. Библиография — 282 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	561
II. Реакции изотопного обмена и конверсии водорода	562
III. Реакции гидрирования	564
IV. Общие закономерности и механизм активации водорода и гомогенного гидрирования	575
V. Ферментический катализ реакций гидрирования, изотопного обмена и конверсии водорода	585

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание привлекают гомогенные реакции с участием комплексов переходных металлов: гидрирование, гидроформилирование, полимеризация и окисление олефинов, фиксация азота и др. Оказывается, что ряд факторов, например способ активации субстрата, природа активных частиц и др., является общим для этих процессов. Многие катализаторы гидроформилирования одновременно являются хорошими катализаторами гидрирования; некоторые катализаторы полимеризации типа Циглера — Натта активны так же как катализаторы гидрирования и фиксации азота и т. д. Поэтому выяснение закономерностей таких процессов имеет общее значение.

Вместе с тем проблема гомогенного гидрирования приобретает и практический интерес. Например, использование молекулярного водо-

рода при полимеризации олефинов с помощью катализаторов Циглера — Натта позволяет регулировать молекулярный вес образующихся полимеров¹, катализаторы гомогенного гидрирования находят применение в топливных элементах².

Исследователи уже давно оценили преимущества гомогенного каталитического гидрирования перед гетерогенным, из которых важнейшими являются легкость регенерации катализатора, более мягкие условия процесса в сочетании с высокой эффективностью, селективность и стереоспецифичность, удобство для кинетических исследований. За последнее десятилетие число известных катализаторов гомогенного гидрирования значительно возросло, что позволило глубже и полнее изучить ряд вопросов, связанных с механизмом гидрирования.

В общем случае процесс гомогенного гидрирования с участием молекулярного водорода состоит из двух взаимосвязанных стадий: 1) активации молекулярного водорода; 2) собственно гидрирования, заключающегося в активации субстрата и в переносе активированного водорода на субстрат.

На стадии активации молекулярный водород взаимодействует с активным соединением с разрывом связи $H-H$ и с образованием в итоге гидридного комплекса, который может принимать участие в дальнейших превращениях (реакции изотопного обмена, гидрирования и т. п.). Доказательство промежуточного образования таких гидридов — одна из важных задач при изучении механизма гидрирования.

Активации водорода был посвящен обширный обзор Хэлперна³, а также работы⁴⁻¹⁰ и отдельные главы в обзорах¹¹⁻¹³. Однако с тех пор количество работ в этой области значительно возросло, и существенно увеличилось число известных катализаторов гомогенного гидрирования.

В настоящем обзоре отражены литературные данные до 1967 г. включительно (и, частично, 1968 г.), причем основное внимание уделено последним достижениям в изучении механизма активации молекулярного водорода и гомогенного гидрирования. Каталитические системы подразделяются на: а) системы без соединений переходных металлов; б) системы с участием производных переходных металлов; в) биологические системы.

Такие реакции, как изотопный обмен и орто-пара-конверсия водорода, нам представлялось целесообразным рассматривать отдельно от реакции гидрирования.

II. РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И ОРТО-ПАРА-КОНВЕРСИИ ВОДОРОДА

Для изучения процесса активации водорода можно с успехом использовать реакции изотопного обмена молекулярного водорода и конверсию орто-водорода в пара-водород, происходящие с неизбежным разрывом связи $H-H$. Большим преимуществом этих реакций по сравнению с реакциями гидрирования является их удобство для кинетических исследований и относительная простота, так как нет необходимости в активации субстрата и химические изменения в системе минимальны. Сопоставление результатов исследований обмена и конверсии водорода с данными по гидрированию для одной и той же каталитической системы является весьма плодотворным путем для выяснения механизма активации водорода и гидрирования.

1. Кислотно-основные системы

Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о возможности гетеролиза Н—Н-связи, в первую очередь при действии различных оснований.

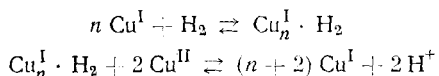
Витц и Бонхоффер¹⁴ еще в 1936 г. установили, что при 100° 1 *N* водный раствор щелочи катализирует реакцию обмена молекулярного водорода с D₂O. В дальнейшем катализ реакций обмена и конверсии водорода основаниями в водных растворах изучали несколько групп ученых^{15–19}.

Кинетические исследования Вилмарта с сотр.¹⁶ и Шиндевольфа¹⁹ показали, что ступенью, определяющей скорость реакции, является активация H₂ одним ионом гидроксила. В роли активатора водорода в спиртовых растворах может выступать анион RO[–]^{19, 20}.

Энергия активации разрыва связи Н—Н сильно зависит от основности катализатора. Так, при использовании каталитической системы KNH₂—NH₃^{19, 21–25} эта энергия на 15 ккал/моль ниже, чем для системы ацетат натрия — уксусная кислота на 10 ккал/моль выше, чем в случае реакции в водных растворах щелочей¹⁹. Самая низкая энергия активации разрыва связи Н—Н наблюдалась при использовании C₂H₅NHК—C₂H₅NH₂²⁰, т. е. каталитической системы с наибольшей основностью. Разбавленные и концентрированные кислоты^{16, 17}, а также система BF₃—HF⁶ не способны катализировать реакции обмена в конверсии водорода.

2. Системы, содержащие соли переходных металлов

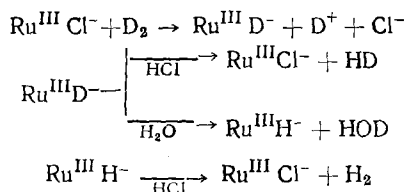
Впервые гомогенные реакции изотопного обмена и орто-пара-конверсии водорода в присутствии солей переходных металлов наблюдал Кэлвин²⁶. Для объяснения этих результатов он предложил схему с промежуточным образованием гидрида переходного металла:



При этом оказалось, что в присутствии ацетата Cu^{II} ни конверсия, ни изотопный обмен водорода не происходят, а молекулярный водород расходуется лишь на восстановление ацетата двухвалентной меди, и только после окончания этого процесса образовавшийся ацетат Cu^I начинает катализировать реакции обмена и конверсии H₂. Однако в литературе имеются указания²⁷ на одновременное протекание в этих условиях конкурирующих реакций восстановления и изотопного обмена (конверсии) водорода.

Следует отметить, что скорость орто-пара-конверсии выше, чем скорость изотопного обмена водорода. Это связано с тем, что конверсия водорода представляет собой рекомбинацию двух атомов водорода, как правило, на одном металлическом центре, в то время как для обмена требуется еще взаимодействие связи металл — водород с растворителем. Кроме солей меди реакции изотопного обмена и орто-пара-конверсии водорода катализируют соли серебра, рутения, кобальта и др. При этом может осуществляться как гетеролитический, так и гомолитический разрыв связи Н—Н. Так, гомолитический разрыв связи в молекуле водорода происходит, по-видимому, при использовании каталитической системы CoCl₂—КСN^{19, 28–29}, а также в присутствии ацетата меди в хинолине³⁰.

С другой стороны, тщательное изучение кинетики реакций обмена и конверсии водорода в присутствии $\text{RuCl}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ ^{19, 31, 32} показало, что водород в этом случае расщепляется гетеролитически по схеме:



где $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}^-$ — активный хлоридный комплекс рутения.

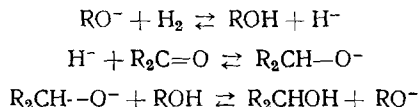
Согласно этой схеме, реакции обмена и конверсии водорода сопровождаются промежуточным образованием гидридных (и дейтеридных) комплексов рутения. В этой связи весьма интересны недавно синтезированные комплексы иридия $\text{HDIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, которые содержат одновременно H и D при одном и том же атоме металла и активны в реакциях гидрирования ³³. Можно думать, что изучение свойств таких смешанных гидридов позволит не только существенно продвинуться в понимании отдельных ступеней реакции обмена, но и сделать определенные выводы о строении промежуточных гидридных комплексов.

III. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ

1. Системы без соединений переходных металлов

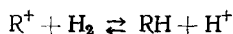
а. Гидрирование в условиях кислотно-основного катализа

Системы основного характера, способные катализировать реакции изотопного обмена и орто-пара-конверсии водорода, можно рассматривать как потенциальные катализаторы гидрирования. Такие основные системы были впервые применены для гидрирования Уоллингом и Боллики ^{34, 35}. Авторы показали, что в присутствии *трет*-бутилата калия в бутиловом спирте, бензоле или диглиме при довольно жестких условиях (170—200°, давление H_2 : 90—140 атм) бензофенон гидрируется с образованием бензгидрола. Авторы считают, что в этом случае водород расщепляется гетеролитически с образованием гидрид-иона, который и принимает участие в первой стадии реакции гидрирования:



В тех же условиях удалось получить анилин из нитробензола; попытка прогидрировать циклогексен оказалась неудачной, а при гидрировании ацетона происходила альдольная конденсация.

Те же авторы исследовали также возможность кислотно-катализируемой реакции гидрирования с активацией водорода ионом карбония:



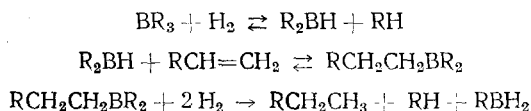
Так, при использовании льюисовых кислот для получения иона карбония (16% раствор AlBr_3 в циклогексане при 150° и 82 атм H_2) наблюдалось заметное поглощение водорода. Немного водорода поглощал также бензол в присутствии AlBr_3 , однако в продуктах реакции при этом не был обнаружен ни циклогексан, ни метилциклопентан. При гидрирова-

нии изобутилена и циклогексена в присутствии AlCl_3 в CHCl_3 (при 140° и 120 атм H_2) были обнаружены следы насыщенных углеводородов.

Таким образом, кислотный катализ реакции гидрирования если и возможен, то он осуществляется намного труднее, чем основной катализ.

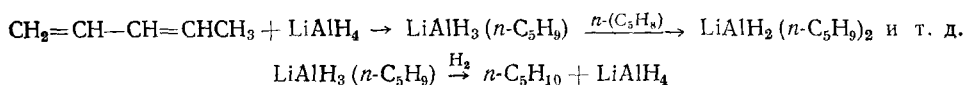
б. Гидрирование, катализируемое системами на основе соединений бора и алюминия

Кёстер с сотр.^{36, 37} показал, что в присутствии алкилборанов происходит гомогенное гидрирование олефинов при температуре выше 200° и давлении водорода 70 атм . Девитт и сотр.^{38, 39}, используя бораны в качестве катализаторов, прогидрировали циклогексен, октен-1, а также полимеры бутадиена и др. При этом в случае триалкилпроизводных бора на первой стадии реакции образуется гидрид, который затем взаимодействует с субстратом:



В той же работе было подробно изучено влияние добавок кислот Льюиса на гидрирующую способность алкилборанов. Известно, что кислоты Льюиса катализируют присоединение гидридов бора к олефинам. Однако в данном случае оказалось, что кислоты Льюиса не понижают температуры гидрирования. По мнению авторов, это показывает, что стадией, определяющей скорость реакции, является гидрогенолиз $\text{B}-\text{C}$ -связи.

Гидриды алюминия как катализаторы гомогенного гидрирования были описаны в патентной литературе⁴⁰. Недавно Слоу⁴¹ показал, что LiAlH_4 может быть селективным катализатором гомогенного гидрирования сопряженных диенов (1,3-циклооктадиен, циклопентадиен) и диалкилацетиленов (пентин-2) до моноолефинов (гидрирование происходит при температуре выше 150° в атмосфере H_2). Предложена схема реакции с образованием $\text{Al}-\text{C}$ -связи и последующим ее гидрогенолизом:



Действительно, методом меченых атомов установлено, что в гидрировании сопряженного диолефина принимает участие один атом водорода из гидрида, а другой — из газовой фазы.

2. Системы с участием соединений переходных металлов

Работы Кэлвина^{26, 42} положили начало изучению обширной области гомогенного катализа — активации молекулярного водорода солями переходных металлов. Такие системы, подавляющее большинство которых изучено Хэлперном и его школой, способны активировать водород в мягких условиях, и их изучение сыграло важную роль в разработке теории активации водорода и гомогенного гидрирования.

В последнее время успешно изучается активация водорода комплексами переходных металлов. Между этими двумя типами катализаторов трудно провести четкую границу. Так, например, полярографическое исследование⁴³ растворов солей одновалентной меди в пиридине показало,

что в растворе присутствуют комплексные ионы CuPy_2^+ , CuPy_3^+ , CuPy_4^+ , CuPy_6^+ . Роль лиганда могут выполнять как отрицательные ионы (Cl^- , CH_3COO^- и т. д.), так и незаряженные молекулы (амины, вода и др.). Однако для удобства дальнейшего рассмотрения мы подразделяем катализаторы гомогенного гидрирования с участием соединений переходных металлов на: а) соли переходных металлов (в этом случае взаимодействие солей с растворителем приводит к образованию сложной системы комплексных ионов); б) двухкомпонентные системы (при этом соль переходного металла взаимодействует с металлоорганическими соединениями или с комплексообразователями) и в) индивидуальные комплексы переходных металлов известного состава.

а. Соли переходных металлов

Наиболее широко изучена каталитическая активность растворов солей переходных металлов в воде и в аминах. При этом исследовались реакции трех типов: 1) реакции обмена и конверсии водорода, рассмотренные выше; 2) реакции восстановления водородом неорганических ионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, IO_3^- и др.); 3) реакции гидрирования органических соединений.

Из исследованных солей активными в водных растворах оказались соли меди^{2, 44–54}, серебра^{55–64}, ртути^{65–67}, соединения марганца (MnO_4^-)⁶⁸, молибдена (MoO_4^-)⁶⁹ и металлов платиновой группы^{70–73}. Соли меди^{26, 42, 74–78} и серебра^{76, 79} оказались активными также в растворах аминов. В растворах энантовой кислоты и в дифениле активны соли меди^{80, 81}, серебра и ртути⁸².

В настоящем обзоре мы не будем обсуждать эти системы, поскольку они подробно рассмотрены в ряде работ^{3, 69, 83, 84}. Следует, однако, подчеркнуть, что соли переходных металлов, способные катализировать реакции обмена и конверсии водорода, а также реакции восстановления неорганических ионов, могут при этом и не быть катализаторами реакций гидрирования органических соединений. Такими системами являются, например, водные растворы солей Cu^{II} , Ag^{I} и Hg^{II} , что, по мнению Хэлперна⁸⁵, может быть обусловлено двумя причинами: 1) эти ионы активируют водород, но не активируют олефины; 2) сами ионы восстанавливаются водородом.

Однако в некоторых случаях в присутствии олефинов не происходит восстановления солей переходных металлов водородом, а протекает гомогенное гидрирование олефинов. Так, Флинн и Хулбурт⁸⁶ наблюдали гомогенное гидрирование этилена в присутствии комплекса $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_2$. Авторы отмечают, что по мере расходования этилена наблюдается выпадение металлической платины. В данном случае комплексообразование с олефином стабилизирует валентное состояние металла. По-видимому, аналогичная картина наблюдается при гомогенном гидрировании малеиновой кислоты в присутствии RuCl_3 в кислом водном растворе⁸⁵ и при гидрировании этилкротоната с помощью солей палладия⁸⁷.

Любопытно, что и при каталитическом восстановлении ионов-окислителей $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, IO_3^- и т. п. водородом в присутствии солей переходных металлов выпадение металла наблюдается лишь после того как окислитель полностью израсходован.

С другой стороны, некоторые ионы переходных металлов, не способные к активации водорода в реакциях орто-пара-конверсии или изотопного обмена, могут катализировать гидрирование органических соединений. Например, водные растворы Ni^{II} не активируют водород³, однако в водном растворе NiSO_4 происходит гидрирование пентена-2 и бензола⁸⁸.

По-видимому, это объясняется тем, что субстрат первоначально образует комплекс с солью металла, а этот комплекс взаимодействует далее с водородом. Большое число таких гидрирующих систем с участием солей переходных металлов было изучено Тулуповым. Им было показано, что растворы стеаратов и адипинатов Ni^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Mn^{II} , Cr^{III} , Zn^{II} в этиловом спирте, вазелиновом масле и в *n*-гептане являются катализаторами гидрирования циклогексена и бензола (до циклогексана), циклогексанона (до циклогексанола) и пентенов (до пентанов) ^{69, 88–94}. Следует отметить, что скорость гидрирования в присутствии солей переходных металлов в обычных условиях чрезвычайно мала.

В присутствии олеатов меди и кадмия в жестких условиях (давление H_2 250–275 атм, температура 260°) происходит гидрирование ненасыщенных жирных кислот до соответствующих ненасыщенных жирных спиртов ⁹⁵. Описано гидрирование бензохинона с помощью ацетата меди в хиолине ²⁶ и энантата меди в растворе энантовой кислоты ⁸⁰. Риландер с сотр. ⁹⁶ прогидрировали дициклопентадиен, хинон-1,2 и нафтохинон-1,4 с помощью солей металлов платиновой группы в растворе диметилформамида (или диметилацетамида).

Наконец, хлористый родий катализирует в спиртовых растворах гомогенное гидрирование гексена-1 ⁹⁷ и гидрирование малеиновой кислоты до янтарной ⁹⁸ в ацетамиде.

б. Двухкомпонентные системы

Гораздо более эффективными катализаторами гомогенного гидрирования, чем сами соли переходных металлов, являются системы, образующиеся при взаимодействии соли металла с восстановителями или комплексообразователями. В этом разделе будут рассмотрены система $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$ и катализаторы типа Циглера — Натта. Следует отметить, что выяснение механизма реакции и природы активного промежуточного соединения в этих системах оказалось чрезвычайно сложным.

Система $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$. Поглощение водорода при прибавлении цианистого калия к раствору хлористого кобальта в воде впервые наблюдал Игучи ⁹⁹ в 1942 г., но особое внимание эта система привлекла после работ Кинга и Квятека ^{100–102}.

С помощью системы $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$ легко восстанавливаются неорганические окислители (H_2O_2 , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), бензохинон, сопряженные олефины, ненасыщенные кислоты и т. п., жирные и ароматические альдегиды (восстановление жирных альдегидов сопровождается конденсацией). В присутствии $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$ происходит также восстановительное аминирование кетоэфиров (см. табл. 1).

Однако моноолефины ^{102–104} и несопряженные диены ¹⁰² в этих условиях не гидрируются. При гидрировании в присутствии системы $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$ различным образом ведут себя α , β -ненасыщенные кислоты и альдегиды ¹⁰². Так, оказалось, что α -замещенные акриловые кислоты — метакриловая, итаконовая и атроповая гидрируются количественно, однако соответствующие им альдегиды не гидрируются. С другой стороны, кротоновый альдегид гидрируется частично, а тиглиновый количественно, в то время как тиглиновая кислота вообще не гидрируется. При гидрировании акриловой кислоты при повышенной температуре авторы обнаружили, что кроме пропионовой кислоты неожиданно образуется α -метилглутаровая кислота.

Изучение весьма сложного процесса комплексообразования в системе $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$ было начато работами Юма, Кольтофа ¹⁰⁵ и Адамсо-

на ¹⁰⁶. Наибольшее внимание исследователей привлекал вопрос о природе комплекса, активирующего водород (см. например, ¹⁰⁷⁻¹¹¹). В настоящее время показано, что активным в системе $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$ является комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$.

При частичной замене лигандов CN^- в комплексе $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ этилендиамином образуются новые катализаторы гидрирования ¹¹².

При восстановлении раствора хлористого кобальта и KCN боргидридом натрия Гриффит и Уилкинсон ^{113, 114} методом ЯМР обнаружили образование связи Co—H . Любопытно, что гидридный комплекс присутствует в растворе в количестве 3% и без обработки NaBH_4 .

ТАБЛИЦА 1

Гидрирование различных субстратов с помощью системы $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$ в водных растворах (25°; давление $\text{H}_2=1$ атм)

Субстрат	Продукты реакции	Ссылки на литературу
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	102
H_2O_2	H_2O	102
Этилен	не гидр.	102
Пропилен	То же	102
Циклогексен	То же	102, 104
Стирол и замещенные стиролы	этилбензол и т. п. [*]	101, 102, 104
Пропенилбензол $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHPh}$	не гидр.	101
1,1-дифенилэтилен	не гидр.	101
Окись циклогексена	циклогексано́л	101
Окись стирола	фенилэтанол	101
Аллилхлорид	пропилен	119
Бутадиен	смесь бутенов	101, 102, 119—124, 138
Изопрен	2-метил-бутен-2	
	2-метил-бутен-4	101, 102, 125, 126
Циклопентадиен	циклопентен	102
1,3-циклогексадиен	циклогексен	101, 102
Ненасыщенные альдегиды (акролеин, тиглиновый, коричный)		101, 102
Акриловая кислота и ее производные		101, 102
Сорбиновая кислота	2-гексеновая и 3-гексеновая кислота	101, 104, 126—128
Коричная кислота	фенилпропионовая кислота	101, 104, 118, 129
Оксимы кетокислот ^a		104, 130—134, 104
Кетокислоты и кетоэфиры ^a (восстановительное аминирование)		
Уксусный альдегид ^b		102
Бензальдегид	бензиловый спирт	102
<i>Трет.</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$	<i>трет.</i> -бутиламин	136
Нитробензол и его производные	азокси-, азо- и гидро-азобензолы, анилин	102, 135, 139
Нитрофенолы	аминофенолы	136
Бензонитрил ^b и др.		136
Акрилонитрил ^b		136
Бензохинон	гидрохинон	102
Азоксибензол	азобензол	101
Бензил	бензоин	101, 104
Метиленовый голубой и т. п.		137

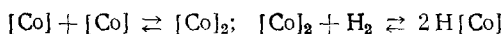
^a Температура 30—100°, давление H_2 : 50—100 атм.

^b Конденсация сопровождается поглощением водорода. Температура реакции 100°.

^c Продукты восстановления не выделены вследствие того, что они подвергаются гидролизу.

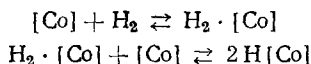
Кинг и Уинфилд¹⁰⁸ изучили УФ спектры цианидных растворов соли кобальта после восстановления их водородом, NaBH_4 или электролизом и показали, что во всех случаях образуется гидридный комплекс вероятного строения $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ ($\lambda = 305$ мкм). Образование гидридного комплекса пентацианида кобальта подтверждено в работах де Вриза¹¹⁵, Бонетта с сотр.¹¹⁶ и др. Недавно этот гидрид был выделен в виде соли $\text{NaCs}_2\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}$ ¹¹⁷.

Ряд авторов^{19, 28, 29, 100, 108} придерживается точки зрения, что образование гидрида $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ происходит при взаимодействии молекулы водорода одновременно с двумя молекулами комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ по схеме:



где $[\text{Co}] = [\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$.

Однако, недавно Шиманди и Наги¹¹⁸ показали, что активация водорода является двухстадийным процессом: сначала образуется комплекс H_2 с одной молекулой цианида $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, а затем происходит разрыв связи $\text{H}-\text{H}$ в этом комплексе при участии второй молекулы $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$:

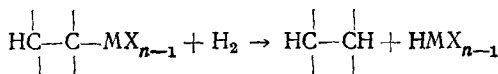
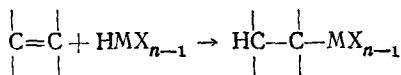
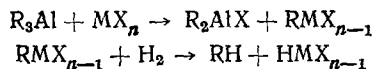


Система CoF_2-NaF . Имеются указания¹⁴⁰, что система CoF_2-NaF в воде катализирует гидрирование этилена и бутадиена.

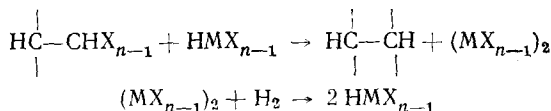
Системы типа катализаторов Циглера — Натта. При взаимодействии соединений переходных металлов (ацетилацетонатов и др.) с металлоорганическими восстановителями (Alk_3Al , Et_3B , RMgBr и пр.) образуются растворимые системы, способные катализировать гидрирование различных олефинов^{141–148} при 30–50° и давлении водорода 3–5 атм. Скорость гидрирования с помощью таких систем на несколько порядков выше, чем в случае солей переходных металлов без восстановителя.

Показано, что металлы по их активности в этих системах можно расположить в ряд^{141, 147}: $\text{Ni} \geq \text{Co} > \text{Cu} \geq \text{Fe} > \text{Mn} \geq \text{Cr} > \text{V}$ и что активность катализатора уменьшается с увеличением акцепторной способности лигандов¹⁴⁷. Скорость гидрирования моно- и дизамещенных олефинов примерно одинакова, но значительно больше скорости гидрирования тризамещенных и особенно тетразамещенных олефинов. Соединения с карбонильной группой (кетоны, альдегиды), а также с нитрильной, нитро-, азо- и другими функциональными группами в присутствии этих катализаторов не гидрируются.

При гидрировании олефинов с помощью этих катализаторов сначала образуется соединение со связью переходный металл — углерод, гидрогенолиз которой дает конечный продукт и гидрид переходного металла^{141–142, 147} по схеме:



или



Системы этого типа позволяют также гидрировать и ароматические соединения. Так, Лаппорт и Шуетт¹⁴⁹ показали, что раствор Et_3Al и этилкапроната Ni^{II} в гептане или в бензоле является прекрасным катализатором гидрирования различных ароматических соединений (150° , $70\text{--}80\text{ атм H}_2$).

Гидрирование ароматических производных с помощью катализаторов типа Циглера — Натта, по-видимому, сопровождается промежуточным образованием π -комплекса. В пользу этого, по мнению Калечица с сотр.¹⁵⁰, говорит то, что гидрирование происходит при тех же условиях, при которых образуются π -комплексы.

Катализаторы типа Циглера — Натта гидрируют соединения с сопряженными двойными связями¹⁵¹ и масла¹⁵².

в. Индивидуальные комплексы переходных металлов

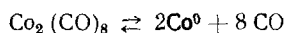
В настоящее время известны многочисленные индивидуальные комплексы переходных металлов, способные катализировать гомогенное гидрирование, причем некоторые из них по своей активности превосходят наиболее активные из рассмотренных в предыдущих разделах катализаторы. Использование этих катализаторов сыграло исключительно важную роль при выяснении механизма гидрирования, поскольку состав и строение таких комплексов в большинстве случаев надежно установлено.

Карбонилы металлов и их производные. Гидрирование с помощью карбониллов металлов тесно связано с гидроформилированием. Как правило, гидрирование происходит в тех же условиях, что и гидроформилирование (высокое давление «синтетического» газа — смеси CO и H_2 — обеспечивает существование карбониллов в реакционной смеси). Гидрирующая способность различных карбонилгидридов кратко обсуждена в работе Давыдова¹⁵³.

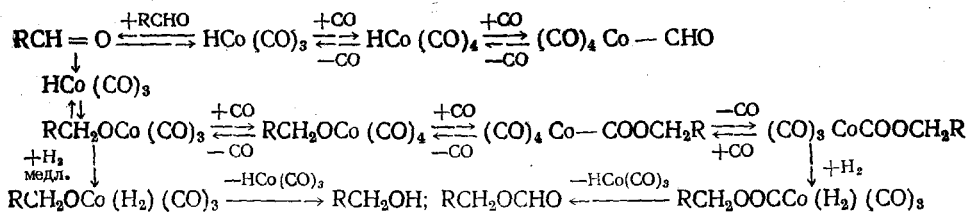
В настоящее время наиболее изучена гидрирующая способность карбонила кобальта¹⁵⁴. Соотношение скоростей параллельных реакций гидроформилирования и гидрирования зависит от строения субстрата. Так, из простых олефинов образуются насыщенные альдегиды и соответствующие спирты^{155–159}; α , β -ненасыщенные кетоны и альдегиды гидрируются до насыщенных карбонильных производных^{155, 160, 161}, а сопряженные олефины дают продукты как гидрирования, так и гидроформилирования¹⁵⁴.

С помощью карбонила кобальта были прогидрированы альдегиды^{154, 155, 157, 158, 162–164}, кетоны^{155, 165}, спирты^{155, 160, 165–169}, ароматические соединения^{155, 166, 170}, азобензол¹⁷¹, полиненасыщенные кислоты¹⁷² и др.

В литературе^{154, 160, 162} обсуждались два возможных пути активации водорода при гидрировании с использованием карбонила кобальта: а) $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCo}(\text{CO})_4$, т. е. образование гидроксида кобальта в качестве гомогенного катализатора, и б) гетерогенное гидрирование на металлическом кобальте, образовавшемся при разложении карбонила:



Можно считать, что в настоящее время доказана гомогенная природа каталитического гидрирования с помощью $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, где в качестве гидрирующего агента выступает $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Такую схему с участием $\text{HCo}(\text{CO})_4$ принял, например, Марко¹⁶⁴ для объяснения образования спиртов при гидрировании альдегидов. Эта же схема объясняет наличие в реакционной смеси некоторого количества форматов.



Селективное гидрирование 1,5,9-циклододекатриена с помощью фосфинзамещенных карбониллов кобальта описано в работе ¹⁷³.

В работах последних лет показано, что катализаторами гомогенного гидрирования могут быть не только карбонилы кобальта, но и карбонилы других металлов. Так, Имянитов и Рудковский ¹⁷⁴ изучили гидрирование олефинов в присутствии карбониллов родия и иридия. При этом параллельно идет гидроформилирование.

Хейл и Марко ¹⁷⁵ в условиях образования карбонила родия из RhCl_3 прогидрировали алифатические альдегиды и бензальдегид до соответствующих спиртов. Гептен-1 и циклогексен в этих условиях сначала гидроформируются, а затем гидрируются до октилового спирта и циклогексилкарбинола.

Показано, что карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ является эффективным катализатором гомогенного гидрирования полиненасыщенных жиров. О гидрировании своего масла в присутствии карбонила железа при 180° и 7—70 атм H_2 сообщил Френкель с сотр. ¹⁷⁶⁻¹⁷⁸.

При гидрировании метиллинолеата ¹⁷⁷ был выделен комплекс карбонила железа с линолеатом, который оказался лучшим катализатором гидрирования, чем исходный $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Селективное гидрирование ненасыщенных эфиров с помощью π -комплексов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ описано в работах ¹⁷⁹⁻¹⁸¹, а с помощью π -комплексов карбонила хрома Френкелем с сотр. ¹⁸² В обоих случаях авторы предполагают, что в процессе реакции эти π -комплексы диссоциируют с образованием частиц $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и $\text{Cr}(\text{CO})_3$ соответственно. При взаимодействии этих частиц с водородом образуются гидриды $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ и $\text{H}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$, которые далее реагируют с субстратом. Френкелем ¹⁸² показано, что при этом оба атома водорода переносятся на субстрат одновременно.

Японскими авторами ¹⁸³ в качестве катализатора гидрирования был изучен смешанный циклопентадиенилкарбонильный комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. С помощью этого комплекса они прогидрировали в углеводородной среде различные ацетиленовые производные в сравнительно мягких условиях ($50-65^\circ$ и давление H_2 : 50 атм). При этом найдено, что в зависимости от природы заместителей R в монозамещенных ацетиленовых $\text{RC}\equiv\text{CH}$ скорость гидрирования убывает в последовательности: $\text{Ph} > \text{трет.-бутил} > n\text{-алкил}$, а в случае дизамещенных $\text{RC}\equiv\text{CR}$ — в ряду $\text{Ph} > n\text{-алкил}$. С помощью π -комплексов карбониллов железа, никеля и кобальта были прогидрированы сопряженные диолефины ¹⁵¹.

Комплексы металлов VIII группы с P-содержащими лигандами. В 1962 г. Васка с сотр. ¹⁸⁴ нашел, что комплексы иридия типа $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ обратимо поглощают молекулярный водород при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием стабильных на воздухе гидридов. Позже им же было показано, что гидридные комплексы типа $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ являются эффективными катализаторами гомогенного гидрирования этилена ^{185, 186}. Гидрирование олефинов катализируют также комплексы типа HIrX_2L_3 ($\text{X}=\text{Hal}$; $\text{L}=\text{PPh}_3$, Ph_3As , Ph_3Sh ¹⁸⁷), причем олефины с концевой двойной связью гидри-

ТАБЛИЦА 2

Гидрирование органических соединений в присутствии фосфиновых комплексов переходных металлов (25°; давление Н₂ 1 атм)

Комплекс	Гидрируемое соединение	Продукты реакции	Ссылки на литературу
(Ph ₃ P) ₃ PhX, где X=Cl, Br, I	Этилен Олефины (пропилен, бутены, гексены, стильбен и т. п.) Диены Маленовая, фумаровая кислоты Ацетилены Ацетилендикарбоновая кислота Жирноароматические и высшие жирные ненасыщенные кислоты; высшие альдегиды и т. д. Стероиды Хиноны	не гидр. парафины парафины янтарная кислота олефины + парафины не гидр.	193, 194 193, 194, 202, 203, 206, 207 193 193 193, 203 193 202, 203 203, 204 205
(Ph ₃ P) ₃ RhCl ₃ ^a	Гептальдегид	гептиловый спирт	191
HRh(CO)(PPh ₃) ₃	Этилен Гексен-1	этан гексан	185, 208
HIr(CO)(PPh ₃) ₃	Этилен Ацетилен	этан этилен + этан	185
{(Ph ₃ P) ₃ Ir(H)Cl ₂ / (Ph ₃ P) ₃ Ir(H ₂)Cl}	Норборнадиен	не гидр.	148
(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO)X	Этилен	этан	209
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)X	Пропилен Ацетилен ^b	пропан этилен + этан	209
[Ir(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂]Cl	Олефины	парафины	210
[Rh(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂]Cl	Ацетилены	олефины + парафины	210
H ₃ Ir(PPh ₃) ₃ ^b	Масляный альдегид	бутиловый спирт	190
(Ph ₃ P) ₄ RuCl ₃ (Ph ₃ P) ₃ RuCl ₂	Гептен-1	гептан	195
(Ph ₃ P) ₃ RuHCl	Циклопентен Циклогексен Циклооктен Толан	циклопентан циклогексан циклооктан цис-стильбен	196, 211
(Ph ₃ P) ₃ Os(CO)HCl	Ацетилен ^b	этилен + этан	185

^a Температура 100°, давление Н₂ 50 атм.

^b Температура 60°.

^в Температура 50°; растворитель — уксусная кислота.

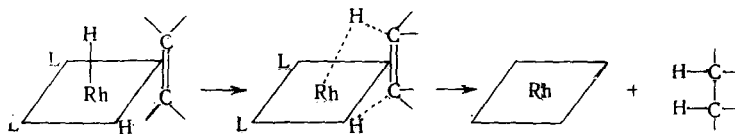
руются быстрее, чем дизамещенные, а дальнейшее разветвление цепи олефина еще сильнее уменьшает скорость гидрирования. На использование иридиевых комплексов в качестве катализаторов гидрирования имеются указания и в патентной литературе^{188, 189}. В присутствии $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3$ альдегиды гидрируются с образованием спиртов¹⁹⁰. В отличие от иридиевого комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ родиевый комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ в тех же условиях оказался неактивным¹⁸⁵. При изучении гидроформилирования олефинов с помощью $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}_3$ Осборн и др.^{191, 192} нашли, что при высокой температуре и давлении смеси CO и H_2 (1:1) получающийся альдегид превращается в спирт. Еще более эффективным катализатором гидрирования является комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ ¹⁹³. С помощью этого катализатора был прогидрирован ряд олефинов и ацетиленов (см. табл. 2), причем скорость гидрирования тройной связи оказалась меньше, чем двойной. Как и при гидрировании олефинов пространственные затруднения оказывают существенное влияние на скорость гидрирования ацетиленов и продолжительность индукционного периода.

В присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ не гидрируются¹⁹³ органические соединения с функциональными группами — кетоны (альдегиды), спирты, карбоновые кислоты, нитрилы, хлориды, нитросоединения. Бутадиен и циклооктадиен-1,3 гидрируются только при 60°, но не гидрируются при комнатной температуре.

Несопряженные диолефины с концевым положением двойных связей (октадиен-1,7) гидрируются быстрее, чем гексен-1, который, в свою очередь, гидрируется быстрее, чем гексен-2; *цис*-олефины гидрируются быстрее, чем *транс*-изомеры. Следует отметить, что в противоположность пропилену, этилен не гидрируется в этих условиях. Скорость гидрирования зависит от концентрации субстрата и катализатора, давления H_2 , температуры и сильно увеличивается при использовании полярного растворителя. Добавление таких комплексообразователей, как трифенилфосфин, тиофен, 8-оксихинолин, пиридин и ацетонитрил тормозит реакцию; этилен, сопряженные диены и O_2 отравляют катализатор.

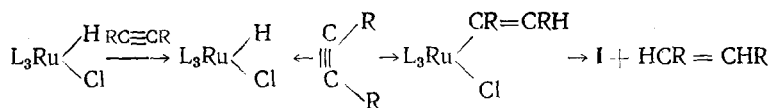
Исследование показало, что при гидрировании олефинов в присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ активным соединением является дигидрид $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{H}_2)\text{Cl}$, причем в процессе переноса водорода к олефину принимает участие одна молекула катализатора.

Авторы предложили следующую схему гидрирования с одновременным переносом двух атомов водорода на субстрат:



Гораздо менее эффективными катализаторами оказались¹⁹⁴ комплексы родия с лигандами Ph_3As и, особенно, Ph_3Sb .

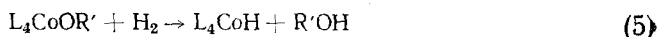
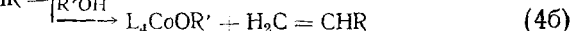
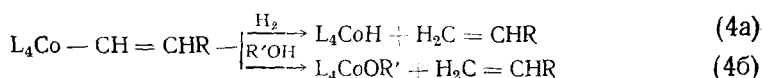
Эванс и др.¹⁹⁵ показали, что в присутствии рутениевых комплексов типа L_4RuCl_2 и L_3RuCl_2 ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$) легко гидрируются гептен-1 и гексин-1 (при 25° и 1 атм). Для этой реакции был предложен механизм с образованием и последующим гидрогенолизом связи $\text{Ru}-\text{C}$ ¹⁹⁶.



(I)

Алкилфосфитные комплексы одновалентного кобальта L_3CoX и L_4CoX (где $L = (EtO)_3P$; $X = Cl, Br, I$) поглощают водород в мягких условиях и являются катализаторами гидрирования ацетиленов в некоторых олефинов с активированными двойными связями (винилэтиловый эфир, винилацетат и т. п.)^{198, 199}.

Авторами предложена следующая схема гидрирования ацетиленов фосфитными комплексами кобальта (в спирте):



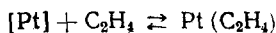
Для выяснения вопроса о том, происходит ли при гидрировании гидрирование (4a) или алкоголиз (4b) промежуточного соединения со связью $Co-C$ был использован в качестве растворителя C_2H_5OD . Оказалось, что продукт гидрирования не содержит дейтерия. Таким образом, только молекулярный водород является источником обоих атомов водорода при гидрировании ацетиленов (схема 4a). Интересно отметить, что алкилфосфитный комплекс нульвалентного кобальта²⁰⁰ не катализировал гидрирование даже при 150° и давлении водорода 120 атм.

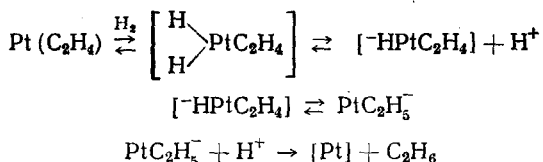
Недавно найдено²⁰¹, что комплекс $(Ph_3P)_3Co \cdot H_2$ катализует гидрирование этилена.

Комплексы с лигандом — $SnCl_3$. Крамер с соотр.²¹² впервые осуществил гомогенное гидрирование этилена в спиртовом растворе K_2PtCl_4 и $SnCl_2$ (давление H_2 1 атм, 25°). Эта система катализует также гидрирование пентена-1²¹³, циклогексена²¹⁴ и других олефинов²¹⁵. При гидрировании ацетилена²¹² образуется смесь этилена и этана. Авторам²¹² удалось выделить соединение со связью $Pt-SnCl_3$ и показать, что в процессе комплексообразования в этой системе $SnCl_2$ играет двойную роль: 1) промотирует координацию этилена с платиной; 2) стабилизирует валентное состояние платины по отношению к восстановлению водородом.

Байлар с соотр.^{216–219} показали, что комплексы типа L_2MX_2 (где $L = R_3P, R_3As$ и т. п., $X = Hal$; $M = Ni, Pd, Pt$) в присутствии $SnCl_2$ способны катализировать селективное гидрирование соединений с двумя и более двойными связями до соединений с одной изолированной связью.

Хрущ, Токина и Шилов^{220, 221} изучили кинетику реакции и изотопный состав продуктов гидрирования этилена с помощью платиновых комплексов этого типа в системах $C_2H_4 + D_2 + CH_3OH$ и $C_2H_4 + H_2 + CH_3OD$. Авторы нашли, что в обоих случаях основным продуктом реакции является C_2H_5D . Это показывает, что при гидрировании один из атомов водорода поставляется молекулой H_2 , а другой — спиртом по следующей схеме:





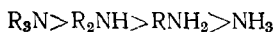
где $[\text{Pt}]$ — активный комплекс.

Было найдено, что комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$ в присутствии SnCl_2 катализирует гидрирование норборнадиена и гексин-3-диола-2,5. Комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{H}_2)\text{SnCl}_3$ не обладает гидрирующей способностью¹⁹⁶.

Комплексы с другими лигандами. В ряде работ изучали влияние азотсодержащих лигандов (аммиака и аминов) на активность катализаторов гидрирования.

Игучи²²² при гидрировании хинона, коричной кислоты и других соединений в присутствии комплексов родия с аммиаком наблюдал выпадение осадка металла.

Ряд авторов^{8, 62} изучили влияние аминов в качестве лигандов на восстановление Ag^+ водородом. Оказалось, что реакционная способность соответствующего комплексного иона уменьшается в следующем ряду лигандов:



При взаимодействии водорода с комплексом Pu_3RhCl_3 образуется гидрид предполагаемого состава $\text{HRhPu}_3\text{Cl}_2$, который гидрирует гексен-1²²³.

Ряд эффективных катализаторов гомогенного гидрирования получили Хидекель с сотр. Так, растворы комплексов переходных металлов (Rh, Ru, Ir, Mo) стабилизированных π -донорными хиноидными и ароматическими лигандами (дурохинон, мезитилен и др.) в диметилформамиде (25°, давление H_2 1 атм) катализируют гидрирование олефинов, причем активность этих катализаторов на несколько порядков выше, чем гетерогенных (родий на угле и т. п.)^{224, 225}.

Восстановление солей родия в присутствии аминокислот (L-тирозин, α -фенилаланин и др.) и пептидов приводит к образованию комплексов Rh^I , которые в мягких условиях весьма эффективно катализируют гидрирование непредельных соединений^{226–228}. Важным свойством комплексов родия с аминокислотами является их способность в мягких условиях катализировать гидрирование ароматических соединений (антрацен > бензол > нафталин)²²⁹. При наличии в лиганде асимметрического центра (комплекс с L-тиозином) происходит асимметрическое гидрирование ацетоуксусного эфира до этилового эфира β -оксимасляной кислоты²²⁹. По данным авторов, эти катализаторы обладают значительным сходством с ферментом гидрогеназой.

Изучение строения этих комплексов показало, что они являются комплексами полусэндвичевого типа, причем роль π -лиганда играет ароматическое кольцо аминокислоты.

IV. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА И ГОМОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Сопоставление результатов исследования ряда каталитических систем позволяет выделить некоторые общие закономерности гомогенного гидрирования и активации водорода в присутствии комплексов переход-

ных металлов, рассмотреть роль переходного металла и лигандов, влияние растворителей, стереоспецифичность и селективность катализаторов и т. д.

1. Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов

а. Роль переходного металла

Молекула H_2 является довольно инертной молекулой с замкнутой электронной оболочкой, ее энергия диссоциации равна 104 ккал/моль.

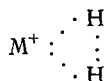
Процесс активации H_2 соединениями переходных металлов заключается во взаимодействии молекулы водорода с ионом (комплексом) металла; при этом связь $H-H$ в переходном состоянии (или в промежуточном соединении) ослабляется и затем разрывается.

В связи с этим имеются две возможности активации водорода. Одна из них заключается в том, что H_2 выступает в качестве донора электронов, т. е. связывающие электроны водорода частично переходят на вакантные орбиты иона металла (донорно-акцепторная связь)²³⁰.

Другая возможность активации H_2 состоит в переносе электрона с богатого электронами атома металла на разрыхляющую орбиту молекулы водорода (дативная связь), т. е. H_2 выступает в качестве акцептора электронов (по мнению Хэлперна в таком процессе могут принимать участие $2p$ -орбиты водорода²³⁰). Образование дативной связи позволяет объяснить активацию водорода не только ионами (комплексам) металлов, богатыми электронами¹⁹³, но и такими ионами, как OH^- , NH_2^- , R^- и др.²³¹.

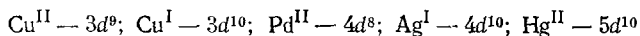
Таким образом, переходные состояния (или промежуточные соединения) этих двух крайних типов в зависимости от того, играет ли водород роль донора или акцептора электронов, можно представить в виде $M \cdots H_2^+$ и $M \cdots H_2^-$. Заметим при этом, что энергии разрыва $H-H$ -связи в соответствующих молекулярных ионах H_2^+ и H_2^- неодинаковы и составляют 62 и 3,4 (по другим данным 18,6) ккал/моль соответственно²³².

Сыркин²³³ высказал предположение, что при активации H_2 с образованием связи донорно-акцепторного типа может реализоваться трехцентровое переходное состояние с двумя электронами в поле трех ядер:



Для того чтобы при активации водорода реализовалось переходное состояние типа $M \cdots H_2^+$, атом M должен обладать подходящими свободными орбитами с достаточно низкой энергией. В случае переходных металлов такими являются, прежде всего, d -орбиты.

Уже в первых обобщениях по гомогенной активации водорода замечено, что активными в первую очередь являются ионы переходных металлов с заполненной или почти заполненной d -электронной оболочкой³:



Существенно, что в случае ионов с заполненной d -оболочкой разность энергии d -орбит и следующих вакантных s - и p -орбит сравнительно невелика, а легкость $d \rightarrow s$ и $d \rightarrow p$ -переходов приводит к появлению вакант-

ных d -орбит. В этой связи интересно отметить, что хотя ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} обладают сходной электронной конфигурацией d^{10} , однако при активации водорода эффективен только ион Hg^{2+} , поскольку разность энергии d - и высшей s -орбиты в этом случае значительно меньше, чем для других ионов этого ряда⁸.

С другой стороны, образованию дативной связи $M \cdots H_2$, т. е. переходу электронов атома M на разрыхляющую молекулярную орбиту водорода, благоприятствует возможно более низкий положительный заряд на металле. С этой точки зрения понятна более высокая активизирующая способность Cu^I по сравнению с Cu^{II} при взаимодействии с водородом. Большая часть известных в настоящее время катализаторов гомогенного гидрирования — это соединения переходных металлов низких степеней окисления.

Другим фактором, облегчающим образование дативных связей, является наличие электронодонорных лигандов при атоме металла. Таким образом, активации водорода может благоприятствовать как наличие вакантных орбит, так и низкая степень окисления металла в комплексе.

6. Роль лигандов и растворителя

Существенное влияние на каталитическую активность комплекса оказывает природа лигандов при атоме металла. Способность некоторых лигандов образовывать связи как донорно-акцепторного, так и дативного типов приводит к стабилизации низкого валентного состояния металла. Так, например, лиганды типа PR_3 за счет неподеленной пары трехвалентного фосфора могут образовывать донорно-акцепторную связь, а за счет вакантных d -орбит сравнительно низкой энергии принимать электроны с атома металла. Лиганды такого типа стабилизируют комплексы родия¹⁹³, которые обратимо поглощают водород и катализируют гомогенное гидрирование органических соединений. В то же время в случае аналогичных комплексов родия с аминами (не способными к образованию дативных связей) гидрирование сопровождается выпадением металлического осадка. Способность лигандов преимущественно образовывать связи того или другого типа позволяет увеличивать или уменьшать электронную плотность на атоме металла при взаимодействии с водородом или субстратом и, таким образом, обеспечивать оптимальные условия для проявления каталитических свойств комплекса. В этой связи интересно отметить, что каталитическая активность комплексов родия, легко и обратимо поглощающих водород, оказывается весьма чувствительной к небольшим изменениям донорно-акцепторных свойств лиганда: замена в трифенилфосфине фенильной группы на этильную заметно снижает активность комплекса родия²⁰⁶ в реакции гидрирования.

Снижение положительного заряда иона металла достигается также взаимодействием его с анионом, выступающим в качестве лиганда. Однако при этом важно, чтобы связь этого лиганда с ионом металла была достаточно лабильной и при взаимодействии с водородом легко освобождалось координационное место для молекулы H_2 . Так, например, известно, что ацетат и сульфат серебра каталитически активны, в то время как трифторацетат, хлорид и другие соли серебра неактивны. Каталитическая активность ацетата и хлорида меди, а также $HgSO_4$ выше, чем, соответствующих солей с менее нуклеофильными анионами.

Координационное место может освобождаться при диссоциации комплекса, как показано на примере комплексов $(Ph_3P)_3RhCl$ ¹⁹³ и

$(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RuCl}_2$ ¹⁹⁵ и др. Это высвобождающееся место, по-видимому, занимает молекула растворителя, которая легко вытесняется водородом. В этой связи интересна попытка Хэлперна³ коррелировать каталитическую активность некоторых комплексов с их константой устойчивости.

Значение свободного (или легко высвобождающегося) координационного места для каталитической активности комплекса при гомогенном гидрировании может быть продемонстрировано на ряде других примеров. Так, ион Cu^{2+} активен в водной среде, но при введении хелатирующих добавок, «закрывающих» доступные для водорода орбиты, его каталитическая активность снижается, а при больших концентрациях хелатирующего агента может исчезнуть совсем⁵².

Каталитическая активность комплексов родия и иридия с бидентатными лигандами $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{Cl}$ и $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{Cl}$ намного ниже, чем у соответствующих комплексов с монодентатными лигандами $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ и $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ²²⁰. По мнению авторов, в случае хелатных комплексов образуется очень стабильный аддукт с водородом, что препятствует дальнейшему гидрированию.

Трифенилфосфиновые комплексы родия образуют с такими соединениями, как CO , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ и толан, настолько прочные комплексы, что они уже не активируют водород¹⁹³. Именно этим объясняется «отравление» родиевых катализаторов этиленом и окисью углерода.

Таким образом, при гомогенном гидрировании в качестве лигандов могут выступать не только заранее введенные группы, но и молекулы субстрата, продуктов реакции, водорода и растворителя.

Функции растворителя в каталитических системах могут быть весьма разнообразными. Так, растворитель принимает непосредственное участие в комплексообразовании. В случае сильных электролитов, таких, как водные растворы перхлоратов, ион металла сольватирован водой. (Отсутствие перхлоратного солевого эффекта при использовании перхлората меди в качестве катализатора гидрирования указывает на то, что в этой реакции активен именно ион Cu^{II} , а не перхлоратный комплекс меди.) Измерения молекулярного веса ацетата меди в пиридине и додециламине позволили Райту и др.⁷⁶ предположить, что соль меди существует в виде комплекса в растворе таких хороших комплексообразователей, как амины. Такое комплексообразование с растворителем объясняет сильное влияние заместителей в хинолине и пиридине на каталитическую активность Cu^{II} в этих растворителях^{27, 77}. Так, введение метильной группы в молекулу пиридина заметно увеличивает активность ацетата меди по сравнению с активностью этой соли в пиридине.

Предполагается¹⁹³, что легко диссоциирующий в бензоле комплекс родия $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ взаимодействует далее с водородом и субстратом в виде сольватированного четырехкоординационного комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{Sol})\text{Cl}$, где Sol — молекула растворителя. По мнению авторов, это подтверждается тем, что в более сильно комплексообразующих растворителях гидрирования не происходит. Интересно, что из растворов аналогичного комплекса родия с Ph_3As в CH_2Cl_2 был выделен довольно стабильный комплекс состава $\text{RhCl}(\text{H}_2)(\text{AsPh}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ¹⁹⁴.

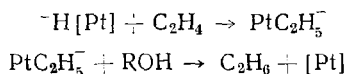
Природа растворителя оказывает существенное влияние на характер разрыва связи $\text{H}-\text{H}$ в молекуле водорода. Так, при активации водорода растворами солей меди и серебра в аминах гетеролитическое расщепление водорода преобладает над гомолитическим в отличие от водных растворов тех же солей. По мнению Хэлперна, это отчасти объясняется

тем, что растворитель более основный, чем вода, связывает образующиеся ионы H^+ .

Помимо большей основности растворителя гетеролитическому разрыву H_2 способствуют разбавление раствора и повышение температуры⁵⁶.

Не приходится сомневаться в том, что стабильность и, соответственно, активность гидрида, образующегося при взаимодействии водорода с комплексом переходного металла, также сильно зависит от природы растворителя. Во многих случаях атом водорода гидрида принимает участие в реакциях обмена с растворителем, что может существенно влиять на кинетику и на выход продуктов реакции.

В некоторых случаях доказано, что растворитель, содержащий подвижный водород, может принимать непосредственное участие в одной из стадий гидрирования, являясь источником одного из атомов H , как например, в случае комплексов платины²²¹:



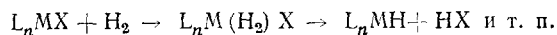
Очень велика и во многом не ясна роль этилового спирта в каталитических реакциях комплексов металлов VIII группы. Упомянутые уже комплексы родия более активны, когда в неполярный растворитель вводится этиловый спирт; эффективность системы $CoCl_2-KCN$ сильно возрастает в спиртовых растворах, фосфитные комплексы кобальта также активны только в присутствии спиртов¹⁹⁷, рутениевые комплексы совершенно не катализируют реакцию гидрирования в отсутствие хотя бы следов спирта¹⁹⁵. Необходимо также отметить, что побочные реакции с участием спиртов могут дезактивировать каталитическую систему: при повышенной температуре комплекс $(Ph_3P)_3RhCl$ может декарбонилировать спирт и превращаться в неактивный $(Ph_3P)_3Rh(CO)Cl$ ¹⁹³.

в. Способы активации молекулярного водорода

Схематически можно различать следующие возможные направления реакций при активации водорода:

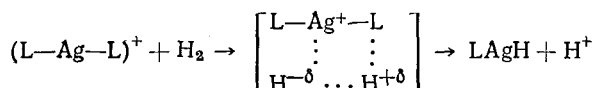
- 1) Гетеролиз: $RuCl_5^{3-} + H_2 \rightleftharpoons RuCl_5H + H^+ + Cl^-$
- 2) Гомолиз: $2 Co(CN)_5^{2-} + H_2 \rightarrow 2 HCo(CN)_5^{2-}$
- 3) Реакция внедрения: $L_2Ir(CO)Cl + H_2 \rightarrow L_2Ir(H_2)(CO)Cl$
- 4) Перенос электрона: $Hg^{2+} + H_2 \rightarrow Hg^0 + 2H^+$

Реакция внедрения, имеющая самостоятельное значение, может также, по-видимому, выступать в качестве промежуточной стадии при гомолитическом или гетеролитическом расщеплении водорода, например:



Имеются данные о том, что активация водорода может происходить как на одном металлическом центре, так и на двух. В последнем случае атомы металла могут быть как одинаковыми, например, $Co_2(CO)_8$ ¹⁵⁴, так и различными, например, в комплексах с $Pt-Ge$ -связью²³⁴; при использовании этих комплексов наблюдалось самое низкое значение активации разрыва связи $H-H$ (9 ккал/моль). Иногда в качестве второго

центра активации водорода могут выступать такие лиганды, как амин, например:



где L — амин.

2. Гидриды переходных металлов, принимающие участие в каталитических реакциях гомогенного гидрирования

Промежуточное образование гидрида при взаимодействии водорода с активным комплексом является важнейшей стадией каталитического гидрирования. Изучение свойств гидридных комплексов переходных металлов и их поведения в условиях реакции гидрирования во многом облегчает понимание механизма реакции.

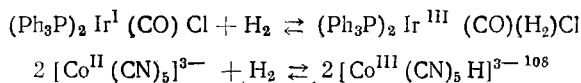
Если в первых работах по активации водорода промежуточное образование гидридов принималось только на основании кинетических и термодинамических данных (за исключением, разве синтезированного CuH), то в настоящее время положение существенно изменилось. Удалось выделить ряд гидридов в виде индивидуальных соединений. Для подтверждения образования гидридов в реакционной смеси и для получения информации об их строении широко используются ИК-спектроскопия и спектроскопия протонного магнитного резонанса^{235, 236}.

Стабильность гидридных комплексов сильно зависит от природы металла, лиганда и растворителя, причем характер атома H в этих комплексах меняется от сильно кислого в $HCo(CO)_4$ до гидридоподвижного в $(Ph_3P)_2PtHCl$.

Водород в гидридном комплексе должен быть достаточно лабильным, чтобы принимать участие в реакциях переноса водорода с последующей регенерацией комплекса, способного вновь активировать водород.

В настоящее время известны гидридные комплексы, которые имеют один, два и три атома водорода у одного металлического центра. При обсуждении механизмов реакций следует учитывать, что в случае ди- и тригидридов перенос атомов водорода к молекуле субстрата может быть поочередным, поскольку свойства этих атомов H могут быть различными. В работе Осборна и др.¹⁹³ обсуждаются альтернативные возможности одновременного или поочередного переноса водорода в случае дигидрида родия $(Ph_3P)_2Rh(H)_2Cl$.

Некоторые авторы рассматривают взаимодействие водорода с комплексом переходного металла как формальное окисление металла водородом¹⁸⁴:



С ростом валентности металла возрастает его координирующая способность, и оба эти фактора оказывают непосредственное влияние на стабильность образующегося гидрида²³⁵. Васка¹⁸⁵ предполагает, что при гомогенном гидрировании с помощью гидридного комплекса $HIr(CO)(Ph_3P)_3$ этот моногидрид реагирует с H_2 с образованием еще более активного 7-координационного тригидрида $H_3Ir(CO)(Ph_3P)_3$, который и взаимодействует далее с субстратом.

При взаимодействии H_2 с комплексом осмия L_5OsH (где L — лиганд) образуется 8-ми координационный L_5OsH_3 ¹⁸⁵. Такие комплексы с необычным координационным числом неустойчивы и должны легко отдавать водород. По мнению Васки, для предсказания каталитической активности комплексов следует рассматривать относительную стабильность их электронных и стереохимических конфигураций, а также стабильность их потенциальных активных аддуктов с водородом, таких как упомянутые H_3OsL_5 , $H_3Ir(CO)L_3$ ¹⁸⁵ или предполагаемый нестабильный 5-координационный комплекс $[PtCl_2(SnCl_3)(C_2H_4)H]^{2-221}$.

Большинство катализаторов гомогенного гидрирования обратимо поглощает водород. Однако такое свойство комплексов (или солей) не является обязательным для проявления каталитической способности. Так, комплекс $(Ph_3P)_3Rh(CO)H$ не поглощает H_2 , но катализирует реакцию гидрирования этилена²⁰⁸. Это, по-видимому, связано с тем, что комплекс (в данном случае даже гидридный) сначала взаимодействует с субстратом, и уже затем активирует водород (гидрогенолиз связи металл — углерод).

3. Активация субстрата и перенос водорода

В процессе гидрирования можно различать стадии активации водорода, активации субстрата и переноса водорода на субстрат.

В общем случае последовательность этих стадий можно представить следующими основными схемами⁶⁹ (где M — комплекс переходного металла; S — субстрат):

Схема 1:



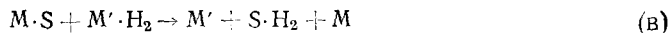
Схема 1 предусматривает сначала активацию водорода и образование гидроида, а затем уже его взаимодействие с субстратом с переносом водорода на субстрат.

Схема 2:



По схеме 2 сначала образуется комплекс с субстратом, который затем активирует водород.

Схема 3:

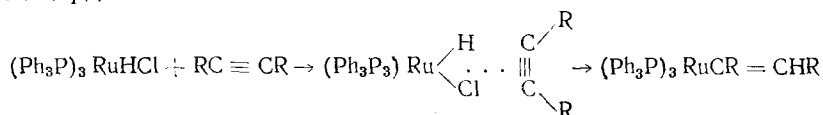


Согласно схеме 3, комплекс активирует отдельно водород и субстрат, причем в общем случае активацию этих реагентов могут осуществлять различные комплексы. Примером таких реакций являются некоторые реакции ферментатического катализа, где субстрат и водород активируются различными центрами²³⁷.

Наиболее подробно активация субстрата изучена на примере гомогенного гидрирования олефинов и ацетиленов. Теория комплексообразования олефинов и ацетиленов с соединениями переходных металлов пред-

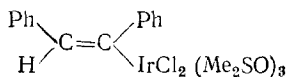
ложена в 1952 г. Дюаром. В настоящее время описано довольно большое число олефиновых и ацетиленовых комплексов, которым посвящены интересные обзоры^{238, 239}. Нет сомнений, что образование комплекса с субстратом еще не достаточно для осуществления каталитического гидрирования, для этого еще необходимо, чтобы связь субстрата с переходным металлом была достаточно лабильна. Обычно происходит гомогенное гидрирование лишь тех олефинов, которые обратимо взаимодействуют с соединением переходного металла в растворе¹⁹³. В этой связи весьма интересны попытки коррелировать склонность олефинов к гидрированию с константами стабильности комплекса переходного металла с этими олефинами^{193, 240}. По данным Осборна и др.¹⁹³, константа равновесия реакции пропилена с комплексом родия $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ в 2000 раз меньше, чем в случае этилена, поэтому пропилен, в отличие от этилена, гидрируется с помощью этого катализатора. Более высокая активность $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhBr}$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhI}$ по сравнению с соответствующим хлоридом согласуется с меньшей стабильностью комплекса олефинов с иодидом и бромидом. Аналогичные комплексы родия с Ph_3As образуют более стабильные комплексы с олефином и, соответственно, являются менее эффективными катализаторами гидрирования.

На стадии активации олефинов и ацетиленов могут образовываться как π -, так и σ -комплексы с соединениями переходных металлов. Гидрид, образовавшийся при взаимодействии водорода с соединением переходного металла по схеме 1 (или введенный в реакционную смесь непосредственно), может давать π -комплекс с олефином (ацетиленом), который затем превращается в σ -комплекс. Такая схема принята, например в работе Жардина и Маккилли¹⁹⁶.

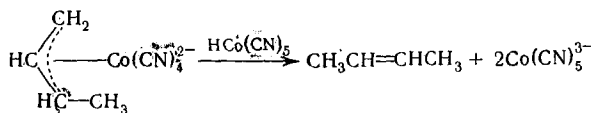
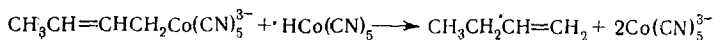
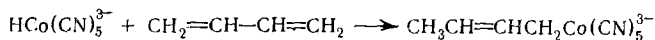


Примером комплексов, содержащих при одном и том же металлическом центре как водород, так и π -связанный олефин, могут служить полученные недавно комплексы²⁴¹ $\text{HIr}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ и родия²⁴² $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$.

В самое последнее время получено также σ -металлоорганическое соединение иридия²⁴³, существование которого принято в приведенной выше схеме Жардина и Маккилли:

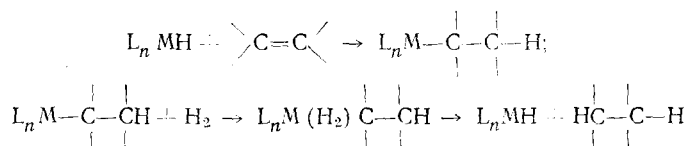


При подкислении это соединение дает *цис*-стильбен. С другой стороны, при взаимодействии гидрида с субстратом первоначально может образовываться σ -комплекс, превращающийся затем в π -комплекс. Так, для объяснения изомеризации в процессе гидрирования предложена следующая схема¹¹⁹:



Образовавшееся σ -металлоорганическое соединение может далее в зависимости от условий реакции либо взаимодействовать с гидридом переходного металла, либо подвергаться гидрогенолизу или гидролизу (алкоголизу). Гидрогенолиз связей металл — углерод — довольно обычное явление. Гильман²⁴⁴ описал расщепление водородом соединений щелочных металлов; Клаусс и Бестайн²⁴⁵ металлоорганических соединений Mn и Ti, а Хайн и Вейс^{246, 247} — соединений хрома (об образовании и свойствах таких производных см. обзоры^{248, 249}).

В известном смысле гидрогенолиз связи металл — углерод представляет собой процесс активации водорода промежуточно образующимся металлоорганическим соединением:

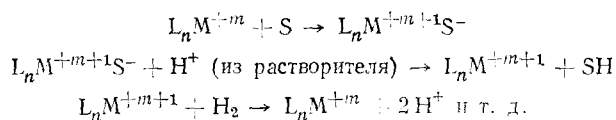


Механизм гидрирования с образованием σ -алкильных комплексов принят Васка¹⁸⁵ в случае иридиевого комплекса, а также предложен в случае катализаторов Циглера — Натта^{141, 147} и др.

Хотя образование σ -алкильной связи широко распространено, такую стадию не всегда можно наблюдать при гомогенном гидрировании. Так, при гидрировании олефинов с помощью гидрида родия Осборн и др.¹⁹³ методом ЯМР не смогли обнаружить образования σ -C—Rh-связи. В этом случае с учетом имеющихся экспериментальных данных ими была предложена схема гидрирования с одновременным переносом двух водородов на олефин.

В какой форме передается водород к гидрируемому соединению — в ионной (см., например, обзор по гидридным перемещениям²⁵⁰) или радикальной — во многом зависит от природы гидрида переходного металла, субстрата, наличия переносчика водорода, участия растворителя и других факторов.

Имеется интересная возможность осуществления каталитических реакций гидрирования и без переноса водорода — механизм с переносом электрона²⁵¹ (при этом источником водорода является растворитель):



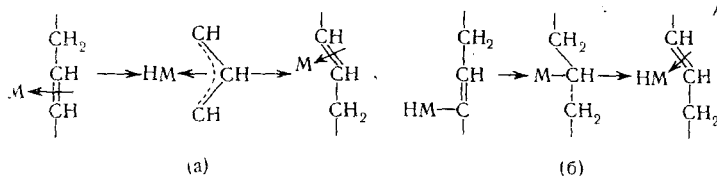
В большинстве рассмотренных выше гидрирующих систем активация как водорода, так и субстрата осуществлялась при взаимодействии практически с одним и тем же катализатором.

Однако комплексы, активирующие водород, часто не способны одновременно активировать те или иные субстраты. С другой стороны, введение в систему, содержащую активатор водорода, добавок, активирующих субстрат, может существенно расширить область применения каталитической системы. Хидекель²²⁹ отмечает, что такой метод активации субстрата принципиально отличается от метода повышения скорости и специфичности гомогенного каталитического гидрирования путем модифицирования катализатора, активирующего молекулярный водород. Так, в присутствии комплекса $(Ph_3P)_3PhCl$, активирующего водород, орга-

нические соединения с карбонильными группами не гидрируются. Однако введением в реакционную смесь добавки хлористого цинка, который образует комплексы с карбонильными соединениями, Хидекею²²⁹ удалось осуществить гидрирование карбонильных соединений в тех же условиях.

4. Изомеризация субстрата в процессе гомогенного гидрирования, селективность и стереоспецифичность катализаторов гидрирования

В зависимости от природы субстрата и комплекса, процесс гидрирования может сопровождаться рядом побочных превращений. Одной из таких реакций с участием гидрида переходного металла является изомеризация олефинов, описанная многими авторами для комплексов Ir, Pt, Pd, Co, Ru и Fe. В настоящее время в литературе принято рассматривать «гидридо-σ-аллильный» (а) и «гидридо-алкильный» (б) механизмы изомеризации, которые схематически можно представить следующим образом²⁵²⁻²⁵⁴:



Изучение распределения изомеров может дать ценную информацию о механизме гомогенного гидрирования, поскольку эти процессы связаны с участием гидрида переходного металла с переносом водорода по «алкильному» или «аллильному» механизму. С этой точки зрения интересны работы по изомеризации пентена-1 в присутствии катализаторов гидрирования со связью Pt—Sn²⁵⁵.

Катализаторы гомогенного гидрирования в ряде случаев весьма селективны. Так LiAlH₄ катализирует гомогенное гидрирование пентина-2 с образованием исключительно пентена-2, а в случае сопряженных олефинов при этом сохраняется одна C=C-связь⁴¹; в присутствии комплекса Cr₂Ti(CO)₂ гексин-1 гидрируется до гексена-1¹⁸³; при гидрировании сорбиновой кислоты с помощью [Co(CN)₃]³⁻ получается, главным образом, 2-гексеновая кислота (см. табл. 1). Комплекс Co₂(CO)₈ может катализировать гидрирование ненасыщенных альдегидов до насыщенных, а при повышенной температуре жирные альдегиды гидрируются до соответствующих спиртов. Это свойство катализатора оказывается весьма важным для управления реакцией гидроформилирования. Существенно, что многие катализаторы гомогенного гидрирования, например, системы Циглера — Натта¹⁴¹ или комплекс (Ph₃P)₃RhCl¹⁹³, чрезвычайно активные по отношению к связям C=C и C≡C, не способны восстанавливать такие функциональные группы, как =CO, —CHO, —CN, —N=N—, —NO₂ и др.

Стереоспецифичность катализаторов гомогенного гидрирования в ряде случаев также ярко выражена. Так, при гидрировании малеиновой кислоты молекулярным дейтерием в присутствии комплекса (Ph₃P)₃RhCl наблюдается преимущественное *цис*-присоединение D₂, и главным продуктом реакции является 1,2-дидейтероянтарная кислота¹⁹³. По наблюдениям этих же авторов количество *цис*-гексена-2, получаю-

щегося при гидрировании гексина-2 в 20 раз превышает количество транс-гексена-2.

Направление реакции гидрирования иногда меняется в зависимости от условий реакции. Например, при гидрировании бутадиена с помощью системы $\text{CoCl}_2\text{—KCN}$, когда отношение $\text{CN}^-/\text{Co}^{2+} \leq 5$, получается транс-бутен-2, но при соотношении $\text{CN}^-/\text{Co}^{2+} \geq 6$ преимущественно образуется бутен-1¹¹⁹.

V. ЭНЗИМАТИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ, ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И КОНВЕРСИИ ВОДОРОДА

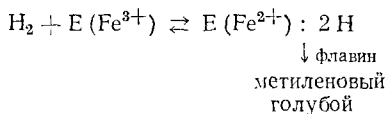
Работы Стефенсон, Стрикланда и Грина^{256–259} положили начало изучению большого класса микроорганизмов, способных активировать молекулярный водород. Такая способность была приписана энзиму или системе энзимов, который был назван гидрогеназой²⁶⁰. Для исследования каталитической способности гидрогеназ обычно использовали как реакции обмена и конверсии водорода^{237, 261–269}, так и реакции гидрирования^{263–275}.

Красна и Риттенберг²⁶⁴ на основании изучения кинетики этих реакций предложили механизм $\text{H}_2 + \text{E} \rightleftharpoons \text{H}:\text{E} + \text{H}^+$ (где E — гидрогеназа, а образующаяся при этом HE^- принимает участие в реакциях гидрирования, обмена или конверсии водорода).

При добавлении метиленового голубого или феррицианида к водной суспензии *Pr. vulgaris* реакция обмена $\text{D}_2\text{—H}_2\text{O}$ ингибируется и только после некоторого индукционного периода, в течение которого происходит гидрирование субстрата, скорость реакции обмена возрастает до прежнего значения^{265, 267}. По мнению авторов, это показывает, что при реакциях гидрирования и обмена образуется одно и то же промежуточное соединение.

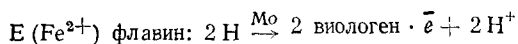
Такого же мнения придерживаются Фаркаш и Фишер²³⁷. Эти авторы изучали гидрирование фумарата в присутствии ингибиторов двух типов (CN и уретана).

Пек и др.²⁶⁶ подвергли сомнению представление о том, что катализ гидрогеназой реакции изотопного обмена можно рассматривать, как необходимое условие гидрирующей способности гидрогеназы, так как скорость реакции обмена в присутствии *Az. vin*^{276, 277} и *Rhod. rubrum*²⁷⁸ очень мала по сравнению со скоростью гидрирования. Исследование каталитической активности широкого класса микроорганизмов показало, что восстановление метиленового голубого ускоряется и такими энзимами, которые заметно не катализируют обмен. Авторы подчеркивают, что эти данные не согласуются с механизмом Красна и Риттенберга²⁶⁴ и предлагают схему реакции, согласно которой водород активируется железосодержащим энзимом, причем восстановленный энзим может окисляться метиленовым голубым или другими акцепторами с участием флавинового компонента:



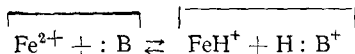
Однако они не исключают также альтернативный механизм, согласно которому комплекс восстановленного энзима может соединяться с флавином и окисляться одноэлектронными акцепторами, такими как виологеновые красители, причем в таком процессе принимает участие вто-

рой атом металла в качестве функционального компонента гидрогеназы:



Наличие железа в гидрогеназе установлено Гоберманом и Риттенбергом²⁶³, Пеком и др.²⁶⁶ и Гестом²⁷²; о роли Мо см.²⁶⁶

Процесс активации водорода по схеме, предложенной Риттенбергом и Красна, является гетеролитическим³:



а по Гесту с сотр. он является гомолитическим, причем разрыв связи Н—Н происходит на двух металлических центрах.

В то время как при гетеролитическом разрыве H_2 становится возможным восстановление таких двухэлектронных акцепторов, как метиленовый голубой, одноэлектронные процессы, такие как восстановление виологеновых красителей и реакции обмена D_2-H_2O требуют участия второго металла. Этим объясняют наблюдение, что *Az. vin.* и *Rhod. rubrum* катализируют восстановление метиленового голубого и не катализируют реакции обмена.

Результаты, полученные Красна и Риттенбергом при изучении каталитической активности различных микроорганизмов^{265, 267} в основных чертах согласуются с результатами Пека с сотр.²⁶⁶. Однако они нашли, что реакция обмена наблюдается во всех случаях, когда происходит восстановление метиленового голубого.

Сравнение гидрирующей способности бактерии *Ph. vulgaris* с активностью $[Co(CN)_5]^{3-}$ привело Кинга и Винфильда¹³⁷ к заключению, что механизм гидрирования гидрогеназой и пентацианкобальтатом одинаков.

Энергия активации реакции обмена D_2-H_2O с помощью бактерии *Pr. vulgaris*, суспендированной в фосфатном буфере, равна 7,7 ккал/моль²⁶³; другие авторы оценивают эту величину в 14 ккал/моль²³⁷. Купер с сотр.²⁶⁹ определил энергию активации реакции обмена и конверсии водорода, катализируемых *Pr. vulgaris* и *E. coli*. По их данным, в случае *Pr. vulgaris* энергия активации реакции обмена: D_2+H_2O составляет $7,47 \pm 1,11$, а орто-пара-конверсии водорода $7,35 \pm 0,46$ ккал/моль.

Таким образом, энзиматический катализ гидрирования с помощью гидрогеназ представляет собой весьма сложную цепь каталитических процессов, обеспечивающую исключительную активность и стереоспецифичность процессов в мягких условиях. В этой связи изучение соединений переходных металлов в качестве катализаторов гомогенного гидрирования дает обширный материал для моделирования биохимических процессов. При этом исключительно важным обстоятельством является наличие переходного металла в гидрогеназе. Очень важна роль кобаламина (энзима, содержащего $Co^{279-281}$) в процессе переноса водорода. Одним из примеров моделирования такого энзима является использование кобалоксима — модели витамина B_{12a} — в качестве переносчика водорода в системе с участием родиевого катализатора, гомогенно активирующего молекулярный водород²⁸².

Можно с уверенностью полагать, что исследование механизма действия энзиматических систем дает ценные сведения для создания новых, эффективных комплексных катализаторов гомогенного гидрирования. Введение в каталитические системы переносчиков водорода, а также до-

бавок, активирующих субстрат, наряду с модифицированием самих катализаторов активации водорода уже теперь позволяет получать высокоэффективные катализаторы гидрирования.

* * *

Число известных к настоящему времени систем, способных активировать водород в условиях гомогенной реакции, весьма велико — это льеи-соы основания и кислоты, соли переходных металлов и их комплексы. Среди соединений этих классов наибольшей активностью обладают комплексы переходных металлов.

Каталитическое действие комплексов переходных металлов проявляется в сравнительно мягких условиях реакции, а их активность при гидрировании органических соединений в ряде случаев не уступает и даже превосходит активность гетерогенных катализаторов. Понимание механизма действия гомогенных катализаторов гидрирования помогает выяснению как механизма гетерогенного каталитического гидрирования, так и механизма полимеризации, гидроформилирования и других реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chim. e. Ind.* **41**, 519 (1959).
2. H. F. McDuffie, E. L. Compere, H. Stone, L. F. Woo, C. H. Secoy, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1030 (1958).
3. J. Halpern, *Сб. Adv. Catalysis*, **11**, 300 (1959).
4. J. Halpern, *Quart. Rev.*, **10**, 463 (1956).
5. J. Halpern, *Adv. Catalysis*, **9**, 302 (1957).
6. W. Weller, G. A. Mills. Там же, **8**, 163 (1956); В. Уэллер, Г. А. Миллс, Катализ, ИЛ, 1966.
7. M. E. Winfield, *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)*, **5**, 217 (1955).
8. J. Halpern, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 103—124 (1965).
9. J. Halpern, *Chem. Eng. News*, **45**, 68 (1966).
10. J.-C. Lauer, *Ann. Chim.*, **10**, 301 (1965).
11. B. R. James, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 505 (1966).
12. E. Ochia, Там же, **3**, 49 (1968).
13. J. C. Bond, *Chem. Soc. Ann. Rep.*, **63**, 27 (1967); Усп. химии, **37**, 1694 (1968).
14. K. Witz, K. F. Bonhoeffer, *Ztschr. Phys. Chem.*, **177**, 1 (1936).
15. S. Abo, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, **38**, 287 (1941).
16. W. K. Wilmarth, J. C. Dayton, J. M. Flourney, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4549 (1953).
17. S. L. Miller, D. Rittenberg, Там же, **80**, 64 (1958).
18. J. M. Flournoy, W. K. Wilmarth, Там же, **83**, 2257 (1961).
19. U. Shindewolf, *Ber. Bunsenges*, **67**, 219 (1963).
20. K. Bareli, F. S. Klein, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3083.
21. J. Claves, J. C. Dayton, W. K. Wilmarth, *J. Chem. Phys.*, **18**, 759 (1950).
22. W. K. Wilmarth, J. C. Dayton, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4553 (1953).
23. P. J. Bourke, J. C. Lee, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **39**, 280 (1961).
24. K. Bar Eli, F. S. Klein, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1378.
25. G. Dirian, F. Botter, J. Ravoire, P. Grandcollot, *J. Chim. Phys.*, **60**, 139 (1963).
26. M. Calvin, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1181 (1938).
27. S. Weller, G. A. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 769 (1953).
28. O. Piringer, *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem., Geol. und Biol.*, **7**, 821, 1964 (1965).
29. T. Mizuta, T. Kwan, *J. Chem. Soc. Japan*, **10**, 1010 (1965).
30. W. K. Wilmarth, M. K. Barsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2237 (1953).
31. J. Halpern, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1372 (1961).
32. J. Halpern, Там же, **44**, 671 (1966).
33. L. Vaska, *Chem. Commun.*, 1966, 614.
34. C. Walling, L. Bollik, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2968 (1961).

35. C. Walling, L. Bolliki, Там же, **86**, 3750 (1964).
36. R. Köster, *Angew. Chem.* **383** (1956).
37. R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Ann.*, **644**, 1 (1961).
38. E. J. Dewitt, F. L. Ramp, L. E. Trapasso, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4672 (1961).
39. F. L. Ramp, E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, *J. Org. Chem.*, **27**, 4368 (1962).
40. Ам. пат. 3713986 (1964); *Organomet. Compounds*, **4**, № 3, 72 (1964).
41. L. H. Slauch, *Tetrahedron*, **22**, 1741 (1966).
42. M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2230 (1939).
43. Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев, *Химия комплексных соединений, «Высшая школа», М., 1966, стр. 190.*
44. E. Peters, J. Halpern, *J. Phys. Chem.*, **59**, 793 (1955).
45. E. A. Hahn, E. Peters, *Canad. J. Chem.*, **39**, 162 (1961).
46. E. Peters, J. Halpern, Там же, **33**, 356 (1955).
47. E. K. Macgregor, J. Halpern, *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**, 244 (1958).
48. В. А. Тулунов, М. И. Гагарина, *ЖФХ*, **38**, 1695 (1964).
49. Л. М. Пустыльников, А. Т. Лукьянов, А. Б. Фасман, Ж. Ихсанов, Д. В. Сокольский, *ЖФХ*, **39**, 2530 (1965).
50. J. Halpern, E. Peters, *J. Chem. Phys.*, **23**, 605 (1955).
51. J. Halpern, E. R. Macgregor, E. Peters, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1455 (1956).
52. E. Peters, J. Halpern, *Canad. J. Chem.*, **34**, 554 (1956).
53. W. J. Dunning, P. E. Potter, *Proc. Chem. Soc.*, **244** (1960).
54. E. A. Hahn, E. Peters, *J. Phys. Chem.*, **69**, 547 (1965).
55. A. H. Webster, J. Halpern, Там же, **60**, 280 (1956).
56. A. H. Webster, J. Halpern, Там же, **61**, 1239 (1957).
57. A. H. Webster, J. Halpern, Там же, **61**, 1245 (1957).
58. M. T. Beck, I. Gimesi, J. Parkas, *Nature*, **197**, 73 (1963).
59. M. T. Beck, I. Gimesi, *Magyar. Kem. Foly.*, **69**, 552 (1963).
60. M. T. Beck, I. Gimesi, *Acta Chim. Hung.*, **42**, 343 (1964).
61. См. ⁸, стр. 106.
62. F. Nagy, L. Simandi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungaria*, **38**, 373 (1963).
63. F. Nagy, L. Simandi, *Magyar Kem. Foly*, **68**, 310 (1962).
64. F. Nagy, L. Simandi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **38**, 213 (1963).
65. G. J. Korinek, J. Halpern, *Research (London)*, **7**, 61 (1954).
66. G. J. Korinek, J. Halpern, *J. Phys. Chem.*, **60**, 285 (1956).
67. G. A. Korinek, J. Halpern, *Canad. J. Chem.*, **34**, 1372 (1956).
68. A. H. Webster, J. Halpern, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 51—60 (1957).
69. В. А. Тулунов, *ЖФХ*, **39**, 2341 (1965).
70. J. Halpern, J. F. Harrod, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1446 (1959).
71. J. F. Harrod, J. Halpern, Там же, **37**, 1933 (1959).
72. J. F. Harrod, S. Ciccone, J. Halpern, Там же, **39**, 1372 (1961).
73. А. Б. Фасман, Ж. А. Ихсанов, *Кинетика и катализ*, **8**, 66 (1967).
74. M. Calvin, W. K. Wilmarth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1301 (1956).
75. W. K. Wilmarth, M. Barsh, Там же, **78**, 1305 (1956).
76. L. Wright, S. Weller, G. A. Mills, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1060 (1955).
77. M. Parris, R. J. P. Williams, *Disc. Faraday Soc.*, **29**, 240 (1960).
78. L. W. Wright, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3345 (1954).
79. W. K. Wilmarth, А. Ф. Караун, Там же, **78**, 1308 (1956).
80. A. J. Chalk, J. Halpern, Там же, **81**, 5846 (1959).
81. A. J. Chalk, J. Halpern, Там же, **81**, 5852 (1959).
82. A. J. Chalk, J. Halpern, Там же, **81**, 5854 (1959).
83. J. Halpern, *J. Phys. Chem.*, **63**, 398 (1959).
84. В. А. Голодов, А. Б. Фасман, Сб. статей аспирантов и соискателей Мин. Высш. и Ср. Образ. Каз. ССР, *Хим. и хим. техн.*, 1965, стр. 237.
85. J. Halpern, J. F. Harrod, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 753 (1961).
86. J. H. Flynn, H. M. Hulburt, Там же, **76**, 3393.
87. E. B. Maxted, S. M. Ismail, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1750.
88. В. А. Тулунов, *ЖФХ*, **31**, 519 (1957).
89. В. А. Тулунов, *ЖФХ*, **32**, 727 (1958).
90. В. А. Тулунов, *ЖФХ*, **36**, 1617 (1962).
91. А. И. Тулунова, В. А. Тулунов, *ЖФХ*, **37**, 2678 (1963).
92. В. А. Тулунов, *ЖФХ*, **39**, 758 (1965).
93. В. А. Тулунов, *ЖФХ*, **37**, 698 (1963).
94. В. А. Тулунов, Т. И. Евлашева, *ЖФХ*, **39**, 84 (1965).
95. B. Stouthamer, J. C. Vlugter, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 646 (1965).
96. P. N. Rylander, N. Himmelstein, D. R. Steele, J. Kreidl, *Engelhard Ind. Techn. Bull.*, **3**, 61 (1962).
97. R. D. Gillard, J. A. Osborn, P. B. Stockwell, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 284.
98. B. R. James, G. L. Rempel, *Canad. J. Chem.*, **44**, 233 (1966).

99. M. Iguchi, J. Chem. Soc. Japan, **63**, 634 (1942).
100. N. K. King, H. E. Winfield, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2060 (1958).
101. J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, Там же, **84**, 304 (1962).
102. J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, Adv. Chem., Ser., **37**, 201 (1963).
103. De Vries, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., **B63**, 443 (1960).
104. M. Murakami, Jung-Wang Kang, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 763 (1963).
105. D. N. Hume, J. M. Koltgoff, J. Am. Chem. Soc., **71**, 867 (1949).
106. A. W. Adamson, Там же, **73**, 5710 (1951).
107. G. A. Mills, S. Weller, A. Wheeler, J. Phys. Chem., **63**, 403 (1959).
108. N. K. King, M. E. Winfield, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3366 (1961).
109. T. Suzuki, T. Kwan, J. Chem. Soc. Japan, **87**, 395 (1966).
110. J. Bayston, N. K. King, M. E. Winfield, Adv. Catalysis, **9**, 311 (1957).
111. J. M. Pratt, R. J. Wilian, J. Chem. Soc., **A**, 1967, 1291.
112. O. Piringer, A. Farkas, Ztschr. Phys. Chem., **49**, 321 (1966).
113. W. P. Griffith, L. Pratt, G. Wilkinson, Nature, **182**, 466 (1958).
114. W. P. Griffith, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1959**, 2757.
115. De Vries, J. Catalysis, **1**, 489 (1962).
116. M. G. Burnett, P. J. Connolly, C. Kemball, J. Chem. Soc., **A**, 1967, 800.
117. R. G. S. Banks, J. M. Pratt, Chem. Commun., **1967**, 776.
118. L. Simandi, F. Nagy, Acta Chim. Hung., **46**, 101 (1965).
119. J. Kwiatek, J. K. Seyler, J. Organometall. Chem., **3**, 421 (1965).
120. T. Suzuki, T. Kwan, J. Chem. Soc. Japan, **86**, 713 (1965).
121. T. Suzuki, T. Kwan, Там же, **86**, 1195 (1965).
122. T. Suzuki, T. Kwan, Там же, **87**, 926 (1966).
123. T. Suzuki, T. Kwan, Там же, **88**, 400 (1967).
124. M. G. Burnett, P. J. Connolly, C. Kemball, J. Chem. Soc., **A**, 1968, 991.
125. W. Strohmeier, N. Iglauer, Ztschr. Phys. Chem. (Frankfurt), **51**, 50 (1966).
126. T. Suzuki, T. Kwan, J. Chem. Soc. Japan, **86**, 1341 (1965).
127. A. F. Mabrouk, H. J. Dutton, J. C. Cowan, J. Am. Oil. Chem. Soc., **41**, 153 (1964).
128. A. F. Mabrouk, E. Selke, W. K. Rohwedder, H. J. Dutton, Там же, **42**, 432 (1965).
129. L. Simandi, F. Nagy, Proc. Symp. Coord. Chem., Tihany, Hungary, **1964**, 329.
130. L. Simandi, F. Nagy, Acta chim. Hung., **46**, 137 (1965).
131. M. Murakami, J. W. Kang, H. Itatani, S. Senoh, N. Matsusato, J. Chem. Soc., Japan, **84**, 48 (1963).
132. M. Murakami, J. W. Kang, H. Itatani, S. Senoh, N. Matsusato, Там же, **84**, 51 (1963).
133. M. Murakami, J. W. Kang, H. Itatani, S. Senoh, N. Matsusato, Там же, **84**, 53 (1963).
134. J. W. Kang, Там же, **84**, 56 (1963).
135. K. Isogai, Y. Hazezama, Там же, **86**, 869 (1965).
136. M. Murakami, R. Kawai, K. Suzuki, Там же, **84**, 669 (1963).
137. N. K. King, M. E. Winfield, Biochem. biophys. acta, **18**, 431 (1955).
138. T. Suzuki, T. Kwan, J. Chem. Soc. Japan, **86**, 1195 (1965).
139. T. Suzuki, T. Kwan, Там же, **86**, 1343 (1965).
140. L. Simandi, F. Nagy, Magyar Kem. Foly, **71**, 6 (1965).
141. M. F. Sloan, A. S. Matlack, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **85**, 4014 (1963).
142. K. Shikata, K. Nishino, K. Azuma, Y. Tekegami, J. Chem. Soc. Japan, **68**, 358 (1965).
143. И. В. Калечиц, В. Г. Липович, Ф. К. Шмидт, Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1967, стр. 425.
144. И. В. Калечиц, В. Г. Липович, Ф. К. Шмидт, Нефтехимия, **6**, 813 (1966).
145. И. В. Калечиц, Ф. К. Шмидт, Кинетика и катализ, **8**, 614 (1967).
146. И. В. Калечиц, В. Г. Липович, Ф. К. Шмидт, Там же, **9**, 24 (1968).
147. И. В. Калечиц, В. Г. Липович, Ф. К. Шмидт, IV Междунар. конгресс по катализу (тезисы), М., 1968.
148. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомирова, И. А. Клопотова, см. ¹⁴³, стр. 436.
149. S. J. Lapport, W. R. Shuett, J. Org. Chem., **28**, 1947 (1963).
150. В. Г. Липович, Ф. К. Шмидт, И. В. Калечиц, Кинетика и катализ, **8**, 939 (1967).
151. Y. Tajima, E. Kunioka, J. Am. Oil Chem. Soc., **45**, 478 (1968).
152. Y. Tajima, E. Kunioka, J. Org. Chem., **33**, 1689 (1968).
153. В. А. Давыдов, см. ¹⁴³, стр. 441.
154. M. Orchin, Adv. Catalysis, **9**, 385 (1953).
155. I. Wender, R. Levin, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4375 (1950).
156. J. Berti, L. Marko, Acta Chim. Hung., **3**, 177 (1953).
157. J. Berti, E. Olta, L. Marko, Chem. Techn., **5**, 283 (1957).

158. W. A. Dawydoff, Там же, **11**, 431 (1959).
159. W. A. Dawydoff, Там же, **12**, 414 (1960).
160. I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3042 (1953).
161. H. Adkins, G. Kresk, Там же, **71**, 3055 (1949).
162. C. E. Aldridge, H. B. Jonassen, Там же, **85**, 886 (1963).
163. J. Laky, P. Szabo, L. Marko, Ann. Khim. Hung., **46**, 247 (1965).
164. L. Marko, Proc. Chem. Soc., **67** (1962); Magyar Tud. Akad. Kem. Tud. Oszt. Közlemeny, **18**, 563 (1962).
165. I. Wender, H. Greenfield, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2656 (1951).
166. H. Greenfield, S. Metlin, M. Orchin, I. Wender, J. Org. Chem., **23**, 1054 (1958).
167. I. Wender, H. Greenfield, S. Metlin, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4079 (1952).
168. I. Wender, R. Levin, M. Orchin, Там же, **71**, 4160 (1949).
169. Y. C. Fu, H. Greenfield, S. Metlin, I. Wender, J. Org. Chem., **32**, 2837 (1967).
170. S. Friedman, S. Metlin, A. Svedi, I. Wender, Там же, **24**, 1287 (1959).
171. S. Murahashi, S. Hovvie, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 78 (1939).
172. E. N. Frankel, E. P. Jones, V. L. Davidson, E. Emken, H. J. Dutton, J. Am. Oil Chem. Soc., **42**, 130 (1965).
173. A. Misono, I. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2718 (1967).
174. Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, Нефтехимия, **3**, 198 (1963).
175. B. Heil, L. Marko, Chem. Ber., **99**, 1086 (1966).
176. E. N. Frankel, H. M. Peters, E. P. Jones, H. J. Dutton, J. Am. Oil Chem., **41**, 187 (1964).
177. E. N. Frankel, E. A. Emken, H. M. Peters, V. L. Davison, R. O. Butterfield, J. Org. Chem., **29**, 3292 (1964).
178. E. N. Frankel, E. A. Emken, V. L. Davison, Там же, **30**, 2739 (1965).
179. I. Ogata, A. Misono, J. Chem. Soc. Japan, **85**, 748 (1964).
180. I. Ogata, A. Misono, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 900 (1964).
181. E. A. Emken, E. N. Frankel, R. O. Butterfield, J. Am. Oil Chem. Soc., **43**, 14 (1966).
182. E. N. Frankel, E. Selke, C. A. Glass, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2446 (1967).
183. K. Sinogashira, N. Nagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1179 (1966).
184. L. Vaska, J. M. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc., **84**, 679 (1962).
185. L. Vaska, Inorg. and nucl. Chem. Letters, **1**, 91 (1965).
186. G. G. Eberhardt, L. Vaska, J. Catalysis, **7**, 183 (1967).
187. M. Yamaguchi, J. Chem. Soc. Japan, **70**, 475 (1967).
188. Neth. Appl. 6605627 (1966), C. A., **66**, 5581h (1967).
189. Neth. Appl. 6608122 (1966), C. A., **66**, 26248v (1967).
190. R. S. Coffey, Chem. Commun., **1967**, 923.
191. J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, Chem. Comm., **1965**, 17.
192. F. H. Jardin, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, Chem. Ind., **1965**, 560.
193. J. A. Osborn, F. H. Jardin, J. E. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1711.
194. J. T. Mague, G. Wilkinson, Там же, **1966**, 1736.
195. D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardin, G. Wilkinson, Nature, **208**, 1203 (1965).
196. J. Jardin, F. J. McQuillin, Tetrahedron Letters, **40**, 4871 (1966).
197. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, ДАН, **170**, 1321 (1966).
198. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Совещание по гомогенному катализу (тезисы доклада), Киев, 1966.
199. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, см. ¹⁴³, стр. 429.
200. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 2041.
201. A. Misono, Y. Ushida, Chem. Commun., **1967**, 419.
202. A. J. Birch, K. A. M. Walker, Tetrahedron Letters, **1967**, 1935.
203. A. J. Birch, K. A. M. Walker, J. Chem. Soc., C, **1966**, 1894.
204. A. J. Birch, K. A. M. Walker, Tetrahedron Letters, **1966**, 4939.
205. A. J. Birch, K. A. M. Walker, Там же, **1967**, 3457.
206. S. Montelaciti, van der Ent, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1968**, 1054.
207. R. Stern, Y. Chevallier, L. Sajus, C. r., Ser. C, **264** (22), 1740 (1967).
208. Ch. O'Connor, G. Yagursky, D. Ewans, G. Wilkinson, Chem. Commun., **1967**, 420.
209. L. Vaska, R. E. Rhodes, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4970 (1965).
210. K. A. Taylor, Adv. in Chem. Ser., **70**, 195 (1968).
211. P. S. Hallman, D. Ewans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, Chem. Commun., (1967), 305.

212. R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, U. G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1691 (1963).
213. G. C. Bond, M. Hellier, *J. Catalysis*, **7**, 217 (1967).
214. H. van Bekkum, J. van Gogh, G. van Minnen-Pathus, Там же, **7**, 292 (1967).
215. L. P. van't Hof, B. G. Linsen, Там же, **7**, 295 (1967).
216. J. C. Bailar, H. Itatani, *Inorg. Chem.*, **4**, 1618 (1965).
217. J. C. Bailar, H. Itatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1592 (1967).
218. H. A. Tayim, J. C. Bailar, Там же, **90**, 4330 (1967).
219. J. C. Bailar, H. Itatani, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **43**, 337 (1966).
220. А. П. Хрущ, А. Е. Шилов, Совещание по гомогенному катализу (тезисы доклада), Киев, 1966 г.
221. А. П. Хрущ, Л. А. Токила, А. Е. Шилов, *Кинетика и катализ*, **7**, 901 (1966).
222. M. Iguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **60**, 1287 (1939).
223. R. P. Gillard, J. A. Osborn, P. B. Stockwell, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 284.
224. О. Н. Ерёмченко, О. Н. Ефимов, А. Г. Овчаренко, М. Л. Хидекель, П. С. Чекрий, II Всес. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе (тезисы доклада), Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1966.
225. В. А. Авилов, О. Н. Ерёмченко, М. Х. Хидекель, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 2781.
226. В. А. Авилов, О. Н. Ефимов, О. Н. Ерёмченко, А. Г. Овчаренко, П. С. Чекрий, М. Л. Хидекель, см. ²²⁴.
227. Е. Ф. Литвин, Л. Х. Фрейдлин, М. Л. Хидекель, Л. Ф. Топуридзе, В. А. Авилов, П. С. Чекрий, см. ¹⁴³, стр. 433.
228. Н. В. Борунова, Л. Х. Фрейдлин, М. Л. Хидекель, С. С. Даниэлова, В. А. Авилов, П. С. Чекрий, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 434.
229. М. Л. Хидекель, Докт. диссерт. Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1967 г.
230. См. ¹⁹³, стр. 1727.
231. В. К. Быховский, О. Н. Тёмкин, *Кинетика и катализ*, **1**, 374 (1960).
232. Энергии разрыва химических связей (справочник), М., 1962.
233. Я. К. Сыркин, *Усп. химии*, **28**, 903 (1959).
234. R. I. Kross, F. Glockling, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5422.
235. M. L. H. Green, *Angew. Chem.*, **72**, 719 (1960).
236. M. L. H. Green, D. J. Jones, *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **7**, 115 (1965).
237. I. Farkas, E. Fisher, *J. Biol. Chem.*, **167**, 787 (1947).
238. M. A. Bennet, *Chem. Rev.*, **62**, 611 (1962); *Усп. химии*, **35**, 303 (1966).
239. R. G. Guy, B. L. Shaw, *Adv. in Inorg. Chem. a. Radiochem.*, **4**, 78 (1962).
240. R. D. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4717 (1965).
241. S. D. Robinson, B. L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1301.
242. J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Harrod, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1965**, 131.
243. Mrs. J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, Там же, **1968**, 757.
244. H. Gilman, A. L. Jacoby, H. Ludeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2336 (1938).
245. K. Clauss, H. Bestain, *Ann.*, **654**, 8 (1962).
246. F. Hein, R. Weiss, *Ztschr. angew. allg. Chem.*, **295**, 145 (1958).
247. F. Hein, R. Weiss, *Naturwiss.*, **9**, 321 (1959).
248. J. Chatt, L. A. Dunkanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
249. И. И. Крицкая, *Усп. химии*, **35**, 393 (1966).
250. З. Н. Парнес, *ЖВХО им. Менделеева*, **12**, 24 (1967).
251. A. Vlček, A. Rusina, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 161.
252. R. S. Coffey, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3809.
253. M. Orchin, *Adv. Catalysis*, **16**, 1 (1966).
254. J. F. Harrod, A. I. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1776 (1964).
255. G. C. Bond, M. Hellier, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 35.
256. M. Stephenson, L. H. Strickland, *Biochem. J.*, **25**, 205 (1931).
257. M. Stephenson, L. H. Strickland, Там же, **26**, 712 (1932).
258. M. Stephenson, L. H. Strickland, Там же, **27**, 1617 (1933).
259. D. E. Green, L. H. Strickland, Там же, **28**, 898 (1934).
260. H. Gest, *Bacteriol. Rev.*, **18**, 43 (1954).
261. A. Farkas, L. Farkas, J. Yudkin, *Proc. Roy. Soc.*, **B115**, 373 (1934).
262. B. Cavanagh, J. Horinuti, M. Polanyi, *Nature*, **133**, 797 (1934).
263. H. D. Hoberman, D. Rittenberg, *J. Biol. Chem. Soc.*, **147**, 211 (1943).
264. A. I. Krasna, D. Rittenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3015 (1954).
265. D. Rittenberg, A. I. Krasna, *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 185 (1955).
266. H. D. Peck, A. S. Pietro, H. Gest, *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **42**, 13 (1956).
267. A. J. Krasna, D. Rittenberg, Там же, **42**, 180 (1956).
268. A. J. Krasna, E. Riklis, D. Rittenberg, *J. biol. Chem.*, **235**, 2717 (1960).
269. A. Couper, D. D. Eley, A. Hayward, *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 174 (1955).

270. A. J. Krasna, D. Rittenberg, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5295 (1955).
271. L. Farcas, B. Schneidmesser, J. Biol. Chem., **167**, 867 (1947).
272. H. Gest, J. Bacter., **63**, 111 (1952).
273. W. K. Joklik, Austr. J. Exptl. Biol. Med. Sci., **28**, 321 (1950).
274. K. J. C. Back, J. Lascelles, J. L. Still, Austr. J. Sci., **9**, 25 (1946).
275. Л. Д. Штурм, Микробиология, **26**, 710 (1958).
276. L. A. Hyndman, R. H. Burris, P. W. Wilson, J. Bacter., **65**, 522 (1953).
277. B. A. Pethica, E. R. Roberts, E. R. S. Winter, Research (London), **3**, 382 (1950).
278. H. Gest, M. D. Kamen, J. Biol. Chem., **182**, 153 (1950).
279. R. Bonnett, Chem. Rev., **63**, 573 (1963).
280. D. Dolphin, A. W. Jouson, R. Rodrigues, N. Shaw, Pure Appl. Chem., **7**, 539 (1963).
281. J. W. Collat, J. C. Abbott, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2309 (1964).
282. Е. Н. Сальникова, М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 223.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР,
Москва