

КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ, ЗАПРЕЩЕННЫХ ПО СИММЕТРИИ

В. И. Лабунская, А. Д. Шебалдова и М. Л. Хидекель

Настоящий обзор посвящен рассмотрению возможностей применения принципа сохранения орбитальной симметрии к каталитическим процессам. Изложены и обсуждены современные представления о роли переходного металла в катализе симметрично запрещенных реакций и возможные механизмы процессов. При этом большое внимание уделено корреляции каталитической активности металлсодержащих катализаторов с электронной конфигурацией переходного металла, строением комплекса и природой лигандов.

В свете представлений о согласованном и ступенчатом механизмах рассмотрены примеры каталитических реакций, запрещенных правилами Вудворда — Гоффмана: валентной изомеризации углеводородов, гидрогенизации и диспропорционирования олефинов, циклоолигомеризации.

Библиография — 137 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Основные правила сохранения орбитальной симметрии для согласованных реакций	4
III. Роль переходного металла в катализе симметрично запрещенных реакций	6
IV. Симметрично запрещенные реакции, катализируемые комплексами переходных металлов	8
1. Валентная изомеризация напряженных циклических систем	9
2. Реакция диспропорционирования непредельных соединений	19
3. Гидрогенизация олефинов	23
4. Реакции циклоолигомеризации	30

I. ВВЕДЕНИЕ

В катализе как учении о методе проведения химических процессов всегда использовались представления, развитые в физике твердого тела, органической, координационной, неорганической химии, химии высокомолекулярных соединений, энзимологии.

Успехи, достигнутые в физике твердого состояния, были фундаментом, на котором в разные исторические периоды строились многие общие теории катализа — физическая, мультиплетная, полупроводниковая, теория пересыщения и др.

Представления о роли промежуточных соединений, начиная с Сабатье и до наших дней, служат важнейшим подспорьем при подборе новых катализаторов; представления эти основывались на достижениях в

синтезе различных типов координационных и элементоорганических соединений.

Весьма полезным для катализа оказались, например, такие обобщения, как теория «мягких» и «жестких» кислот и оснований, электронные теории, развитые в органической химии, и т. д.

Данные по строению и механизму действия ферментов и общие принципы действия биологических катализаторов — основа, на которой строится «каталитическая бионика» — научное направление, ставящее своей целью создание новых высокоэффективных и специфических катализаторов.

Одно из важных достижений теоретической органической химии недавнего времени — разработка правил сохранения орбитальной симметрии для согласованных реакций (так называемые правила Вудворда — Гоффмана). В последние годы эти правила успешно использованы для объяснения и предсказания направления многих химических процессов.

Представлялось целесообразным рассмотреть применение правил Вудворда — Гоффмана к катализу реакций, запрещенных по симметрии. На примере таких важных реакций, как валентная изомеризация углеводородов, гидрогенизация и диспропорционирование олефинов, циклоолигомеризация в обзоре обсуждены некоторые возможности интерпретации механизма процесса и описания (в отдельных случаях предсказания) характера действия переходного металла — катализатора.

II. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА СОХРАНЕНИЯ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ДЛЯ СОГЛАСОВАННЫХ РЕАКЦИЙ

Правила Вудворда — Гоффмана¹⁻⁶ основаны на предположении, что направление синхронной реакции определяется симметрией высших занятых орбиталей*. Представление о том, что именно высшие занятые орбитали определяют реакционную способность молекул, высказывалось ранее и другими авторами. В этом плане следует отметить работы Фукуи и сотр. по теории граничных электронов¹³⁻¹⁵, в которых обоснованы корреляции между положением реакционного центра и максимальным значением электронной плотности в высших занятых и низших свободных орбиталях молекулы. Лонге-Хиггинс и Коулсон^{16, 17}, а также Дьюар¹⁸ использовали теорию возмущений для объяснения реакций замещения в ароматическом ряду. Достоинства и недостатки этих методов подробно анализируются в обзоре Салема¹⁹.

Основным методом Вудворда — Гоффмана является построение корреляционных диаграмм уровней энергии продуктов и реагентов и их анализ по симметрии. Если симметрия высших занятых орбиталей продуктов в основном состоянии коррелирует с симметрией основного состояния реагентов, то реакция является термически разрешенной. В случае корреляции основного состояния продуктов с возбужденным состоянием реагентов, реакция термически запрещена, но разрешена фотохимически. Основной принцип сформулирован Вудвордом и Гоффманом так: «в синхронных реакциях сохраняется орбитальная симметрия»⁶.

Поскольку нас будут интересовать главным образом реакции синхронного циклоприсоединения и электроциклические реакции, в качест-

* В монографии Вудворда и Гоффмана⁶, а также в обзорах⁷⁻¹² приведены многочисленные примеры согласованных реакций, подчиняющихся правилам орбитальной симметрии (электроциклические, сигматропные превращения, реакции циклоприсоединения, элиминирования и т. д.).

ве примера рассмотрим две корреляционные диаграммы: для реакции циклоприсоединения двух этиленовых связей и для реакции циклизации бутадиена в циклобутен. Для этого воспользуемся рассуждениями, приведенными в⁶.

При синхронном соединении двух этиленовых связей в циклобутановое кольцо четыре π -уровня двух этиленовых молекул, лежащих в двух параллельных плоскостях, и четыре σ -уровня циклобутана классифицируются по симметрии как симметричные (S) или антисимметричные (A) относительно плоскости, проходящей посередине между C -атомами этилена (плоскость 1), и плоскости, параллельной плоскости молекул и находящейся посередине между ними (плоскость 2) (рис. 1).

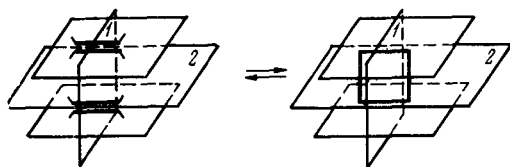


Рис. 1. Элементы симметрии для реакции одноплоскостного соединения двух этиленовых связей с образованием циклобутана

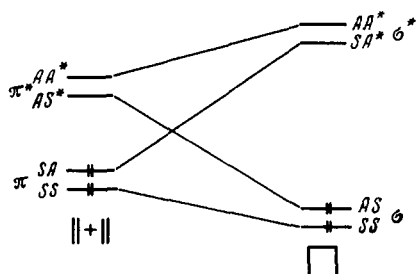
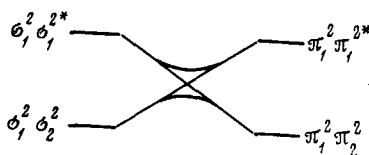


Рис. 2. Корреляционная диаграмма уровней перехода этилен+этилен \rightarrow циклобутан

Корреляционная диаграмма (рис. 2) для перехода этилен+этилен \rightarrow циклобутан показывает, что термически реакция запрещена по симметрии, так как основное состояние этилена коррелирует с возбужденным состоянием циклобутана. Для этого типа реакций общее правило сохранения симметрии записывается так: реакция разрешена термически, если $m+n=4q+2$ (m и n — число π -электронов в реагентах;

Рис. 3. Диаграмма состояний циклобутана и этилена



$q=1, 2, 3\dots$); реакция запрещена термически для системы с числом электронов $m+n=4q$.

Для запрещенных реакций имеется пересечение линий, соединяющих уровни одинаковой симметрии. Однако вследствие электронного взаимодействия система может пересечь адиабату до основного состояния продукта²⁰. Диаграмма состояний циклобутана и двух этиленовых молекул показывает, что в этом случае запрещение по симметрии обуславливает высокий энергетический барьер для перехода этилен+этилен \rightarrow циклобутан (рис. 3).

Для реакций, разрешенных по симметрии (например, реакция Дильса — Альдера), барьера, обусловленного симметрией, не существует.

Подобный анализ по симметрии для реакции циклизации бутадиена (пример электроциклической реакции) показывает⁶, что превращение π -связи в σ -связь может происходить двумя способами: при конротаторном или дисротаторном повороте концов молекулы (рис. 4). Элементом симметрии в случае конротаторного поворота является ось молекулы, дисротаторного — зеркальная плоскость отображения. Первый путь термически разрешен по симметрии, второй — запрещен (рис. 5).

Общая формулировка правил запрета для электроциклических реакций следующая: электроциклические реакции разрешены термически

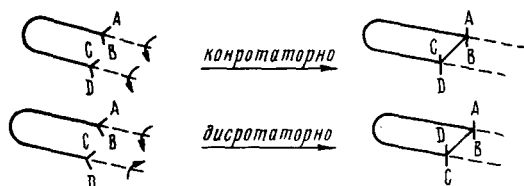


Рис. 4. Конротаторная и дисротаторная циклизация бутадиена

при конротаторном вращении, если $k=4q$ (k — число π -электронов) и разрешены фотохимически для $k=4q+2$. Для дисротаторного вращения имеет место обратное соотношение.

Следует отметить, что корреляционные диаграммы могут быть применены только для систем, обладающих симметрией. Для несимметричных систем предлагается другой метод анализа²¹.

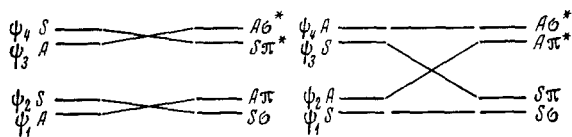


Рис. 5. Корреляционные диаграммы уровней перехода бутадиен → циклобутан

Более общий метод для широкого круга реакций, в том числе и для тех, для которых правила Вудворда — Гоффмана не применимы, был предложен Триндлом²²; он получил название метода отображения (mapping).

III. РОЛЬ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В КАТАЛИЗЕ СИММЕТРИЧНО ЗАПРЕЩЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Многие термические превращения, запрещенные по симметрии, в основе которых лежит циклоприсоединение двух этиленовых связей с образованием циклобутана или согласованное раскрытие циклобутанового кольца (реакции валентной изомеризации напряженных σ -связей, диспропорционирования олефинов, циклоолигомеризации) легко протекают в присутствии комплексов переходных металлов. В настоящее время нет единой точки зрения на роль металла в катализе таких симметрично запрещенных реакций. Основная проблема заключается в решении вопроса о согласованном или несогласованном (ступенчатом) характере подобных превращений.

Несогласованный механизм сводится к окислительно-восстановительному присоединению с образованием промежуточного комплекса, которое целесообразно рассмотреть на конкретных примерах каталитических симметрично запрещенных реакций (см. разд. IV). В случае согласованного механизма влияние металла проявляется в изменении симметрии высших занятых орбиталей органического субстрата.

Рассмотрим приложение этих представлений к реакции согласованного соединения двух олефиновых связей в циклобутановое кольцо. Как следует из корреляционной диаграммы (рис. 2), в этом процессе основную роль играют орбитали симметрии SA и AS . Для термической реакции необходимо соответствие по симметрии между основными состояниями циклобутана и двух олефиновых молекул, что может получиться при смешении металлических и олефиновых орбиталей в комплексах переходный металл — олефин и металл — циклобутан. Впервые корреляционные диаграммы для таких комплексов были приведены Манго и Шахтшнайдером²³ для одноконтанного $(2s+2s)^*$ циклоприсоединения двух олефинов.

Для осуществления согласованного присоединения двух олефинов необходимо, чтобы была заселена разрыхляющая AS -орбиталь олефинов (рис. 2). Так как в этиленовых π -орбиталях наивысшей занятой орбиталью является SA -орбиталь, то при образовании комплекса металл — олефин электронная пара переходит с этой орбитали на подходящую по симметрии металлическую d -орбиталь, а AS^* -орбиталь получает электронную пару с d -орбитали той же симметрии (AS)^{24, 25}.

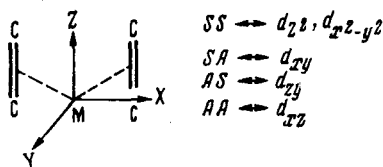


Рис. 6

Рис. 6. Комплекс металл — бис(олефин)

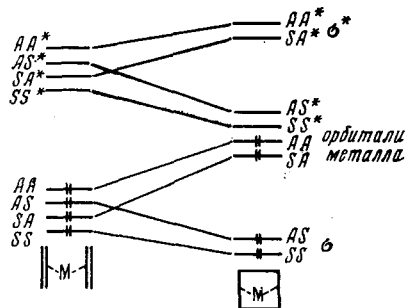


Рис. 7

Рис. 7. Корреляционная диаграмма перехода комплексов металл — бис(олефин) → металл — циклобутан

Для комплекса металл — бис(олефин) при выбранной системе координат имеется следующее соответствие по симметрии между орбиталями металла и олефинов (рис. 6). Взаимодействие металлических и олефиновых орбиталей приводит к такому их заполнению, что запрещенное по симметрии превращение этилен+этилен→циклобутан в присутствии металла становится разрешенным, как это следует из корреляционной диаграммы (рис. 7).

При построении этой корреляционной диаграммы не принималось во внимание лигандное поле нереагирующих лигандов, т. е. диаграмма построена для комплекса металл — бис(олефин). В этом случае все d -орбитали являются вырожденными. Между тем, присутствие нереагирующих лигандов создает лигандное поле, расщепляющее d -орбитали, что необходимо учитывать при изучении катализа симметрично запрещенных реакций²⁶. В реальных каталитических системах образование промежуточного комплекса $ML_n(\text{олефин})_2$ сопровождается расщеплением d -уровней. Степень расщепления и распределение уровней зависят

* Здесь и далее индексы s и a означают супраконтактное и антарконтактное присоединение, ср. 7.

от природы лиганда и строения комплекса. Симметрия высшей занятой орбитали комплекса определяется его геометрией. Для сильных лигандных полей, когда расщепление d -орбиталей велико, возможны два случая: первый, когда высшей занятой орбиталью комплекса металл — циклобутан является орбиталь симметрии SA , второй, когда высшей занятой орбиталью в этом комплексе будет орбиталь симметрии AS (рис. 8). Как следует из рис. 8, переход этилен+этилен→циклобутан остается симметрично запрещенным, т. е. в этом случае имеется лигандно-полевое ограничение по симметрии²⁸.

В электроциклических реакциях, катализируемых переходными металлами, взаимодействие орбиталей реагента и металла приводит к такому же эффекту, что и для реакций циклоприсоединения типа $(2+2)$.

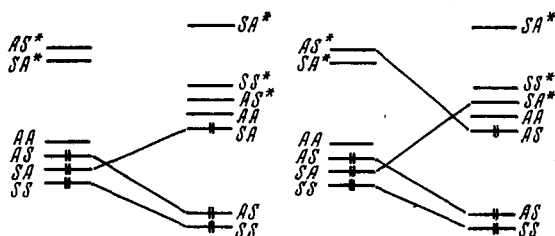


Рис. 8. Корреляционные диаграммы переходов комплексов металл—бис(олефин)→металл—циклобутан для сильных лигандных полей

Существует также другая точка зрения на роль металла в катализе симметрично запрещенных реакций, высказанная Ван-дер-Лугтом²⁷. По его мнению, роль металла заключается не в изменении симметрии орбиталей в реагентах, а в понижении активационного барьера запрещенной реакции. Действительно, корреляционная диаграмма состояний для реакций согласованного раскрытия циклобутанового кольца в случае плоско-квадратного комплекса ML_2 (циклобутан) и ML_2 (олефин), где металл имеет оболочку d^8 , подтверждает эту точку зрения. Однако, как показал Манго²⁸, этот пример является частным случаем катализа, когда вследствие влияния лигандного поля расщепление d -орбиталей

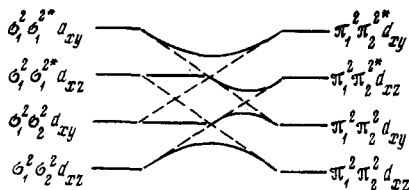


Рис. 9. Диаграмма состояний комплексов металл—бис(олефин) и металл—циклобутан

таково, что реакция остается симметрично запрещенной, но активационный барьер ее сильно понижается за счет смешения занятых орбиталей с низколежащими возбужденными орбиталями (рис. 9).

IV. СИММЕТРИЧНО ЗАПРЕЩЕННЫЕ РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Со времени опубликования правил Вудворда—Гоффмана¹⁻⁵ стали известны многочисленные примеры катализируемых переходными ме-

таллами реакций, которые запрещены правилами сохранения орбитальной симметрии. К их числу относятся реакции валентной изомеризации напряженных циклических систем, диспропорционирования и гидрогенизации олефинов, а также реакции циклоолигомеризации. Рассмотрение перечисленных каталитических превращений с позиций правил сохранения орбитальной симметрии оказывается весьма полезным для определения условий, при которых следует ожидать протекания подобных процессов.

В настоящее время существуют три точки зрения на механизм симметрично запрещенных реакций, катализируемых переходными металлами. Во-первых, реакцию можно рассматривать как согласованный процесс типа $(2+2)$, который становится разрешенным по симметрии благодаря взаимодействию электронных уровней органического субстрата и металла²⁶. Согласно другой точке зрения²⁷, введение орбиталей металла, промежуточных по энергии между высшей занятой и низшей свободной орбиталями субстрата, приводит к значительному понижению энергии активации реакции, которая остается по симметрии запрещенной. Наконец, возможен третий путь — несогласованный процесс, при котором реакция идет через металлоорганические промежуточные соединения, образованные благодаря окислительному присоединению металла к субстрату^{29, 30}.

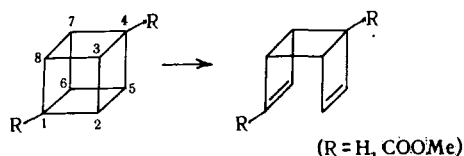
1. Валентная изомеризация напряженных циклических систем

Среди симметрично запрещенных реакций, известных к настоящему времени, большой интерес вызывают реакции, связанные с валентно-изомерными превращениями циклических систем с высоконапряженными σ -связями. Являясь в большинстве случаев «термически запрещенными» согласно правилам Вудворда — Гоффмана, эти реакции необычайно легко протекают при мягких условиях в присутствии соединений переходных металлов; они характеризуются также высокой селективностью и стереоспецифичностью. Помимо теоретической значимости в плане развития принципа сохранения орбитальной симметрии, реакции валентной изомеризации оказываются полезными для препаративной органической химии, так как открывают пути синтеза некоторых уникальных углеводородов (например, кунеана, семибульвалена).

Чрезвычайно интересным примером каталитической валентной изомеризации напряженных σ -связей являются изомерные превращения кубана^{31, 32}, а также гомокубильных^{33, 34}, 1,1'-бисгомокубильных³³⁻³⁸ и вторичных^{39, 40} кубановых систем, сведения о которых появились в печати совсем недавно. Само существование и термическую устойчивость высоконапряженных кубановых соединений, вероятно, можно объяснить правилами Вудворда — Гоффмана, согласно которым термические перегруппировки типа $(\sigma 2a + \sigma 2a)$ для этих молекул в основном состоянии запрещены.

В качестве катализаторов изомеризации кубана и его производных исследовались ионы и комплексы ряда переходных и непереходных металлов — родия, серебра, палладия, меди, магния, цинка, железа, ртути. Однако каталитически активными в этом процессе явились лишь соединения Ag^I , Rh^I , Pd^{II} , причем их каталитическое действие на кубановые системы оказалось разнообразным и высокоспецифичным.

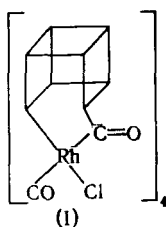
В присутствии каталитических количеств диеновых комплексов типа $[\text{Rh}(\text{диен})\text{Cl}]_2$ (где диен — норборнадиен, циклооктадиен-1,5 или *син*-трициклооктадиен) быстро и количественно протекает изомеризация кубана в *син*-трициклооктадиен³¹.



Этот процесс можно рассматривать как согласованное раскрытие циклобутанового фрагмента по типу ($\sigma 2s + \sigma 2s$), т. е. как согласованный разрыв связей C_1-C_2 и C_5-C_6 разрешенный благодаря участию переходного металла подходящей электронной конфигурации (d^8), который выступает в роли донора электронов на разрыхляющие орбитали кубана подходящей симметрии. Однако экспериментальных доказательств, подтверждающих согласованный механизм, получено не было.

Кассаром, Итоном и Гальперном³¹ приведены некоторые данные для обоснования несогласованного механизма изомеризации кубана в трициклооктадиен. В соответствии с этим механизмом стадией, определяющей скорость реакции, является разрыв одной $C-C$ -связи благодаря окислительному присоединению металла к кубану. Следует отметить, что окислительное присоединение хорошо известно для родиевых и других d^8 -комплексов^{29, 30}.

В пользу несогласованного пути свидетельствуют кинетические данные, распределение изомерных продуктов в случае изомеризации монозамещенного кубана, и, главное, выделение промежуточного родиевого комплекса при стехиометрической реакции кубана с димером дикарбонилродийхлорида. Тетрамерная структура промежуточного комплекса (I), что соответствует тетрагональной структуре атома родия, довольно обосновано доказана его химическими превращениями и ИК-спектрами³¹.



Эффективным катализатором изомерных превращений кубана и его производных является ион серебра^{32, 34}. Катализируемая Ag^+ ($AgClO_4$ в бензоле) валентная перегруппировка самого кубана приводит к образованию его насыщенного изомера — кунеана (пентацикло[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]октана) — представителя важных природных кольцевых систем (молекула кунеана должна быть на $\sim 30-40$ ккал/моль менее напряжена по сравнению с кубаном).



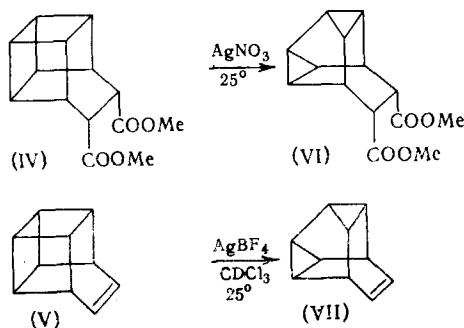
Аналогичное превращение претерпевает кубан под влиянием комплексов Pd^{II} (например, $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$)³².

Замечательная способность иона серебра промотировать симметрично запрещенные скелетные перегруппировки наглядно проявляется в случае валентной изомеризации не только кубана, но и его производных — гомокубильных, 1,1'-бисгомокубильных и вторично-кубановых систем. В частности, гомокубан (II) в присутствии AgBF_4 превращается в пентацикло[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]нонан (III) ³³.



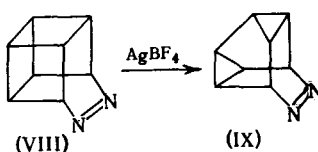
Несмотря на то, что гомокубановая структура примерно на 45 ккал/моль более напряжена, чем пентациклононановая, чисто термическая перегруппировка ($\sigma 2a + \sigma 2a$) II в III запрещена правилами Вудворда — Гоффмана. Легкость процесса, катализируемого Ag^+ , по-видимому, обусловлена смещением орбиталей металла с напряженными σ -орбиталями гомокубана, в результате чего появляются новые занятые молекулярные орбитали, свойства симметрии которых совместимы с разрешенной изомеризацией.

В качестве примеров валентной изомеризации 1,1'-бисгомокубильных производных можно привести перегруппировку соединений (IV) и (V) в соответствующие пентациклические изомеры (VI) и (VII) ³³⁻³⁵:

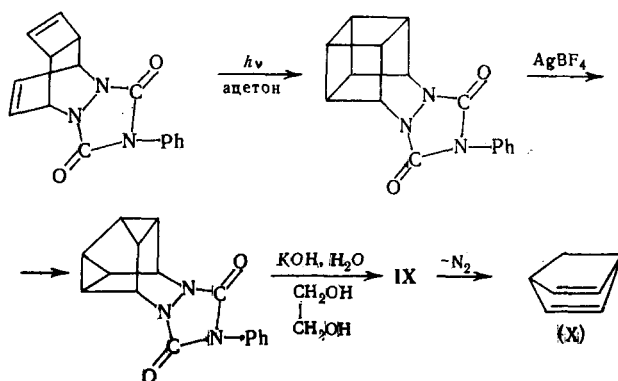


Образование пентациклического диэфира (VI) отмечалось и при термической изомеризации. Это дает основание полагать, что в данном случае роль переходного металла сводится к понижению энергетического барьера реакции, тем более, что имеет место превращение четырех циклобутановых колец в термодинамически более устойчивые два циклопропановые и два циклопентановые кольца. Соединения ртути, меди, цинка, железа, родия, а также минеральные кислоты оказались неактивными в этой реакции.

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае соединения (V) происходит перераспределение σ -связей, тогда как π -связь циклобутенового кольца, более склонная к координации с металлом, остается неизменной ³³. Диазопроизводное (VIII), между тем, в условиях катализа ионом серебра не претерпевает изомерных превращений в IX, по-видимому, вследствие наличия неподеленных электронных пар атомов азота, легко взаимодействующих с металлом ³⁶.

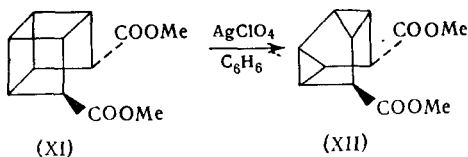


Следует отметить, что катализируемая Ag^+ перегруппировка 1,1'-бисгомокубильных систем использована в препаративных целях, в частности, для синтеза практически недоступного ранее углеводорода — семибульвалена (X) ³⁶:



В то время как попытки получить этот труднодоступный углеводород путем валентной изомеризации непосредственно соединения (VIII) оказались неудачными ³⁶, использование его N,N'-дизамещенных (например, N,N'-дизфира) привело к положительным результатам ³⁷.

Стереоспецифичность реакций каталитической валентной изомеризации кубановых систем прекрасно иллюстрируют катализируемые Ag^+ перегруппировки вторично-кубановых соединений ^{39, 40}. Например, из *эндо-эндо*-дизфира (XI) образуется с количественным выходом *эндо-эндо*-тетрацикло[3.3.0.0.2.⁸.0^{4,6}]октановое производное (XII), а *экзо-экзо*-дизфир превращается соответственно в *экзо-экзо*-изомер ⁴⁰:

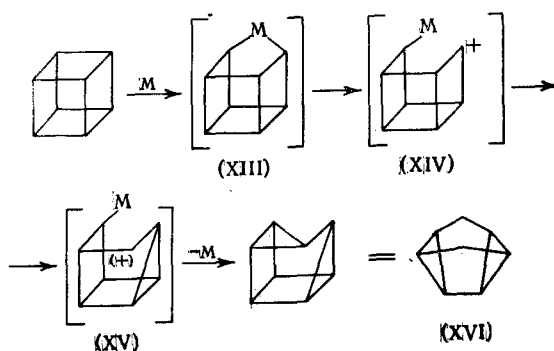


Подобная стереоселективность наблюдалась и в случае тетразамещенных ³⁹.

На основании распределения продуктов реакции, а также сравнения скорости изомеризации различных *экзо-эндо*-изомеров, авторы ³⁹ пришли к выводу, что σ -связи, при которых находятся заместители, в реакции не участвуют (C_1-C_2 , C_5-C_6 , C_2-C_3 и C_4-C_5). Кроме того, многочисленные примеры изомеризации гомо-, 1,1'-бисгомокубильных и вторичнокубановых систем убедительно показали, что наличие связи C_2-C_3 не является необходимым для реакции.

Резкое различие в каталитических свойствах между Ag^I и Pd^{II} с одной стороны, и Rh^I — с другой в реакциях валентной изомеризации кубана и его производных не может быть объяснено в пределах электронных конфигураций, так как $\text{Pd}^{II}(4d^8)$ имеет большее сходство с $\text{Ag}^I(4d^{10})$, чем с изoeлектронным $\text{Rh}^I(4d^8)$. По всей вероятности, факторами, определяющими в данном случае механизм реакции, являются окислительные свойства металлов или влияние лигандного поля.

Наиболее общее представление о катализируемой Ag^I , Pd^{II} и Rh^I валентной изомеризации кубана и родственных соединений дано Кассаром и соавторами⁴¹ на основе несогласованного карбонийионного механизма, одной из стадий которого является окислительное присоединение:



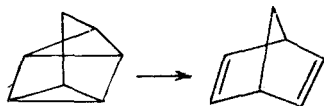
Окислительное присоединение металлических ионов (Ag^+ , Pd^{2+} , Rh^+) к молекуле кубана приводит к образованию металлоорганического аддукта (XIII), который в случае ионов Ag^{2+} , Pd^{4+} , очевидно, превращается в циклобутилкарбонийион (XIV) (благодаря сильно выраженному окислительному характеру этих металлических ионов). Ион (XIV), в свою очередь, должен перегруппировываться в более стабильный циклопропилкарбонийион (XV). Последующее восстановительное элиминирование иона металла должно привести к конечному продукту [например, к кунеану (XVI)]. В случае катализа Rh^I дальнейшее превращение родийорганического соединения в карбониевый ион, вероятно, не может произойти вследствие более низкой (сравнительно с Ag^{II} и Pd^{IV}) окислительной способности Rh^{III} .

Изучение влияния положения и электронных эффектов заместителей на скорость изомеризации кубановых систем позволило получить данные, также подтверждающие ступенчатый механизм^{39, 40, 42}. Так, установлена⁴² линейная корреляция свободной энергии между константами скорости перегруппировки 1,4-дизамещенных кубанов и полярными δ^* -константами Тафта. Перегруппировка идет тем медленнее, чем более отрицательна эта константа (чем больше электроноотталкивающее влияние заместителя). Близкие величины скоростей изомеризации всех стереоизомеров вторично-кубанового эфира (XI) и превращения более напряженного 1,4-дикарбометоксикубана, вероятно, могут свидетельствовать о большем влиянии электронных факторов сравнительно с геометрическими, что объяснимо только в рамках ступенчатого механизма.

Несмотря на приведенные выше довольно убедительные аргументы в пользу несогласованного пути валентной изомеризации кубановых систем, нельзя окончательно отказаться от интерпретации этих реакций на основе представлений о согласованном механизме.

Некоторые факты можно попытаться объяснить за счет влияния лигандного поля. Очевидно, различное каталитическое действие изоэлектронных Pd^{II} и Rh^{I} связано не с заполнением d -оболочек, а с неодинаковым влиянием поля лигандов (например, $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Rh}(\text{диен})\text{Cl}]$). Замена лигандов даже в одном родиевом комплексе может привести к потере его активности в изомеризации кубана (к такому эффекту приводит, в частности, замена диеновых лигандов на трифенилфосфиновые³¹). Что касается выделения промежуточного комплекса родия с кубаном и его замещенными, то следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Подобное родийорганическое соединение удалось выделить только в случае димера родийкарбонилхлорида, что нельзя не поставить в известную зависимость от специфических свойств окиси углерода как лиганда. Манго и Шахтшнайдер показали²⁶, что этот лиганд накладывает значительное ограничение лигандно-полевого характера на согласованное раскрытие циклобутанового кольца. Авторы не рекомендуют использовать в качестве катализаторов реакций валентной изомеризации СО-содержащие комплексы. Механизм валентной изомеризации кубана и его производных, катализируемой переходными металлами (Ag^{I} , Pd^{II} , Rh^{I}), в настоящее время окончательно не установлен. Решение этого вопроса станет возможным при появлении дополнительных экспериментальных данных, их подробном анализе с учетом орбитальной симметрии с построением корреляционных диаграмм в каждом конкретном случае.

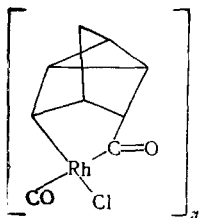
Среди реакций валентной изомеризации напряженных циклических систем, запрещенных правилами Вудворда — Гоффмана, особого внимания заслуживает превращение квадрициклена в норборнадиен^{43–45}:



Именно на примере этой скелетной перегруппировки наиболее обстоятельно была изучена зависимость каталитической активности комплексов переходных металлов от степени заполнения d -оболочки и от геометрической конфигурации комплексов⁴⁵.

Эффективными катализаторами количественного превращения квадрициклена в норборнадиен явились моно- и диолефиновые комплексы родия, палладия и платины (ди- μ -хлорбис(бицикло[2.2.1]диен-2,5)диродий, ди- μ -хлортетракис(этилен)диродий, дихлоро(1,5-циклооктадиен)палладий, ди- μ -хлорбис(π -металлил)дипалладий и дихлоро(бицикло[2.2.1]гептадиен-2,5)платина), а также комплексы ряда переходных металлов с фталоцианином и тетрафенилпорфирином⁴⁵.

По поводу механизма этой реакции, как и в случае кубана, существуют два мнения: это либо согласованное раскрытие циклобутанового кольца, либо несогласованный процесс, включающий первоначальное раскрытие только одной С—С-связи циклобутанового фрагмента за счет окислительного присоединения. Веским аргументом в пользу несогласованного механизма служит образование комплекса родия с квадрицикленом⁴³ при взаимодействии димера родийкарбонилхлорида с избытком квадрициклена. По структуре этот комплекс подобен соответствующему комплексу кубана (1)³¹. Однако вполне вероятен также согласованный механизм, так как возможна легкая координация молекулы с металлом благодаря π -характеру циклопропановых связей, общих для трех- и четырехчленных колец⁴⁴.



Способность металлов катализировать изомеризацию квадрициклена, как показал Манассен⁴⁵, в первую очередь связана с заполнением *d*-оболочки. Активными в этом процессе явились ионы металлов с электронной оболочкой *d*⁶, *d*⁷, *d*⁸, тогда как *d*⁹ и *d*¹⁰-ионы не катализировали реакцию (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

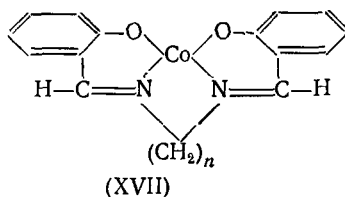
Каталитическая активность плоских квадратных комплексов двухвалентных металлов в реакции изомеризации квадрициклена *

Электронное строение	d^6	d^7	d^8	d^9				d^{10}		
Ион металла	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Pt^{2+}	Rh^{1+}	Pd^{2+}	Cu^{2+}	Ag^{2+}	Zn^{2+}
	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—

* Активен +, неактивен —.

С точки зрения согласованного механизма такая корреляция активности металла со степенью заполнения *d*-оболочки для данного типа катализа вполне объяснима. В *d*⁶-комплексах родия, палладия, платины *d_{xy}*-орбиталь (т. е. орбиталь симметрии *AS*) должна быть свободной или высшая незанятая *p*-орбиталь по энергии должна быть достаточно близка к занятой *d*-орбитали. В *d*¹⁰-комплексах Cu^I, Ag^I все орбитали заняты, и эти ионы по-видимому не способны катализировать согласованное раскрытие циклобутанового кольца.

Влияние лигандов на каталитическую активность комплексов, которое уже отмечалось (см. разд. II), обусловлено расщеплением металлических орбиталей. На примере изучения комплексов с тетрадентатными лигандами (фталочианином, тетрафенилпорфирином, некоторыми основаниями Шиффа) в изомеризации квадрициклена Манассен показал, что основным условием каталитической активности комплекса является его плоско-квадратная конфигурация⁴⁵. Именно эта конфигурация обладает свободными октаэдрическими местами для координации молекул квадрициклена с образованием промежуточного комплекса такой симметрии, что становится разрешенным согласованное раскрытие циклобутанового кольца. Как только конфигурация комплекса-катализатора отклоняется от плоской, симметрия промежуточного комплекса меняется, вследствие чего реакция согласованного раскрытия кольца остается симметрично запрещенной. Так например, наиболее активным катализатором перегруппировки квадрициклена оказался плоско-квадратный комплекс кобальта с основанием Шиффа при *n* = 2 (XVII).



Комплексы с $n > 2$, имеющие отклонения от плоской конфигурации, неактивны в этой изомеризации. Кроме того, необходимость наличия свободных октаэдрических мест в плоско-квадратных комплексах подтверждается данными по ингибированию их каталитической активности пиридиновыми основаниями, которые, как известно, координируются именно на октаэдрических местах металлопорфиринов⁴⁶.

Таким образом, поле лигандов, наряду с заполнением d -орбиталей металла, является важным фактором в катализе симметрично запрещенных реакций. В целом можно отметить, что каталитическая активность каждого металла в реакциях согласованного присоединения (или разрыва связей) зависит от его способности образовывать комплексы определенной симметрии. Вот почему одни металлы обладают каталитической активностью, а другие не способны к этому.

Детальному изучению были подвергнуты изомерные превращения бицикло-[1.1.0]-бутана, который входит в качестве структурного фрагмента в ряд полициклических молекул. Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал дает возможность заключить, что направление валентной изомеризации бициклобутанов, катализируемой комплексами и ионами переходных металлов, определяется типом металла, природой лигандов, а также положением алкильных заместителей в бициклобутановой системе.

Под влиянием иона серебра алкилзамещенные бициклобутаны претерпевают почти количественное и в значительной степени стереоспецифическое превращение в диены⁴⁷⁻⁵⁰. Так, *экзо-экзо*- и *эндо-экзо*-2,4-диметилбициклобутаны превращаются в основном в *транс-транс*- и *цис-транс*-2,4-гексадиены соответственно^{47, 48}.

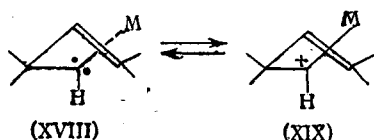
В аналогичных условиях из 1,2,2-триметилбициклобутана наряду с 2,4-гексадиенами образуется соответствующий винилциклопропан⁴⁹, а незамещенный бициклобутан превращается в бутadiен⁴⁷.

Иначе протекает изомеризация в присутствии Pd-содержащих катализаторов^{50, 51}. Так, под влиянием $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ как 2,4-диметилбициклобутан, так и его 1,3-диметил-изомер превращаются главным образом в 2-метилпентадиен-1,3⁵⁰. На примере комплексов палладия $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ и $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ авторы⁵¹ показали, что существенное влияние на направление изомеризации бициклобутанов оказывает природа лиганда, связанного с переходным металлом. При использовании малых количеств катализатора ($\sim 0,2$ мол. %) следует учитывать возможность лигандного обмена во время реакции, что может привести к аномальным продуктам⁵¹.

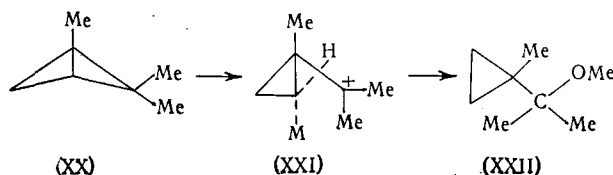
В присутствии карбонильных комплексов родия, иридия и рутения алкилбициклобутаны превращаются в диены и в винилциклопропан, причем структура и соотношение продуктов определяются положением алкильных заместителей в исходном бицикле^{50, 52, 53}.

Механизм валентно-изомерных превращений бициклобутановой системы явился предметом обширной дискуссии. Было предложено несколько альтернативных механизмов. Перегруппировку бициклобутанов в 1,3-диеновую систему под влиянием иона серебра Пакетт и соавт.^{48, 54} вначале рассматривали как согласованный процесс типа $[\sigma 2a + \sigma 2a]$. Однако более поздние работы^{49, 53, 55, 56} привели к отказу от согласованного механизма катализируемой Ag изомеризации бициклобутана и родственных систем. В качестве промежуточного был предложен⁴⁹ Ag-карбониевый ион, возникающий в результате разрыва центральной $\text{C}_1\text{—C}_3$ связи бициклобутана и последующего комплексообразования с ионом серебра. Согласно представлениям Гассмана и сотр.⁵³ промежуточное соединение представляет собой карбеновый комплекс переходного ме-

талла (XVIII), связанный с гидрид-карбонийионом (XIX):

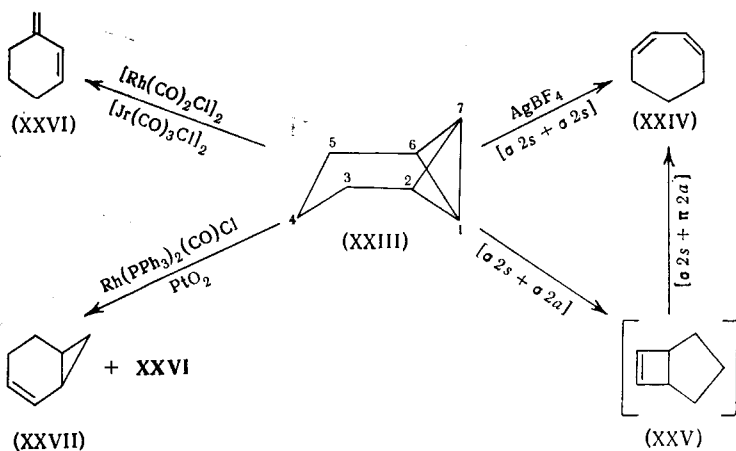


Впоследствии этим авторам^{57, 58} удалось получить непосредственное доказательство того, что взаимопереход XVIII \leftrightarrow XIX является ступенчатым процессом, включающим последовательный разрыв C₁—C₂- и C₁—C₃-связей бициклобутана под влиянием комплекса переходного металла. Образование циклопропилкарбинилкатиона (XXI), предшествующее возникновению структур XVIII \leftrightarrow XIX, подтверждается тем, что в среде сильного нуклеофильного растворителя — метанола — в присутствии [Rh(CO)₂Cl]₂ из 1,2,2-триметилбициклобутана (XX) был получен соответствующий метоксициклопропан (XXII):



Однако авторы⁵⁸ не исключают возможность иного ступенчатого механизма в зависимости от применяемого растворителя.

Валентная изомеризация трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана (XXIII) катализируется широким кругом переходных металлов; направление реакции определяется типом применяемого катализатора (см. схему).



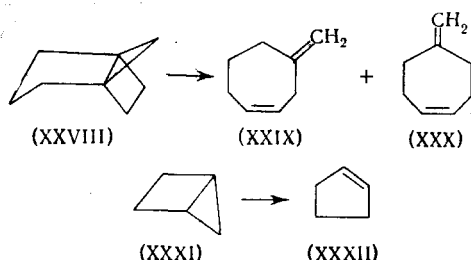
В присутствии AgBF₄ XXIII быстро и с количественным выходом превращается в 1,3-циклогептадиен (XXIV)^{47, 54}. Учитывая роль Ag⁺ в ряде согласованных процессов, это превращение можно рассматривать как результат запрещенного по симметрии согласованного раскрытия цикла по типу [σ2s+σ2s]. При несогласованном механизме может осуществляться двухступенчатый процесс, включающий в качестве начальной стадии термически разрешенную перегруппировку [σ2s+σ2a] XXIII в бицикло[3.2.0]гептен-6 (XXV)⁵⁹ и последующее раскрытие цикла по типу [σ2s+π2σ].

При изомеризации **XXIII** под влиянием Rh-, Ir-, Pt-, Ru-, Pd- и Cu-содержащих катализаторов единственным (или основным) продуктом является 3-метиленциклогексен (**XXVI**), выход которого определяется типом лиганда^{60, 61}; в незначительных количествах образуется также бицикло[4.1.0]гептен-2 (**XXVII**).

Нельзя не обратить внимания на тот факт, что Pd⁰, Pt^{IV+}, Rh^I оказались аналогичными по своему каталитическому действию в данной реакции. Причина этого пока неясна.

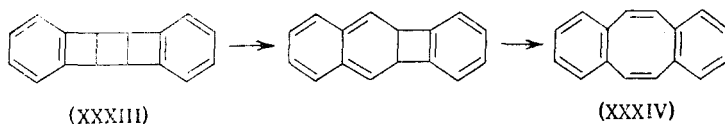
Способность гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов (PtO₂, Pd/C) катализировать изомеризацию трициклогептана дает основание полагать, что изомеризация возможна и при гидрогенизации высоконапряженных циклов в присутствии подобных катализаторов.

В качестве примеров валентной изомеризации полициклических систем можно привести изомерные превращения трицикло[3.2.1.0^{1,5}]-октана (**XXVIII**) в 4- и 5-метиленциклогептены (**XXIX**, **XXX**)⁶² и переход бицикло[2.1.0]пентана (**XXXI**) в циклопентен (**XXXII**)⁶³, протекающие в присутствии карбонильных комплексов родия, иридия и рутения:



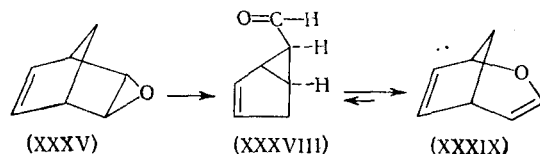
Механизм этих превращений по аналогии с изомеризацией бициклобутана и трициклогептана рассматривается⁶² в рамках ступенчатого процесса с образованием в качестве промежуточного металл-карбенового комплекса, подобно структурам (XVIII) ↔ (XIX).

Некоторые валентно-изомерные перегруппировки связаны с раскрытием циклобутенового кольца, которое входит в состав бициклической или трициклической системы. Например, дибензотрициклооктадиен (**XXXIII**) в присутствии ионов серебра при комнатной температуре изомеризуется до дибензоциклооктатетраена (**XXXIV**)⁶⁴⁻⁶⁶:

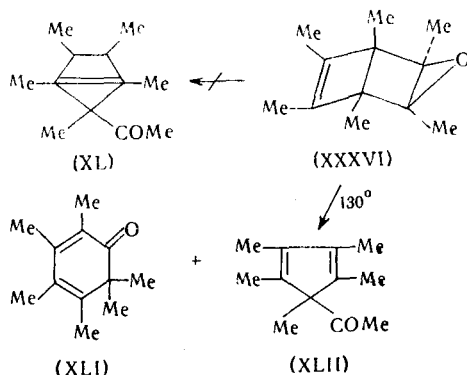


Запрещенное дисротаторное раскрытие цикла **XXXIII** → **XXXIV**, очевидно, становится разрешенным благодаря добавочным орбитальным металла-катализатора.

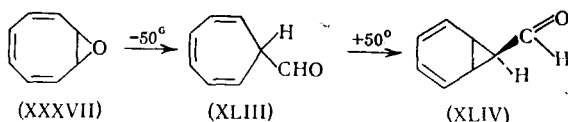
Недавно появились сообщения^{67, 68} об изомерных превращениях эпоксидов норборнадиена (**XXXV**), гексаметилбензола Дьюара (**XXXVI**) и циклооктатетраена (**XXXVII**). Под влиянием димера родийдикарбонилхлорида (**XXXV**) количественно превращается в альдегид (**XXXVIII**) и циклический эфир (**XXXIX**):



Термическая перегруппировка XXXVI разрешена и является согласованным процессом [$\pi 2a + \sigma 2s + \sigma 2a$], который должен привести к очень напряженной циклической системе (XL); однако в действительности продуктами термической изомеризации оказываются циклогексадиенон (XLI) и циклопентадиенкетон (XLII). Каталитическая изомеризация более специфична и приводит в основном к XLII.



Эпоксид циклооктатетраена (XXXVII) в присутствии $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ легко превращается в альдегид (XLIII), который при нагревании до 50° изомеризуется в *экзо*-альдегид (XLIV) (вероятно, благодаря дисротаторному раскрытию цикла).

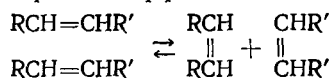


Перегруппировки эпоксидов (XXXV) — (XXXII), катализируемые родием, авторы^{67, 68} рассматривают как несогласованный процесс, включающий стадию окислительного присоединения металла с разрывом связи C—O.

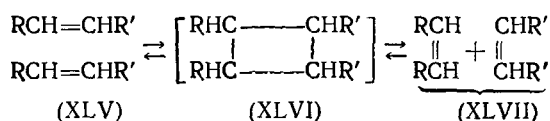
Следует отметить, что несмотря на большое внимание к реакциям валентной изомеризации напряженных циклических систем, катализируемым переходными металлами, до сих пор не сложилось единого мнения относительно того, согласованным или ступенчатым является механизм этих превращений. По-видимому, для этого сейчас не имеется еще достаточного экспериментального материала.

2. Реакция диспропорционирования непредельных соединений

Реакция диспропорционирования двойной углерод-углеродной связи^{69, 70}, катализируемая комплексами переходных металлов, может быть рассмотрена как реакция, подчиняющаяся правилам сохранения орбитальной симметрии Вудворда—Гоффмана⁶:



Общепринятым в настоящее время является механизм с образованием в качестве промежуточного состояния четырехчленного цикла, «квазациклобутана» (XLVI), который способен распадаться в двух направлениях с образованием продуктов и исходных веществ⁷⁴:



Результаты опытов с содержащими меченые атомы олефинами подтвердили, что перераспределение двойных связей происходит через четырехцентровое состояние⁷²⁻⁷⁴. Следовательно, реакцию диспропорционирования можно рассматривать как одноконтактное циклоприсоединение (и циклораспад) типа $[\pi 2s + \sigma 2s]$, запрещенное правилами Вудворда—Гоффмана.

Корреляционная диаграмма для превращения (XLV→XLVII)²⁶ представлена на рис. 10. Как следует из корреляционной диаграммы, для осуществления этого превращения необходимо, чтобы были заполнены орбитали симметрии SA^* в продуктах реакции (XLVII) или орбитали AS^* в исходных олефинах (XLV). Только при этом условии может промежуточно образоваться циклобутановая структура и затем две новых молекулы олефина (рис. II).

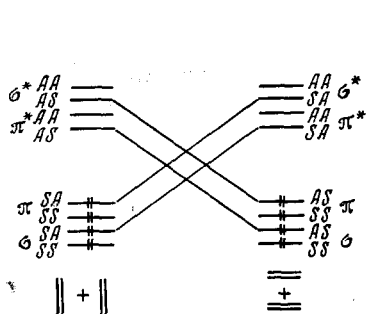


Рис. 10

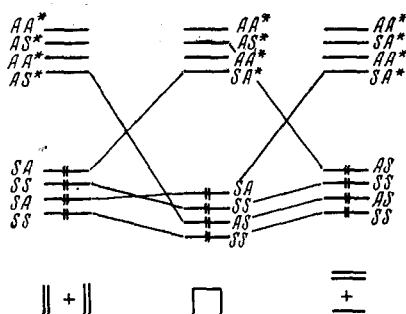


Рис. 11

Рис. 10. Корреляционная диаграмма для реакции диспропорционирования олефинов

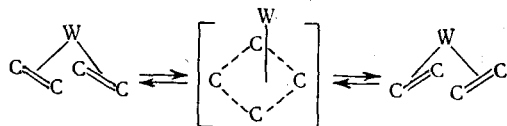
Рис. 11. Корреляционная диаграмма переходов олефин→циклобутан→олефин

Реакция диспропорционирования непредельных углеводородов является каталитической и может проходить в условиях как гомогенного, так и гетерогенного катализа^{69, 70}.

Рассмотрение корреляционной диаграммы (рис. 11) показывает, что взаимодействие олефинов с металлом может сделать процесс диспропорционирования разрешенным по симметрии в том случае, если в комплексе [металл — бис(олефин)] будут иметься низколежащие заполненные орбитали симметрии AS и SA . Выполнение этого условия зависит от геометрии промежуточного комплекса и от степени воздействия полей неизменяющихся лигандов.

В первых работах по гомогенному диспропорционированию Кальдерон и соавторы⁷⁵ предположили, что промежуточный комплекс имеет форму тетрагональной пирамиды, в основании которой лежат две моле-

кулы олефина, образующие квадрат, а атом металла (вольфрама) находится в вершине:



Положение остальных лигандов оставалось неясным. Предполагалось, что двойные связи ослабляются вследствие координации олефинов с металлом, благодаря чему становится возможным обмен алкилиденных групп.

Более точная геометрия промежуточного комплекса была предложена Ваном и Менапаче⁷⁶ (для каталитической системы $WCl_6 + n-BuLi$), а также Хьюзом⁷⁷ (для нитрозильных комплексов молибдена). Промежуточный комплекс может быть представлен в виде октаэдра с олефиновыми лигандами в *цис*-положении или в форме архимедовой антипризмы (рис. 12).

Гальдоу и Мак-Грегор⁷⁸ провели расчеты и построили корреляционные диаграммы превращений олефины \rightarrow циклобутан \rightarrow олефины¹, катализируемых металлами с заполнением d^6 и d^8 . Эти авторы нашли, что при наличии сильных лигандных полей и низкоспиновых конфигураций наиболее благоприятна следующая геометрия промежуточного комплекса: тригональная бипирамида (D_{3h}) \rightleftharpoons квадратная пирамида (C_{4v}) \rightleftharpoons тригональная бипирамида (рис. 13).

Конфигурация тетраэдра или плоского квадрата имеет сильные полевые ограничения для перераспределения двойных связей в олефинах. Квантово-механические расчеты, проведенные для металлов с заполнением d^6 и d^8 , показали, что при наличии сильного лигандного поля переход олефины \rightleftharpoons циклобутан невозможен^{26, 78}. Для слабых лигандных полей, когда расщепление d -уровней невелико, такое превращение возможно за счет смещения орбиталей основного состояния с низлежащими возбужденными орбиталями.

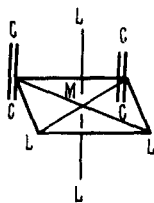
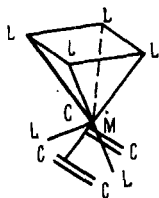


Рис. 12

Рис. 12. Возможные структуры промежуточного комплекса M бис(олефин) в реакции диспропорционирования

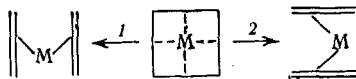
Рис. 13. Геометрия промежуточного комплекса в реакции диспропорционирования олефинов для низкоспиновых d^6 и d^8 конфигураций металлов



Рис. 13

Манго и Шахтшнайдер²⁶ на основании расчетов расширенным методом Хьюкеля построили корреляционные диаграммы для карбонильных

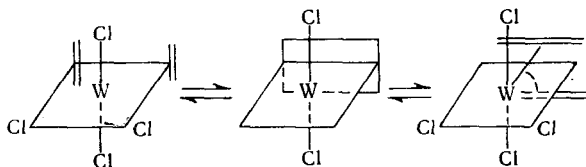
и хлорсодержащих комплексов железа и никеля. Были рассмотрены плоско-квадратная и тетраэдрическая конфигурации комплексов ML_2 (олефин)₂ и ML_2 (циклобутан). Оказалось, что переход *бис* (олефин) \rightleftharpoons циклобутан с сохранением плоско-квадратной конфигурации всего комплекса имеет ограничения по симметрии, так как основное состояние реагентов в этом случае коррелирует с возбужденным состоянием продуктов. Для тетраэдрической конфигурации запрещение по симметрии отсутствует, но раскрытие циклобутанового кольца может проходить только в каком-либо одном направлении (1 или 2)



В частности, для металлов с заполнением d^8 и d^8 симметрично-разрешенным является путь 1, а для металлов d^{10} — путь 2.

При наличии в комплексе лиганда CO благодаря сильному расщеплению d -орбиталей появляется энергетический барьер вдоль разрешенной части перехода. Следовательно, при использовании в качестве катализаторов комплексов с сильными лигандами можно ожидать, что пойдет реакция циклоприсоединения, а не диспропорционирования, так как для последней необходимо, чтобы распад циклобутанового кольца мог бы идти в обоих направлениях. Такие условия могут быть осуществлены в слабых лигандных полях, где расщепление d -орбиталей невелико.

Диспропорционирование олефинов в присутствии каталитической системы $WCl_6 + RMgHal$ ⁷⁹, по-видимому, протекает по четырехцентровому механизму, так как хлор как лиганд не создает сильных полей. Восстановление WCl_6 до WCl_4 и последующая координация двух молекул олефина у атома вольфрама в состоянии d^2 позволяют предположить переход олефины \rightleftharpoons циклобутан \rightleftharpoons олефины, т. е. следующую схему:



Попытки каталитического разложения циклобутана в олефины на катализаторах диспропорционирования не увенчались успехом, что дало основание Петиту и сотр.^{80, 81} предложить схему диспропорционирования по четырехцентровому механизму, исключив, однако, циклобутан как промежуточное соединение. Авторы предположили образование тетраметиленового промежуточного комплекса, который возникает в результате взаимодействия d -орбиталей металла и четырех метиленовых орбиталей олефина. Это взаимодействие также строго ограничено по симметрии, т. е. допускаются переходы только между орбиталями одинаковой симметрии. Такое взаимодействие приводит к образованию четырехцентровой системы XLVIII (рис. 14), которая может распадаться в двух направлениях: 1 — получаются исходные вещества и 2 — образуются продукты диспропорционирования.

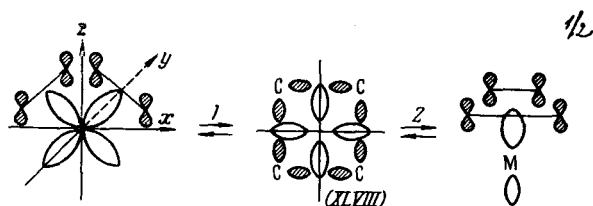


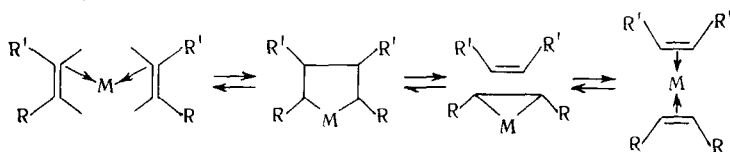
Рис. 14. Возможный механизм реакции диспропорционирования

Существенное отличие этого механизма от механизма, включающего образование циклобутана, заключается в том, что в данной схеме углеродные σ -связи исходных олефинов разрываются одновременно с π -связями. Координация тетраметиленового интермедиата с металлом происходит за счет четырех координационных мест, т. е. металл должен быть в низкой степени окисления. В подтверждение своей гипотезы Петит⁸¹ приводит результаты диспропорционирования пентена-2 и нонена-4 под влиянием комплекса $\text{Are}p - \text{W}(\text{CO})_3$. Авторы предполагают, что при использовании $\text{W}(\text{CO})_3$ удаление одной CO -группы является решающим фактором для образования комплекса тетраметилен — $\text{W}(\text{CO})_2$, так как только в этом случае вольфрам имеет четыре свободных координационных места. При избытке CO диспропорционирование не происходит, что объясняют недостаточным числом свободных мест для координации тетраметиленового комплекса.

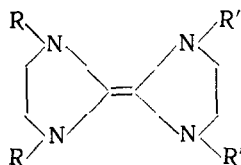
По нашему мнению, при избытке CO получается неблагоприятная для перехода олефин \rightleftharpoons циклобутан конфигурация промежуточного комплекса $\text{M}-(\text{олефин})$, и, кроме того, CO создает сильное лигандное поле. Существование тетраметиленового комплекса как промежуточного соединения представляется также маловероятным, так как предлагаемый авторами⁸¹ анализ по симметрии не дает удовлетворительных результатов при рассмотрении совместного диспропорционирования олефинов с внутренней и концевой двойной связью.

Все обсужденные выше схемы механизма диспропорционирования олефинов, независимо от структуры промежуточного комплекса, предполагают, что процесс является согласованным. Однако в последнее время появились данные, свидетельствующие о возможной реализации постулированного ранее Кассаром, Итоном и Гальперном³¹ несогласованного механизма этой реакции.

Образование в качестве промежуточного соединения металлоцикла предложено в работе⁸²:



Карбеновые комплексы были выделены как промежуточные (под влиянием комплексов Rh^{I})⁸³ при диспропорционировании «электронобогатых» олефинов типа



Таким образом, вопрос о механизме реакции диспропорционирования олефинов остается пока дискуссионным.

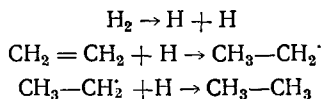
3. Гидрогенизация олефинов

Особый интерес представляет применение правил сохранения орбитальной симметрии к такому важному в теоретическом и прикладном отношениях процессу, как каталитическое гидрирование непредельных соединений в присутствии комплексов переходных металлов.

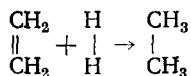
Несмотря на то, что гомогенному гидрогенизационному катализу посвящено большое количество работ (в том числе и обзоров⁸⁴⁻⁸⁷), многие вопросы механизма реакции и действия катализаторов остаются дискуссионными. В частности, не установлена последовательность взаимосвязанных стадий активирования молекулярного водорода и активации субстрата. Не получили достаточно убедительного объяснения причины селективного действия комплексных катализаторов.

Рассмотрение реакции каталитического гидрирования двойной углерод-углеродной связи как согласованного процесса присоединения молекулярного водорода к двойной связи олефина, по нашему мнению, позволяет допустить, что первой стадией гомогенного гидрирования является комплексообразование олефина с металлом. Селективность действия комплексных катализаторов должна быть связана с характером координации непредельного субстрата с металлом.

Некаталитическое гидрирование. Для реакции некаталитического гидрирования двойной C=C-связи возможны два пути: свободно-радикальный с диссоциацией молекулы водорода и последующим присоединением атомов водорода по двойной связи:

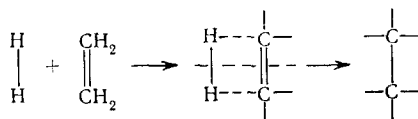


либо согласованное присоединение молекулы водорода к олефину:

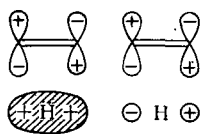


Согласно правилам сохранения орбитальной симметрии Вудворда — Гоффмана⁶, первый путь является симметрично разрешенным^{88, 89}, однако вследствие большой энергии диссоциации молекулы водорода (104 ккал/моль) реакция имеет высокий активационный барьер. В связи с этим для некаталитического гидрирования олефинов необходимы очень жесткие условия: высокие температуры и давления⁹⁰.

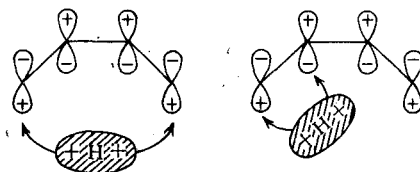
Второй путь — согласованное присоединение — предполагает образование промежуточного четырехцентрового состояния с последующим одновременным разрывом связей H—H и C=C и образованием новых C—H-связей:



Моноолефины и олефины с несопряженными кратными связями, как и молекула водорода, относятся к точечной группе симметрии D_{nh} ; высшими занятыми орбиталями в основном состоянии являются орбитали A_{1g} водорода и B_{3u} олефина. В переходном состоянии при согласованном присоединении (четырёхцентровая конфигурация, точечная группа C_{2v}) высшие занятые орбитали имеют симметрию A_1 и B_2 , а орбиталь B_{3u} переходит в B_1 и оказывается возбужденной орбиталью. Таким образом, основное состояние реагентов по симметрии коррелирует с возбужденным состоянием промежуточной конфигурации, вследствие чего согласованное присоединение водорода к моноолефинам и олефинам с изолированными двойными связями является симметрично запрещенным^{88, 89}. По правилам Вудворда — Гоффмана⁶, реакции, запрещенные термически, могут быть осуществлены фотохимически; следовательно, фотохимическое гидрирование олефинов вполне может протекать по четырехцентровому механизму:



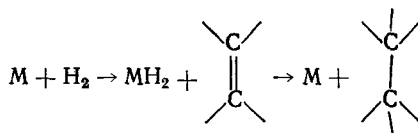
Что касается сопряженных диенов, то их гидрогенизация является процессом, разрешенным по симметрии в случае присоединения водорода в положения 1,4 (или 2,3) и симметрично запрещенным для присоединения 1,2 (или 3,4)^{88, 89}:



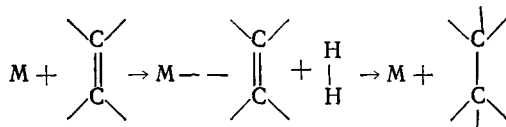
Каталитическое гомогенное гидрирование олефинов. В настоящее время гомогенное гидрирование в общем случае рассматривают как ступенчатый процесс с последовательным присоединением атомов водорода к двойной связи олефина. Предполагается, что первой стадией является активация молекулярного водорода за счет взаимодействия его с металлом (гомолитическое расщепление с образованием моно- или дигидридов или гетеролитическое расщепление с образованием моногидрида). Ослабление Н—Н-связи может происходить как за счет перехода электронов с заполненной d -орбитали металла на разрыхляющую орбиталь молекулы водорода⁹¹, так и благодаря перераспределению электронной плотности между связывающей занятой орбиталью молекулы водорода и свободной орбиталью металла^{87, 92}. Вопросы активации молекулярного водорода простыми и комплексными ионами переходных металлов подробно обсуждены в работах^{84, 85, 87, 91}.

На возможность согласованного присоединения молекулы водорода к двойной С=С-связи впервые указал Пирсон^{88, 89}. Симметрично запрещенная реакция, как уже отмечалось, может стать разрешенной по симметрии благодаря участию в ней переходного металла²³. Если рассматривать каталитическое гидрирование как согласованный процесс, то можно выделить три возможных пути реакции:

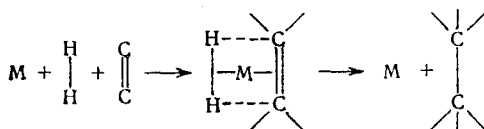
1. Образование комплекса $(M\text{H}_2)$ и последующее взаимодействие его с субстратом



2. Образование комплекса (металл — олефин) и последующее взаимодействие его с водородом:



3. Одновременная координация молекул водорода и олефина с металлом и последующее взаимодействие водорода с олефином в комплексе:



Для образования двух новых связей С—Н при гидрировании двойной связи необходимо, чтобы имело место взаимодействие незанятой орбитали молекулы водорода (A_{1u}) и занятой орбитали олефина (B_{3u}) или занятой орбитали водорода (A_{1g}) со свободной орбиталью олефина (B_{2g}). В отсутствие переходного металла подобное взаимодействие орбиталей молекулы водорода и субстрата запрещено по симметрии.

При координации молекулы водорода или олефина с металлом благодаря взаимодействию заполненной d -орбитали металла с незанятой орбиталью координируемой молекулы (рис. 15) ограничение по симметрии снимается, независимо от геометрии образующегося комплекса. В обоих случаях рассматриваемый фрагмент комплекса имеет симметрию C_{2v} .

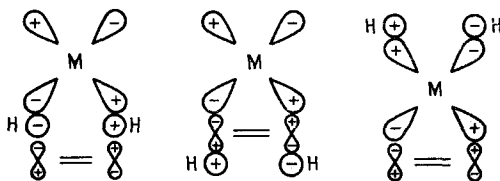


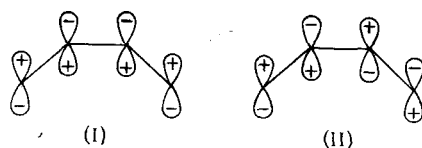
Рис. 15. Возможные промежуточные конфигурации в реакции каталитического гидрирования олефинов

При одновременной координации молекул водорода и олефина с металлом согласованное присоединение невозможно, если обе молекулы лежат в одной плоскости (рис. 15). Отклонение от плоской конфигурации может привести к тому, что один атом водорода окажется расположенным ближе к молекуле олефина, чем другой; в таком случае не имеет смысла рассматривать согласованный процесс.

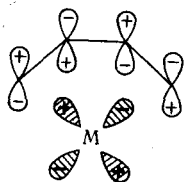
Таким образом, в зависимости от предполагаемого механизма гомогенного гидрирования металл является активатором молекулярного водорода (в схеме ступенчатого процесса) или благодаря взаимодействию с субстратом меняет симметрию высших занятых орбиталей реагентов, и запрещенная реакция становится разрешенной (схема согласованного присоединения).

Рассмотрение реакции гидрирования двойной связи как согласованного процесса позволяет объяснить селективное действие комплексов переходных металлов при гидрировании сопряженных диенов. Как упоминалось выше, присоединение молекулы водорода к сопряженным олефинам в положение 1,4 (или 2,3) есть процесс симметрично разрешенный. В результате такого присоединения должны образовываться моноолефины с внутренней двойной связью. Роль металла-катализатора в этом случае сводится только к понижению активационного барьера без изменения симметрии системы^{27, 93}.

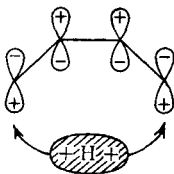
Сопряженные диены имеют две разрыхляющие π -орбитали: (I) и (II):



Координация диена с металлом и образование дативной связи происходит при взаимодействии орбитали (II) с заполненной d -орбиталью металла. На примере образования комплекса (металл — бутadiен) было показано, что электронная плотность смещается от периферии к центру молекулы диена⁹³.



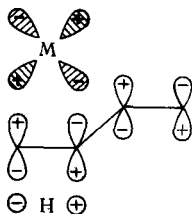
Разрыхляющая π -орбиталь (I) остается свободной, но по своей симметрии она может взаимодействовать с заполненной σ -орбиталью водорода, т. е. будет иметь место присоединение водорода в положения 1,4 с образованием в качестве продуктов гидрирования моноенов с внутренней двойной связью.



Таким образом, взаимодействие металла с субстратом не меняет симметрию высших занятых орбиталей, участвующих в образовании связей C—H, а только снимает энергетическую разницу между ними.

Другая картина имеет место при гидрировании сопряженных диенов в положения 1,2. Процесс согласованного присоединения молекулы водорода к этой двойной связи, как и для моноолефинов, является симмет-

рично запрещенным. Взаимодействие субстрата с металлом может сделать присоединение 1,2 разрешенным по симметрии, но при условии, что координация диена с металлом будет происходить только по месту гидрируемой связи, т. е. электронная плотность связи металл — диен должна быть смещена к концу молекулы диена:



Продуктами реакции в этом случае должны быть терминальные олефины.

Высокая селективность, которую обнаруживают комплексы металлов IV периода в гидрировании сопряженных диенов до моноолефинов (табл. 2), по-видимому, связана именно со способом координации молекулы диена с металлом. Например, при использовании в качестве катализаторов комплексов хрома и ванадия в продуктах почти отсутствуют моноены с концевой двойной связью^{98, 99, 101}; это нельзя не поставить в определенную связь с тем, что комплексы этих металлов с моно- и несопряженными олефинами встречаются редко. Полученные при гидри-

ТАБЛИЦА 2

Гидрирование сопряженных диенов в присутствии комплексных катализаторов

Катализатор	Субстрат	Продукт гидрирования	Выход, %	Ссылки на литературу
$\text{CoCl}_2 - \text{KCN} (\text{CN}/\text{Co} > 6)$	Бутадиен	1-Бутен-1	80—85	95
$\text{CoCl}_2 - \text{KCN} (\text{CN}/\text{Co} < 5,5)$		<i>транс</i> -Бутен-2		
		<i>цис</i> -Бутен-2	86	
$\text{CoH}(\text{Ph}_2\text{PEt})_2$	Бутадиен	Бутен-1	11	96
		<i>цис</i> -Бутен-2	50	97
$\text{Co}(\text{acac})_3 + \text{Et}_2\text{AlCl} + \text{Ph}_2\text{PPt}$	Бутадиен	<i>цис</i> -Бутен-2	38,7	
		Бутен-1	39,7	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_3$	Изопрен	2-Метилбутен-2	95	98
$\text{PhCOOCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	Гексадиен-1,3	<i>цис</i> -Гексен-2	66	99
		<i>цис</i> -Гексен-3	40	
$\text{PhCOOCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	Гексадиен-2,4	<i>цис</i> -Гексен-2	90	99
		<i>цис</i> -Гексен-2	10	
$\text{PhCOOCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	Метилсорбат	Метил- <i>цис</i> -3-гексеноат		99
RuCl_2	Изопрен	2-Метилбутен-2		100
		3-Метилбутен-1		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$	Изопрен	2-Метилбутен-2	97	101
$\text{FeCl}_3 + \text{PPh}_3 + \text{AlEt}_3$	Бутадиен	Бутадиен	22	102
		Бутен-2	13	
		Бутен-1	56,9	
		Бутан	83	
$\text{Ru}-\text{N}$ -фенилаланин	Изопрен	Изопентан	8,4	103
		3-Метилбутен-1	15,4	
		2-Метилбутен-1	40,7	
		2-Метилбутен-2	35,4	

ровании гексадиенов в присутствии трикарбонильного комплекса хрома гексен-2 и гексен-3 не изомеризуются, что, вероятно, может свидетельствовать о неспособности этих металлов (в частности, хрома) в опреде-

ленной степени окисления координировать олефины по месту одной только двойной связи.

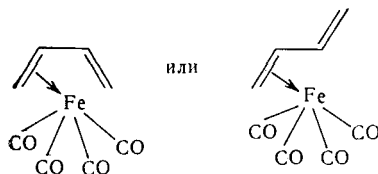
Возможность согласованного присоединения молекулы водорода к сопряженным диенам как в положения 1,4, так и 1,2 может быть проиллюстрирована на примере гидрирования бутадиена в присутствии пентацианокобальта^{94, 95, 104–115}.

Как показали Квиатек с сотр.⁹⁵, состав продуктов гидрирования зависит от отношений CN^-/Co . При отношении $CN^-/Co \leq 5,5$ основным продуктом является *транс*-бутен-2 (70–86%), а при отношении $CN^-/Co > 6$ образуется преимущественно бутен-1 (80–85%). Такое изменение выхода бутена-1 и бутена-2 авторы^{95, 107, 115} объясняют возможностью формирования при низких соотношениях π -аллильного, а при высоких — σ -аллильного промежуточных комплексов.

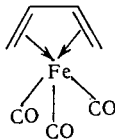
С точки зрения согласованного присоединения представляется возможным дать следующее объяснение вышеприведенным результатам. При низких соотношениях циан-иона и кобальта координация бутадиена происходит, вероятно, на комплексном ионе $[Co(CN)_5]^{3-}$ (активность этого иона доказана)^{116–118}, и образуется комплекс, в котором электронная плотность связи металл — диен локализована в области второго и третьего углеродных атомов диена, т. е. диен выступает как бидентатный лиганд. В этом случае симметрично-разрешенным будет присоединение водорода в положения 1,4, в результате чего образуется бутен-2.

При высоком отношении CN^-/Co еще одно координационное место металла занимает цианогруппа (по-видимому, образуется $[Co(CN)_6]^{4-}$) и координация диена оказывается возможной только по одной двойной связи (бутадиен выступает в роли монодентатного лиганда). При этом становится симметрично разрешенным присоединение водорода по связи 1,2, следствием чего является преимущественное образование бутена-1.

Известным подтверждением высказанных соображений может служить существование бутадиенового комплекса тетракарбонила железа, где диен действует как монодентатный лиганд:

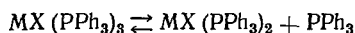


В то же время известно, что в комплексе с трикарбонилем железа бутадиен занимает два координационных места:



Рассмотрение реакции гидрирования двойной углерод-углеродной связи как согласованного процесса позволяет предположить комплексообразование металла с олефином как первую стадию гомогенного гидрирования. Эта точка зрения может быть подтверждена рядом экспериментальных данных по гидрированию моноолефинов и несопряженных диенов в присутствии индивидуальных комплексов переходных металлов и комплексных металлоорганических соединений (катализаторов типа Циглера — Натта).

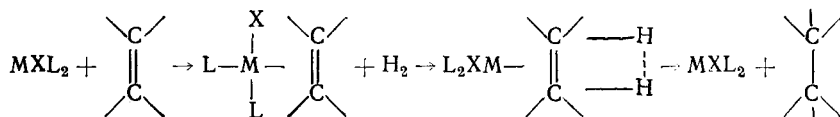
При изучении гидрирования олефинов на фосфиновых комплексах родия и иридия было установлено, что первый этап реакции гидрирования в присутствии этих комплексов — отрыв одной фосфиновой группы, т. е. освобождение одного координационного места^{119–121}:



Вторым этапом должно быть комплексообразование металла с одним из реагентов: либо образование гидроида металла, либо образование комплекса металл — олефин.

Предположение, что промежуточным соединением в этой реакции является дигидридный комплекс металла, основано на том, что был выделен дигидрид иридия^{122, 123}. Однако при изучении кинетики гидрирования этилена в присутствии $IrH(CO)(PPh_3)_3$ Барнетт и Моррисон¹²⁴ обнаружили, что образующийся комплекс $IrH_3(CO)(PPh_3)_3$ является ингибитором реакции. Данные по кинетике гидрирования диметилового эфира малеиновой кислоты¹²⁵ свидетельствуют о том, что первой стадией реакции является образование комплекса иридия с субстратом, который затем взаимодействует с водородом.

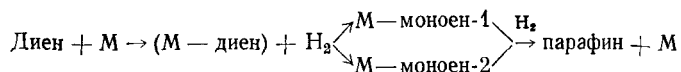
На основании кинетических исследований гидрирования олефинов в присутствии $Rh(Cl)(PPh_3)_3$ и $RhH(CO)(PPh_3)_2$ Вилкинсон и сотр.^{126–128} также считают первоначальной стадией образования комплекса металл — олефин (порядок реакции по олефину меняется от первого до нулевого). Эти данные позволяют предположить согласованное присоединение водорода по схеме:



Как известно, активными катализаторами гидрирования моноолефинов и несопряженных диенов являются комплексные металлоорганические катализаторы типа Циглера — Натта^{84, 85}. Было найдено¹²⁹, что уменьшение восстановительной способности алюминийорганического компонента $(AlEt_3 \gg Al(i-Pr)_3 > AlEt_2Cl > AlEtCl_2 > Al(OEt)Et_2)$ приводит к падению каталитической активности системы. Переходные металлы по активности в реакции гидрирования олефинов располагаются в следующий ряд: $Co \gg Ni > Fe > Mn \simeq Cr > V > Ti$, т. е. их эффективность возрастает с увеличением числа d -электронов. Расчет интегралов перекрывания связи металл — олефин показал¹³⁰, что энергия этой связи уменьшается в том же порядке: $Ni < Co < Fe < Mn < Cr < V < Ti$.

Следовательно, образование комплекса металл — олефин является важным этапом в реакции гидрирования изолированной двойной связи и приводит к возможности согласованного присоединения водорода.

При использовании катализаторов типа Циглера — Натта в гидрировании сопряженных диенов не наблюдается селективности^{102, 131}; в продуктах реакции обнаруживаются моноены с внутренней и концевой двойной связью, а также парафины. Весь процесс можно представить следующей схемой:



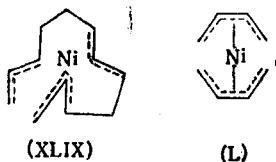
Отсутствие селективного действия, по-видимому, связано с возможностью координации образующихся в процессе гидрирования моноолефинов с металлами IV группы в низкой степени окисления.

4. Реакции циклоолигомеризации

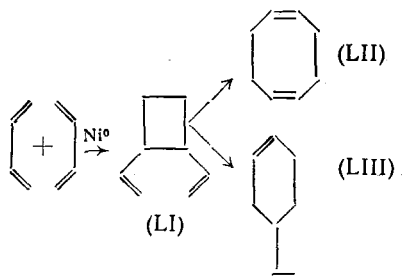
Среди реакций циклоолигомеризации олефинов, катализируемых комплексами переходных металлов, наибольший научный и практический интерес представляет циклоолигомеризация бутадиена. Эта реакция может быть рассмотрена как согласованное присоединение в отличие от реакции полимеризации, протекающей как замыкание цепочки на третьем звене. В пользу согласованного присоединения свидетельствует тот факт, что высшие и средние кольца при полимеризации бутадиена образуются только при сильном разбавлении, тогда как циклоолигомеризация имеет место лишь при больших концентрациях мономера.

Образование циклододекатриена и циклооктатетраена из бутадиена является процессом симметрично запрещенным $(2+2+2)$ и $(2+2)$.

В присутствии переходного металла, например никеля, этот процесс становится разрешенным, благодаря координации бутадиена на металле и образованию комплексов π -аллильного типа (XLIX, L) ¹³²⁻¹³⁵, которые были выделены ¹³⁴⁻¹³⁶.

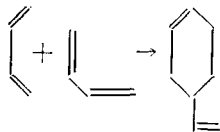


Изучая димеризацию бутадиена на комплексах никеля, Хеймбах и Бреннер ¹³³ нашли, что в присутствии нульвалентного никеля бутадиен через дивинилциклобутан (LI) превращается в 1,5-циклооктадиен (LII) и 4-винилциклогексен (LIII) с преимущественным образованием (LII):



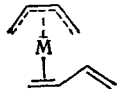
При низких концентрациях бутадиена **LI** появляется в продуктах реакции в количестве до 40%. Взаимодействие бутадиена с изопреном в присутствии тех же катализаторов приводит к образованию циклододекатриена ¹³⁴, что также может быть объяснено согласованным присоединением.

Образование **LIII** можно представить как результат разрешенного по симметрии взаимодействия двух π -связей одной молекулы бутадиена и одной π -связи второй молекулы, т. е.



Низкий выход **LIII**, по-видимому, связан с малой вероятностью такой ориентации молекул относительно друг друга. Роль металла в этом слу-

чае, если число координационных мест ограничено, может сводиться к облегчению такой ориентации и образованию комплекса типа:



В частности, известны примеры^{132, 135}, когда введение дополнительного лиганда (например, трифенилфосфина или CO) приводит к образованию исключительно **LIH**. Винилциклогексен также является единственным продуктом при олигомеризации бутадиена в присутствии родиевых комплексов в растворителях с большой комплексообразующей способностью (например, в диметилформамиде)¹³⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 396 (1965).
2. R. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 2046 (1965).
3. R. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 2511 (1965).
4. R. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 4385 (1965).
5. R. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 4389 (1965).
6. Р. Вудворд, Р. Гоффман, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., 1971.
7. Г. Б. Гилл, Усп. химии, **40**, 1105 (1971).
8. Дж. Волмер, К. Сервис, Усп. химии, **39**, 2286 (1970).
9. J. Volmer, K. Serwis, J. Chem. Educ., **47**, 491 (1970).
10. S. J. Miller, в сб. Advances in physical organic chemistry, **6**, 185 (1968).
11. A. Jefferson, F. Schrinmann, Quart. Rews., **22**, 391 (1968).
12. H. J. Hansen, H. Schmidt, Chimica, **24**, 89 (1970).
13. К. Фукуи, в сб. Современная квантовая химия, «Мир», М., 1968, т. 1, стр. 59.
14. K. Fukui, T. Yonesawa, H. Shingu, J. Chem. Phys., **20**, 722 (1952).
15. K. Fukui, T. Yonesawa, C. Nagata, Bull. Chim. Soc. Japan, **27**, 423 (1954).
16. G. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **191A**, 39 (1947).
17. G. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Там же, **191A**, 16 (1947).
18. M. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., **74**, 334 (1952).
19. Л. Салем, Усп. химии, **39**, 1495 (1970).
20. C. Zener, Proc. Roy. Soc., **140A**, 696 (1933).
21. E. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1566 (1966).
22. К. Триндл, Усп. химии, **40**, 2102 (1971).
23. F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2484 (1967).
24. F. D. Mango, Tetrahedron Letters, **1969**, 4813.
25. F. D. Mango, Adv. catal., **20**, 291 (1969).
26. F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1123 (1971).
27. W. Th. A. M. van der Lugt, Tetrahedron Letters, **1970**, 2281.
28. F. D. Mango, Там же, **1971**, 505.
29. P. B. Chock, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3511 (1966).
30. J. Halpern, Adv. Chem. Ser., **70**, 1 (1968).
31. L. Cassar, Ph. Eaton, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3515 (1970).
32. L. Cassar, Ph. Eaton, J. Halpern, Там же, **92**, 6366 (1970).
33. L. A. Paquette, J. C. Stowell, Там же, **92**, 2584 (1970).
34. L. A. Paquette, Accounts Chem. Res., **4**, 280 (1970).
35. W. G. Dauben, M. G. Buzzolini, C. H. Schalthorn, D. L. Whalen, Tetrahedron Letters, **1970**, 787.
36. L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5765 (1970).
37. R. Askani, Tetrahedron Letters, **1970**, 3349.
38. L. A. Paquette, J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2459 (1971).
39. H. H. Westberg, H. Ona, Chem. Commun., **1971**, 248.
40. L. A. Paquette, R. S. Beckley, T. McCreade, Tetrahedron Letters, **1971**, 775.
41. J. E. Byrd, L. Cassar, E. Eaton, J. Halpern, Chem. Commun., **1971**, 40.
42. G. F. Koser, Там же, **1971**, 388.
43. L. Cassar, J. Halpern, Там же, **1971**, 1082.
44. H. Hogeveen, H. C. Volger, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2486 (1967).
45. J. Manassen, J. Catal., **18**, 38 (1970).
46. J. E. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam — New-York, 1964 (цит. по⁴⁵).

47. M. Sakai, H. Yamaguchi, H. H. Westberg, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1043 (1971).
48. L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel, Там же, **93**, 1288 (1971).
49. L. A. Paquette, R. P. Henzel, S. E. Wilson, Там же, **93**, 2335 (1971).
50. M. Sakai, H. Yamaguchi, S. Masamune, Chem. Commun., **1971**, 486.
51. P. G. Gassman, G. R. Meyer, F. J. Williams, Там же, **1971**, 842.
52. P. G. Gassman, F. J. Williams, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7631 (1970).
53. P. G. Gassman, T. J. Atkins, F. J. Williams, Там же, **93**, 1812 (1971).
54. L. A. Paquette, G. R. Allen, R. P. Henzel, Там же, **92**, 7002 (1970).
55. M. Sakai, H. H. Westberg, H. Yamaguchi, S. Masamune, Там же, **93**, 4610 (1970).
56. M. Sakai, H. H. Westberg, H. Yamaguchi, S. Masamune, Там же, **93**, 4611 (1971).
57. P. G. Gassman, T. Nakai, Там же, **93**, 5897 (1971).
58. P. G. Gassman, F. J. Williams, Chem. Commun., **1972**, 80.
59. K. B. Wiberg, G. Szeimies, Tetrahedron Letters, **1968**, 1235.
60. P. G. Gassman, T. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1042 (1971).
61. P. G. Gassman, T. J. Atkins, Там же, **93**, 4597 (1971).
62. P. G. Gassman, E. A. Armour, Tetrahedron Letters, **1971**, 1431.
63. P. G. Gassman, T. J. Atkins, J. T. Lumb, Там же, **1971**, 1643.
64. H. Hogeveen, H. C. Volger, Chem. Commun., **1967**, 1133.
65. W. Merk, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4787 (1967).
66. Th. I. Katz, S. A. Cereface, Tetrahedron Letters, **1969**, 2561.
67. R. Grigg, G. Shelton, Chem. Commun., **1971**, 1247.
68. R. Grigg, R. Hayers, A. Sweeney, Там же, **1971**, 1248.
69. G. C. Bailey, Catal. rev., **3**, 37 (1963).
70. М. Л. Хидекель, А. Д. Шебалдова, И. В. Калечиц, Усп. химии, **40**, 1416 (1971).
71. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, J. Catal., **7**, 269 (1967).
72. F. F. Woody, M. J. Lewis, G. B. Wills, Там же, **14**, 389 (1969).
73. J. C. Mol, F. R. Visser, C. P. C. Bradshaw, Там же, **17**, 114 (1970).
74. A. Clark, C. Cook, Там же, **15**, 420 (1969).
75. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scot, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4133 (1968).
76. J. Wang, H. R. Menapace, J. Org. Chem., **33**, 3794 (1968).
77. W. B. Hughes, J. Am. Chem. Soc., **92**, 532 (1970).
78. G. L. Galdow, R. A. MacGregor, J. Chem. Soc., **1971**, (A), 1654.
79. М. Л. Хидекель, В. И. Марьин, А. Д. Шебалдова, Т. А. Большинскова, И. В. Калечиц, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1971**, 663.
80. G. S. Lewandos, R. Pettit, Tetrahedron Letters, **1971**, 789.
81. G. S. Lewandos, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **93**, 7087 (1971).
82. R. H. Grubbs, T. K. Brunck, Там же, **94**, 2583 (1972).
83. D. J. Cardin, M. J. Doyle, M. F. Lappert, Chem. Commun., **1972**, 927.
84. Ф. К. Шмидт, В. Г. Липович, И. В. Калечиц, в сб. Химия ароматических и непредельных углеводородов, Иркутск, **1972**, стр. 53.
85. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Усп. химии, **38**, 561 (1969).
86. R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, Chem. Revs., **73**, 21 (1973).
87. Дж. Гальперн, Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов, ИЛ, М., **1965**, стр. 335.
88. R. Pearson, Chem. Eng. News., **1970**, № 48, 66 (1970).
89. R. Pearson, Accounts Chem. Res., **4**, 152 (1971).
90. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», М., **1970**.
91. В. К. Быховский, О. Н. Темкин, Кинетика и катализ, **1**, 374 (1960).
92. J. Halpern, Disc. Faraday Soc., **46**, 3 (1968).
93. J. M. Scott, Theor. Chim. acta, **22**, 229 (1971).
94. J. Kwiatek, J. Mador, J. K. Seyler, J. Am. Chem. Soc., **84**, 304 (1962).
95. J. Kwiatek, J. I. Mador, J. K. Seyler, Adv. Chem., ser. **87**, 201 (1965).
96. М. Iwamoto, Японск. пат. 9883 (1969); РЖХим., **1970**, 12Н17П.
97. М. Iwamoto, Японск. пат. 22322 (1970); С. А., **73**, 120049 (1970).
98. T. Kondo, A. Miyake, Японск. пат. 21282 (1970); С. А., **73**, 76631 (1970).
99. E. N. Frankel, R. O. Butterfield, J. Org. Chem., **34**, 3930 (1969).
100. G. R. Lester, Ам. пат. 3445539 (1969); С. А., **71**, 49208 (1969).
101. С. Капау, А. Mitaku, Японск. пат. 12125 (1969); РЖХим., **1970**, 11Н28П.
102. М. Iwamoto, Японск. пат. 21487 (1970); С. А., **73**, 76632 (1970).
103. Е. Ф. Литвин, Л. Х. Фрейдлин, М. Л. Хидекель, К. Г. Каримов, В. А. Авилов, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1971**, 1539.
104. M. S. Spenser, D. A. Dawden, Пат. ФРГ 1114183 (1959); С. А., **56**, 8558 (1961).

105. M. G. Burnett, P. J. Connolly, C. Kemball, J. Chem. Soc., 1968, 968.
106. T. Suzuki, T. Kwan, Nippon Kagaku Zasshi, **86**, 713 (1965).
107. J. Kwiatek, J. K. Seyles, Adv. Chem. ser., **70**, 207 (1968).
108. J. Kwiatek, J. K. Seyles, J. Organometal. Chem., **3**, 421 (1965).
109. M. G. Burnett, P. J. Connolly, C. Kemball, J. Chem. Soc., (A), 1968, 991.
110. T. Funabiki, K. Tarama, Chem. Commun., 1971, 1177.
111. T. Funabiki, K. Tarama, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 945 (1971).
112. T. Funabiki, K. Tarama, Tetrahedron Letters, 1971, 1111.
113. T. Suzuki, T. Kwan, J. Chem. Soc. Japan, **86**, 713 (1965).
114. O. Piringer, A. Farcas, Ztschr. Phys. Chem., **46**, 190 (1965).
115. J. Kwiatek, J. K. Seyler, Proc. Intern. Conf. Coord. Chem., 1964, 308.
116. N. K. King, M. E. Winfield, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2060 (1958).
117. G. A. Mills, S. W. Wekler, A. Whelles, J. Phys. Chem., **63**, 403 (1959).
118. N. K. King, M. E. Winfeild, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3366 (1961).
119. W. Strohmeier, W. Rehdes-Stirnweiss, J. Organometal. Chem., **18**, 28 (1969).
120. W. Strohmeier, W. Rehdes-Stirnweiss, Там же, **27**, 393 (1971).
121. R. E. Harmon, J. L. Parsons, J. Org. Chem. **34**, 3684 (1969).
122. L. Vaska, R. Rhodes, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4970 (1965).
123. L. Vaska, R. Rhodes, Там же, **84**, 679 (1962).
124. M. G. Burnett, R. J. Morrison, J. Chem. Soc. (A), 1971, 2325.
125. W. Strohmeier, W. Rehdes-Stirnweiss, Naturforsch., **24B**, 1219 (1969).
126. J. F. Joung, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (A), 1966, 1711.
127. F. H. Jardine, J. A. Osborn, G. Wilkinson, Там же, (A) 1967, 1574.
128. Ch. O. Connor, G. Wilkinson, Там же, (A) 1968, 2665.
129. И. В. Калечиц, В. Г. Липович, Ф. К. Шмидт, Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, «Наука», 1967, стр. 425.
130. H. H. Jaffe, G. O. Doak, J. Chem. Phys., **22**, 1462 (1954).
131. S. G. Lapporte, Ann. N. Y. Acad. Sci., **158**, 510 (1969).
132. G. Wilke, Angew. Chem., **75**, 10 (1963).
133. P. Heimbach, W. Brenner, Angew. Chem. Int. Ed., **6**, 813 (1967).
134. P. Heimbach, W. Brenner, Там же, **6**, 814 (1967).
135. K. Freudenberger, Angew. Chem., **78**, 157 (1966).
136. Q. de Brouckire, Theoret. chim. Acta, **19**, 310 (1970).
137. П. С. Чекрий, М. Л. Хидекель, И. В. Калечиц, О. Н. Еременко, Г. И. Карякина, А. С. Тодожокова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 1579.

Саратовский гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского
Институт химической физики АН СССР