

УДК 541.49 : 547,174; 547,213; 547.217; 547.402.

**ПЕРЕНОС ВОДОРОДА ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

И. С. Коломников, В. П. Куколев и М. Е. Вольпин

Обзор посвящен новой быстро развивающейся области гомогенного катализа и координационной химии — реакциям переноса водорода от органических соединений к комплексам переходных металлов, протекающим с разрывом связи С—Н и образованием связи металл — водород. Особое внимание удалено катализитическим реакциям, в которых соединения переходных металлов служат катализаторами переноса водорода и восстановления органических соединений за счет СН-связей других органических молекул.

Библиография — 177 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	903
II. Разрыв С—Н-связи и перенос водорода на переходный металл	904
III. Катализитический перенос водорода	916

I. ВВЕДЕНИЕ

Гомогенное гидрирование органических соединений при катализе комплексами переходных металлов представляет собой одну из наиболее исследованных областей гомогенного координационного катализа (обзоры см. ¹⁻¹⁷).

Важнейшим этапом механизма реакций гомогенного гидрирования является активация молекулы H_2 и разрыв связи Н—Н. В последнее время мы являемся свидетелями все возрастающего интереса к весьма сходным процессам — активации и разрыва С—Н-связи соединениями переходных металлов. Такого рода реакции начинают все шире применять для осуществления переноса водорода и (или) органического остатка в различные молекулы.

Настоящий обзор посвящен той части общей проблемы, которая касается переноса водорода от одних органических молекул к другим с помощью соединений переходных металлов. В литературе пока нет обзоров по этим реакциям и имеются лишь упоминания о них в работах по гомогенному гидрированию (см., например ^{13, 14}).

Реакции переноса водорода представляют существенный интерес как с точки зрения поисков новых способов активации С—Н-связей, так и в препартивном отношении, поскольку они открывают пути осуществления реакций гидрирования и дегидрирования в мягких условиях. Следует также отметить, что такого типа реакции привлекают внимание точки зрения моделирования биохимических процессов переноса водорода и электронов (ср. ¹⁸).

В данном обзоре мы рассматриваем лишь те реакции катализитического переноса водорода, которые сопровождаются разрывом С—Н-связей. Мы не затрагиваем при этом большую область реакций, сопровождающихся окислением С—Н-связей, результатом чего является перенос электронов к молекуле кислорода или другого окислителя. Таким обра-

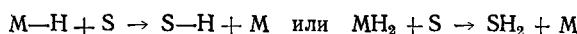
зом, речь идет, в первую очередь, о таких процессах, где с большей или меньшей достоверностью можно говорить о переносе водорода от одной органической молекулы к другой при катализе соединениями переходных металлов.

Процесс катализитического переноса водорода от органических соединений имеет много общего с гомогенным гидрированием молекулярным водородом. Подобно гомогенному гидрированию, он включает две основные стадии:

1. Разрыв C—H-связи и перенос водорода на металл (M):



2. Перенос водорода от металла к непредельному субстрату (S):

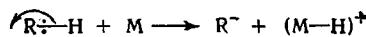


Вторая стадия, очевидно, совпадает с такой же стадией в гомогенном гидрировании. Таким образом, специфика процессов переноса водорода связана, в основном, со спецификой первой стадии реакции. В связи с этим мы рассмотрим отдельно первую, наиболее существенную стадию реакции, а затем вернемся к вопросу о катализе переноса водорода, который включает одновременное осуществление обоих процессов.

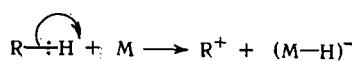
II. РАЗРЫВ C—H-СВЯЗИ И ПЕРЕНОС ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

Как и в случае разрыва H—H-связи, разрыв связи C—H с помощью соединений переходных металлов может протекать, в принципе, по нескольким различным механизмам (где M — атом переходного металла в комплексе):

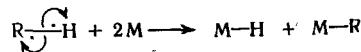
1) с переносом протона



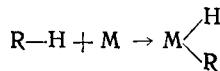
2) с переносом гидридного водорода



3) с гомолитическим разрывом C—H-связи



4) по типу реакций окислительного присоединения



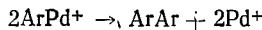
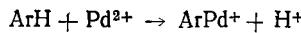
Характер протекающего процесса, естественно, будет зависеть не только от соединения переходного металла, но и в неменьшей степени от характера C—H-связи в реагирующем органическом соединении, свойства которой могут изменяться в весьма широких пределах.

Реакции типа (1) — кислотная диссоциация C—H-связи и протонирование соединения переходного металла — не представляют для нас интереса, поскольку такой перенос водорода не может привести к вос-

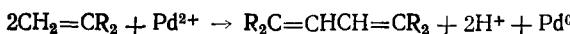
становлению субстрата. Следует отметить, однако, что аналогичный процесс — разрыв C—H-связи в результате электрофильного замещения,



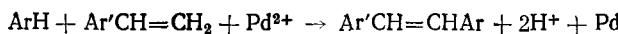
является первой стадией ряда важных катализических процессов. Возникающая при этом σ -связь металл — углерод может вступать в дальнейшие превращения и, в первую очередь, давать продукты окислительного сдвоивания¹⁹. Такого типа реакцией является, например, первая стадия превращения бензола в дифенил под действием соединений палладия и платины²⁰⁻²³:



Возможно, что аналогичным образом протекает окислительное сдвоивание олефинов под действием солей палладия²⁴⁻²⁷

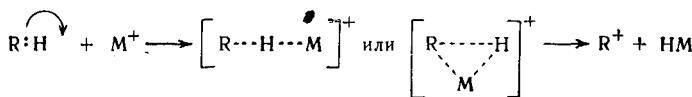


и окислительное сочетание ароматических углеводородов с олефинами^{28*}

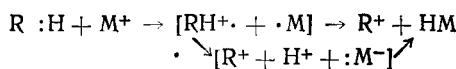


Рассмотрим несколько более подробно реакции типа (2), (3) и (4), представляющие наибольший интерес с точки зрения переноса водорода к непредельным субстратам.

Реакцию (2) можно рассматривать как перенос гидрид-иона H^- от углерода к металлу (обзор по гидридным перемещениям в органической химии см.²⁹). Такого типа реакции могут протекать либо как синхронный переход водорода и пары электронов через переходное состояние линейного или π -типа



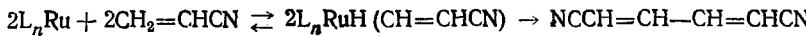
либо как результат одноэлектронного переноса и затем перехода водорода в виде протона (или радикала):



Однако, независимо от характера этих «интимных» механизмов гидридного перемещения, ему должны благоприятствовать такие факторы, как некоторый (однако не слишком большой) положительный заряд на атоме металла и наличие π -лигандов, стабилизирующих связь металла — водород.

Особенно существенной для протекания таких реакций является гидридная подвижность C—H-связи в органическом соединении — доноре гидрид-иона. Легкость отщепления гидрид-иона симбатна с устойчивостью образующегося при этом иона карбония — чем устойчивей ион карбония в данных условиях, тем легче отщепляется гидрид-ион от

* Не исключено, однако, что в случае сдвоивания олефинов первой стадией реакции является разрыв C—H-связи по схемам (2), (3) или (4). Так, для окислительного сочетания акрилонитрила под действием солей Ru^{III} предполагается обратимый гомолитический разрыв винильной C—H-связи²⁷

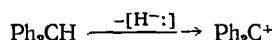


исходной С—Н-связи. Как известно, устойчивость ионов карбония в значительной степени определяется характером заместителей при карбониевом атоме углерода.

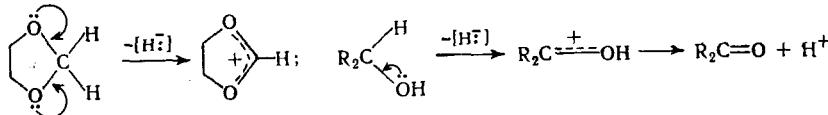
Стабилизировать получающиеся ионы карбония и тем самым способствовать гидридным перемещениям по схеме (2) будут электронодонорные заместители, такие как:

а. Алкильные группы; при этом легкость гидридного отрыва водорода возрастает в ряду $\text{Me}-\text{H} < \text{Me}_2\text{CH}-\text{H} < \text{Me}_3\text{C}-\text{H}$.

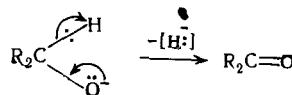
б. Заместители, содержащие кратные связи (в первую очередь углерод-углеродные), сопряженные с карбониевым центром и создающие тем самым возможность делокализации положительного заряда. Накопление таких арильных или бинильных заместителей у атома углерода существенно облегчает отрыв от него гидрид-иона; примером может служить трифенилметан, который легко превращается в трифенилметильный катион



в. Заместители, содержащие свободную пару p -электронов ($-\text{NR}_2$, OR , SR и т. д.). Такие заместители стабилизируют карбониевый центр с образованием значительно более стабильных сопряженных катионов:

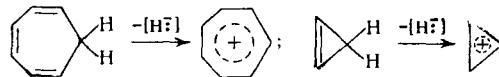


Еще сильнее облегчают отрыв гидрид-иона группы, несущие не только пару электронов, но и отрицательный заряд. Этим объясняется, в частности, высокая восстановительная способность алкоголятов:

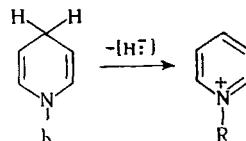


г. Реакция отрыва гидрид-иона существенно облегчается, если в результате образуются молекулы с повышенной стабильностью.

Этим обстоятельством объясняется особенно легкий отрыв гидрид-иона от молекул циклопропена и циклогептатриена (в том числе и при действии соединений переходных металлов), приводящий к образованию небензоидных ароматических катионов циклопренилия и тропилия:

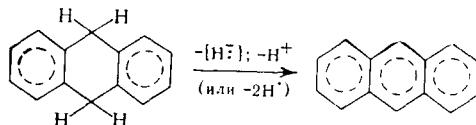


Другим примером может служить кофермент — дигидропириддин-нуклеотид (восстановленный никотинамидадениндинуклеотид, НАД-Н), являющийся активным донором гидрид-иона (ср. ¹⁸).

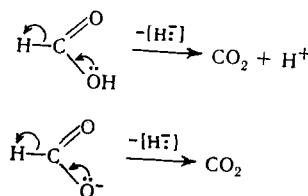


Эта важная в биохимическом отношении реакция облегчается как наличием свободной пары азота, так и образованием ароматической системы пиридиния.

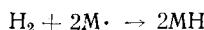
В некоторых случаях стабилизация продуктов реакции гидридного перемещения сопровождается быстрым отщеплением протона. Так проходит отрыв гидрид-иона от дигидроантрацена, приводящих к образованию ароматической системы антрацена:



Легкость отрыва гидрид-иона от муравьиной кислоты и формиатов объясняется не только влиянием свободной пары электронов соседнего кислорода, но и значительной стабильностью образующейся молекулы углекислого газа:



Обратимся теперь к схеме реакций (3), которая предусматривает гомолитический разрыв C—H-связи. Энергия гомолитического разрыва C—H-связи $R—H \rightarrow R\cdot + H\cdot$ составляет 103 ± 2 ккал/моль (при $298^\circ K$) для молекулы метана и имеет близкие значения для других предельных углеводородов и для бензола. Она практически мало отличается от энергии разрыва H—H-связи, равной 104,2 ккал/моль (при $298^\circ K$) *. Таким образом, сравнение реакции (3) с аналогичной реакцией гомолитического разрыва молекулы H_2



показывает, что отличия в свободных энергиях этих двух реакций должны определяться в первую очередь различиями в стабильности связей металла — углерод и металла — водород.

Те же соображения относятся и к протеканию реакций окислительного присоединения типа (4). Как и в случае аналогичной реакции H_2 ³⁰, изменение энергии в этой реакции может быть продемонстрировано следующим качественным рассмотрением. Если при разрыве C—H-связи в результате окислительного присоединения по схеме (4) металл окисляется и переходит от квадратной конфигурации d^8 в октадрическую конфигурацию d^3 , то изменение энергии в реакции будет приближенно описываться уравнением:

$$\Delta E = E_{M-H} + E_{M-C} - (E_{C-H} + P)$$

где E_{M-H} — энергия связи водород — металл, E_{M-C} — энергия связи углерод — металл, E_{C-H} — энергия диссоциации C—H-связи, P — энергия промотирования в поле лигандов переноса электрона на высшую орбиту.

* В тех случаях, когда радикал $R\cdot$ стабилизирован сопряжением, энергия диссоциации заметно ниже: 77 ккал/моль для связи аллил — H и 78 ккал/моль — для связи бензил — H. Этим объясняется более легкое расщепление данных связей.

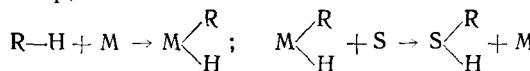
таль (например, с $5d_{z^2}$ -на $6p_z$ -орбиталь). Как указывалось выше, E_{c-n} изменяется в довольно узких пределах и, таким образом, ΔE будет зависеть, в первую очередь, от значений P и E_{m-c} . Значение P будет уменьшаться (и, следовательно, ΔE возрастать) при введении электронодонорных лигандов (способствующих переходу несвязывающих электронов на высшие орбитали) и при переходе к металлам нижних периодов. Наоборот, электроноакцепторные лиганды должны затруднять реакцию. Следует, однако, отмстить, что в случае катализаторов переноса водорода величина P не должна быть и очень мала, в противном случае образующийся гидрид будет слишком стабилен и не сможет отдавать свой водород субстрату.

Что же касается значений E_{m-c} , то в настоящее время нет полной ясности, как они зависят от различных факторов. Следует, однако, отметить, что прежние представления о малой термодинамической стабильности связи переходный металл — углерод оказались неверными, и что роль лигандов в стабилизации этих связей связана, в первую очередь, с кинетическими факторами^{31, 32}. По-видимому, заметное стабилизирующее действие должны оказывать электронодонорные сильно нуклеофильные лиганды³¹. Имеющиеся термодинамические данные весьма скучны, однако они указывают, что связь переходный металл — арил значительно прочнее, чем переходный металл — алкил. Так, энергия связи Pt—Ph в $(Et_3P)_2PtPh_2$ составляет примерно 250 кДж/моль³³, в то время как Pt—Me (в $CpPtMe_3$) она лишь ~ 164 кДж/моль³⁴. Аналогично, энергия Ti—Ph- и Ti—Me-связей (в Cp_2TiPh_2 и Cp_2TiMe_2) составляет соответственно 350 и 250 кДж/моль³⁵.

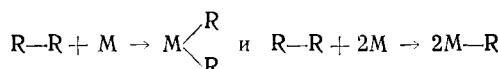
Таким образом, при прочих равных условиях реакции окислительно-го присоединения СН-связи к атому переходного металла должны протекать значительно легче в случае ароматических соединений по сравнению с алифатическими. Действительно, приведенные ниже экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Далее, можно ожидать, что в реакциях окислительного присоединения, протекающих с образованием связи металл — углерод, существенный вклад в значение E_{m-c} будет давать энтропийная составляющая (в отличие от связи M—H). Поэтому таким реакциям должно благоприятствовать низкое координационное число исходного комплекса (что часто связано и с низким окислительным состоянием металла), меньший размер имеющихся лигандов и входящей органической группировки R.

Следует отметить, что реакции типа (3) и (4) открывают возможности не только переноса водорода, но и переноса различных органических радикалов (R) на субстраты (S) с помощью комплексов переходных металлов, например,



В последнее время показано, что аналогично разрыву С—Н-связей иногда может протекать и разрыв С—С-связей с образованием продуктов, содержащих σ -металл-углеродную связь^{36—39}



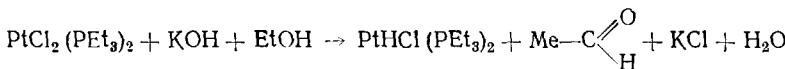
В некоторых случаях эти реакции внедрения металла по С—С-связи являются промежуточными стадиями при скелетных перегруппировках^{40, 41}. Однако рассмотрение этих интересных реакций выходит за рамки темы нашего обзора.

Имеющиеся в настоящее время данные далеко не всегда позволяют однозначно определять, по какому из механизмов (1)–(4) протекает активация С–Н-связи; чаще всего об этом приходится судить лишь по строению образующихся гидридных комплексов переходных металлов.

В координационной химии переходных металлов накоплен уже довольно большой экспериментальный материал по использованию различных органических доноров водорода для получения гидридных комплексов (обзоры см. ^{42–44}). Рассмотрим эти экспериментальные данные с точки зрения сформулированных выше представлений о разрыве С–Н-связей. Обратимся в первую очередь к реакциям, для которых можно полагать *гидридный механизм типа (2)*.

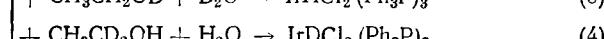
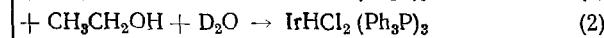
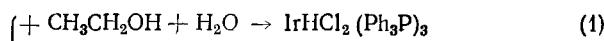
Наиболее широко изучено получение гидридных комплексов рутения, осмия, родия, иридия с использованием спиртов в качестве доноров водорода. Реакция эта промотируется щелочными агентами, т. е. С–Н-связь спиртов активируется в результате образования алкоголятиона, причем, в ходе реакции сами спирты превращаются в альдегиды и кетоны; реакции такого типа протекают, по-видимому, с переносом гидрид-иона по схеме (2).

Так, при кипячении в этанольном растворе едкого кали комплекса $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ получаются гидридный комплекс платины и ацетальдегид ^{45, 46}:



Гидридный комплекс родия $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ образуется при взаимодействии $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ с трифенилфосфином в *n*-пропаноле в присутствии щелочных агентов ⁴⁷:

В некоторых случаях гидридные комплексы из спиртов могут быть получены и в отсутствие щелочей. Так, при взаимодействии $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrCl}$ с этанолом (без основания) получается гидридный комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrH}_2\text{Cl}$ и ацетальдегид ⁴⁸. Вопрос о том, какой именно из атомов водорода спирта переходит к металлу, был выяснен на примере образования гидридных комплексов иридия в присутствии дейтерированных спиртов ⁴⁹.



Как видно из схемы, взаимодействие иридиевой соли и трифенилфосфина как с водным этанолом, так и с EtOD в присутствии D_2O (уравнения 1–3) приводит к образованию гидридного комплекса иридия $\text{IrHCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, т. е. ни вода, ни атом водорода гидроксильной группы спирта не являются донорами водорода в данной реакции. Использование же спирта с атомами дейтерия у C_1 атома (уравнение 4) приводит к образованию дейтерированного комплекса $\text{IrDCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3$. Данные эксперимента убедительно доказывают, что образование гидридных комплексов из спиртов происходит в результате отрыва атома водорода от C_1 углеродного атома молекулы спирта, обладающего наибольшей гидридной подвижностью. С этой же точки зрения становится понятным тот факт, что добавка основания облегчает отрыв водорода от спирта благодаря увеличению *эффекта p, σ-сопряжения* в алкоголятах.

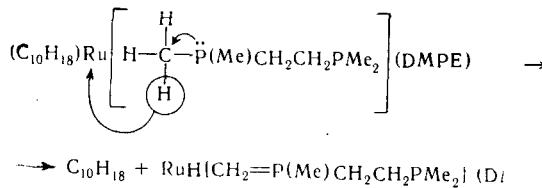
Следует отметить, что спирты могут быть не только донорами водорода, но также выступать одновременно в качестве доноров карбонильной группы. Например, при кипячении трифенилфосфина и $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ в монометиловом эфире диэтиленгликоля получается смешанный гидридокарбонильный комплекс $\text{HOsCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ ⁵⁰. При использовании этиленгликоля-¹⁴C было показано, что именно гликоль является карбонилирующим агентом в этой реакции.

Образование гидридных комплексов иридия, рутения, родия, осмия при реакции со спиртами описано и в ряде других работ⁵¹⁻⁵⁸.

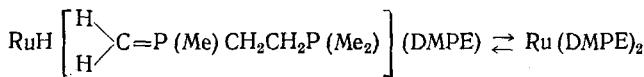
При взаимодействии комплексов переходных металлов со спиртами не всегда удается выделить и идентифицировать гидридный комплекс, хотя его образование косвенно подтверждается идентификацией продуктов дегидрирования спирта. Например, при кипячении аллилового спирта с $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в продуктах реакции найдены пропилен, акриловый и пропионовый альдегиды, однако гидридный комплекс не был идентифицирован⁵⁹. Исследование влияния фосфинов на способность родиевых комплексов отрывать гидридный водород от спиртов показало, что чем более основным является фосфин, тем легче происходит эта реакция⁶⁰.

Следует отметить, что донорами гидридного водорода для получения гидридных комплексов переходных металлов могут быть и сами лиганды, координированные с атомом металла. В этом случае образование гидридного комплекса осуществляется в результате переноса водорода от органической части молекулы лиганда к атому металла с разрывом C—H-связи.

Так, в комплексе рутения $(\text{C}_{10}\text{H}_{18})\text{Ru}(\text{DMPE})$, где $\text{DMPE} = \text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$, перенос водорода из метильной группы фосфинового лиганда приводит к образованию гидридного комплекса рутения⁶¹:

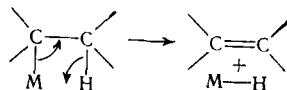


Гидридный комплекс, по данным авторов, находится в таутомерном равновесии с комплексом рутения (0)



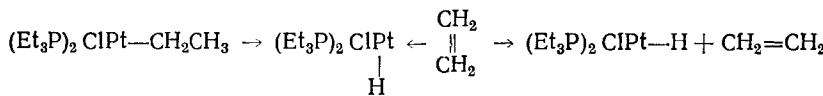
Разрыв связи C—H метильной группы наблюдался и в случае комплекса родия, координированного с (ортотолил)₃P-лигандом⁶².

Широко распространены в химии органических производных переходных металлов реакции внутримолекулярного переноса гидридного водорода из β -положения σ -алкильных лигандов, приводящие к образованию гидридных комплексов (обзор см.⁶³).

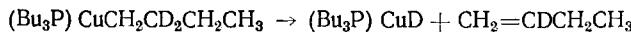


Такого типа реакции легко протекают при действии литий-, магний- и алюминийорганических соединений на соли и комплексы переходных

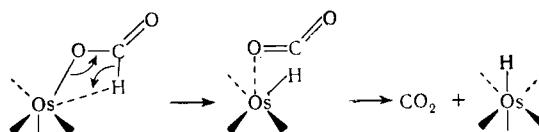
металлов. В качестве примера реакции, идущей с индивидуальным σ -алкильным производным, приведем превращение платинового комплекса $\text{PtCl}(\text{Et})(\text{PEt}_3)_2$, при нагревании которого происходит элиминирование этилена и образование гидридного комплекса по схеме^{64, 65}:



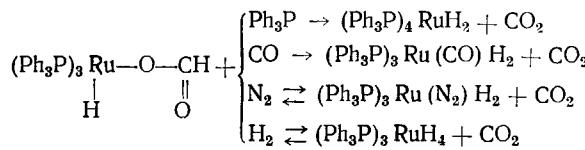
Факт именно β -элиминирования продемонстрирован, в частности на примере комплекса *n*-бутилмеди⁶⁶:



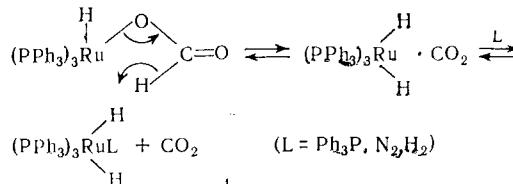
Координированные форматные лиганды также могут легко отдавать водород с образованием гидридных комплексов. Например, формиатный комплекс осмия $\text{Os}(\text{OOCH})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ при кипячении в бензole превращается в гидрид $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ с выделением двуокиси углерода по схеме⁶⁷:



Весьма легко перемещение водорода от углерода к переходному металлу наблюдалось в случае формиатного комплекса рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{H})\text{OOCH}$ ⁶⁸⁻⁷⁰. Этот комплекс необычайно легко под действием различных агентов элиминирует углекислый газ с образованием гидридного комплекса:



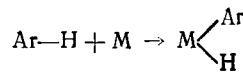
Эти необычные свойства формиатного комплекса рутения могут быть объяснены исключительно легко протекающей миграцией гидридного водорода формиатной группы к металлу с образованием неустойчивого гидридного комплекса рутения с двуокисью углерода по схеме:



Все описанные выше примеры касались реакций, приводящих к образованию связи металл—Н по схеме (2), т. е. с формальным переносом гидрид-иона от С—Н-связи. Другую группу реакций составляют процессы разрыва С—Н-связи по схемам (3) и (4), сопровождающиеся образованием одновременно металл—С- и металл—Н-связей.

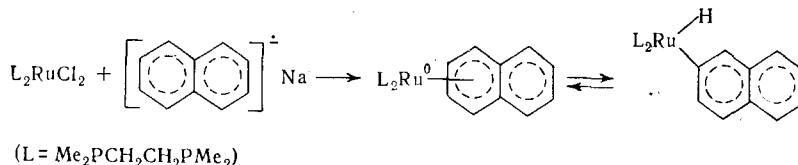
В отличие от реакций гидридного присоединения, процессы такого типа наиболее характерны для разрыва ароматических С—Н-связей, и большинство известных к настоящему времени примеров относятся

к реакциям типа

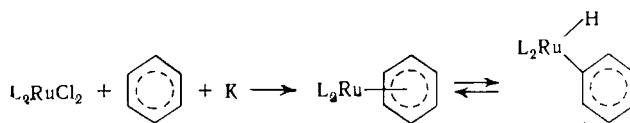


Часто эти реакции, протекающие под действием низковалентных производных переходных металлов, сопровождаются промежуточным образованием π -ареновых комплексов и их изомеризацией в σ -арильные производные.

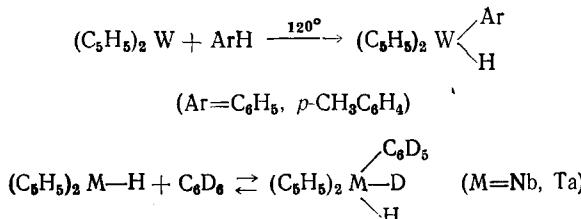
Так, по данным Чатта с сотр.⁷¹ дихлор-ди(1,2-бис-диметилфосфиноэтан)рутений при обработке нафталин-натрием в тетрагидрофуране (ТГФ) превращается в π -ареновый комплекс рутения, который находится в равновесии с σ -нафтилгидридным комплексом:



В подобную реакцию вступают анион-радикалы и других ароматических углеводородов. В случае бензола можно вместо анион-радикалов использовать смесь бензола с металлическим калием:



Аналогичные реакции с ароматическими анион-радикалами наблюдались в случае циклопентадиенильных комплексов вольфрама, тантала, платины и других переходных металлов⁷²⁻⁷⁵, например



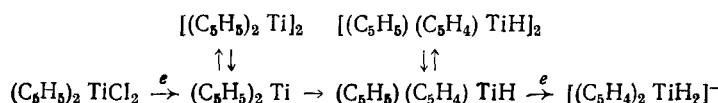
Такого же типа превращения с разрывом ароматической C—H-связи вызывают комплексы титана, ванадия и хрома^{76, 77}.

Рентгеноструктурным анализом показано⁷⁸, что продукт реакции нафталина с комплексом рутения с 1,2-бисдиметилфосфиноэтаном действительно представляет собой σ -нафтильные производные рутения.

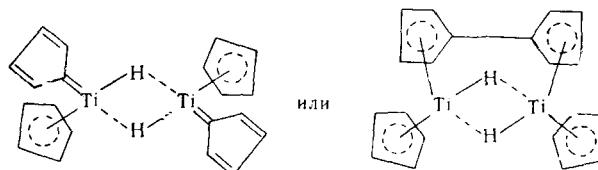
Следует отметить, что по аналогичному механизму с предварительным разрывом C—H-связи протекает, по-видимому, и изотопный обмен водорода в бензole, катализируемый солями платины^{79, 80}.

Источником водорода для образования металл—H-связи могут служить не только ароматические углеводороды бензольного типа, но и циклопентадиенильные лиганда. Так, при восстановлении производных титаноцена натрием, магнием, нафталин-натрием и другими восстановителями происходит весьма легкая миграция водорода от лиганда к ме-

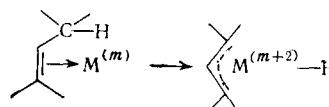
таллу^{81-84.}:



Эти реакции сопровождаются также π , σ -перегруппировкой лиганда. Так, для гидридной формы титаноцена $[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH]_2$ предложены следующие структурные формулы:

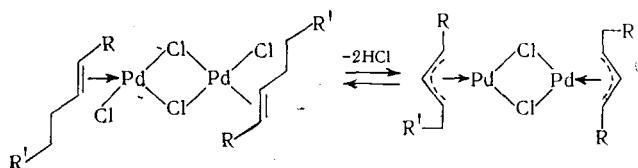


Наконец, к типу реакций, протекающих с гомолитическим разрывом C—H-связи по схеме, близкой к окислительному присоединению, можно отнести образование гидрид-аллильных комплексов из олефиновых π-комплексов:

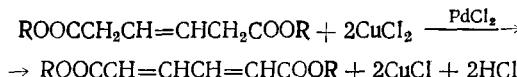


(m -степень окисления)

Так, гидрид-аллильные комплексы рутения $\text{HRu}(\text{CO})_9(\text{C}_{12}\text{H}_{15})$, $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{C}_{12}\text{H}_{17})$ и $\text{HRu}_3(\text{CO})(\text{C}_{24}\text{H}_{33})$ образуются при взаимодействии циклододекатриена с карбонилом рутения $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ⁸⁵. При образовании π -аллильных комплексов палладия также происходит отрыв аллильного водорода с промежуточным образованием $\text{Pd}-\text{H}$ -связи^{86–91}.

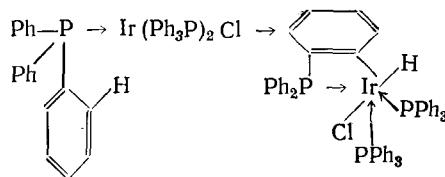


При разложении аллильных комплексов при повышенной температуре образуются диены, причем такая реакция в присутствии окислителей (например, CuCl_2) может быть осуществлена катализически^{92, 93}:

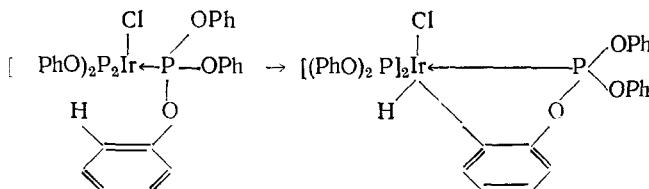


Другой группой реакций, протекающих с внедрением металла по ароматической С—Н-связи, является внутримолекулярный перенос водорода из орто-положения ароматического кольца фенилфосфиновых и фосфитных лигандов. Так, при нагревании раствора $(Ph_3P)_3IrCl$ в бензole получается гидридный комплекс⁹⁴. Тот факт, что атом водорода мигрирует из фенильного кольца, был доказан использованием полностью дейтерированного исходного комплекса. При нагревании $[P(C_6D_5)_3]_3IrCl$ в бензоле образуется комплекс, ИК-спектр которого указывает на присутствие связи Ir—D и на отсутствие связи Ir—H.

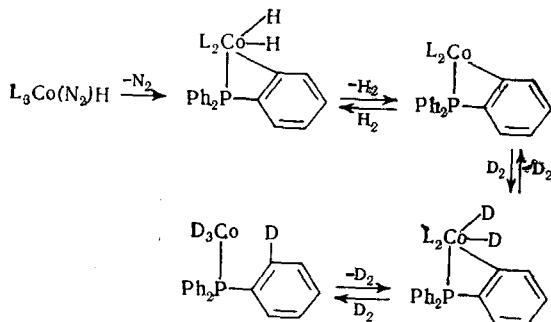
Очевидно, что эта реакция протекает по типу окислительного присоединения (4):



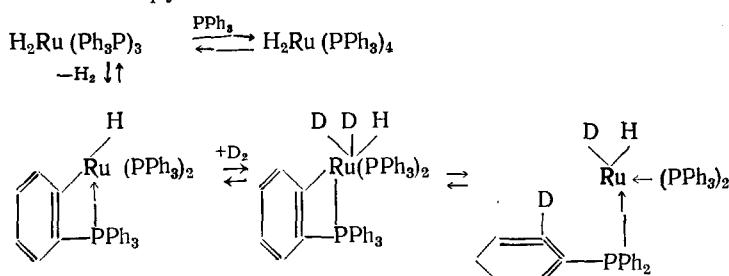
Взаимодействие IrCl (1,5-циклооктадиена) с трифенилфосфитом в ацетоне также приводит к образованию гидридного комплекса в результате миграции орто-водорода от лиганда⁹⁵:



В ряде случаев такого рода реакции носят обратимый характер и приводят к обмену орто-водородов фенильных колец с гидридным водородом, связанным с металлом. Так, например, обмен водорода на дейтерий в орто-положениях фенильных колец трифенилфосфиновых лигандов в комплексе кобальта протекает по следующей схеме⁹⁶:

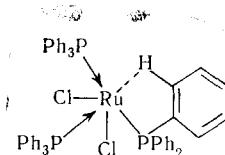


Аналогичным образом протекают реакции дейтерообмена в случае фосфиновых комплексов рутения⁹⁷⁻⁹⁹. Например, при взаимодействии рутениевого комплекса $\text{H}_2\text{Ru}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ с D_2 в бензole с последующим разложением полученного комплекса перекисью водорода был идентифицирован дейтерий в фенильном кольце⁹⁹. На основании этих данных авторы заключают, что в ходе реакции имеет место быстрое обратимое взаимодействие атома рутения с $\sigma\text{-C-H}$ -связью.



Аналогичный перенос водорода к атому рутения с образованием гидридного комплекса также имеет место в случае трифенилфосфинового лиганда¹⁰⁰:

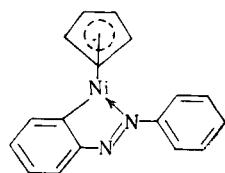
Следует заметить, что легкость миграции водорода из *o*-положения фенильного кольца, по-видимому, находится в зависимости не только от природы металла, но и от структуры комплекса. Рентгеноструктурный анализ трифенилфосфинового комплекса рутения $(Ph_3P)_3RuCl_2$ показал, что атом водорода в орто-положении фенильного кольца находится на очень близком расстоянии от атома рутения¹⁰¹:



Это объясняет легкость миграции атома водорода к рутению в таких комплексах.

Образование гидридных комплексов в результате переноса водорода от фенила координированного фосфинового лиганда наблюдалось также в случае комплексов кобальта и железа. Так, при взаимодействии $HC_6H_5Co(N_2)[P(C_6D_5)_3]_3$ с *bis*-(1,2-дифенилфосфиноэтаном) образуется смесь $HC_6H_5Co(DPPE)_2$ и $DC_6H_5Co(DPPE)_2$, где $(DPPE)_2$ — дефенилфосфиноэтан¹⁰², а облучение $Fe(C_2H_4)(DPPE)_2$ в растворе бензола приводит к образованию этилена и гидридного комплекса $HFe(o-C_6H_4)(PC_6H_5)_2 \cdot CH_2CH_2P(C_6H_5)_2(DPPE)$, причем и в том и в другом случае источником водорода является фосфиновый лиганд^{103, 104}. Аналогичная реакция наблюдается и в случае комплексов рутения с трифенилфосфином^{105, 106}.

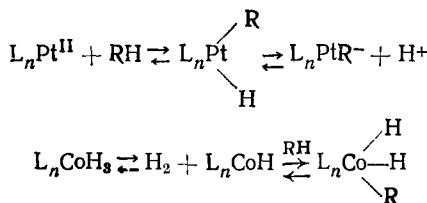
Следует отметить, что реакции расщепления *o*-C—H-связей фенильного кольца в лигандах происходят настолько легко, что во многих случаях они дают продукты со стабильной связью переходный металл — углерод. Такое строение имеют некоторые комплексы азо-бензола с соединениями переходных металлов^{107, 108} или с Шиффовыми основаниями^{109, 110}, например,



В ходе образования таких комплексов происходит, по-видимому, внедрение металла по *o*-C—H-связи с последующим отщеплением водорода (в виде протона или атома H)

Рассмотренные выше примеры относились к внедрению металла по ароматической C—H-связи. Однако в последнее время появились данные, показывающие, что соединения переходных металлов способны внедряться и по алифатической C—H-связи в предельных углеводородах. Шилов, Штейнман и сотр.^{111—113}, а затем и другие авторы^{114, 115} наблюдали дейтерообмен метана, этана и других ненасыщенных углеводородов при действии соединений платины и кобальта. Полученные результаты объясняются обратимым окислительным присоединением с разрывом алифатической C—H-связи и промежуточным образованием

гидрид-алкильных производных:



Анализ кинетических данных по дейтерообмену с водой в водоуксуснокислых растворах солей Pt^{II} показал, что активность соединений платины изменяется в ряду: $PtX_2 > PtX_3^- > PtX_4^{2-}$, а в ряду $X: Cl > Br > I$. Однако реакция эта может протекать и без образования гидрида, через отщепление протона и образование алкил-платинового производного¹¹⁶:



Таким образом, довольно многие органические субстраты могут быть донорами водорода в реакциях с комплексами переходных металлов, приводящих к гидридным комплексам. Однако для восстановления органических субстратов еще недостаточно образования гидридных комплексов. Атом водорода в гидридном комплексе должен быть достаточно лабильным, чтобы комплекс был способен принимать участие в реакциях переноса водорода. Кроме того, как и в случае гомогенного гидрирования, получающийся гидридный комплекс должен иметь возможность координировать и активировать непредельный субстрат.

III. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ВОДОРОДА

Круг известных к настоящему времени катализитических реакций переноса водорода от органических соединений к непредельным субстратам (олефинам, альдегидам, кетонам и т. д.) значительно уже, чем круг реакций восстановления водорода. Однако число известных реакций такого рода быстро увеличивается и некоторые из них уже приобрели препаративное значение.

1. Восстановление спиртами, алкоголятами и эфирами

Наиболее широко в качестве доноров водорода используются спирты и алкоголяты.

Одной из первых в этой области была работа итальянских авторов^{117, 118}, которые нашли, что непредельные соединения могут быть восстановлены в присутствии комплексов родия при использовании в качестве донора водорода бензилового спирта. В присутствии комплексов родия типа $L_3Rh(CO)H$, где $L = Et_3P, Bi_3P, Ph_2MeP$ и др., наблюдалось восстановление октена-1 бензиловым спиртом в присутствии бензилата калия (с образованием $PhCOOK$). Однако реакция эта даже при повышенной температуре (130°) протекала довольно медленно, за 4 часа максимальный выход продукта гидрирования октана составил лишь 35% (табл. 1).

Восстановление непредельных соединений с переносом водорода от спиртов может протекать и в присутствии солей некоторых переходных металлов¹¹⁸. Так, хлориды родия и рутения при 100° катализируют восстановление этанолом гексина-3 до гексена-3, циклопентадиена до цик-

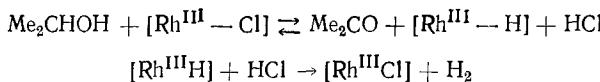
ТАБЛИЦА 1

Катализическая активность фосфиновых комплексов родия при переносе водорода от бензилового спирта к октену-1 (бензиловый спирт 0,06 моля; октен-1 0,035 моля, бензилат калия 0,006 моля, катализатор 0,0003 моля, 130°, время 4 часа)

Катализатор	Конверсия бензилата до бензоата, %	Конверсия октена-1 до октана, %
HRh(CO)(PEt ₃) ₃	50	35
HRh(CO)(PBu ₃) ₃	25	6
HRh(CO)(PEt ₂ Ph) ₃	15	3
HRh(CO)(PMePh ₂) ₃	2	следы
HRh(CO)(PEt ₃) ₃	4	6

лопентена, 5-винилбицикло-[2,2,1]гептена-2 до 2-винил-бицикло-[2,2,1]-гептана, причем соль рутения оказалась более активной, чем соль родия.

Авторы этой работы предполагают, что в ходе восстановления имеет место образование промежуточного комплекса с Rh—H-связью, ответственного за восстановление. В связи с этим представляет интерес работа ¹¹⁹, в которой было показано, что соли родия осуществляют катализическое дегидрирование пропанола-2. Предполагается, что дегидрирование спирта протекает через промежуточный гидрид по схеме:



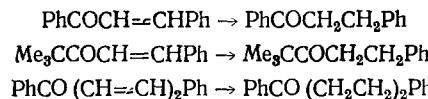
Реакция дегидрирования спирта, как процесс, обратный гидрированию альдегидов в реакции гидроформилирования, описана также на примере карбонила кобальта ¹²⁰⁻¹²³.

В литературе имеются данные о переносе водорода от спиртов к непредельным соединениям под действием ацетилацетоната переходных металлов (например, ацетилацетоната никеля) ¹²⁴. Реакция протекает в довольно жестких условиях, при температуре 200—220°. В этих условиях с помощью различных спиртов (*i*-PrOH, *n*-PrOH, EtOH, *втор*-BuOH, *n*-BuOH, *втор*-AmOH, *n*-AmOH) были восстановлены метиллиноолеат и метилоктадекадиеноат с сопряженными двойными связями. При гидрировании метиллиноолеата продукты реакции содержат значительное количество *транс*-октадециеноата. Авторы не обнаружили заметного различия между скоростями гидрирования *цик*-октадециеноата и *транс*-изомера, однако из-за стерических затруднений *транс*, *транс*-октадекадиеноат восстанавливается намного медленнее, чем *цик*, *транс*-изомер.

Описаны и другие примеры переноса водорода от спиртов к ненасыщенным эфирам соевого масла, к эфирам линолевой и линоленовой кислот, а также к другим полиенам ^{125, 126}. Реакции протекают при 100° и приводят, в основном, к образованиюmonoолефинов. Катализаторами этих реакций переноса водорода являются комплексы типа Cl₂M(PPh₃)₂, где M = Pt или Pd в комбинации со SnCl₂.

С помощью спиртов могут быть селективно восстановлены двойные связи, активированные функциональными группами. Так, была изучена реакция катализического переноса водорода от пропанола-2 к α , β -ненасыщенным кетонам в присутствии соединений иридия ^{127, 128}. Восстановление двойной связи катализирует комплекс H[IrCl₄(Me₂SO)₂].2Me₂SO, который при кипячении образует гидрид HIrCl₂(Me₂SO)₃.

С помощью этой же катализической системы была восстановлена двойная C=C-связь в бензилиденацитофеноне и в других аналогичных соединениях:



Восстановление α, β -ненасыщенных кетонов в предельные кетоны бензиловым спиртом эффективно катализирует комплекс рутения $(Ph_3P)_3RuCl_2$ ¹²⁹. Например, при нагревании 1-фенил-1-бутенона-3 в бензиловом спирте в присутствии каталитического количества рутениевого комплекса при 200° образуется 92% 1-фенилбутанона-3. В качестве доноров водорода в этой реакции были использованы наряду с бензиловым спиртом и другие спирты — $PhCH_2CH_2OH$, $PhCH(OH)CH_3$, $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ (см. табл. 2). Эти же авторы показали, что в качестве донора водорода могут выступать ароматические альдегиды α - $C_{10}H_7CHO$, β - $C_{10}H_7CHO$ и др.¹³⁰ (см. табл. 3).

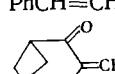
ТАБЛИЦА 2

Перенос водорода от спиртов к α , β -непредельным карбонильным соединениям в присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ ¹²⁰

Донор водорода (вес, г.)	Акцептор водорода (вес, г.)	Температура реакции, °C	Выход насыщенного карбонильного соединения через 4 часа, %
PhCH ₂ OH (1,08)	PhCH = CHCOMe (1,46)	200	94
PhCH ₂ CH ₂ OH (1,22)	PhCH = CHCOMe (1,46)	200	94
PhCH(OH)Me (1,22)	PhCH = CHCOMe (1,46)	200	93
Me(CH ₂) ₆ CH ₂ OH (1,30)	PhCH = CHCOMe (1,46)	190	82
PhCH ₂ OH (1,08)	PhCH = CHCOPh (2,08)	200	98
PhCH ₂ OH (1,08)	CH ₂ CMe ₂ CH ₂ CMe = CHCO (1,38)	200	41
PhCH ₂ OH (1,08)	PhCH = CHCOCMe ₃ (1,88)	200	89
PhCH ₂ OH (1,08)	PhCH = CMeCHO (1,46)	200	61
PhCH ₂ OH (1,08)	PhCH = CHCOOEt (1,76)	200	53

ТАБЛИЦА 3

Перенос водорода к α , β -ненасыщенным кетонам в присутствии комплексов рутения, родия и иридия 130 (донор : акцептор : катализатор = 1 : 5 · 10⁻² в №№ 1—8 и 1 : 20 : 5 · 10⁻³ в №№ 9—16).

№ п. п	Донор водорода	Акцептор водорода	Катализатор *	Темпера- тура, °C	Время реак- ции, час	Выход на- сыщенного кетона, %
1	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}$	PhCH=CHCOPh	1	285	2,5	60
2	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}$	PhCH=CHCOPh	2	285	2,5	21
3	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}$	PhCH=CHCOPh	3	285	2,5	34
4	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}$	$\text{PhCH=CHCOC(Me}_3)$	1	285	2,5	60
5	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}$	PhCH=CHCOPh	1	285	2,5	28
6	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	PhCH=CHCOPh	1	200	14	50
7	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH=CHCOPh}$	1	200	14	68
8	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	PhCH=CHCOPh	1	210	14	31
9	HCONHMe	PhCH=CHCOMe	1	180	2,5	25
10	HCONHMe	PhCH=CHCOPh	1	180	2,5	30
11	HCOOH	PhCH=CHCOMe	1	97	24	90
12	HCOOH	PhCH=CHCOMe	2	97	24	16
13	HCOOH	PhCH=CHCOMe	3	97	24	94
14	HCOOH	PhCH=CHCOPh	3	97	24	95
15	HCOOH	PhCH=CHCOMe_3	3	97	24	96
16	HCOOH		1	97	24	90

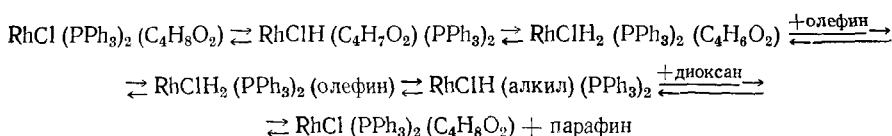
* 1. L_3RuCl_2 . 2. L_3RhCl . 3. $L_2Ir(CO)Cl$, $L = Ph_3P$.

Недавно появились сообщения о восстановлении двойной связи в циклоолефинах с помощью двухатомных фенолов^{131, 132}*. Так, при взаимодействии 1,3- и 1,5-циклооктадиена с гидрохиноном в диоксане в присутствии трифенилфосфиновых комплексов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) при температуре 200° происходит каталитическое восстановление циклооктадиенов в циклооктен и циклооктан. По мнению авторов, эти реакции осуществляются в результате внутримолекулярного переноса водорода, поскольку в ходе реакции давление в реакционном сосуде остается неизменным, т. е. не наблюдается выделения молекулярного водорода. Кроме циклооктена и циклооктана в продуктах реакции обнаружены продукты изомеризации — 1,4- и 1,3-циклооктадиены. Эффективность различных соединений в качестве восстановителей в изученных условиях падает в ряду: пирогаллол > пирокатехин > гидрохинон > *n*-додекантиол > октанол-1 > циклогексен > октанол-2 > додеканол-1 > *n*-додециламин.

Восстановление кратной связи в непредельных соединениях с помощью диоксипроизводных бензола может протекать и в водных растворах¹³³, например, в водных щелочных растворах ванадия (III) в присутствии ряда ди- и триоксипроизводных бензола и нафтилина (пирокатехин, пирогаллол, 2,3-диоксинафтилин) ацетилен восстанавливается до этилена при комнатной температуре.

Наряду со спиртами в качестве донора водорода для восстановления непредельных соединений могут служить и циклические эфиры. Например, при использовании в качестве растворителя ТГФ в присутствии катализаторов типа $\text{Cl}_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2$, где $\text{M}=\text{Ni, Pd, Pt}$, происходит восстановление олефинов^{125, 126, 134}. Интересно, что никелевый катализатор активен и в бензольной среде, однако источник водорода в последнем случае неясен.

Японские авторы¹³⁵ описали восстановление олефинов с помощью диоксана в присутствии родиевого катализатора. При нагревании (180°) циклопентена в растворе диоксана в присутствии $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}$ образуется 0,43 моля диоксена и 0,42 моля циклопентана. После реакции был выделен индивидуальный комплекс $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, образующийся в результате вытеснения одной фосфиновой группы из исходного комплекса диоксаном. По аналогии с реакцией гидрирования молекулярным водородом и изомеризации олефинов авторы предлагают следующую схему реакции:



Имеются убедительные доводы в пользу того, что образование моно-гидридных комплексов родия протекает путем окислительного присоединения диоксана с разрывом С—Н-связи (кинетические данные, данные по изотопному эффекту и др.).

С помощью органических доноров водорода, в первую очередь спиртов, могут быть восстановлены не только углерод-углеродные кратные связи в непредельных соединениях, но и такие функциональные группы, как карбонильная и нитрогруппа.

* Эти реакции протекают с разрывом только О—Н-связей. Однако сходство применяемых катализаторов и условий делает целесообразным их рассмотрение в этом разделе.

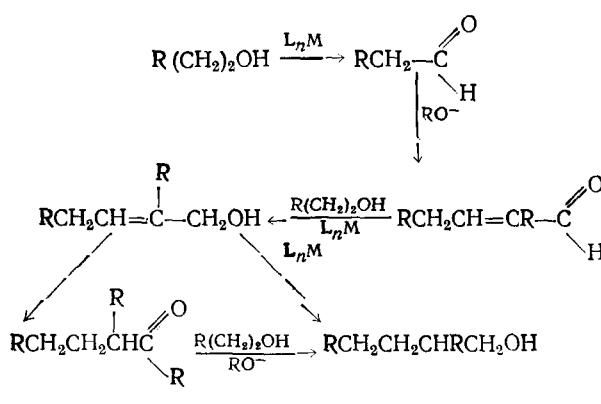
Так, взаимодействие замещенных циклических кетонов с растворами хлориридиевой кислоты в водном изопропиловом спирте, содержащем различные лиганды (диметилсульфоксид, trimetilfosfит или фосфористую кислоту), приводит к образованию аксиальных спиртов с высоким выходом¹²⁷. Например, из 4-трит.-бутилциклогексанона в этих условиях образуется 4-трит.-бутилциклогексанол. При проведении реакции в присутствии диметилсульфоксида был выделен ряд иридиевых комплексов, являющихся катализаторами реакции переноса водорода¹²⁸.

Перенос водорода и восстановление карбонильной группы наблюдалось также при кипячении изопропилового спирта с циклогексаноном в присутствии катализитических количеств комплексов $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{ReH}_7(\text{Ph}_3\text{P})_2$, и $\text{RuHBr}(\text{CO})(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ ¹³⁶. Интересно, что при использовании 4-замещенных циклогексанонов в качестве главных продуктов восстановления образуются экваториальные спирты¹³⁷.

Активный рутениевый катализатор переноса водорода от первичных и вторичных спиртов к кетонам — $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ предложен Фрейдлиным с сотр.^{138–141}. Добавки оснований ускоряют эту реакцию. Скорость реакции зависит от строения алкильных заместителей в молекуле спирта и резко снижается при введении объемистых третичных радикалов. Алкилфенилкарбинолы восстанавливают кетоны со значительно большей скоростью, чем алканолы-2. Структура кетона также оказывает существенное влияние на скорость реакции, которая убывает в последовательности: циклогексанон > ацетофенон > циклопентанон > гексанон-2 > циклогептанон > циклосоктанон.

Интересно, что комплекс сдновалентного родия $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$, являющийся активным катализатором гомогенного гидрирования, активен также в переносе водорода от спиртов^{138, 139}. Его активность в этой реакции примерно на порядок выше, чем активность рутениевого комплекса $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}_2$ и мало зависит от структуры спирта и кетона.

Катализическое восстановление альдегидов спиртами наблюдалось также и в ходе конденсации спиртов, катализируемой соединениями рода¹⁴². В процессе этой реакции родиевый катализатор дегидрирует первичный спирт до альдегида, с одновременным образованием карбонил — фосфин-гидридного комплекса (источником CO в этом комплексе является карбонильная группа получающегося альдегида). В щелочной среде происходит конденсация двух молекул альдегида с образованием α, β -непредельного альдегида, который восстанавливается гидридным комплексом родия до насыщенного альдегида и до высшего спирта:



Интересно отметить работы по катализитическому восстановлению карбонильной группы в сложных природных соединениях. Так, стероидные кетоны могут быть восстановлены изопропиловым спиртом в присутствии трис (трифенилфосфин) родий хлорида¹⁴³. При этом наблюдается некоторая стереоспецифичность восстановления кетонов до аксиальных спиртов. Скорость восстановления в присутствии родиевого катализатора не возрастает заметно при добавке щелочи.

Изучено также восстановление спиртами широкого ряда стероидов в присутствии катализатора $H_2IrCl_3[P(OMe)_3]_3$ ¹⁴⁴. Эта система полностью селективна для восстановления 3-оксогруппы в присутствии оксогрупп в других положениях. Так, оксогруппы в положениях 6, 7, 11, 12, 17, 17 α и 20 практически не восстанавливаются (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Восстановление 3-оксо-стероидов в присутствии реагента Хенбеста (H_2IrCl_3 , $(MeO)_3P$ и 90%-ный водный пропанол-2)*

Стероиды	Количество исходного кетона после 24 часов, %	Время реакции, %	Выход аксиального 3-ОН, %	Выход экваториального 3-ОН, %	Выход других продуктов, %
5α-серия					
5 α -Андростан-3-он	74	131	90	10	—
17 β -Окси-5 α -андростан-3-он	45	128	95	2	—
5 α -Андростан-3, 17-дион	71	94	94	2	3-кетон (3%)
5 α -Андростан-3, 11, 17-трион	40	72	94	5	—
5 α -Холестан-3, 6-дион	73	175	68	29	3-кетон (3%)
5 α -Прегнан-3, 20-дион	67	94	78	6—7	3-кетон (3%) 17-изо-продукты (11%)
20 α -Окси-5 α -прегнан-3-он	88	131	59	4	3-кетон (34%)
20 β -Окси-5 α -прегнан-3-он	87	131	15	5	3-кетон (75%) неидентифицированные (5%)
5 α -Прегнан-3, 11, 20-трион	61	92	63	9	3-кетон (3%) 17-изо-продукты (24%)
5β-серия					
5 β -Андростан-3, 17-дион	42	72	98	2	
17 β -Окси-5 β -андростан-3-он	78	209	98	2	
5 β -Прегнан-3, 2-дион	76	94	72	1	3-кетон (2%) 17-изо-продукты (25%)
20 α -Окси-5 β -прегнан-3-он	90	232	98	2	
5 β -Прегнан-3, 11, 20-трион	33	94	72	1	17-изо-продукты (27%)
5 β -Прегнан-3, 12, 20-трион	21	72	88	4	17-изо-продукты (8%)

* Реакция проводится в кипящем изопропиловом спирте.

Описано восстановление других функциональных групп, в частности нитрогруппы, с помощью спиртов в присутствии комплексов переходных металлов¹⁴⁵. Так, метанольный раствор $Fe_3(CO)_{12}$ специфично восстанавливает ароматическую нитрогруппу в первичную аминогруппу. Восстановление нитрогруппы протекает с относительно высокими выходами и при наличии различных заместителей в бензольном кольце (*p*-Cl, *o*-Cl, *o*-Me, *p*-OMe, *p*-OH, *p*-COOEt, *p*-COMe, *p*-HCOMe, *p*-CH=CH—CH=CH₂, *m*-NO₂, *p*-NH₂ и др.).

Следует отметить, что перенос водорода от спиртов к непредельным субстратам протекает в несколько более жестких условиях (температу-

ра 80—130°), чем при гомогенном гидрировании под действием аналогичных катализаторов (обычно комнатная температура). Это объясняется более трудным разрывом С—Н-связи по сравнению со связью Н—Н.

2. Восстановление муравьиной кислотой и формиатами

Одним из интересных и весьма эффективных доноров водорода для восстановления органических соединений может быть муравьиная кислота и ее производные.

Хорошо известно, что муравьиная кислота и ее соли являются сильными восстановителями. Это обычно связывают с наличием «альдегидо-подобного» водорода при атоме углерода, обладающего заметной гидридной подвижностью (см. выше).

В 1967 г. Кофи сообщил, что в присутствии фосфиновых комплексов платины, рутения и иридия муравьиная кислота подвергается катализическому разложению с образованием водорода и углекислого газа¹⁴⁶. В этом сообщении указано также, что при введении в такую катализическую систему (в присутствии комплекса $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3$) масляного альдегида, он восстанавливается до соответствующего спирта. Дальнейшие результаты по восстановлению карбонильной группы муравьиной кислотой сообщены этим же автором в патенте¹⁴⁷.

Недавно было найдено, что муравьиная кислота может легко восстанавливать кратные углерод — углеродные связи при катализе различными комплексами переходных металлов^{148—151}.

Исследование широкого круга фосфиновых комплексов в этой реакции показало, что основные закономерности, наблюдавшиеся при гидрировании молекулярным водородом, сохраняются и в реакциях восстановления олефинов муравьиной кислотой. Аналогичным образом сказывается влияние лигандов, валентности переходного металла, природы субстрата и др. Однако, в отличие от гидрирования водородом, существенное влияние на протекание восстановления олефинов муравьиной кислотой оказывает природа растворителя. Восстановление практически не идет в неполярных растворителях (бензол, толуол и т. п.) даже в жестких условиях, и весьма легко идет при проведении реакции в диметилформамиде (ДМФ) и диметилацетамиде. Чрезвычайно важно, что молекулярный водород в этих растворителях и в тех же условиях не гидрирует олефины, что свидетельствует о внутримолекулярном переносе водорода от HCOOH . То, что гидридный водород муравьиной кислоты принимает участие в восстановлении олефина, показано специальными опытами с DCOOH .

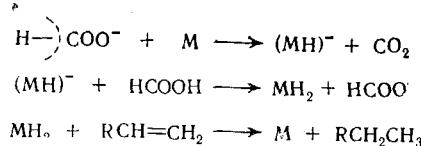
Восстановление олефинов муравьиной кислотой идет в большинстве случаев при более высокой температуре (60—100°), чем гидрирование молекулярным водородом на тех же комплексах. Это связано, по всей вероятности, с более трудным разрывом С—Н-связи в муравьиной кислоте. Имеется несколько путей для повышения каталитической активности систем, в которых в качестве источника водорода выступает муравьиная кислота:

1. Применение комбинации катализаторов вместо индивидуальных комплексов. Так, комбинация катализаторов $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ и $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ оказывается более активной, чем каждый комплекс по отдельности.

2. Применение комбинации комплексов переходных металлов, один из которых не способен восстанавливать олефин, но в мягких условиях является катализатором разложения муравьиной кислоты, а другой комплекс является переносчиком водорода на олефин. Такой системой, на-

пример, может быть комбинация комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$, способного осуществлять разложение муравьиной кислоты при комнатной температуре, и какого-либо катализатора гомогенного гидрирования — переносчика водорода (например, $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$).

3. Добавка солей муравьиной кислоты. В этом случае можно ожидать, что формиат-анион будет служить хорошим донором гидрид-иона, а муравьиная кислота — донором протона.

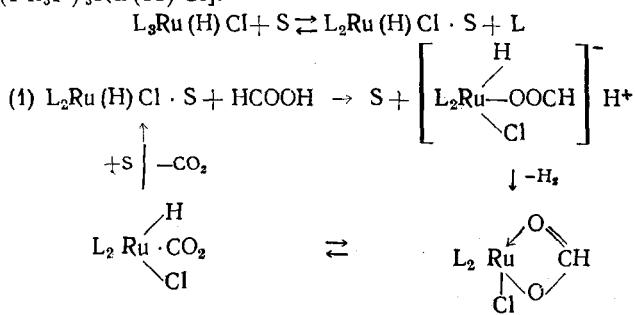


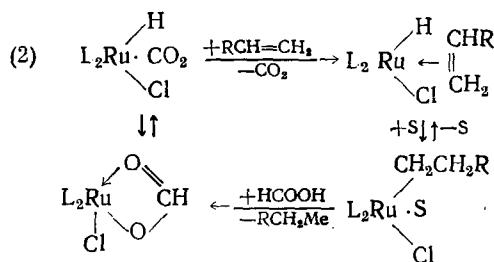
Действительно использование смеси муравьиной кислоты и ее соли позволило в ряде случаев значительно повысить степень восстановления и снизить температуру реакции. Например, смесь муравьиной кислоты с ее солью в присутствии комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ количественно восстанавливает октен-1 и октен-4, в то время как в тех же условиях степень их восстановления одной муравьиной кислотой не превышает 15%. В ряде случаев смесь формиатов и муравьиной кислоты восстанавливает олефины уже при комнатной температуре.

Интересно, что сами формиаты также способны восстанавливать олефины и ацетилены в присутствии переходных металлов, причем в некоторых случаях восстановление формиатами щелочных металлов идет легче, чем муравьиной кислотой. Источником протона в таких системах является вода. Природа катиона, связанного с формиатом, практически не сказывается на активности восстановителя.

При сравнении катализитической активности различных комплексов переходных металлов в реакциях восстановления олефинов муравьиной кислотой наиболее активными оказались комплексы рутения, причем наибольшей активностью обладает комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}$. Этот комплекс катализирует восстановление концевых олефинов при комнатной температуре с высоким выходом. Такое поведение рутениевого комплекса можно объяснить исключительно легким протеканием разрыва C—H-связи формиатной группы на атоме рутения с переходом гидрид-иона к рутению (см. выше). Следует отметить, что формиатный комплекс рутения $(\text{PPh}_3)_3\text{RuH}(\text{OOCCH}_3)$ сам является эффективным катализатором разложения муравьиной кислоты и восстановления олефинов муравьиной кислотой при комнатной температуре.

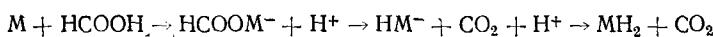
На основании кинетических исследований и изучения модельных реакций может быть предложена следующая общая схема разложения муравьиной кислоты и реакции восстановления олефинов [в присутствии комплексе $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}$]:



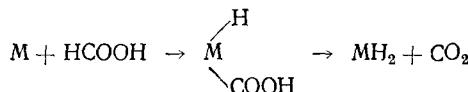


где S — молекула растворителя.

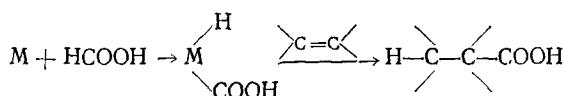
По-видимому, разложение муравьиной кислоты под действием переходных металлов может протекать не только через образование формиатного комплекса с последующим гидридным переносом от C—H-связи к металлу по схеме:



но и путем внедрения металла по связи углерод — водород с первоначальным образованием гидрида металлокарбоновой кислоты:



Действительно, при кипячении муравьиной кислоты с комплексами ирида типа L_3IrCl_3 (где $L = Me_2PhP, Et_2PhP$) образуется комплекс, который по данным ИК-спектроскопии и по своим химическим свойствам имеет строение $L_2Ir(CO)H(COOH)Cl$ ¹⁵². Такая реакция представляет интерес не только с точки зрения понимания механизма разложения муравьиной кислоты, но и с точки зрения возможного переноса фрагментов металлокарбоновой кислоты на олефины по схеме своеобразного восстановительного карбоксилирования¹⁵³:

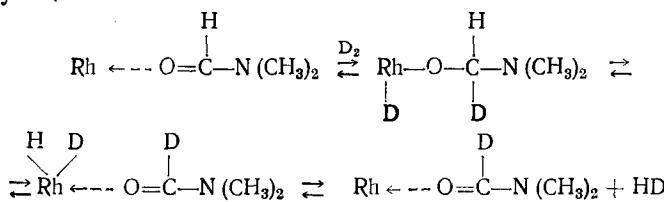


Возможность протекания такого присоединения элементов муравьиной кислоты, а также ее эфиров, к циклогексену и другим олефинам показана на примере катализа комплексами родия, рутения, осмия и платины⁶⁸. Наиболее активным катализатором оказались комплексы $(PPh_3)_3RhCl$, $(PPh_3H)_3RhCl$, $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$, $(PPh_3)Rh(CO)_2Cl$. Однако выходы карбоновой кислоты невелики и не превышают 40 молей на 1 моль катализатора; процесс осложняется побочными процессами распада муравьиной кислоты, восстановления олефина и др.

Эта реакция является примером интересного типа реакций разрыва C—H-связи и переноса как водорода, так и органического радикала к субстрату. Такие реакции в ряде случаев могли бы открыть новые пути получения ценных веществ.

Заканчивая раздел, посвященный муравьиной кислоте, как восстановителю, следует отметить, что в присутствии комплексов рутения и родия она способна селективно восстанавливать α , β -непредельные кетоны в насыщенные кетоны¹³⁰ (см. табл. 3). Интересно, что при применении в качестве катализатора комплекса $(PPh_3)_3RuCl_2$ источником гидридного водорода может быть не только муравьиная кислота, но и ДМФ. В этой

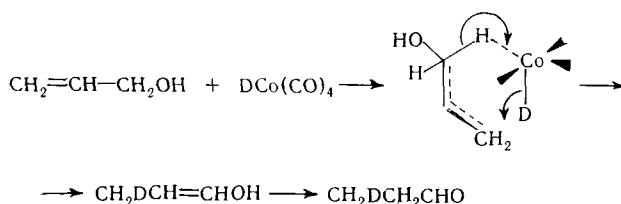
связи представляет интерес работа по обмену водорода связи C—H в ДМФ с молекулярным дейтерием, катализируемому комплексами родия^{154, 155}. В качестве возможного механизма обмена авторами предложена следующая схема:



3. Реакции диспропорционирования

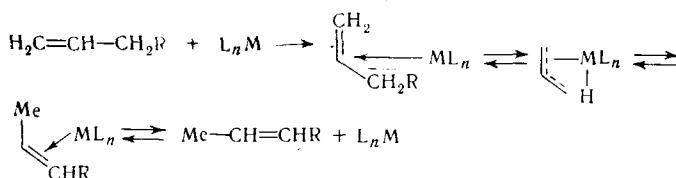
Большой интерес представляют такие катализитические реакции, где одна и та же молекула субстрата может служить как донором, так и акцептором водорода. В результате происходит либо изомеризация исходной молекулы (при внутримолекулярном перемещении водорода), либо диспропорционирование (при межмолекулярном перемещении).

Примером такого внутримолекулярного переноса водорода может служить изомеризация аллилового спирта в пропионовый альдегид, катализируемая гидрокарбонилом кобальта¹⁵⁶, комплексами железа¹⁵⁷, рутения¹⁵⁸ и палладия¹⁵⁹. При действии на аллиловый спирт дейтерированного гидрокарбонила кобальта весь дейтерий оказывается в метильной группе пропионового альдегида, что позволяет предположить следующий механизм этой реакции¹⁵⁶:

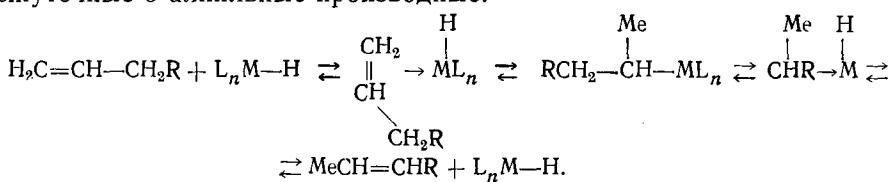


Многочисленные реакции изомеризации олефинов под действием соединений переходных металлов также являются, по сути дела, реакциями внутримолекулярного перемещения водорода.

Они протекают либо с активацией аллильной C—H-связи олефина (наиболее легко разрывающейся):

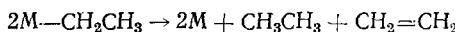


либо с участием уже имеющейся гидридной металл—H-связи через промежуточные σ -алкильные производные:

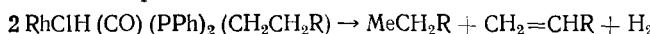


Более подробно реакции изомеризации рассмотрены в многочисленных обзорах, например⁸⁹.

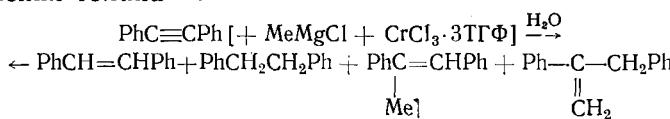
σ-Алкильные производные переходных металлов, являющиеся в ряде случаев промежуточными в реакциях каталитической миграции водорода в олефинах, способны также к весьма легкому межмолекулярному обмену водородом, протекающему в ходе расщепления металл—С-связи по схеме:



Так, например, при разложении 2-бутенилпентацианкобальтата (III) образуются бутены и бутадиены¹⁶⁰. Алкилкарбонилгидридный комплекс родия (образующийся при декарбонилировании алифатических альдегидов) разлагается с образованием алканов и алканов^{161–163}:

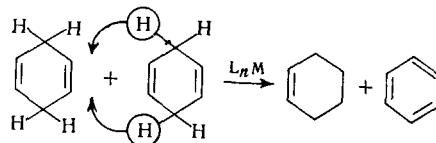


Число такого рода примеров можно было бы значительно расширить. Следует при этом отметить, что σ-алкильные группы могут выступать и как восстановители «внешнего» субстрата — непредельного соединения, хотя реакция эта и не имеет препартивного значения. Например, при взаимодействии толана при комнатной температуре с σ-метильными производными хрома после гидролиза были идентифицированы продукты восстановления толана¹⁶⁴:

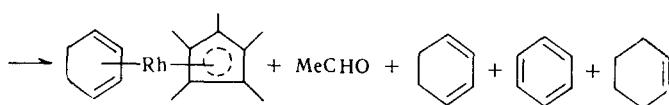
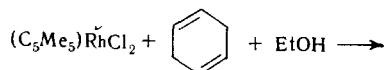


При использовании дейтерированного реагента Гриньяра показано, что именно метильная группа является донором водорода¹⁶⁵.

Интересны наблюдавшиеся в последнее время реакции диспропорционирования олефинов на комплексных катализаторах. Найдено, что циклогексадиен-1,4 способен диспропорционировать в гомогенной среде в присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ с образованием бензола и циклогексана¹⁶⁶. В этом случае, как и в случае классического необратимого катализа Н. Д. Зелинского, одна молекула циклогексадиена является донором, а другая — акцептором водорода:



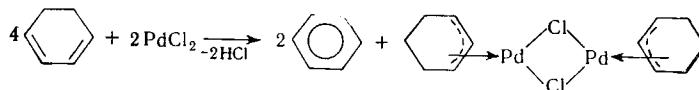
Комплекс $\text{Ph}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{C}_6\text{H}_8$ также катализирует диспропорционирование 1,3- и 1,4-циклогексадиенов до циклогексена и бензола¹⁶⁷. При этом происходит образование родиевого комплекса, сопровождающееся изомеризацией 1,4-диена до 1,3-диена с последующим диспропорционированием:



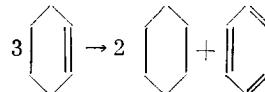
Образование родиевого комплекса из 1,3-диена сопровождается только диспропорционированием без изомеризации.

При реакции 1,3-циклогексадиена с RuCl_3 в этаноле образуется π -бензольный комплекс рутения¹⁶⁸. По-видимому, и эта реакция протекает через катализическое диспропорционирование циклогексадиена.

В присутствии солей палладия 1,3-циклогексадиен превращается в бензол и аллильный комплекс палладия¹⁶⁹:

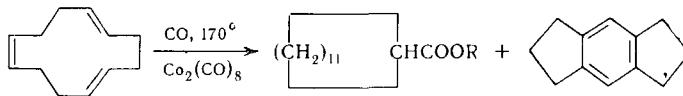


К этому же типу реакций относятся, по-видимому, реакции диспропорционирования циклогексена, катализируемые солями палладия^{170, 171}. Так, например, циклогексен при нагревании с $\text{Pd}(\text{CN})_2$ при 130° образует смесь циклогексана и бензола (выходы 479 и 212%, считая на $\text{Pd}(\text{CN})_2$)¹⁷⁰.



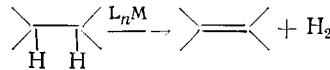
Аналогично 1-метилциклогексен-1 при действии PdCl_2 уже при комнатной температуре образует метилциклогексан и толуол¹⁷⁰; при этом одновременно происходит окисление олефина и образование металлического палладия. Однако авторы считают, что катализаторами этой реакции являются комплексы палладия, а не металлический Pd.

Интересная реакция диспропорционирования найдена в работе Рюля¹⁷². Автором установлено, что 1,5,9-циклодекатриен в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в условиях синтеза Реппе превращается в метиловый эфир циклододецилкарбоновой кислоты. Кроме того было обнаружено, что в ходе реакции образуется соответствующий альдегид. Водород для этой реакции образуется за счет превращения 1,5,9-циклодекатриена в симметричный гидриндоцен, который был обнаружен в продуктах реакции:

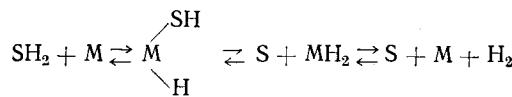


4. Реакции прямого дегидрирования

Особое внимание привлекает вопрос о возможности проведения реакций прямого дегидрирования под действием комплексных катализаторов, т. е. реакций, обратных гидрированию, например,

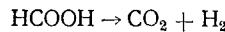


Такие реакции могли бы, в принципе, катализироваться теми же комплексами, что и гидрирование, причем механизм реакции мог бы включать активацию CH-связи:



Однако в мягких условиях все эти реакции, как правило, термодинамически невыгодны, и равновесие сдвинуто целиком в сторону образования продуктов гидрирования.

Те немногие примеры, для которых известны такого рода процессы, связанны с образованием продуктов, термодинамически наиболее стабильных. Так, как уже отмечалось выше, муравьиная кислота весьма легко распадается под действием различных комплексов переходных металлов по схеме:



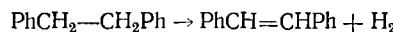
Здесь «движущей силой» этой реакции, целиком сдвинутой вправо, является высокая термодинамическая стабильность молекулы CO_2 ($\Delta H_{298} \sim -264$ ккал/моль).

Прямое дегидрирование с образованием двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи наблюдалось в небольшом числе случаев и лишь на примере соединений, где эта двойная связь стабилизирована сопряжением.

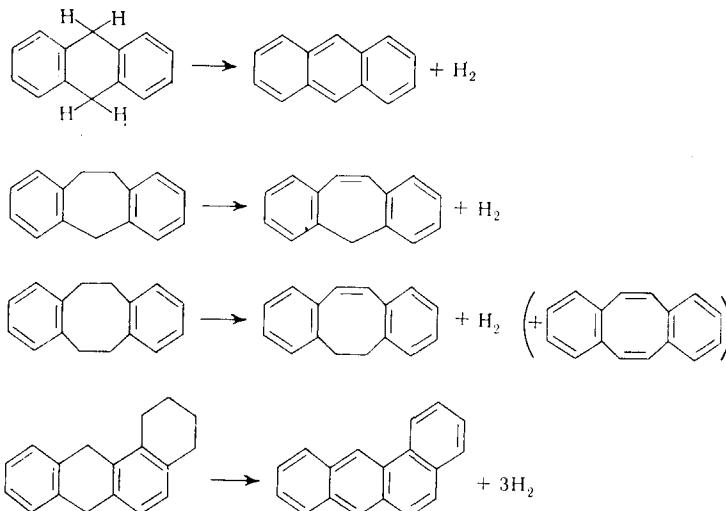
Так, имеется указание¹⁷³ о дегидрировании циклогексана в бензол при взаимодействии с $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Однако выход бензола был мал и неясно, выделяется ли при этом водород или образуется гидридный комплекс иридия. (Опыты с дегидрированным субстратом показали, что к иридию переходит водород от фосфиновых лигандов, а не от субстрата.) Имеются также данные о дегидрировании циклогексана солями двухвалентного палладия¹⁷⁴.

Весьма интересные примеры катализитического дегидрирования наблюдали Блум и Бигер¹⁷⁵ в случае соединений, у которых при дегидрировании образуется двойная связь между двумя бензольными кольцами. Так, например, дибензил при нагревании с катализитическим количеством $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, $(\text{AsPh}_3)_3\text{RhCl}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ или с $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$ при 260° дает транс-стильбен:



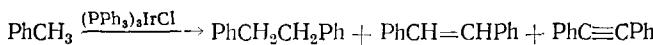
Аналогично протекают и другие реакции дегидрирования:



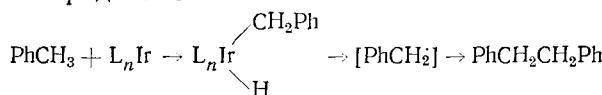
Интересно, что скорости этих реакций близки к скоростям дегидрирования на гетерогенном палладиевом катализаторе, однако в случае комплексов реакции протекают более селективно. Так, 9,10-дигидроантрацен при нагревании с $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (225° , 15 час.) количественно дает

антрацен (без образования тетрагидроантраценов). Промежуточными в этой реакции являются, по-видимому, гидридные комплексы переходных металлов. Действительно, в случае рутениевого комплекса удалось выделить образовавшийся гидрид.

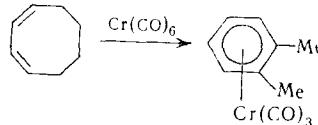
Имеется краткое сообщение¹⁷⁶ о протекании катализического дегидрирования толуола в присутствии $(PPh_3)_3IrCl$.



Можно думать, что протекание этой реакции связано, в первую очередь, с большей легкостью разрыва бензил — Н-связи с последующим сдваиванием бензильных радикалов



Наконец, можно отметить реакцию, в ходе которой циклооктадиен-1,3 под действием карбонила хрома претерпевает дегидрирование с одновременным сужением цикла и ароматизацией. С небольшим выходом был выделен хромкарбонильный комплекс *o*-ксилола¹⁷⁷:



* * *

В этом обзоре рассмотрены разнообразные реакции, протекающие с разрывом С—Н-связей с последующим переносом водорода к непредельным соединениям. Комплексы переходных металлов являются эффективными катализаторами этих реакций, позволяющими проводить их в сравнительно мягких условиях и довольно селективно.

В качестве доноров водорода можно использовать спирты, алкоголяты, альдегиды, двухатомные фенолы, циклические эфиры и др. Особенно удобными восстановителями являются муравьиная кислота и формиаты.

С помощью таких восстановителей были прогидрированы углерод-углеродные двойные и тройные связи, карбонильная группа, нитрогруппа. В ряде случаев удалось продемонстрировать высокую селективность протекающих реакций и их стереоспецифичность. Следует отметить, что легкость и избирательность протекания процессов переноса водорода, доступность применяемых восстановителей и катализаторов делают эти реакции в ряде случаев весьма удобными в препаративном отношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Halpern, *Adv. Catalysis*, **11**, 300 (1959).
2. J. Halpern, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 103 (1965).
3. J. Halpern, *Adv. Chem. Ser.*, **70** (1967).
4. У. Уэллер, Г. А. Милс, *Катализ*, ИЛ, М., 1966.
5. M. E. Winfield, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **5**, 217 (1955).
6. J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 136 (1968).
7. R. F. Heck, *Там же*, **2**, 10 (1969).
8. R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. H. Brown, *Chem. Rev.*, **73**, 21 (1973).
9. B. R. James, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 505 (1966).
10. E. Ochiai, *Там же*, **3**, 49 (1968).
11. J. C. Bond, *Chem. Soc. Ann. Rep.*, **63**, 27 (1967); *Усп. химии*, **37**, 1694 (1968).
12. M. E. Вольгин, И. С. Коломников, *Усп. химии*, **38**, 561 (1969).

13. Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol 1, Ed. R. Ugo, 1970; Аспекты гомогенного катализа, Ред. Р. Уго, «Мир», М., 1973, стр. 8, 93.
14. J. Kwiatek, Hydrogenation and Dehydrogenation в книге Transition Metals in Homogeneous Catalysis, Ed. G. N. Schrauzer, N. Y., 1971, стр. 271.
15. R. J. Kokes, Catal. Rev., 6, 1 (1972).
16. L. Vaska, Inorg. Chim. Acta, 5, 295 (1971).
17. B. R. James, Homogeneous Hydrogenation, N. Y., 1973.
18. C. H. Зеленин, М. Л. Хицекель, Усп. химии, 39, 209 (1970).
19. M. Tsutsui, J. Aryoshi, T. Koy, M. N. Levy, Adv. Chem. Ser., 70, 266 (1968).
20. R. van Helden, G. Verberg, Rec. trav. chim., 84, 1263 (1965).
21. J. M. Davidson, C. Triggs, Chem. a. Ind., 1966, 457.
22. J. M. Davidson, C. Triggs, Там же, 1967, 1361.
23. J. M. Davidson, C. Triggs, J. Chem. Soc., (A) 1968, 1324.
24. R. Hüttel, J. Kratzer, M. Bechter, Chem. Ber., 94, 766 (1961).
25. H. C. Volger, Rec. trav. chim., 86, 677 (1967).
26. C. F. Kohel, R. van Helden, Там же, 86, 193 (1967).
27. E. Billig, C. B. Strow, R. L. Pruett, Chem. Commun., 1968, 1307.
28. Y. Fujiiwara, I. Moritani, M. Matsuda, S. Teranishi, Tetrahedron Letters, 1968, 3863.
29. З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Реакции гидридного перемещения в органической химии, «Наука», М., 1969.
30. P. B. Chock, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 88, 3511 (1966).
31. P. S. Braterman, R. J. Cross, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 657.
32. W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 533.
33. S. J. Ashcroft, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc. (A), 1967, 930.
34. K. W. Egger, J. Organometal. Chem., 24, 501 (1970).
35. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, В. Д. Тихонов, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Г. А. Разуваев, ДАН, 174, 1374 (1967).
36. C. F. H. Tipper, J. Chem. Soc., 1955, 2045.
37. D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy, N. Sheppard, Там же, 1961, 738.
38. M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani, V. Bellucco, J. Organometal. Chem., 46, C29 (1972).
39. И. С. Коломников, П. Свобода, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, ОХН, 1972, 2818.
40. P. G. Gassman, T. J. Atkins, F. J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 93, 1812 (1971).
41. L. A. Paquette, R. P. Henzel, S. E. Wilson, Там же, 93, 2335 (1971).
42. M. Green, D. Jones, Inorg. Chem. and Radiochem., 7, 115 (1965).
43. Transition Metal Hydrides, Ed. E. L. Muetterties, Marcel Dekker, N. Y., 1971.
44. H. D. Kaesz, R. B. Saillant, Chem. Rev., 72, 231 (1972).
45. J. Chatt, B. L. Shaw, Chem. a. Ind., 1960, 931.
46. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1962, 5075.
47. G. Gregorio, C. Pregaglia, R. Ugo, Inorg. Chim. Acta, 3, 89 (1969).
48. M. Bennett, D. Milner, J. Am. Chem. Soc., 1969, 6983.
49. L. Vaska, D. Diluzio, Там же, 84, 4989 (1962).
50. L. Vaska, Там же, 86, 1943 (1964).
51. J. Chatt, R. S. Coffey, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 7391.
52. L. Vaska, J. Am. Chem. Soc., 88, 4100 (1966).
53. A. Deeming, B. Shaw, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1887.
54. B. Ilmaier, R. Nyholm, Naturwiss., 56, 636 (1969).
55. S. Robinson, B. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 4997.
56. J. Chatt, B. Shaw, A. Field, Там же, 1964, 3466.
57. H. Clark, R. Mittal, Canad. J. Chem. 48, 119 (1970).
58. L. Vaska, J. Am. Chem. Soc., 83, 756 (1961).
59. J. Nicholson, B. Shaw, Proc. Chem. Soc., 1963, 282.
60. G. Gregorio, G. Pregaglia, R. Ugo, Inorg. Chim. Acta, 3, 89 (1969).
61. J. Chatt, J. Davidson, J. Chem. Soc., 1965, 843.
62. M. A. Bennett, P. A. Longstaff, J. Am. Chem. Soc., 91, 6266 (1969).
63. G. Parshall, J. Mrosvka, Adv. Organomet. Chem., 7, 157 (1968).
64. S. Bresadola, P. Rigo, A. Turko, Chem. Commun., 1968, 1205.
65. J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough, D. T. Thompson, J. Chem. Soc. (A), 1968, 190.
66. G. M. Whitesides, E. R. Stedronski, C. P. Casey, J. San Philipo, J. Am. Chem. Soc., 92, 1426 (1970).
67. K. Laing, W. Roper, J. Chem. Soc., (A), 1969, 1889.
68. M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, Pure Appl. Chem., 33, 567 (1973).
69. I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. G. Alexandrov, T. S. Lobeeva, Yu. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, J. Organomet. Chem., 59, 349 (1973).
70. S. Komiya, A. Yamamoto, Там же, 46, C58 (1972).
71. J. Chatt, I. H. Davidson, J. Chem. Soc., 1965, 843.
72. M. L. H. Green, P. Knowles, Chem. Commun., 1970, 1677.
73. E. K. Barefield, G. W. Parshall, F. N. Tebbe, J. Am. Chem. Soc., 92, 5234 (1970).
74. F. N. Tebbe, G. W. Parshall, Там же, 93, 3793 (1971).

75. K. P. Davis, J. L. Garnett, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1175 (1971).
76. G. Henrici-Olive, S. Olive, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 325 (1967).
77. G. Henrici-Olive, S. Olive, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4831, (1970).
78. S. D. Ibekwe, B. H. Kilbourn, U. A. Raeburn, D. R. Russell, *Chem. Commun.*, **1969**, 433.
79. R. J. Hodges, J. L. Garnett, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1673 (1968).
80. R. J. Hodges, J. L. Garnett, *J. Catal.*, **13**, 83 (1969).
81. M. E. Вольпин, А. А. Белый, В. Б. Шур, Ю. И. Ляховецкий, Р. В. Кудрявцев, Н. Н. Бубнов, *ДАН*, **194**, 577 (1970).
82. M. E. Vol'pin, A. A. Belyi, V. B. Shur, Yu. I. Lyakhovetsky, R. V. Kudryavtsev, N. N. Bubnov, *J. Organomet. Chem.*, **27**, C5 (1970).
83. E. E. Van Tamelen, W. Gretney, N. Klaentschi, J. S. Miller, *Chem. Commun.*, **1972**, 481.
84. H. H. Brintzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6182 (1970).
85. M. Bruce, M. Cairns, A. Cox, M. Green, M. Smith, P. Woodward, *J. Chem. Soc., D*, **1970**, 735.
86. R. Hüttel, J. Kratzer, M. Bechter, *Chem. Ber.*, **94**, 766 (1961).
87. R. Hüttel, H. Christ, Там же, **96**, 3101 (1963).
88. M. Donati, F. Conti, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 343 (1966).
89. M. Orchin, *Adv. in Catalysis*, **16**, 1 (1966).
90. D. Morelli, R. Ugo, F. Conti, M. Donati, *Chem. Commun.*, **1967**, 801.
91. A. D. Kettley, J. Braatz, Там же, **1968**, 169.
92. M. Donati, F. Conti, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4953.
93. J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 148 (1969).
94. M. Bennett, D. Milner, *Chem. Commun.*, **1967**, 581.
95. E. Ainscough, J. Robinson, *J. Chem. Soc., (D)*, **1970**, 863.
96. G. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1669 (1968).
97. P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 3143.
98. W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7172 (1968).
99. J. Kutazumi, A. Yamamoto, J. Ikeda, Там же, **92**, 3011 (1970).
100. G. Parshall, W. Knoth, R. Shunn, Там же, **91**, 4990 (1969).
101. S. La Placa, J. Ibers, *J. Inorg. Chem.*, **4**, 778 (1965).
102. A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 127 (1968).
103. A. Sacco, M. Aresta, *Chem. Commun.*, **1968**, 1223.
104. G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2278 (1968).
105. W. Keim, *J. Organomet. Chem.*, **19**, 161 (1969).
106. G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 139 (1970).
107. J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1544 (1963).
108. A. C. Cope, R. W. Siekman, Там же, **87**, 3272 (1965).
109. M. M. Bugga, P. L. Pauson, F. J. Preston, R. I. Reed, *Chem. Commun.*, **1965**, 543.
110. P. E. Baikie, O. S. Mills, Там же, **1966**, 707.
111. H. Ф. Гольдшледер, М. Б. Тябин, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *ЖФХ*, **43**, 2174 (1969).
112. М. Б. Тябин, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *ДАН*, **198**, 380 (1971).
113. А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Кинетика и катализ*, **14**, 149 (1973).
114. R. J. Hodges, D. E. Webster, P. B. Wells, *Chem. Commun.*, **1971**, 462.
115. R. J. Hodges, D. E. Webster, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 3230.
116. B. В. Еськова, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Кинетика и катализ*, **13**, 534 (1972).
117. G. Pregaglia, G. Gregorio, F. Conti, Итал. пат. 783795 (1966).
118. И. С. Коломиков, И. Л. Нахшунова, Ф. Прухник, Н. А. Беликова, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1180.
119. H. Charman, *J. Chem. Soc., (B)*, **1970**, 584.
120. G. Natta, P. Pino, R. Ercoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4496 (1952).
121. L. Marko, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 67.
122. R. W. Goetz, M. Orchin, *J. Org. Chem.*, **27**, 3698 (1962).
123. C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 886 (1963).
124. S. Nanya, M. Hanai, K. Fukuzumi, *Kogio Kogaku Zasshi*, **72**, 2005 (1969).
125. H. Tayim, J. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4330 (1967).
126. H. Itatani, J. Bailar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 147 (1967).
127. Y. M. Y. Haddad, H. B. Henbest, J. Husbands, T. R. B. Mitchell, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 361.
128. J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.*, **1967**, 544.
129. Y. Sasson, I. Blum, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2167.
130. I. Blum, Y. Sasson, J. Jflah, Там же, **1972**, 1015.
131. T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **1971**, 139.
132. T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1656 (1972).
133. Л. А. Никонова, О. Н. Ефимов, А. Т. Овчаренко, А. Е. Шилов, *Кинетика и катализ*, **13**, 249 (1972).
134. I. C. Bailar, H. Itatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1592 (1967).

135. *T. Nishiguchi, K. Tachi, K. Fukuzumi*, Там же, 94, 8916 (1972).
136. *R. Coffey*, Англ. пат. 1135979.
136. *H. B. Henbest, T. R. B. Mitchell*, Ann. Meeting Chem. Soc., Nottingham, Paper 4, 16 (1969).
138. *В. З. Шарф, Л. Х. Фрейдлин, В. Н. Крутый, Т. В. Лысяк*, Изв. АН СССР, ОХН, 1972, 2195.
139. *Л. Х. Фрейдлин, В. З. Шарф, В. Н. Крутый, С. Н. Щербакова*, ЖОРХ, 8, 979 (1972).
140. *В. З. Шарф, Л. Х. Фрейдлин, В. Н. Крутый*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2264.
141. *Л. Х. Фрейдлин, В. З. Шарф, В. Н. Крутый, Т. П. Прокопенко*, Кинетика и катализ, 14, 600 (1973).
142. *G. Gregorio, G. Pregaglia*, J. Organomet. Chem. 37, 385 (1972).
143. *J. C. Orr, M. Mersereau, M. Sanford*, Chem. Commun., 1970, 162.
144. *P. A. Brown, D. N. Kirk*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 1653.
145. *J. M. Landesberg, L. Katz, C. Olsen*, J. Org. Chem., 37, 931 (1972).
146. *R. S. Coffey*, Chem. Commun., 1967, 923.
147. *R. S. Coffey*, Англ. пат. 1227601 (7.IV.1971); С. А., 75, 196819b (1971).
148. *И. С. Коломников, В. П. Куcoleв, В. А. Чернышев, М. Е. Вольпин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 693.
149. *M. E. Vol'pin, V. P. Kukolev, V. O. Chernyshev, I. S. Kolomnikov*, Tetrahedron Letters, 1972, 4431.
150. *В. П. Куcoleв*, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, Москва, 1974.
151. *И. С. Коломников, Ю. Д. Корешков, В. П. Куcoleв, В. А. Мосин, М. Е. Вольпин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 175.
152. *И. С. Коломников, В. П. Куcoleв, В. А. Мосин, Ю. Д. Корешков, М. Е. Вольпин*, Там же, 1972, 2371.
153. *И. С. Коломников, М. Б. Эрман, В. П. Куcoleв, М. Е. Вольпин*, Кинетика и катализ, 13, 252 (1972).
154. *О. Н. Ефимов, В. Б. Панов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 491.
155. *В. А. Авилов, Ю. Г. Бородько, В. Б. Панов, М. Л. Хидекель, П. С. Чекрий*, Кинетика и катализ, 3, 698 (1968).
156. *R. W. Goetz, M. Orchin*, J. Am. Chem. Soc., 85, 1549 (1963).
157. *J. K. Nicholson, B. L. Shaw*, Proc. Chem. Soc., 1963, 282.
158. *G. F. Emerson, R. Pettit*, J. Am. Chem. Soc., 84, 4591 (1962).
159. *A. Marbach, Y. L. Pascual*, C. r. (C), 268, 1074 (1969).
160. *J. Kwiatak, J. K. Seyler*, J. Organomet. Chem., 3, 421 (1965).
161. *R. H. Prince, K. A. Raspin*, Chem. Commun., 1966, 156.
162. *K. Ohno, J. Tsuji*, J. Am. Chem. Soc., 90, 99 (1968).
163. *M. C. Baird, C. J. Nyman, G. Wilkinson*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 348.
164. *M. Michman, H. Zeiss*, J. Organomet. Chem., 13, P23 (1968).
165. *M. Michman, H. Zeiss*, Там же, 25, 167 (1970).
166. *J. Lyons*, J. Chem. Soc. (D), 1969, 564.
167. *K. Moseley, P. M. Maitlis*, Там же, 1969, 1156.
168. *R. A. Zelonka, M. C. Baird*, J. Organomet. Chem., 35, C43 (1972).
169. *S. D. Robinson, B. L. Shaw*, J. Chem. Soc., 1964, 5002.
170. *R. Hüttel, J. Kratzer, M. Bechler*, Chem. Ber., 94, 766 (1961).
171. *Y. Odaira, T. Oishi, T. Yukawa, S. Tsutsumi*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4105 (1966).
172. *T. Rull*, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 2680.
173. *M. A. Bennett, D. L. Milner*, Chem. Commun., 1967, 581.
174. *J. M. Davidson, R. G. Brown, C. Tiggs*, Preprints Div. Petrol. Chem. Amer. Soc., 14(4), F6 (1969).
175. *J. Blum, S. Biger*, Tetrahedron Letters, 1970, 1825.
176. *D. J. Cardin, M. F. Lappert, N. F. Travers*, Proc. 8th Int. Coord. Chem. Haifa, 1968, стр. 821.
177. *G. J. Leigh, E. O. Fisher*, J. Organomet. Chem., 4, 461 (1965).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР, Москва