

УДК 547.31 : 547.13

**РЕАКЦИИ ВНЕДРЕНИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ПО СВЯЗЯМ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — ЛИГАНД*****М. И. Лобач, В. А. Кормер***

Рассмотрены реакции внедрения диеновых углеводородов по связям переходный металл—лиганд, приводящие к образованию σ - или π -аллильных комплексов. Обсужден возможный механизм этих реакций.

Библиография — 242, ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1416
II. Внедрение по связям переходный металл — водород	1417
III. Внедрение по σ -связям переходный металл — углерод	1424
IV. Присоединение диенов к π -аллильным металл-углеродным связям	1428
V. Внедрение диенов по связям переходный металл — ацидолиганд	1433
VI. Механизм стереорегулирования в реакциях внедрения диенов по связям переходный металл — лиганд	1436

I. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области полимеризационного катализа, достигнутый в последние годы, в значительной степени обусловлен вовлечением в сферу исследований металлоорганических соединений. Применение каталитических систем на основе соединений алюминия и переходных металлов позволило осуществить целенаправленный синтез ряда полимеров олефинов и диенов и организовать промышленное производство полиэтилена, полипропилена, стереорегулярных каучуков, в том числе изопренового.

Среди многих путей превращений непредельных углеводородов под влиянием металлоорганических соединений особый интерес представляют процессы присоединения последних к кратным углерод-углеродным связям. В образующихся аддуктах сохраняются активные металл-углеродные связи, способные участвовать в дальнейших химических реакциях. Многократное повторение актов присоединения, осуществимое в ряде случаев, приводит к образованию длинных углеродных цепей, т. е. молекул теломеров или полимеров.

Исследования процессов присоединения органических производных металлов к сопряженным системам кратных углерод-углеродных связей дают весьма ценную информацию для развития металлоорганической и органической химии. Поливариантность структур образующихся аддуктов, зависимость их строения от природы реагирующих веществ позволяют наметить подходы к изучению механизмов превращений непредельных соединений.

В отличие от присоединения металлоорганических соединений к моноолефинам, в случае сопряженных диеновых систем образуются аддукты с атомом металла, находящимся в β -положении к двойной связи. При наличии у металла координационных вакансий такие σ -соединения могут переходить в термодинамически более выгодные π -аллильные комплексы, в которых связь с металлом осуществляется с участием трех углеродных атомов. «Неклассическая» структура π -аллильных комплексов обуславливает, при наличии заместителей у концевых атомов угле-

рода π -аллильной группы, неравноценность связей металла с первым и третьим углеродными атомами, а также существование комплексов в виде двух изомерных форм (*син*-, *анти*-). Все эти факты следует учитывать при определении направления присоединения производных переходных металлов к диеновым углеводородам.

Синтез полимеров диенов под влиянием металлокомплексных катализаторов осуществляется путем внедрения молекул мономера по металл-углеродным связям. Поэтому изучение простейших реакций такого типа представляет несомненный интерес для развития представлений о механизме элементарных стадий полимеризации диеновых углеводородов — важных в практическом плане процессов.

В настоящем обзоре мы предприняли попытку обобщить все известные экспериментальные данные о реакциях внедрения диеновых соединений по активным связям металл — лиганд (гидрид-, алкил- или ацил-, аллил, ацидо-группа), которые можно рассматривать в качестве модельных реакций образования активных центров в различных процессах органического синтеза и полимеризации, протекающих с участием диеновых углеводородов. Реакциями внедрения диенов по связям металл — лиганд также широко пользуются в качестве одного из препаративных методов получения аллильных комплексов переходных металлов ^{1,2}.

II. ВНЕДРЕНИЕ ПО СВЯЗЯМ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — ВОДОРОД

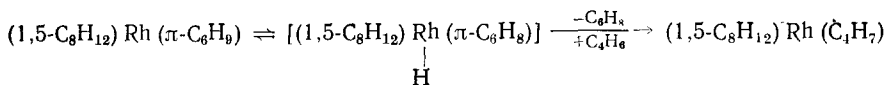
1. Бутадиен-1,3

Гидриды переходных металлов присоединяются к бутадиену с образованием как σ -, так и π -кrotильных аддуктов 1 : 1; в последнем случае внедрение сопровождается вытеснением из координационной сферы металла одного монодентатного лиганда.

Гидридопентакарбонилмарганец при умеренных температурах присоединяется к бутадиену в 1,4-положение ^{3,4}. В составе продуктов реакции содержатся 85% *цис*- и 15% *транс*- σ -кrotильных комплексов. Аналогично в этих условиях реагирует гидридоциклопентадиенилдикарбонилжелезо ⁵. При 80—100° С в первом случае и при УФ-облучении во втором образуются в основном *син*- π -кrotильные комплексы. Мягкое декарбонилирование смеси *цис*- и *транс*- σ -кrotилмарганецпентакарбониллов с помощью *бис*-(дифенилфосфиноэтан) иридийхлорида протекает с сохранением геометрической конфигурации кrotильного лиганда ⁶.

Для аддуктов бутадиена и всех остальных гидридов, приведенных в табл. 1, установлена π -кrotильная структура. Поэтому выяснить порядок присоединения (в 1,2- или 1,4-положение) не представляется возможным. В табл. 2 приводятся известные примеры реакций внедрения бутадиена по связям переходный металл — водород, образующимся при восстановлении соединений этих металлов в присутствии бутадиена.

π -Кротил-(1,5-циклооктадиен) родий — продукт присоединения к бутадиену промежуточного гидрида, образующегося из (π -циклогексенил) (1,5-циклооктадиен) родия по реакции ⁵⁶:



Промежуточные гидридные комплексы никеля, возникающие при восстановлении $NiCl_2$ триизобутиلالюминием, последовательно реагируют с несколькими молекулами бутадиена, давая аллильные комплексы никеля с олигомерным π -аллильным лигандом ⁵⁷. Реакции присоединения гидридных комплексов переходных металлов к бутадиену с образованием

ТАБЛИЦА 1

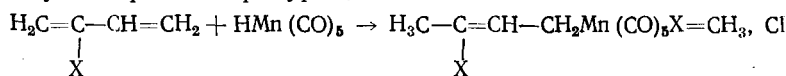
Внедрение бутадиена по связям переходный металл — водород

Исходные соединения	Продукты реакции	Ссылки
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$	3
$\text{HFe}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2$	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5) \times (\text{CO})_2$	5
$\text{HFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$	7,8
$\text{HFe}(\text{CO})_4\text{SiCl}_3$	<i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SiCl}_3$	9
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	<i>син</i> - и <i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$	3,10—13
$\text{HCo}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\kappa\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_n$ ($n = 2,3$)	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\kappa\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_{n-1}$	14
$\text{HCo}(\text{N}_3)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	<i>син</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	15
$\text{HCo}(\text{PF}_3)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	<i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{PF}_3$	16
$\{\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4\}^+\text{HSO}_4^-$	<i>син</i> - и <i>анти</i> - $\{\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\}^+\text{HSO}_4^-$	17,18
$[\text{HTi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	19,20
$\text{HV}(\text{CO})_6$	<i>син</i> - и <i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_5$	21,22
$\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	23
$\text{HRh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$	<i>син</i> - и <i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	24
$\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$	<i>син</i> - и <i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Rh}(\text{PF}_3)_3$	25,26
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ (\text{CH}_3)_5\text{C}_5-\text{M}-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} $	<i>син</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{Cl})[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$	27—29
($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)		
$\{\text{HIr}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	<i>син</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Ir}(\text{X})[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$	30
$\text{HIr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Ir}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	23
$\text{HPt}(\text{NO}_3)[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2 +$ $+ \text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\{\text{C}_4\text{H}_7\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	31,32
$[\text{HPt}(\text{PR}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+\text{PF}_6^-$	<i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$	33,34
$\text{PR}_3 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($n = 1,2$)		
$\text{HPt}(\text{ClO}_4)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	$\{\text{анти-}\text{C}_4\text{H}_7\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^+\text{ClO}_4^-$	34
$[\text{HMo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{L}]_2 + \text{NH}_4\text{PF}_6$ ($\text{L} = \mu\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}_2\text{Mg}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$)	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+\text{PF}_6^-$	35,36
$[\text{H}_3\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+\text{PF}_6^-$	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+\text{PF}_6^-$	37
$[\text{HM}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Li}]_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+\text{PF}_6^-$	37,38

промежуточных σ - или π -критильных комплексов протекают при гидрировании бутадиена под воздействием иона пентацианокобальта^{58—69}, а также при содимеризации бутадиена с α -олефинами в присутствии соединений переходных металлов, способных к образованию в условиях синтеза активных связей металл — водород^{70—84}.

2. Изопрен и хлоропрен

Гидридопентакарбонилмарганец дает с изопреном и хлоропреном 1,4- σ -аддукты при температурах, близких к комнатной³:



Гидрид железа $\text{HFe}(\text{CO})_4\text{SiCl}_3$ с изопреном реагирует аналогично⁹.

По данным спектров ^1H ЯМР, единственным продуктом взаимодействия изопрена с ионом $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ в условиях реакций гидрирования является σ -3-метилбут-2-енильный комплекс $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ ⁶⁸. Такое строение σ -аллильных аддуктов марганца, железа

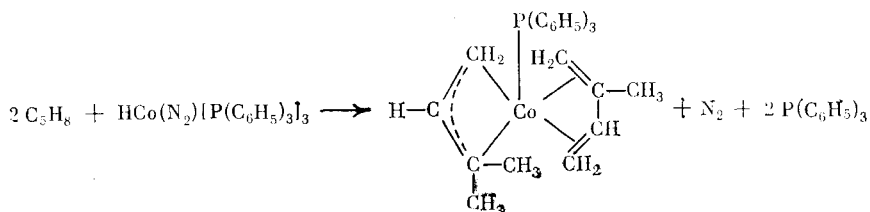
ТАБЛИЦА 2

Внедрение бутадиена по связям переходный металл — водород в момент их образования при восстановлении соединений металлов в присутствии бутадиена

Исходные соединения	Продукты реакции	Ссылки
$\text{CoCl}_2 + \text{NaBH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{CoC}_4\text{H}_6$	39—41
$\text{CoCl}_2 + \text{Zn} + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	<i>анти</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	42, 43
Катодное восстановление $\text{CoCl}_2 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	44
$\text{CoBr}_2 \cdot \text{L}_2 + \text{NaBH}_4 + \text{NaX} + \text{CH}_3\text{OH}^*$	$[(\text{син-}\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{CoL}_2]^+\text{X}^-$	45
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{L}_2 + \text{NaBH}_4 + \text{NaX} + \text{CH}_3\text{OH}^*$	$[(\text{син-}\text{C}_4\text{H}_7)(\text{анти-}\text{C}_4\text{H}_7)\text{CoL}_2]^+\text{X}^-$	46
$\text{NiCl}_2 + \text{Zn} + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$	$\{\text{син-}\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^+\text{ZnCl}_3^-$	47
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Ni} + \text{HCl}$	<i>син</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$	48
$\text{RhCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{син-}\text{C}_4\text{H}_7\text{RhCl}_2)_2\text{C}_4\text{H}_6$	49—51
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2 + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{син-}\text{C}_4\text{H}_7\text{RhCl}_2)_2\text{C}_4\text{H}_6$	52
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\{\text{син-}\text{C}_4\text{H}_7\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})\}_2$	53
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{MCl}_2]_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (M = Rh, Ir)	<i>син</i> - $\text{C}_4\text{H}_7\text{MCl}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$	54
$\text{H}_2\text{IrCl}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{син-}\text{C}_4\text{H}_7\text{IrCl}_2)_2\text{C}_4\text{H}_6$	55

* $\text{L}_2 = 2,2'$ -дипиридил, 1,10-фенантролин; X = ClO_4 , PF_6 .

и кобальта хорошо согласуется с 1,1-диметил-π-аллильной структурой комплексов, образующихся непосредственно из диена и гидрида металла, в условиях, способствующих отщеплению одного из лигандов. Взаимодействие изопрена с $\text{HMn}(\text{CO})_5$ и $\text{HFe}(\text{CO})_4\text{SiCl}_3$ при 95°С дает сразу же 1,1-диметил-π-аллильные комплексы^{3, 9}. Аналогичным образом присоединяются гидриды железа $\text{HFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ ^{7, 8} и кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ¹³. Показано⁸⁵, что $\text{HCo}(\text{N}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ реагирует с двумя молекулами изопрена, одна из которых внедряется по связи Co—H , а другая координируется у кобальта, вытесняя при этом молекулу азота и две молекулы трифенилфосфина:



Этот комплекс может быть также получен при взаимодействии изопрена с гидридом кобальта, образующимся *in situ* (при восстановлении этанольного раствора CoCl_2 металлическим цинком в присутствии трифенилфосфина^{42, 86}).

В соответствии с данными работы⁸⁷, гидрид $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ присоединяется к изопрену с образованием 1,1-диметил-π-аллильного аддукта. Никсон с сотр.⁸⁸ обнаружили, что комплексы кобальта и родия подобного типа легко подвергаются скелетной изомеризации в 1,2-диметил-π-аллильные комплексы^{26, 89}. Интересно, что промежуточными продуктами изомеризации являются *анти*-1,2-диметил-π-аллилтрифторфосфиновые комплексы кобальта и родия. Однако *анти*-изомер комплекса родия быстро переходит в *син*-изомер. Гидрид $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$ присоединяется к изопрену с образованием сразу же *анти*- и *син*-1,2-диметил-π-аллильных

аддуктов²⁸; соотношение *анти*- и *син*-изомеров зависит от температурных условий реакций.

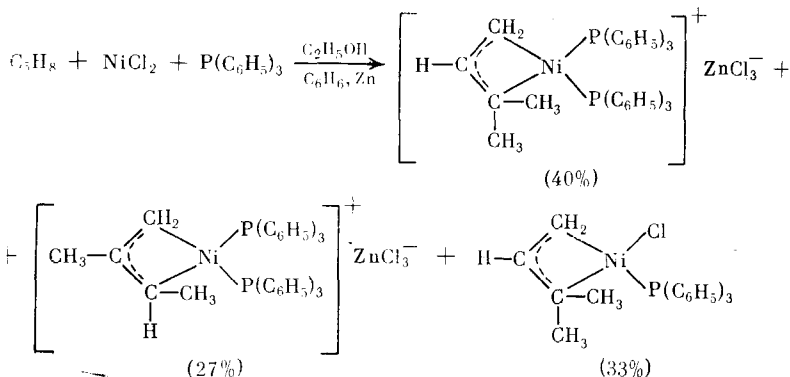
Подобно комплексам родия реагируют с изопреном соединения иридия $\text{Ir}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ²³, титана $[\text{HTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$ ²⁰, ванадия $\text{HV}(\text{CO})_6$ ^{21, 22}, палладия $[\text{HPdL}_2]^+\text{PF}_6^-$ (L_2 — дифенилфосфиноэтан или дифениларсино-

этан)^{90, 91}, а также комплексы родия и иридия $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{M} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \text{MC}_5$.

$(\text{CH}_3)_5$ ²⁹. В то же время гидридные комплексы ванадия $\text{HV}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (L_2 —бис-дифениларсиноэтан, 1-дифенилфосфино-2-дифениларсиноэтан) присоединяются к изопрену с образованием преимущественно 1,1-диметил-π-аллильных комплексов⁹².

В смеси аддуктов гидрида никеля $\{\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4\}^+\text{HSO}_4^-$ и изопрена содержатся в основном *анти*-1,2-диметил-π-аллильные комплексы⁴⁸. Доля 1,1-диметил-π-аллильных аддуктов не превышает 20%. Хлоропрен в этих же условиях образует исключительно $\{\text{син-1-метил-2-хлор-π-аллил Ni}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\}^+\text{HSO}_4^-$.

Направление реакции изопрена с гидридными комплексами никеля, образующимися при восстановлении хлорида никеля металлическим цинком в присутствии оснований, существенно отличается от обнаруженного в работе⁴⁸. Количество 1,1-диметил-π-аллильных комплексов в этом случае значительно больше⁴⁷:



Если же эта реакция проводится в ацетонитриле, то единственным ее продуктом является 1,1-диметил-π-аллильный аддукт.

При содимеризации изопрена с этиленом (катализатор — комплекс галогенида никеля с триалкилфосфином + диалкилалюминийхлорид) образуется *цис*-4-метилгексадиен-1,4⁷⁸, что свидетельствует в пользу протекания реакции через промежуточный *анти*-1,2-диметил-π-аллильный аддукт гидрида никеля и изопрена. В случае применения родиевого катализатора возникает *син*-1,2-диметил-π-аллильный комплекс, ответственный за образование *транс*-4-метилгексадиена-1,4 из изопрена и этилена⁵². Реакции внедрения изопрена по связи металл — гидрид с образованием аллильных комплексов происходят также при его восстановлении калийжелезоскарбонилатом⁹³, карбонилировании под воздействием палладиевых катализаторов⁹⁴ и полимеризации в присутствии азотно-кислого родия⁹⁵.

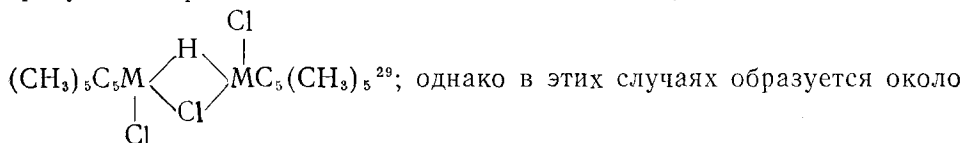
3. Пентадиен-1,3, его гомологи и пентадиен-1,4

Пентадиен-1,3 присоединяет гидриды переходных металлов, давая, независимо от природы последних, преимущественно 1,3-диметил-π-аллильные комплексы.

Среди аддуктов гидридотетракарбонилкобальта и пентадиена-1,3 обнаружены как *син,анти*-, так и *син,син*-1,3-диметил-π-аллилкобальттрикарбонилы (с преобладанием последнего)^{13, 96–98}. Гидрид кобальта, полученный восстановлением CoCl_2 цинком, реагирует с пентадиеном-1,3 аналогично⁸⁸.

Относительное содержание *син,син*- и *син,анти*-структур зависит в первую очередь от температуры взаимодействия. Реакция $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$ с пентадиеном-1,3 при 0°С приводит к образованию обоих изомеров в соотношениях, близких к эквимолярному. Повышение температуры способствует увеличению выхода *син,син*-1,3-диметил-π-аллильных аддуктов. Влияние температуры особенно четко было продемонстрировано Толманом¹⁸, который показал, что присоединение $\{\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4\}^+\text{HSO}_4^-$ к пентадиену-1,3 при 0°С с очень высокой селективностью приводит к $\{\text{син,анти-1,3-диметил-}\pi\text{-аллил Ni}\neq[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\}^+\text{HSO}_4^-$, в то время как при 50°С 80% от общего количества 1,3-диметил-π-аллильных комплексов находится в *син,син*-конфигурации.

Только *син,син*-1,3-диметил-π-аллильные лиганды содержали комплексы $\text{C}_5\text{H}_9\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^{19, 20, 99–102} и $[\text{C}_5\text{H}_9\text{PdL}_2]^+\text{PF}_6^-$ (L_2 — дифенилфосфиноэтан или дифениларсиноэтан)^{90, 91}, синтезированные по реакции пентадиена-1,3 с соответствующими гидридами титана и палладия. *Син,син*-1,3-Диметил-π-аллильные комплексы родия и иридия — основные продукты при взаимодействии пентадиена-1,3 с комплексами



15% комплексов с 1-этил-π-аллильным лигандом. Реакции внедрения пентадиена-1,3 по связям металл — гидрид протекают также при его полимеризации под влиянием хлорида родия¹⁰³ и гидрирования в присутствии $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ ¹⁰⁴.

Влияние положения метильных заместителей у двойных связей в гомологах пентадиена-1,3 на скорость и направление реакций с гидридом никеля $\{\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4\}^+\text{HSO}_4^-$ изучено Толманом¹⁸. Из табл. 3 видно, что наименьшей активностью обладают диены с внутренними двойными связями (гексадиен-2,4 и 2,5-диметилгексадиен-2,4). 2-Метилпентадиен-1,3 в 5 раз менее активен по сравнению с пентадиеном-1,3; наличие заместителя у внутренней двойной связи делает различие в скоростях менее существенным.

Гидрид титана $[\text{HTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$ реагирует с 3-метилпентадиеном-1,3 аналогично гидриду никеля²⁰. Направление же реакции гидрида иридия $\text{HIr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ с 2,4-диметилпентадиеном-1,3 отличается от приведенного в табл. 3 для гидрида никеля — образуется 1-изопропил-2-метил-π-аллилдикарбонилтрифенилфосфиниридий²³. Комплексы родия и

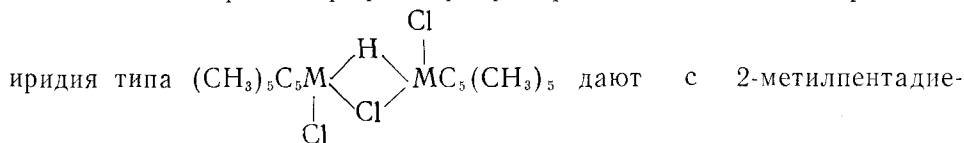


ТАБЛИЦА 3

Реакции $\text{HNi[P(OCN}_3)_3]\text{HSO}_4$ с диенами¹⁸

Диены	Структура π -аллильного лиганда в продуктах реакции	$\tau_{1/2}$ * час (t , °C)
Пентадиен-1,3 (смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -форм)	<i>син</i> , <i>анти</i> -1,3-диметил- π -аллил <i>син</i> , <i>син</i> -1,3-диметил- π -аллил	0,3 (0)
<i>транс</i> -3-Метилпентадиен-1,3	<i>син</i> , <i>анти</i> -1,2,3-триметил- π -аллил <i>син</i> , <i>син</i> -1,2,3-триметил- π -аллил	0,5 (0)
<i>транс</i> -2-Метилпентадиен-1,3	<i>син</i> -1,1,3-триметил- π -аллил	1,5 (0) 0,2 (25)
2,4-Диметилпентадиен-1,3	1,1,3,3-тетраметил- π -аллил	0,4 (25)
Гексадиен-2,4 (смесь <i>транс</i> , <i>транс</i> -, <i>цис</i> , <i>транс</i> - и <i>цис</i> , <i>цис</i> -форм)	<i>анти</i> -1-этил, <i>син</i> -3-метил- π -аллил <i>син</i> -1-этил, <i>син</i> -3-метил- π -аллил	0,5 (25) 0,5 (25)
2,5-Диметилгексадиен-2,4	1,1-диметил-3-изопропил- π -аллил	1,5 (25)

* Время полупревращения.

1,1-диметил-3-изопропил- π -аллильными лигандами²⁹. Однако при взаимодействии первого из диенов с родиевым комплексом получается также ~20% *син*-1-этил-2-метил- π -аллил- $\text{RhCl}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$.

К пентадиену-1,4 присоединяется только HCo(CO)_4 ; при этом выделена смесь *син*- и *анти*-1-этил- π -аллилкобальттрикарбониллов с небольшой примесью 1,3-диметил- π -аллильных комплексов⁹⁶⁻⁹⁸. Под воздействием гидридов родия $\text{HRh(PF}_3)_4$ ²⁶, титана $[\text{HTi(C}_5\text{H}_5)_2]_2$ ²⁰ и никеля $\text{HNi[P(OCN}_3)_3]\text{HSO}_4$ ¹⁸ пентадиен-1,4 вначале изомеризуется в пентадиен-1,3. Далее реакция идет по указанному выше направлению.

Более высокая скорость взаимодействия гидридов с сопряженными диенами по сравнению с несопряженными хорошо объясняет тот факт, что при содимеризации 1,3-диенов и α -олефинов гидриды реагируют с 1,3-диенами, давая π -аллильные комплексы.

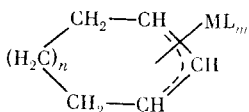
4. 2,3-Диметилбутadiен

Присоединение гидридов переходных металлов к 2,3-диметилбутadiену приводит к комплексам с 1,1,2-триметил- π -аллильным лигандом. Эти реакции описаны только для гидридов металлов группы кобальта — Co ¹³, Rh и Ir ²⁹. Гидрид железа $\text{HFe(CO)}_4\text{SiCl}_3$ с 2,3-диметилбутadiеном образует только σ -аддукт⁹.

Никелевые комплексы $\{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Ni[P(C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^+\text{ZnCl}_3^-$ и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Ni} \cdot [\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ получены в результате присоединения к 2,3-диметилбутadiену гидрида никеля, образующегося при восстановлении NiCl_2 цинком в присутствии трифенилфосфина⁴⁷.

5. Циклические диеновые углеводороды

В табл. 4 приведены аддукты гидридов переходных металлов и циклических диенов, являющиеся комплексами с π -аллильными циклическими лигандами общего вида



π -Циклогексенил- π -циклооктадиен-1,5-иридий¹⁰⁸ и π -циклооктенил- π -циклооктадиен-1,5-кобальт⁸⁶ получены в результате присоединения

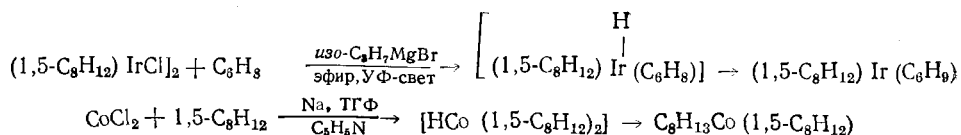
ТАБЛИЦА 4

Присоединение циклических диенов к гидридам переходных металлов

Циклические диены	Исходные гидридные комплексы	Продукты реакции	Ссылки
Циклопентадиен	$\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\text{HSO}_4$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Ni}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\text{HSO}_4$	18
Циклопентадиен	$\text{HPdL}_2\text{PF}_6^*$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{PdL}_2\text{PF}_6^*$	90,91
Циклопентадиен	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{M} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{MC}_5(\text{CH}_3)_5 \end{array} $	$\text{C}_5\text{H}_7\text{M}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Cl}$	105
	(M = Rh, Ir)		
Циклогексадиен-1,3	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_3$	106
Циклогексадиен-1,3	$\text{HRh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	24
Циклогексадиен-1,3	$\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Rh}(\text{PF}_3)_3$	25,26
Циклогексадиен-1,3	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{M} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{MC}_5(\text{CH}_3)_5 \end{array} $	$\text{C}_6\text{H}_8\text{M}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Cl}$	105
	(M = Rh, Ir)		
Циклогексадиен-1,3	$\text{HPdL}_2\text{PF}_6^*$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{PdL}_2\text{PF}_6^*$	90,91
Циклогексадиен-1,3	$\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Mn}(\text{CO})_4$	107
Циклооктадиен-1,3 (1,5)	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{M} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{MC}_5(\text{CH}_3)_5 \end{array} $	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{M}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Cl}$	27,105
	(M = Rh, Ir)		
Циклооктадиен-1,3 (1,5)	$\text{HPdL}_2\text{PF}_6^*$	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{PdL}_2\text{PF}_6^*$	90,91
Циклооктадиен-1,3 (1,5)	$\text{HPh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	24

* L_2 — дифенилфосфиноэтан или дифениларсиноэтан.

соответственно к циклогексадиену-1,3 и циклооктадиену-1,5 промежуточно образующихся гидридов металлов:

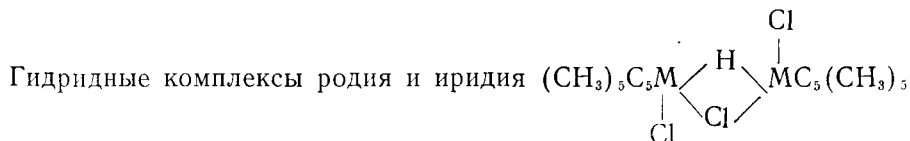


6. Алленовые углеводороды

Аллен очень легко вступает в реакцию внедрения по связи металл — водород. Присоединение водорода происходит только к *sp*-гибризованному атому углерода; образуются π -аллильные комплексы.

Пятикоординационные тригонально-бипирамидальные комплексы родия и иридия $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ и $\text{HIr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ дают с алленом комплексы $\text{C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ с таким же координационным числом²³. Как и в реакции с бутадиеном, происходит вытеснение одного из экваториальных лигандов — трифенилфосфина в первом комплексе и окиси углерода во втором. Аддуктом $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$ и аллена является комплекс $\text{C}_3\text{H}_5\text{Rh}(\text{PF}_3)_3$ ^{25, 26}; $\text{HV}(\text{CO})_6$ присоединяется к аллену, давая π -аллилпентакарбонилванадий²².

При взаимодействии аллена с раствором *транс*- $\text{HPt}(\text{NO}_3)[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ и $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ в метаноле выделен комплекс $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ^{31, 32}. К аналогичному π -аллильному комплексу приводила реакция аллена с *транс*- $\text{HPt}(\text{CH}_3\text{OH})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{PF}_6$ ¹⁰⁹.



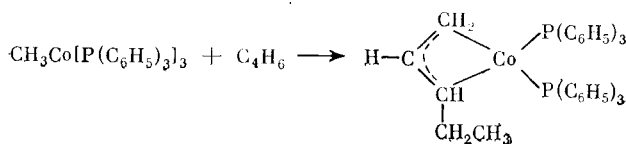
присоединяются к 1,1-диметиаллену, образуя 1,1-диметил-π-аллильные комплексы²⁹. Внедрение координированного метиаллена по связи металл — гидрид в промежуточном комплексе, возникающем при взаимодействии π-инденил-π-диметилацетилен-бис-(триметилфосфит) молибдентетрафторбората с NaBH_4 , приводит к анти-π-кротильному комплексу молибдена¹¹⁰.

III. ВНЕДРЕНИЕ ПО σ-СВЯЗЯМ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — УГЛЕРОД

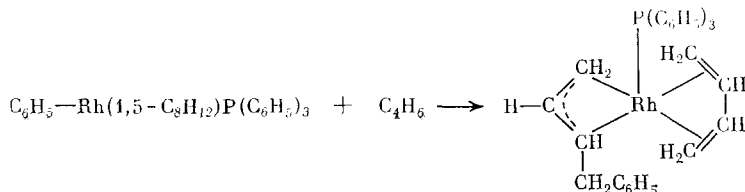
Как правило, алкильные соединения переходных металлов характеризуются низкой стабильностью, что, естественно, ограничивает круг их реакций с непредельными углеводородами.

1. Сопряженные диены

В настоящее время известен только один пример стехиометрической реакции внедрения бутадиена по связи переходный металл — алкил¹¹¹



Геометрическая конфигурация 1-этил-π-аллильного лиганда в этом комплексе авторами не установлена. Бутадиен присоединяется также к фенил (циклоокта-1,5-диен) трифенилфосфинродию¹¹²:



Алкил- и арилпалладийхлориды, полученные из LiPdCl_3 и соответствующих соединений ртути, магния или олова, в присутствии сопряженных диенов дают с последними π-аллильные аддукты (схема 1)¹¹³.

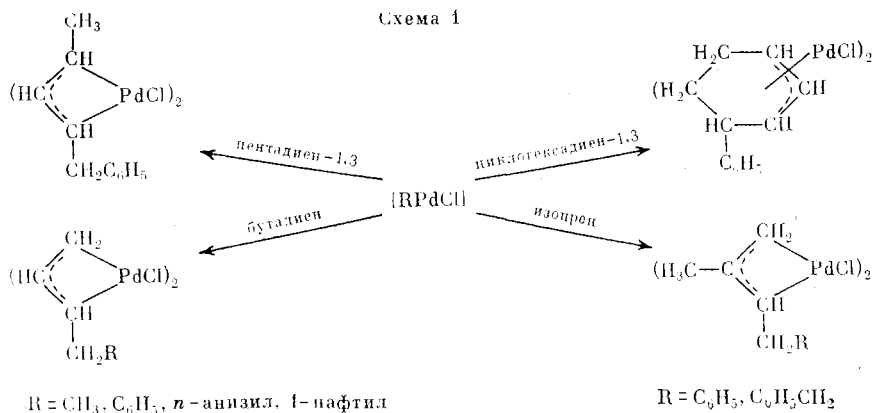


ТАБЛИЦА 5

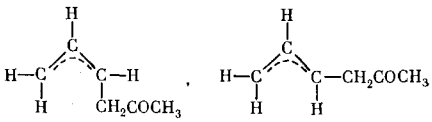
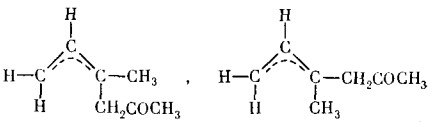
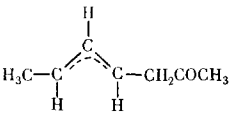
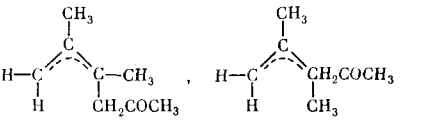
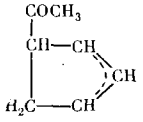
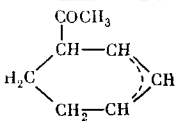
π -Аллилкобальттрикарбонилы, образующиеся из диенов и $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ или $\text{CH}_3\text{CoCo}(\text{CO})_4$ ¹¹⁴⁻¹¹⁷

Диен	Структура π -аллильного лиганда
Бутадиен	
Изопрен	
2,3-Диметилбутадиен	
<i>цис</i> -Пентадиен-1,3	
<i>транс</i> -Пентадиен-1,3	
4-Метилпентадиен-1,3	
<i>транс</i> -1-Метоксибутадиен	
Метилвый эфир сорбиновой кислоты	
Циклопентадиен	

Исходя из строения аддуктов, приведенных на схеме 1, можно заключить, что направление реакций внедрения изопрена по σ -связям $\text{Pd}-\text{C}$ совпадает с направлением присоединения его по связям $\text{Pd}-\text{H}$, а также $\text{Pd}-\text{O}$ — ацидолиганд (см. ниже).

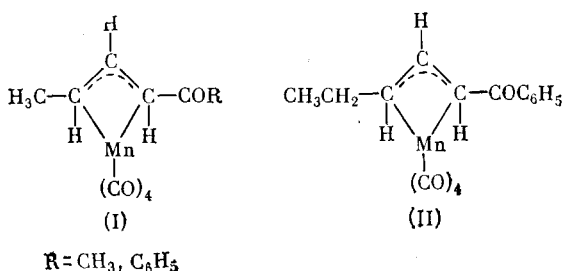
ТАБЛИЦА 6

Структура π -аллильных лигандов комплексов железа, образующихся при реакциях NaFe(NO)(CO)_3 и CH_3I в присутствии диенов⁸

Диены	Структура π -аллильного лиганда
Бутадиен	
Изопрен	
<i>цис</i> -Пентадиен-1,3	
2,3-Диметилбутадиен	
Циклопентадиен	
Циклогексадиен-1,3	

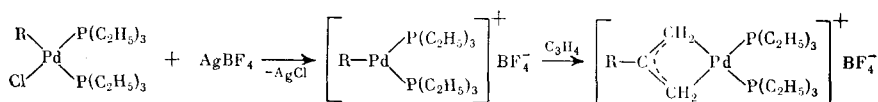
σ -Алкильные и арильные производные карбониллов марганца, кобальта и железа легко реагируют с 1,3-диеновыми углеводородами. Реакции присоединения предшествует переход металлоорганического соединения в ацильную форму; по связи металл — ацил ($\text{M}-\text{C}(\text{O})-$) и происходит внедрение молекулы диолефина (табл. 5 и 6). Из данных табл. 5 и 6 видно, что направление присоединения ацилметаллкарбониллов определяется природой переходного металла в исходных метил- или ацилметаллкарбонилах. Если в случае комплексов кобальта наибольшей активностью обладает *цис*-двойная связь, а в трансoidных диолефинах ацильный лиганд фиксируется у концевых углеродных атомов, то комплексы железа образуют с *цис*-пентадиеном-1,3 и изопреном соответственно 1,3- и 1,1-дизамещенные π -аллильные аддукты.

Фенил- и метилпентакарбонилы марганца реагируют с бутадиеном и *транс*-пентадиеном-1,3, давая π -аллильные комплексы (I) и (II) соответственно ¹¹⁸⁻¹²¹



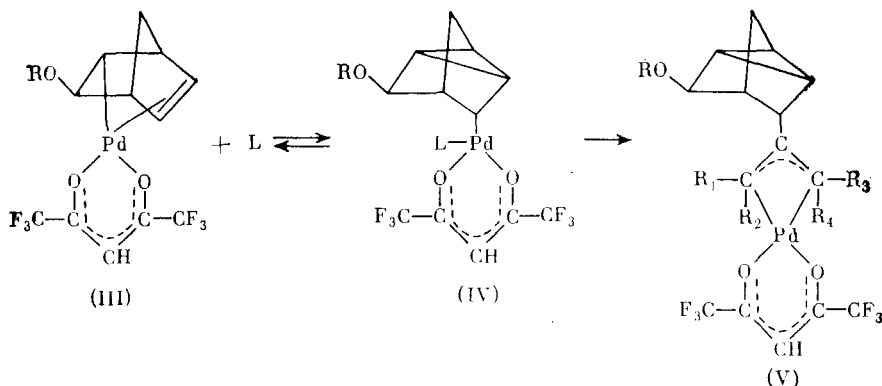
2. Кумулированные диены

Аллен внедряется по связи $\text{Pt}-\text{CH}_3$, приводя к 2-метил- π -аллильным комплексам¹²²⁻¹²⁴. Координационно ненасыщенные метил- или фенилпалладий-*бис*-(триэтилфосфин)тетрафторбораты очень легко присоединяются к аллену¹²⁵:



Реакции катионных винилплатиновых комплексов $\{\text{Pt}(\text{R}'=\text{C}=\text{CHR}^2) \cdot [\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\}^+\text{PF}_6^-$ ($\text{R}'=\text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{COOCH}_3$; $\text{R}^2=\text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3$, цикло- C_6H_{11}) с алленом также дают π -аллильные продукты с 2-алкенильным заместителем в π -аллильном лиганде¹²⁶. Ацилтрикарбонилкобальт образует с алленом π -аллильные комплексы, содержащие ацильную группу у центрального атома углерода аллильной группы¹²⁷.

Аллен, 1-метил-, 1,1-диметил- и 1,3-диметилаллены внедряются по σ -связи Pd — нортрицикленильный лиганд комплексов (IV) ($\text{L}=1,2$ -диен), возникающих при действии алленов на комплексы (III) ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$). При этом образуются соответствующие π -аллильные комплексы (V) ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4=\text{H}, \text{CH}_3$)¹²⁸:



Сопряженные диены (бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен, *цис*- и *транс*-пентадиены) также легко образуют комплексы вида (IV), в которых L является монодентатно координированным 1,3-диеном. Однако в отличие от алленов их внедрения по связи $\text{Pd}-\text{C}$ не происходит.

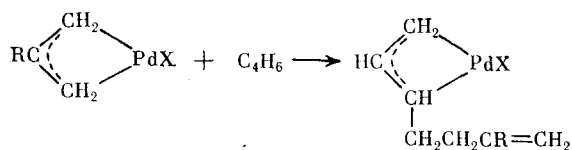
IV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИЕНОВ К π -АЛЛИЛЬНЫМ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫМ СВЯЗЯМ

Открытие в 1964 г. каталитической активности π -аллильных комплексов никеля в процессах полимеризации 1,3-диолефинов^{129, 130} положило начало систематическому изучению этих реакций. Однако в данном обзоре мы не будем останавливаться на подробном рассмотрении накопившегося в настоящее время большого материала по изучению процессов полимеризации диенов под влиянием π -аллильных комплексов переходных металлов, а уделим основное внимание работам, в которых структура продуктов присоединения 1,3-диенов по связи металл — π -аллильный лиганд строго установлена.

1. Бутадиен

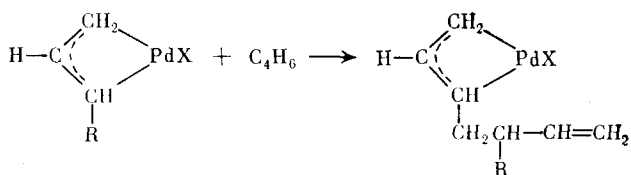
Бис-(π -Кротилникельгалогениды) стерео- и региоселективно присоединяются к бутадиену¹³¹. Независимо от природы атома галогена присоединение осуществляется с участием только связи никеля с незамещенным атомом углерода аллильной группы. Многократное повторение таких актов приводит к образованию 1,4-полибутадиена. На примере реакций *бис*-(π -кротилникельодида) и его дейтерированных аналогов с бутадиеном, 1,1,4,4-тетрадейтеробутадиеном и пердейтеробутадиеном были исследованы отдельные стадии этого процесса¹³²⁻¹⁴¹.

π -Аллильные комплексы палладия реагируют с бутадиеном, давая аддукты 1:1¹⁴²⁻¹⁵⁰:



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{COOCH}_3, \text{трет-С}_4\text{H}_9$; X — ацидолиганд

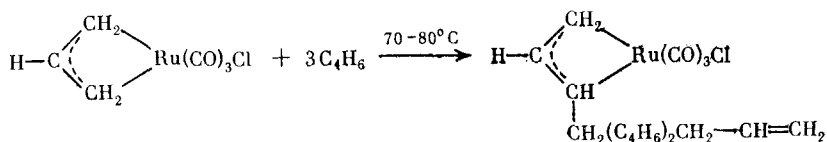
В реакциях 1-замещенных π -аллилпалладиевых комплексов независимо от природы заместителя ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Cl}, \text{COOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) бутадиен атакует только замещенный углеродный атом аллильного лиганда^{143-146, 149}:



X = Cl, Br, гексафторацетилацетонат

При проведении последних двух реакций при высокой температуре и повышенной концентрации реагентов возможна полимеризация 1,3-диена^{144-146, 151-153}.

π -Аллилтрикарбонилхлорид рутения при взаимодействии с бутадиеном дает продукт внедрения сразу трех молекул диена¹⁵⁴:

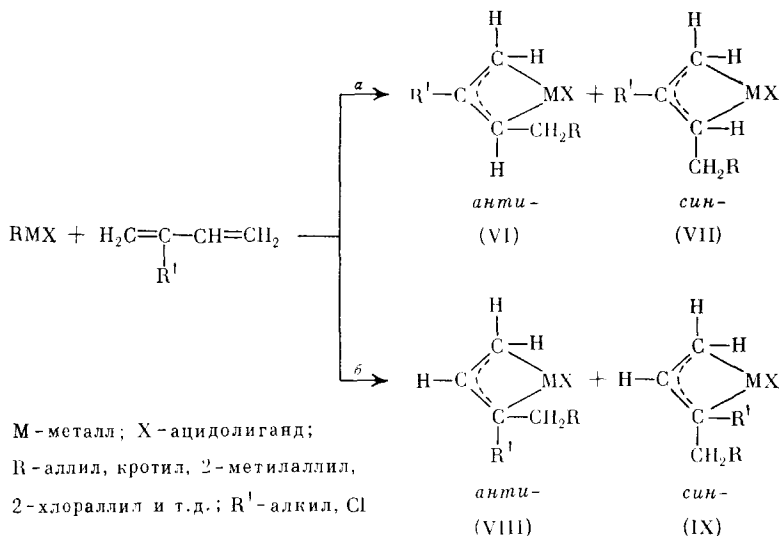


В соответствии с данными ИК-спектров¹⁵⁴, бутadiеновые звенья комплексов имеют *транс*-1,4-структуру.

2. 2-Алкизамещенные 1,3-диены и хлоропрен

Реакции этих несимметричных диенов с π -аллильными комплексами переходных металлов теоретически могут приводить к образованию π -аллильных аддуктов четырех типов (схема 2)

Схема 2



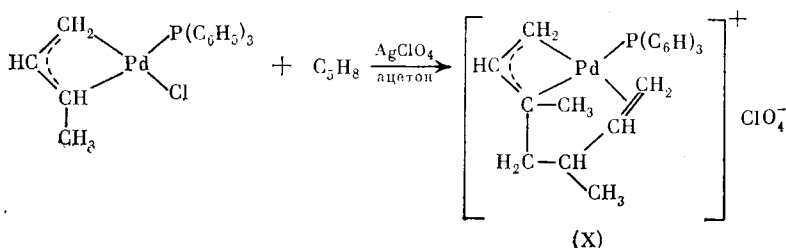
бис-(π -Кротилникельиодид) реагирует с изопреном по обоим направлениям (α и β). Суммарная доля *анти*- и *син*-1,2-дизамещенных комплексов (VI) и (VII) составляет $\sim 90\%$ ¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Соотношение этих изомеров меняется в процессе реакции и стремится в зависимости от температуры к определенному пределу. В первый период в растворе обнаруживаются только *анти*-комплексы (VI)^{158, 159}, которые затем изомеризуются в *син*-аддукты.

С 2-этил-, 2-изопропил- и 2-трет-бутилбутadiенами реакции целиком протекали по направлению α ¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Природа алкильного заместителя оказывает весьма существенное влияние на соотношение образующихся *анти*- и *син*-изомеров. Длительное время после начала взаимодействия ($\text{C}_4\text{D}_7\text{NiI}$)₂ с 2-этил- и 2-изопропилбутadiенами концентрация *анти*-изомеров заметно превышает концентрацию *син*-изомеров. Аддукт же ($\text{C}_4\text{D}_7\text{NiI}$)₂ и 2-трет-бутилбутadiена существует в *анти*-конфигурации (VI) (R' -трет- C_4H_9 , $\text{R}=\text{C}_4\text{D}_7$). Спектры ¹³C ЯМР *анти*- и *син*-аддуктов 1:1 кротилникельиодида и 2-алкилбутadiенов дают представление о характере распределения электронной плотности на π -аллильных атомах углерода¹⁶¹.

В отличие от π -кротилникельиодида π -аллильные комплексы палладия реагируют с изопреном только по направлению β , давая 1,1-дизамещенные π -аллильные комплексы (VIII) и (IX), ($\text{R}'=\text{CH}_3$)^{143-146, 149, 162-164}. Доля *анти*-изомеров (VIII) в аддуктах π -аллил- и π -металлилпалладий-бромидов и изопрена составляет $\sim 80\%$ ¹⁴⁶, в то время как *бис*-(2-хлор- π -аллилпалладийхлорид)^{146, 162, 163} и 2-хлор- π -аллилпалладийгексафтор-ацетилацетонат¹⁴⁸ дают примерно равное соотношение *анти*- и *син*-изо-

меров (VIII) и (IX) ($R' = \text{CH}_3$, $R = \text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH}_2$). 2-Хлор- π -аллилпалладийхлорид присоединяется к 2-*трет*-бутилбутадиену с образованием 1,1-дизамещенного π -аллильного комплекса, в котором хлорбутенильная группа находится только в *анти*-положении¹⁶⁵.

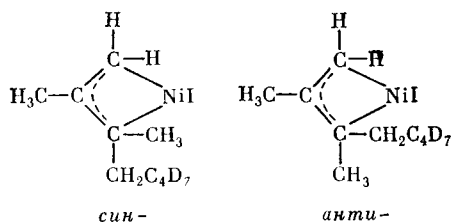
Для продукта реакции π -критилтрифенилфосфинпалладийхлорида с изопреном в присутствии AgClO_4 предложена структура (X) с координированной винильной группой. Однако точных данных о строении этого комплекса авторы работы¹⁶⁶ не приводят.



Хлоропрен реагирует с π -аллильными комплексами палладия подобно изопрену, с образованием смеси *син*- и *анти*-изомеров 1,1-дизамещенных π -аллильных комплексов^{146, 163}.

3. 2,3-Диметилбутадиен

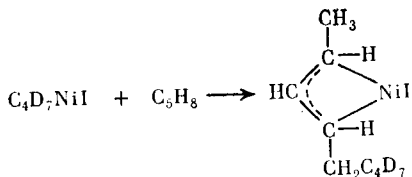
При взаимодействии с 2,3-диметилбутадиеном π -аллильные комплексы никеля и палладия образуют аддукты, содержащие 1,1,2-тризамещенные π -аллильные лиганды. Спектр ^1H ЯМР аддукта $(\text{C}_4\text{D}_7\text{NiI})_2$ и 2,3-диметилбутадиена показал наличие в растворе комплексов *син*- и *анти*-структуры^{141, 160}:



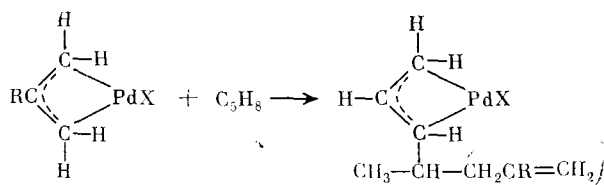
Аддукты π -аллильных комплексов палладия также состояли из смеси *син*- и *анти*-изомеров¹⁴⁹. В случае 1-замещенных π -аллильных комплексов палладия новая углерод-углеродная связь образуется между метиленовой группой диена и замещенным атомом углерода аллильной группы.

4. Пентадиен-1,3 и 4-метилпентадиен-1,3

цис- и *транс*-Пентадиены-1,3 различным образом реагируют с π -аллильными комплексами никеля и палладия. Аллильный лиганд никелевых комплексов присоединяется к концевой метиленовой группе диена^{141, 160}:

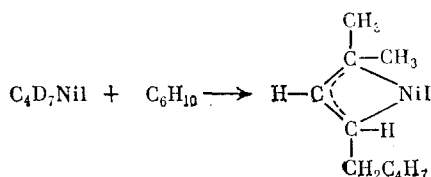


Соединения палладия реагируют с пентадиеном в направлении образования 1-замещенных π -аллильных аддуктов ¹⁴⁶⁻¹⁴⁹:



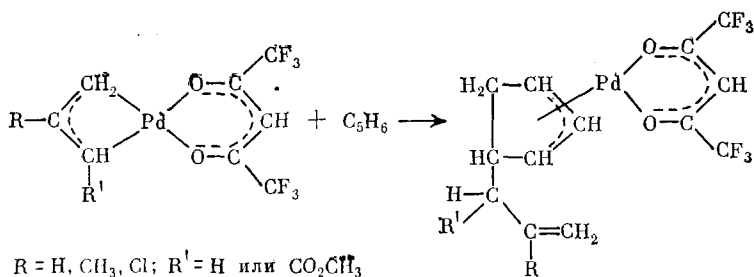
R = H, CH₃; X = Cl, гексафторацетилацетонат

π -Кротил-D₇-никельиодид дает с 4-метилпентадиеном-1,3 *син*-1,3,3-тризамещенный π -аллильный комплекс ^{144, 160}:



5. Циклические 1,3-диены

Циклопентадиен при взаимодействии с π -аллильными комплексами палладия образует π -циклопентенильные соединения ¹⁴⁹:

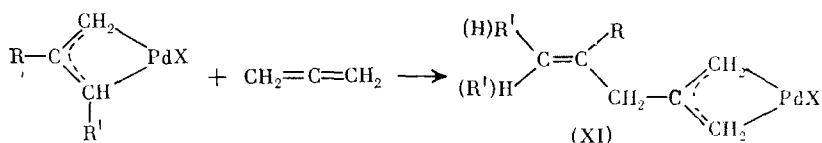


R = H, CH₃, Cl; R' = H или CO₂CH₃

2-Хлор- π -аллилгексафторацетилацетонат палладия присоединяется к циклогексадиену-1,3, давая соответствующий π -циклогексенильный комплекс. Циклооктадиен-1,3 не внедряется по связи палладий — аллильный лиганд ^{146, 149}.

6. Аллен

В отличие от сопряженных диенов, аллен реагирует с π -аллильными комплексами палладия, присоединяясь к менее замещенному концевому атому углерода аллильной группы ^{146, 149}:

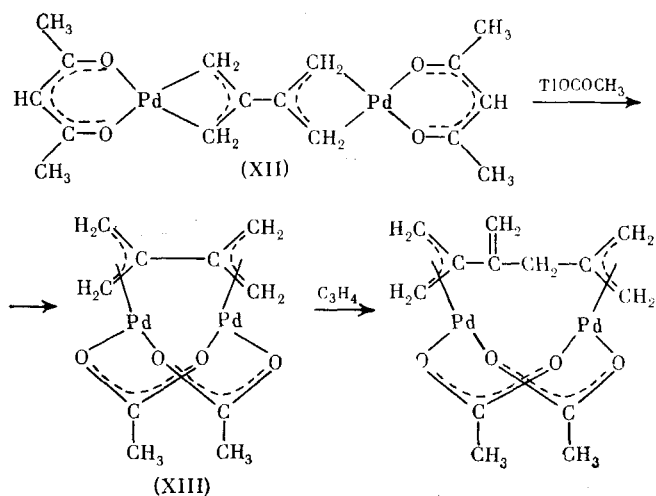


(XI)

R = H, CH₃, Cl; R' = H, CH₃, Cl, COOCH₃; X = ацетилацетонат, Cl

Интересно отметить, что продукт реакции бис-(1-хлор- π -аллилпалладийхлорида) с алленом является смесью *цис*-(80%) и *транс*-(20%) изомеров (XI) ($R=H$, $R'=Cl$) ¹⁴⁶. Это свидетельствует о том, что в исходном комплексе 1-хлор- π -аллильный лиганд находился преимущественно в *анти*-конфигурации.

Взаимодействие π -аллилпалладийацетилацетоната с алленом помимо комплекса (XI) ($R=R'=H$) приводит также к образованию соединения (XII) ¹⁶⁷. Если в последнем заменить ацетилацетонатный лиганд на ацетатный, то образующийся при этом трехмостичный комплекс (XIII) способен присоединять еще одну молекулу аллена ^{168, 169}:



Реакции внедрения аллена по связи между атомом никеля и π -аллильным лигандом протекают в процессах циклической олигомеризации аллена комплексами никеля ^{170–174} и родия ¹⁷⁵.

Суммируя имеющиеся экспериментальные данные, можно составить ряды активностей в реакциях присоединения π -аллильных комплексов никеля ^{141, 155–160} и палладия ^{143, 146, 149} к 1,3-диенам (табл. 7). Данные табл. 7 указывают на то, что направление присоединения π -аллильных комплексов никеля и палладия к диолефинам определяется природой переходного металла и ацидолигандов, связанных с ним. Все рассмотренные реакции присоединения характеризуются высокой регио- и стереоселективностью. Изопрен реагирует с производными никеля быстрее, чем бутadiен; для палладиевых аналогов активнее оказывается бутadiен. В случае π -аллилпалладийгалогенидов хлориды активнее, чем иодиды; аллилникельйодиды значительно легче взаимодействуют с диенами, чем хлориды.

В комплексах палладия молекула диена атакует наиболее замещенный из концевых атомов углерода π -аллильного лиганда, в то время как в реакциях π -кrotилникельгалогенидов новая углерод-углеродная связь образуется с участием незамещенного углерода. Несимметричные 1,3-диены — изопрен и пентадиен — дают аддукты с различной структурой π -аллильного лиганда; в случае палладия образуются 1,1-, а в случае никеля — в основном 1,2-дизамещенные π -аллильные комплексы.

ТАБЛИЦА 7

Ряды активностей в реакциях образования аддуктов 1:1 π-аллильных комплексов
никеля и палладия и 1,3-диенов

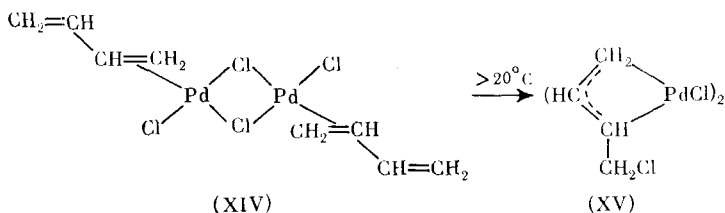
Комплексы Pd	Комплексы Ni
Диены	
Бутадиен > изопрен > хлоропрен > <i>транс</i> -пентадиен-1,3 > 2,3-диметилбутадиен > циклопентадиен > циклогексадиен > <i>цис</i> -пентадиен-1,3 > 2,5-диметилгексадиен-2,4	Бутадиен < изопрен < 2-этилбутадиен < 2-изопропилбутадиен < 2- <i>трет</i> -бутилбутадиен
Заместители в π -аллильном лиганде	
2-Хлор > 2-карбометокси > 1-хлор > 1-карбометокси > H > 2-метил > 1-метил > 1-фенил > 2- <i>трет</i> -бутил	H > 2-метил > 2-этил > 2-изопропил > 2- <i>трет</i> -бутил
Ацидוליганды	
Гексафторацетилацетонат > ацетилацетонат > Cl > Br > CNS > I	Cl < Br < I

V. ВНЕДРЕНИЕ ДИЕНОВ ПО СВЯЗЯМ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — АЦИДОЛИГАНД

1. Сопряженные диены

В настоящее время реакции присоединения такого типа описаны только для соединений палладия.

Взаимодействие бутадиена с солями палладия $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$, $PdCl_2$, $[(олефин)PdCl_2]$ при температурах ниже $-40^\circ C$ приводит к количественному образованию димерного комплекса (XIV) ¹⁷⁶:

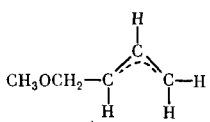
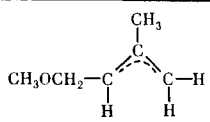
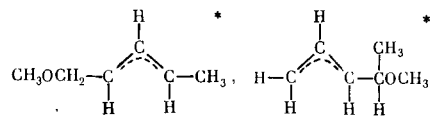
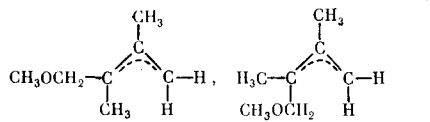
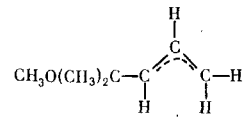
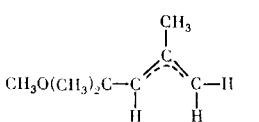
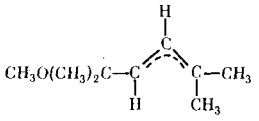
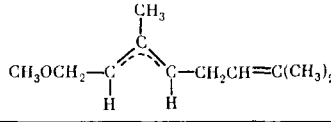
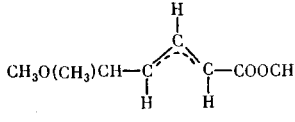


Нагревание комплекса (XIV) до температур выше 20°С или проведение взаимодействия бутадиена с солями палладия при температурах выше комнатной способствует образованию π -аллильного комплекса (XV) ^{176, 177}, являющегося продуктом внедрения координированного бутадиена по связи Pd—Cl. Реакция присоединения хлорида палладия к хлоропрену протекает с образованием димерного 1-хлорметил-2-хлор- π -аллилпалладий-хлорида ¹⁷⁸.

Механизм этих реакций был исследован Лукасом с сотр.^{179, 180} на примере образования димерных 1-(1-хлорэтил)-3-метил-π-аллилпалладий-хлоридов из трех изомеров гексадиена-2,4. Если реакцию солей палладия с диенами проводить в спиртовой среде, то ее продуктами становятся π-аллильные комплексы с алкоксильными группами. Структура π-аллильных лигандов в комплексах, получающихся при взаимодействии метанольных растворов солей палладия с различными диенами, приведена

ТАБЛИЦА 8

Структура π -аллильных лигандов в комплексах, образующихся при взаимодействии 1,3-диенов с солями палладия в CH_3OH

Диены	Структура π -аллильного лиганда	Ссылки
Бутадиен		177, 181, 182
Изопрен		181—184
Пентадиен-1,3		184
2,3-Диметилбутадиен		181
4-Метилпентадиен-1,3		181
2,4-Диметилпентадиен-1,3		181
2,5-Диметилгексадиен-2,4		181
цис- или транс-Оцимен		185
Метилвый эфир сорбиновой кислоты		186

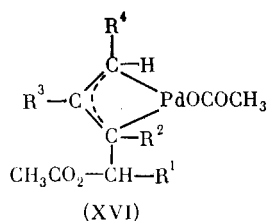
* Главный продукт при температуре реакции 50—60 °С.

** Главный продукт при температуре реакции 0—10 °С

в табл. 8. Некоторые циклические диены (например, циклогексадиен-1,3) реагируют с солями палладия аналогичным образом, давая комплексы с циклическими π -аллильными лигандами, содержащими в кольце метоксильную группу¹⁸⁷. Стабильность этих комплексов намного ниже, чем

у соответствующих ациклических аналогов, что обусловлено легкостью отщепления молекулы спирта.

Если взаимодействие солей палладия с диенами проводится в среде уксусной кислоты, то образуются комплексы с группой $\text{CH}_2\text{OCOSCH}_3$ у конечного атома углерода аллильной группы. Так реагируют с галогенидами палладия бутадиен^{184, 188}, изопрен^{184, 188} и 2,3-диметилбутадиен¹⁸⁸. π -Аллильные комплексы (XVI) являются продуктами взаимодействия ацетата палладия с гексадиенами-2,4 ($\text{R}^1=\text{R}^4=\text{CH}_3$; $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$), 2,3-диметилбутадиеном ($\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{CH}_3$) и 5,5-диметил-2-трет-бутилгексадиеном-1,3 ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$)¹⁸⁹.

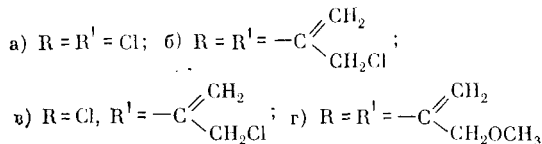
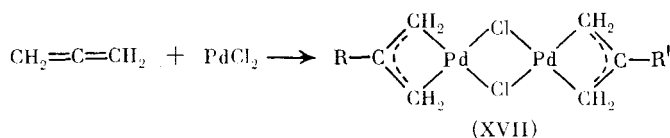


Реакции диеновых углеводородов с солями палладия в спиртовых средах или в уксусной кислоте формально можно рассматривать как реакции внедрения диена по связи палладий — ацидолиганд. Однако в настоящее время есть серьезные основания считать, что нуклеофильные метоксил- или ацетат-ионы атакуют непосредственно диеновый лиганд, приводя к комплексам, содержащим в π -аллильном лиганде эфирную или сложноэфирную группу соответственно^{179, 183}.

π -Аллильные комплексы с алкоксильным заместителем, возникающие из бутадиена, изопрена и пентадиена, являются промежуточными продуктами в реакциях карбонилирования этих диенов в присутствии хлористого палладия^{190, 191}. Образование 1-ацетоксибутадиена и 1,4-диацетоксибутена-2 из бутадиена и ацетата палладия в уксусной кислоте протекало через промежуточный 1-ацетокси- π -аллилпалладиевый комплекс¹⁹².

2. Кумулированные диены

Аллен и его гомологи — метил-, диметил- и тетраметилаллены весьма легко вступают в реакцию с хлоридом палладия, давая π -аллильные комплексы с различными группами у центрального атома углерода аллильной группы^{182, 193–197}:



Строение образующегося комплекса (XVIII) зависит от условий реакции. Если аллен вводить в бензольный раствор $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, то получается в основном бис-(2-хлор- π -аллилпалладийхлорид) (XVIIa). При

использовании в качестве растворителя бензонитрила или метиленхлорида возникает комплекс (XVIIб); это же соединение образуется при пропускании аллена через метанольную суспензию Na_2PdCl_4 . Аналогичная реакция с $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ приводит к примерно равным количествам комплексов (XVIIб) и (XVIIг). Димерный комплекс с двумя разными π -аллильными лигандами (XVIIв) получается при введении $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\cdot\text{PdCl}_2$ в бензольный раствор аллена.

Взаимодействие аллена с уксуснокислым раствором Na_2PdCl_4 в присутствии ацетата натрия приводит к бис-(2-ацетокси- π -аллилпалладий-хлориду) (XVII) ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3\text{COO}$)¹⁹⁸. Этот же комплекс является продуктом реакции ацетата палладия и аллена в бензоле в присутствии водного раствора NaCl ¹⁹⁹.

Механизм реакций аллена с солями палладия, обсуждаемый в ряде работ^{193, 195, 197, 200}, не вполне ясен. Если образование комплекса (XVIIа), по-видимому, представляет собой просто внедрение аллена по связи $\text{Pd}-\text{Cl}$, то продукты реакции, содержащие димеризованный аллен, могут возникать различными путями. Во всяком случае образование таких комплексов не связано с внедрением второй молекулы аллена по связи $\text{Pd}-\pi$ -аллил комплекса (XVIIа), поскольку установлено¹⁹⁷, что эта реакция не протекает. Кроме того, при таком внедрении получался бы комплекс с другой структурой π -аллильного лиганда. Высказывалось предположение¹⁹⁷, что вторая молекула аллена внедряется по связи

$\text{Pd}-\text{C}$ в промежуточном σ -комплексе $\text{CH}_2=\text{C}-\text{Pd} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$. Возможна так-

же димеризация двух молекул аллена в координационной среде палладия с последующей миграцией хлора от палладия к углероду и образованием (XVIIб).

VI. МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ В РЕАКЦИЯХ ВНЕДРЕНИЯ ДИЕНОВ ПО СВЯЗЯМ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — ЛИГАНД

Реакции внедрения диенов по связям переходный металл — лиганд характеризуются высокой регио- и стереоселективностью. Это обусловлено в первую очередь тем, что несмотря на существенные различия в деталях, в основе рассмотренных процессов лежит координационный механизм взаимодействия. Предварительная координация диолефина на переходном металле является необходимым условием протекания дальнейшего присоединения. В результате координации молекула непредельного соединения не только фиксируется в определенной конфигурации, обуславливающей направление дальнейшего взаимодействия, но благодаря своему особому энергетическому состоянию в таком комплексе приобретает способность внедряться по связи металл — лиганд.

Как правило, диен перед внедрением по связи металл — лиганд образует с металлом π -комплекс только в переходном состоянии, что затрудняет прямое экспериментальное наблюдение этих комплексов. Однако в отдельных случаях удается выделить такие промежуточные вещества (XIV)¹⁷⁶.

Косвенным образом предварительная координация диена с переходным металлом может наблюдаться с помощью ЯМР-спектроскопии. Например, координация диолефина у атома палладия в π -аллилпалладиевых комплексах обуславливает очень быстрое слияние сигналов *син*- и *анти*-протонов концевых атомов углерода аллильной группы^{148, 149, 201–203}. Обмен *син*- и *анти*-протонов, по-видимому, вызывается монодентатной координацией диена. Об этом свидетельствует хорошее совпадение ак-

тивностей ряда диенов в протонировании *син*—*анти*-протонного обмена¹⁴⁸ и в реакциях их взаимодействия с 6-ацетоксинорборненилгексафтор-ацетилацетонатом палладия (III)¹²⁸: бутadiен \sim *цис*-пентадиен-1,3 \sim *транс*-пентадиен-1,3 > изопрен > 2,3-диметилбутadiен; при этом несимметричные диены координируются менее замещенной двойной связью.

Современная трактовка природы связи в π -комплексах, образующихся при взаимодействии металла с непредельными соединениями, данная Дьюаром²⁰⁴, Чаттом и Дункансоном²⁰⁵ в терминах теории молекулярных орбиталей, рассмотрена в ряде обстоятельных обзоров и монографий^{206–213}. Здесь следует лишь подчеркнуть, что в реакциях соединений переходных металлов особую роль играет дативное связывание. Согласно известной классификации Лэнгфорда и Грея²¹⁴, относящейся к реакциям замещения лигандов в комплексах переходных металлов, вещества, способные к дативному взаимодействию, как правило, реагируют по бимолекулярному (ассоциативному) механизму. Взаимодействие между разрыхляющей орбиталью олефина (диена) и *d*-электронами осуществляется на больших расстояниях, чем длина донорно-акцепторной связи. Это должно способствовать снижению общей энергии активации образования π -комплекса металл — субстрат²¹².

Из сказанного следует, что способность лиганда к дативному связыванию может обеспечить ему значительное преимущество в процессе координации с металлом даже по сравнению с веществами, обладающими большей электронодонорной способностью, а в случае диолефинов может определять и преимущественную координацию одной из двух двойных связей с меньшей электронной плотностью.

Наиболее ярко роль дативного взаимодействия в образовании π -комплекса диена с переходным металлом может быть продемонстрирована на примере закономерностей присоединения диенов к *бис*-(π -аллилникельгалогенидам)¹³¹. Исследование реакций бутadiена с $(C_4H_7NiI)_2$ в среде, содержащей основания Льюиса, показало, что они по своему действию на процесс присоединения четко разделяются на две группы. Первая группа — σ -доноры (вода, простые эфиры, третичные амины), которые независимо от своей σ -донорной способности не оказывают влияния на скорость и направление взаимодействия. Вторая группа включает вещества (триалкил- и триарилфосфины или фосфиты, пиридин), обладающие наряду с σ -донорной также и π -акцепторной способностью. Последние в зависимости от величины π -акцепторной способности уменьшают выход аддуктов или, в предельном случае, полностью подавляют реакцию присоединения.

Исходя из этих фактов, уникальная способность *бис*-(π -кротилникель-иодида) инициировать полимеризацию диолефинов в водной эмульсии²¹⁵ может быть объяснена не только гидролитической устойчивостью связи никель — углерод, но и тем, что в переходном состоянии реакции существенную роль играет дативное связывание переходного металла с субстратом. Учитывая d^8 -характер атома никеля в *бис*-(π -кротилникель-иодида), значительную прочность связи Ni—I, сильный *транс*-эффект аниона иода и вступающей в координационную сферу металла молекулы диолефина, можно полагать, что внедрение осуществляется по ассоциативному механизму с 5-координационным переходным состоянием, образующимся с участием p_z -орбитали никеля¹³¹.

Следующей стадией процесса внедрения диена по связи металл — лиганд является внутримолекулярное превращение π -комплекса, в ходе которого происходит связывание активного лиганда (водород, алкил, аллил, ацидогруппа) с одним из атомов углерода диеновой системы и образование новой связи металл — углерод.

ТАБЛИЦА 9

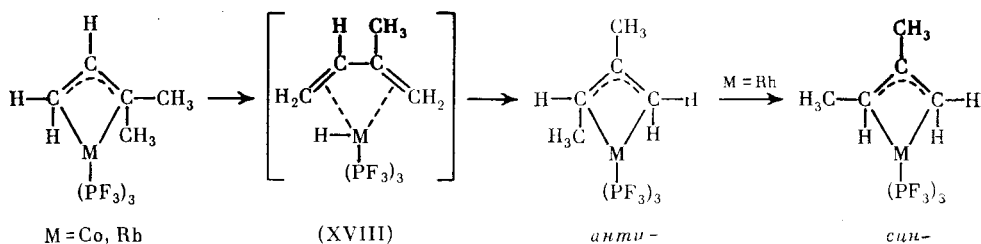
Конфигурация π -аллильного лиганда начальных и конечных продуктов присоединения 1,3-диенов по связям переходный металл — лиганд

1,3-Диен	Исходное соединение переходного металла	Конфигурация π -аллильного лиганда		Ссылки
		в начальных продуктах	в конечных продуктах	
Бутадиен	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	π -Кротил		11—13
Бутадиен	$\text{HCo}(\text{PF}_3)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	<i>анти</i> -и <i>син</i> - <i>анти</i> -	<i>син</i> -(нагревание) <i>син</i> -нагревание, до- бавки доноров, элект- ронов	
Бутадиен	$\text{CoCl}_2 + \text{Zn} + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	<i>анти</i> -	<i>син</i> -	16
Бутадиен	$\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4\text{HSO}_4$	<i>анти</i> -(88%) и <i>син</i> -(12%)	<i>син</i> -(95%) и <i>анти</i> - (5%) (70 °C; 1,4 час)	42, 43 18
Бутадиен	$\text{HFe}(\text{CO})_4$	<i>анти</i> -	<i>син</i> -(нагревание)	9
Бутадиен	$\text{HPt}(\text{ClO}_4)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	<i>анти</i> -	<i>син</i> -(нагревание)	34
Бутадиен	$\text{HPt}(\text{ацетон})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{PF}_6$	<i>анти</i> -	<i>син</i> -(нагревание)	33, 34
1,3-Диметил- π -аллил				
Пентадиен-1,3	$\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4\text{HSO}_4$	<i>анти</i> , <i>син</i> -(100%)	<i>син</i> , <i>син</i> -(80%) и <i>анти</i> , <i>син</i> -(20%) (50 °C; 0,4 час)	18
Пентадиен-1,3	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	<i>анти</i> , <i>син</i> - и <i>син</i> , <i>син</i> -	<i>син</i> , <i>син</i> -	13
1,2-Диметил- π -аллил				
Изопрен	$\text{HNi}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4\text{HSO}_4$	<i>анти</i> -(62%) и <i>син</i> -(18%)	<i>син</i> -(59%) и <i>анти</i> - (24%) (75 °C; 0,9 час)	18
1,2-Дизамещенные π -аллильные лиганды				
Изопрен, 2-этил-2-изо- пропил-бута- диены	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2$	<i>анти</i> -	<i>син</i> - и <i>анти</i> (нагрева- ние)	1416, 155—160
2-трет-Бу- тил-бутадиен	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2$	<i>анти</i> -	<i>анти</i> -	141, 156 158—160

Из приведенного в главах II—V материала следует, что порядок присоединения диолефина определяется суммой многих факторов. В отличие от известных закономерностей, установленных для присоединения к диолефинам «классических» электрофильных и нуклеофильных реагентов^{216—218}, для которого вероятно ионный механизм, порядок присоединения производных переходных металлов не зависит от направления электронных смещений, вызываемых в молекулах этих углеводородов под влиянием электронодонорных или электроноакцепторных заместителей. Главную роль в рассматриваемых нами реакциях играют природа переходного металла, его валентное состояние, число и природа связанных с ним лигандов, поляризация молекулы субстрата в π -комплексе, стерические эффекты. При существующем уровне наших знаний в каждом конкретном случае учесть все эти факторы не представляется возможным. Однако есть одна общая очень важная закономерность, которой подчиняются реакции внедрения диолефинов по связи переходный металл — лиганд: реакция присоединения приводит к образованию только *анти*-изомеров π -аллильных аддуктов; *син*-комплексы являются результатом *анти*—*син*-изомеризации. Это положение иллюстрируется приме-

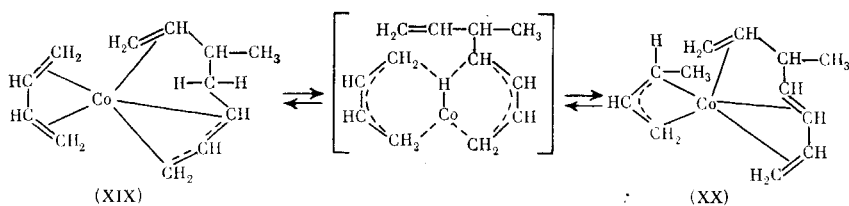
рами, приведенными в табл. 9, а также данными по изучению механизма реакций гидросилилирования 1,3-диенов под влиянием комплексов палладия, никеля кобальта и родия²¹⁹⁻²²³.

Образование на первых стадиях внедрения только *анти*-изомеров π -аллильных аддуктов позволяет предположить, что в переходном состоянии реакции всегда происходит *цис*-ориентация молекулы диолефина, которая и определяет стереоселективность процесса. Связь между *цис*-ориентированным 1,3-диеном и *анти*-структурой π -аллильного лиганда установлена экспериментально. Рассмотрим, например, данные работ^{26, 88, 89} по скелетной изомеризации 1,1-диметил- π -аллильного лиганда в 1,2-диметил- π -аллильный в *трис*-(трифторфосфиновых) комплексах кобальта и родия. Близость атомов водорода *анти*-метильной группы в 1,1-диметил- π -аллильном комплексе к металлу делает возможным перенос одного из них к металлу с образованием гидридметалл-*цис*-диенового комплекса (XVIII).



Миграция этого атома водорода к другому концу *цис*-ориентированного диена предопределяет *анти*-структуру 1,2-диметил- π -аллильного комплекса.

Легкость миграции водорода от *анти*-метильной и *анти*-метиленовой групп обуславливает существование комплекса общей формулы $CoC_{12}H_{19}$ в виде двух равновесных изомеров (XIX) и (XX)^{39, 40}. Переходным состоянием в этом равновесии, по-видимому, является металлобициклический комплекс:

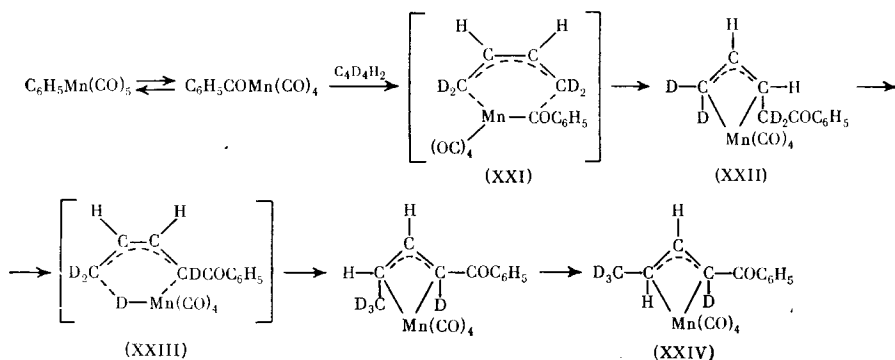


Аналогичным образом легко объяснить строение аддукта $C_6H_5Mn(CO)_5$ и бутадиена¹²¹ (схема 3).

Только *цис*-ориентация 1,3-диена в переходном состоянии (XXI) может привести к комплексу (XXII) с атомами дейтерия в *анти*-заместителе π -аллильного лиганда. Миграция ближайшего к металлу атома дейтерия через переходное состояние (XXIII) приводит к скелетной изомеризации π -аллильного лиганда. Последней стадией реакции является *анти*-*син*-изомеризация с образованием наблюдаемого продукта (XXIV).

Наглядной демонстрацией генетической связи между *цис*-структурой координированного диена и *анти*-конфигурацией заместителя в образую-

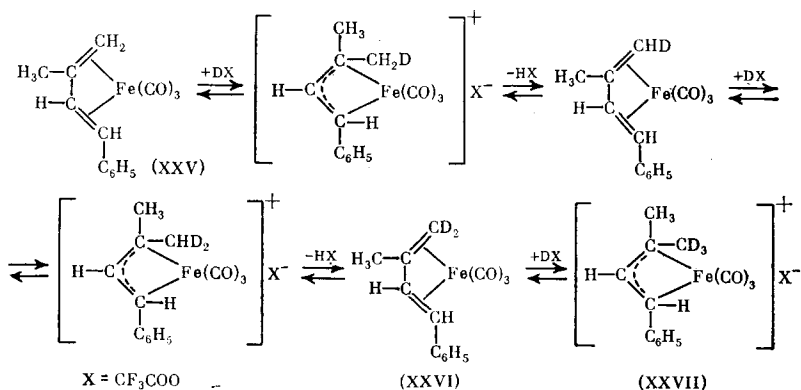
Схема 3



шемся π -аллильном комплексе являются данные работ по протонированию диеновых комплексов железа^{224–235}, иридия²³⁶, молибдена^{237, 238} и кобальта²³⁹. Например, цисидная форма диена в бутadiен- и пентадиен-железо-трикарбонилах определяет селективное образование *анти*- π -кротильного и *анти*, *син*-1,3-диметил- π -аллильного комплексов^{224, 225}.

Экспериментальные данные по протонированию бутadiенжелезотрикарбонила при низких температурах показали, что независимо от природы протонирующего агента протон входит исключительно в *анти*-метильную группу π -кротильного комплекса железа²²⁶. Обработка 1-фенил-3-метилбутadiенжелезотрикарбонила (XXV) хлористым дейтерием дала π -аллильный комплекс, содержащий дейтерий только в *анти*-метильной группе²²⁷. В растворе CF_3COOD соединение (XXV) претерпевает ряд последовательных превращений, приводящих к диеновому комплексу (XXVI) и π -аллильному комплексу (XXVII), содержащим пердейторметиленовую и *анти*-пердейторметильную группы (схема 4).

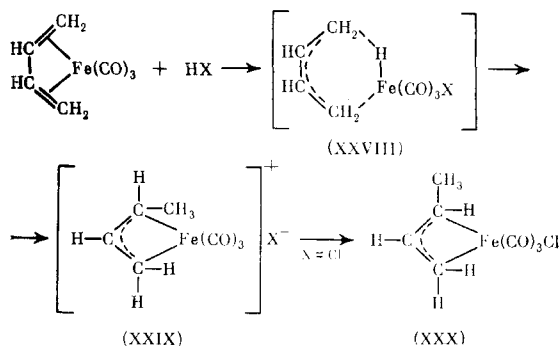
Схема 4



Реакции протонирования и депротонирования, приведенные в схеме 4, протекают через промежуточные гидриодиеновые комплексы железа, существование которых доказывается данными ряда работ^{226, 228–234}.

Схему образования π -аллильных аддуктов, например, из бутadiенжелезотрикарбонила и протонсодержащих кислот можно представить следующим образом (схема 5):

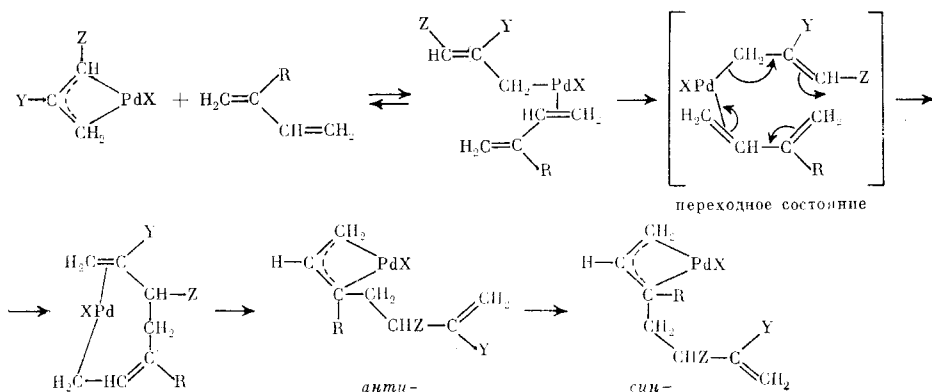
Схема 5



Первым этапом реакции является окислительное присоединение $\text{H}-\text{X}$ к нульвалентному исходному комплексу железа ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). *цис*-Структура диена в переходном состоянии, предшествующем внедрению диена по связи $\text{Fe}-\text{H}$ (XXVIII), определяет исключительное образование *анти*- π -критильного комплекса (XXIX) независимо от природы аниона кислоты Бренстеда. Однако, если $\text{X} = \text{Cl}$, то последний входит во внутреннюю координационную сферу атома железа и промотирует быструю *анти*-*син*-изомеризацию π -критильного лиганда, давая наблюдаемый *син*-комплекс (XXX) ^{232, 233}. Металлоциклическое переходное состояние, аналогичное (XXVIII), по-видимому, также ответственно за преимущественное образование *цис*- σ -критильмарганецпентакарбонила при взаимодействии бутадиена и $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ⁴.

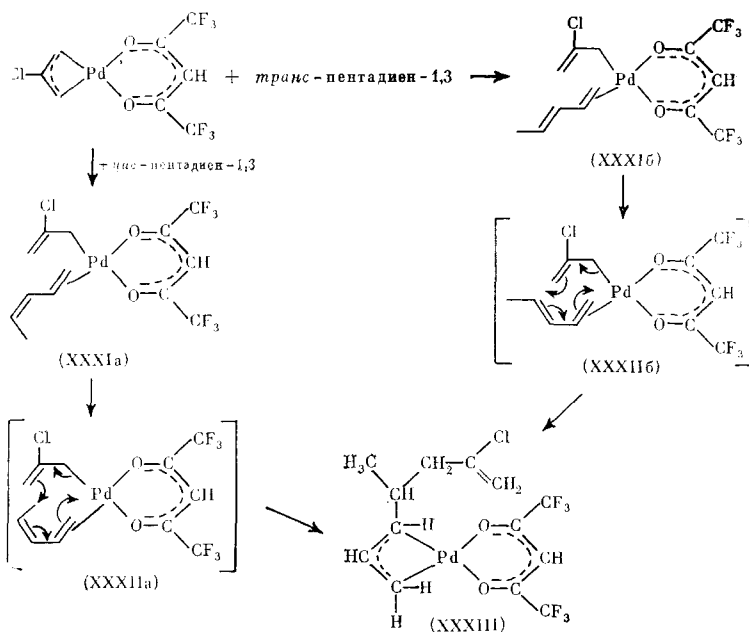
Образование продуктов внедрения диенов по связи аллил — палладий согласно представлениям, выдвинутым в работе ¹⁴⁹, осуществляется через металлоциклическое переходное состояние с *цис*-ориентированным 1,3-диеном. При этом новая углерод-углеродная связь возникает вне координационной сферы атома палладия (схема 6):

Схема 6



Предлагаемая схема согласуется с порядком присоединения π -аллильных комплексов палладия к сопряженным диенам, а также с относительной реакционной способностью последних. Например, структуры промежуточных π -комплексов (XXXIa) и (XXXIб) (схема 7), образующихся при координации *цис*- и *транс*-пентадиена-1,3, хорошо объясняют, почему оба диена вызывают *син*-*анти*-протонный обмен в 2-хлор- π -аллилпалладийгексафторацетилацетонате с практически равными скоростями.

Схема 7



В переходном состоянии при образовании продукта внедрения (XXXIII) положение метильного заместителя в *цис*-пентадиене (XXXIIa) оказывается в стерическом отношении менее выгодным, чем в *транс*-пентадиене (XXXIIb). Это обуславливает значительно более медленное внедрение *цис*-пентадиена-1,3 по сравнению с *транс*-изомером. Подобное стереохимическое требование *цис*-планарного построения диена перед внедрением напоминает поведение 1,3-диенов в реакциях Дильса — Альдера^{240—242}.

* * *

Таким образом, суммируя изложенное выше, следует сделать вывод о том, что образование *анти*-структур π -аллильных продуктов присоединения 1,3-диенов к соединениям переходных металлов является кинетически контролируемым процессом. Дальнейшие превращения *анти*-комплексов определяются термодинамическими и стерическими факторами. Знание точного химического состава как первоначальных, так и конечных продуктов реакций 1,3-диенов с соединениями переходных металлов является весьма важным, так как эти комплексы, участвуя в реакциях присоединения последующих молекул 1,3-диенов, определяют микроструктуру мономерных звеньев образующихся олигомерных или полимерных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, Успехи химии, 36, 1158 (1967).
2. И. И. Крицкая, в кн. Методы элементоорганической химии, «Наука», М., 1975, стр. 734.
3. W. R. McClellan, H. N. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettterties, B. W. Howk, J. Am. Chem. Soc., 83, 1601 (1961).
4. В. А. Кормер, М. И. Лобач, Н. Н. Друзь, В. И. Клепикова, Материалы V Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1978, часть 4, стр. 68.

5. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, J. Chem. Soc., 1963, 189.
6. N. N. Druz, V. I. Klepikova, M. I. Lobach, V. A. Kormer, J. Organomet. Chem., 162, 343 (1978).
7. R. Bruce, F. M. Chaudhari, G. R. Knox, P. L. Pauson, Z. Naturforsch., 20b, 73 (1965).
8. F. M. Chaudhari, G. R. Knox, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., C, 1967, 2225.
9. J. W. Connolly, C. D. Hoff, J. Organomet. Chem., 160, 467 (1978).
10. H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämää, D. W. Moore, A. G. Whittaker, J. Am. Chem. Soc., 80, 2586 (1958).
11. C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, E. Pulkkinen, Chem. a. Ind., 1960, 374.
12. D. W. Moore, H. B. Jonassen, T. B. Joyner, J. A. Bertrand, Там же, 1960, 1304.
13. J. A. Bertrand, H. B. Jonassen, D. W. Moore, Inorg. Chem., 2, 601 (1963).
14. G. F. Pregaglia, A. Andreotta, G. F. Ferrari, R. Ugo, J. Organomet. Chem., 30, 387 (1971).
15. P. V. Rinze, H. Nöth, Там же, 30, 115 (1971).
16. M. A. Cairns, J. F. Nixon, Там же, 74, 263 (1974).
17. C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92, 6777 (1970).
18. C. A. Tolman, Там же, 92, 6785 (1970).
19. H. A. Martin, F. Jellinek, J. Organomet. Chem., 6, 293 (1966).
20. H. A. Martin, F. Jellinek, Там же, 12, 149 (1968).
21. M. Schneider, E. Weiss, Там же, 73, C7 (1974).
22. M. Schneider, E. Weiss, Там же, 121, 345 (1976).
23. C. K. Brown, W. Mowat, G. Yagupsky, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A, 1971, 850.
24. C. A. Reilly, H. Thyret, J. Am. Chem. Soc., 89, 5144 (1967).
25. D. A. Clement, J. F. Nixon, B. Wilkins, J. Organomet. Chem., 37, C43 (1972).
26. J. F. Nixon, B. Wilkins, D. A. Clement, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1993.
27. C. White, D. S. Gill, J. W. King, H. B. Lee, P. M. Maitlis, Chem. Commun., 1971, 734.
28. H. B. Lee, P. M. Maitlis, Там же, 1974, 601.
29. H. B. Lee, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2316.
30. D. S. Gill, P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem., 87, 359 (1975).
31. A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, Chem. Commun., 1970, 598.
32. A. J. Deeming, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1848.
33. H. C. Clark, H. Kurosawa, Inorg. Chem., 12, 357 (1973).
34. H. C. Clark, H. Kurosawa, Там же, 11, 1275 (1972).
35. M. L. H. Green, G. A. Moser, I. Packer, F. Pettit, R. A. Folder, K. Prout, Chem. Commun., 1974, 838.
36. M. L. H. Green, T. Luong-thi, G. A. Moser, I. Packer, F. Pettit, D. M. Roe, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 1988.
37. M. Ephritikhine, M. L. H. Green, R. E. MacKenzie, Chem. Commun., 1976, 619.
38. B. R. Francis, M. L. H. Green, T. Luong-thi, G. A. Moser, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1339.
39. G. Natta, U. Giannini, P. Pino, A. Cassata, Chim. e Ind., 47, 524 (1965).
40. G. Allegra, F. Lo. Guidice, G. Natta, U. Giannini, F. Fagherazzi, P. Pino, Chem. Commun., 1967, 1263.
41. T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifugi, S. Ikeda, J. Organomet. Chem., 6, 572 (1966).
42. L. Porri, G. Vitulli, M. Zocchi, G. Allegra, Chem. Commun., 1969, 276.
43. G. Vitulli, L. Porri, A. L. Segre, J. Chem. Soc., A, 1971, 3246.
44. H. J. Kerrines, U. Langbein, Z. anorg. allgem. Chem., 406, 110 (1974).
45. G. Mestroni, A. Camus, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, 215 (1969).
46. G. Mestroni, A. Camus, E. Mestroni, J. Organomet. Chem., 24, 775 (1970).
47. G. Vitulli, P. Pertici, C. Agami, L. Porri, Там же, 84, 399 (1975).
48. M. J. D'Aniello, E. K. Barefield, J. Am. Chem. Soc., 100, 1474 (1978).
49. J. Powell, B. L. Shaw, Chem. Commun., 1966, 323.
50. J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., A, 1968, 597.
51. H. Kawazura, T. Ohmori, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2213 (1972).
52. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., 89, 1633 (1967).
53. H. E. Swift, R. J. Capwell, Inorg. Chem., 7, 620 (1968).
54. K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., A, 1970, 2875.
55. B. L. Shaw, E. Singleton, Там же, 1967, 1972.
56. J. Müller, H. O. Stühler, W. Goll, Chem. Ber., 108, 1074 (1975).
57. А. И. Яшин, Е. И. Тяжкова, Ю. В. Брянцева, К. Г. Миясеров, В. Махди, Б. А. Долгопоск, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1608.
58. J. Kwiatak, I. L. Mador, J. K. Seyler, J. Am. Chem. Soc., 84, 304 (1962).
59. J. Kwiatak, J. K. Seyler, J. Organomet. Chem., 3, 421 (1965).
60. J. Kwiatak, J. K. Seyler, Proc. VIII Internat. Conf. on Coordination Chemistry, Vienna, 1964, p. 308.

61. J. Kwiatek, J. L. Mador, J. K. Seyler, Adv. Chem. Ser., 37, 201 (1963).
62. J. Kwiatek, J. K. Seyler, Там же, 70, 207 (1968).
63. J. Kwiatek, Catalysis Rev., 1, 37 (1967).
64. M. G. Burnett, P. J. Connolly, C. Kemball, J. Chem. Soc., A, 1968, 991.
65. K. Tarama, T. Funabiki, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1744 (1968).
66. T. Funabiki, K. Tarama, Там же, 44, 945 (1971).
67. T. Funabiki, K. Tarama, Chem. Commun., 1971, 1177.
68. T. Funabiki, M. Matsumoto, K. Tarama, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2723 (1972).
69. H. J. Clase, A. S. Cleland, M. J. Newland, J. Organomet. Chem., 93, 231 (1975).
70. Ж. Лефевр, И. Шовен, в кн. Аспекты гомогенного катализа, «Мир», М., 1973, стр. 158.
71. R. Cramer, Acc. Chem. Res., 1, 186 (1968).
72. T. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 87, 5638 (1965).
73. M. Iwamoto, S. Iuguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 150 (1968).
74. G. Hata, A. Miyake, Там же, 41, 2443 (1968).
75. G. Henrici-Olive, S. Olive, J. Organomet. Chem., 35, 381 (1972).
76. G. Hata, J. Am. Chem. Soc., 86, 3903 (1964).
77. A. C. L. Su, J. W. Collette, J. Organomet. Chem., 90, 227 (1975).
78. R. G. Miller, T. J. Kealy, A. L. Barney, J. Am. Chem. Soc., 89, 3756 (1967).
79. A. C. L. Su, J. W. Collette, Polym. Prepr., 12, 415 (1971).
80. A. C. L. Su, J. W. Collette, J. Organomet. Chem., 36, 177 (1972).
81. A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, Там же, 20, 177 (1969).
82. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, П. И. Хуснутдинов, С. Р. Рафиков, ДАН СССР, 224, 609 (1975).
83. A. C. L. Su, Symposium on Rhodium in Homogenous Catalysis, Veszprem, 1978, p. 128.
84. T. Ito, Y. Takami, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 1220 (1978).
85. P. V. Rinze, Angew. Chem., 86, 351 (1974).
86. S. Otsuka, M. Rossi, J. Chem. Soc., A, 1968, 2630.
87. Th. Kruck, G. Sylvester, I. P. Kunau, Z. Naturforsch., 28b, 28 (1973).
88. M. A. Cairns, J. F. Nixon, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2001.
89. M. A. Cairns, J. F. Nixon, B. Wilkins, Chem. Commun., 1973, 86.
90. D. J. Mabbott, P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem., 102, C34 (1975).
91. D. J. Mabbott, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 2156.
92. U. Franke, E. Weiss, J. Organomet. Chem., 152, C19 (1978).
93. Y. Takegami, Y. Watanabe, I. Kanaya, T. Mitsudo, T. Okajima, Y. Morishita, H. Masada, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2990 (1968).
94. J. Tsuji, H. Yasuda, Там же, 50, 553 (1977).
95. A. A. Entezami, A. Delyzarche, B. Kaempff, F. Schue, Europ. Polym. J., 13, 203 (1977).
96. S. Husebye, H. B. Jonassen, D. W. Moore, Acta Chem. Scand., 18, 1581 (1964).
97. S. Husebye, H. B. Jonassen, Там же, 18, 1547 (1964).
98. J. A. Bertrand, C. L. Aldridge, S. Husebye, H. B. Jonassen, J. Org. Chem., 29, 790 (1964).
99. H. H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 89, 6871 (1967).
100. J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, Там же, 91, 7301 (1969).
101. H. A. Martin, F. Jellinek, J. Organomet. Chem., 8, 115 (1967).
102. R. B. Helmholtz, F. Jellinek, H. A. Martin, A. Vos, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 86, 1263 (1967).
103. A. A. Entezami, R. Mechivi, F. Schue, A. Collet, B. Kaempff, Europ. Polym. J., 13, 193 (1977).
104. Е. Ф. Литвин, Г. В. Исагуляни, А. А. Грейш, К. Г. Каримов, Л. Х. Фрейдлин, ДАН СССР, 217, 622 (1974).
105. H. B. Lee, K. Moseley, C. White, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2322.
106. F. M. Chaudhari, P. L. Pauson, J. Organomet. Chem., 69, C31 (1974).
107. R. B. King, M. N. Ackerman, Inorg. Chem., 13, 637 (1974).
108. J. Müller, W. Holzinger, H. Menig, Angew. Chem., 88, 768 (1976).
109. T. G. Attig, H. C. Clark, J. Organomet. Chem., 94, C49 (1975).
110. M. Bottrill, M. Green, J. Am. Chem. Soc., 99, 5795 (1977).
111. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хрущ, А. Е. Шилов, Ж. общ. химии, 40, 1726 (1970).
112. M. Takesada, H. Yamazaki, N. Hagihara, Nippon Kagaku Zasshi, 89, 1126 (1968).
113. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 90, 5542 (1968).
114. R. F. Heck, Там же, 85, 3381 (1963).
115. R. F. Heck, Там же, 85, 3383 (1963).
116. R. F. Heck, Adv. Organomet. Chem., 4, 2143 (1966).
117. Р. Хек, в кн. Органические синтезы через карбонилы металлов. «Мир», М., 1970, с. 287.
118. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., A, 1966, 194.
119. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszeldine, Proc. Chem. Soc., 1964, 370.
120. M. Green, R. I. Hancock, Chem. Commun., 1966, 572.

121. *M. Green, R. I. Hancock*, J. Chem. Soc., A, 1968, 109.
122. *M. H. Chisholm, H. C. Clark*, Inorg. Chem., 12, 991 (1973).
123. *M. H. Chisholm, W. S. Johnes*, Там же, 14, 1189 (1975).
124. *H. C. Clark, C. R. Jablonski*, Там же, 14, 1518 (1975).
125. *R. R. Stevens, G. D. Shier*, J. Organomet. Chem., 21, 495 (1970).
126. *H. C. Clark, C. R. C. Milne, C. S. Wong*, Там же, 136, 265 (1977).
127. *S. Otsuka, A. Nakamura*, Inorg. Chem., 11, 644 (1972).
128. *R. P. Hughes, J. Powell*, J. Organomet. Chem., 34, C51 (1972).
129. *L. Porri, G. Natta, M. C. Gallazzi*, Chim. e Ind., 46, 428 (1964).
130. *Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Н. Н. Чеснокова, В. А. Яковлев*, Высокомолекуляр. соедин., 6Б, 2202 (1964).
131. *V. A. Kormer, B. D. Babitskii, M. I. Lobach*, Adv. Chem. Ser., 91, 306 (1969).
132. *М. И. Лобач, В. А. Кормер, И. Ю. Церетели, Г. П. Кондратенков, Б. Д. Бабицкий, В. И. Клепикова*, ДАН СССР, 196, 114 (1971).
133. *М. И. Lobach, V. A. Kormer, I. Yu. Tseretely, G. P. Kondratenkov, B. D. Babitskii, V. I. Klepikova*, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 9, 71 (1971).
134. *М. И. Lobach, V. A. Kormer, V. I. Klepikova, G. P. Kondratenkov, V. A. Vasiliev*, Internat. Symp. on Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 2, p. 583.
135. *V. I. Klepikova, G. P. Kondratenkov, V. A. Kormer, M. I. Lobach, L. A. Churlyayeva*, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 11, 193 (1973).
136. *V. I. Klepikova, G. B. Erusalimskii, M. I. Lobach, L. A. Churlyayeva, V. A. Kormer*, Macromolecules, 9, 217 (1976).
137. *L. A. Churlyayeva, V. I. Valuev, T. S. Dmitrieva, M. I. Lobach, V. N. Sokolov, R. A. Shlyachter, V. A. Kormer*, Там же, 9, 214 (1976).
138. *R. Warin, Ph. Teyssie, P. Bourdauducq, F. Dawans, J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 11, 177 (1973).
139. *P. Bourdauducq, F. Dawans, J. Polym. Sci., A-1*, 10, 2527 (1972).
140. *J. M. Thomassin, E. Walckiers, R. Warin, Ph. Teyssie, J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 13, 1147 (1975).
141. *V. A. Kormer, M. I. Lobach*, Macromolecules, 10, 572 (1977).
142. *Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii*, Chem. Commun., 1967, 1092.
143. *Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii*, J. Organomet. Chem., 16, 177 (1969).
144. *R. van Helden, C. F. Kohle, D. Medema, G. Verberg, T. Jonkhoff*, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 87, 961 (1968).
145. *D. Medema, R. van Helden, C. F. Kohle*, Inorg. Chim. Acta, 3, 255 (1969).
146. *D. Medema, R. van Helden*, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 90, 304 (1971).
147. *D. Medema, R. van Helden*, Там же, 90, 324 (1971).
148. *R. P. Hughes, J. Powell*, Chem. Commun., 1971, 275.
149. *R. P. Hughes, J. Powell*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7723 (1972).
150. *J. A. Sadowick, S. S. Lippard*, Inorg. Chem., 12, 2659 (1973).
151. *Г. М. Хвостик, Н. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Г. П. Кондратенков*, ДАН СССР, 199, 893 (1971).
152. *А. И. Лазуткина, Л. Я. Альт, Т. Л. Матвеева, А. М. Лазуткин, Ю. И. Ермаков*, Кинетика и катализ, 11, 1591 (1970).
153. *Л. Я. Альт, А. И. Лазуткина, А. М. Лазуткин, Ю. И. Ермаков*, Там же, 12, 1410 (1970).
154. *G. Sbrana, G. Braca, E. Benedetti*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 754.
155. *В. А. Васильев, В. И. Клепикова, Г. П. Кондратенков, В. А. Кормер, М. И. Лобач*, ДАН СССР, 206, 347 (1972).
156. *V. A. Vasiliev, N. A. Kalinicheva, V. A. Kormer, M. I. Lobach, V. I. Klepikova*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 2489 (1973).
157. *N. N. Druz, A. V. Zak, M. I. Lobach, P. P. Shpakov, V. A. Kormer*, Europ. Polym. J., 13, 875 (1977).
158. *В. И. Клепикова, М. И. Лобач, В. А. Кормер*, ДАН СССР, 217, 352 (1974).
159. *V. A. Kormer, M. I. Lobach, V. I. Klepikova, B. D. Babitskii*, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 14, 317 (1976).
160. *В. И. Клепикова, В. А. Васильев, Г. П. Кондратенков, М. И. Лобач, В. А. Кормер*, ДАН СССР, 211, 1111 (1973).
161. *N. N. Druz, M. I. Lobach, A. S. Khatchaturov, V. I. Klepikova, V. A. Kormer*, Europ. Polym. J., 14, 743 (1978).
162. *D. J. S. Guthrie, R. Spraat, S. M. Nelson*, Chem. Commun., 1971, 935.
163. *D. J. S. Guthrie, S. M. Nelson*, Coord. Chem. Rev., 8, 139 (1972).
164. *I. D. Rae, B. E. Reichert, B. O. West*, J. Organomet. Chem., 81, 227 (1974).
165. *J. Kiji, Y. Miura, J. Furukawa*, Там же, 140, 317 (1977).
166. *Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii*, Inorg. Chem., 11, 1516 (1972).
167. *R. P. Hughes, J. Powell*, J. Organomet. Chem., 20, P17 (1969).
168. *T. Okamoto*, Chem. Commun., 1970, 1126.
169. *T. Okamoto*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1353 (1971).
170. *R. Baker, B. N. Blackett, R. C. Cookson*, Chem. Commun., 1972, 802.

171. R. Baker, Chem. Rev., 73, 487 (1973).
172. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yamagata, K. Tani, J. Am. Chem. Soc., 94, 1037 (1972).
173. R. Baker, A. H. Copeland, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 2497.
174. R. Baker, A. H. Copeland, Там же, 1977, 2560.
175. A. Giarrusso, P. Gronchi, G. Ingrosso, L. Porri, Macrom. Chem., 178, 1375 (1977).
176. M. Donati, F. Conti, Tetrahedron Letters, 1966, 1219.
177. B. L. Shaw, Chem. a. Ind., 1962, 1190.
178. J. Lukas, J. P. Visser, A. P. Kouwenhoven, J. Organomet. Chem., 50, 349 (1973).
179. J. Lukas, P. W. N. M. van Leeuwen, H. C. Volger, A. P. Kouwenhoven, Там же, 47, 153 (1973).
180. J. Lukas, P. W. N. M. van Leeuwen, H. C. Volger, P. Kramer, Chem. Commun., 1970, 799.
181. S. D. Robinson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1963, 4806.
182. M. S. Lupin, S. D. Robinson, B. L. Shaw, Proc. VIII Internat. Conf. on Coordination Chemistry, Vienna, 1964, p. 223.
183. R. Pietropaolo, F. Faraone, D. Pietropaolo, P. Piraino, J. Organomet. Chem., 64, 403 (1974).
184. J. M. Rowe, D. A. White, J. Chem. Soc., A, 1967, 1451.
185. K. Dunne, F. J. McQuillin, J. Chem. Soc., C, 1970, 2196.
186. A. Kasahara, T. Izumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 516 (1968).
187. S. D. Robinson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 5002.
188. О. Г. Лесанда, Г. Ю. Пек, И. И. Мусеев, Ж. орг. химии, 7, 217 (1971).
189. R. G. Brown, R. V. Chaudhari, J. M. Davidson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 176.
190. J. Tsuji, S. Hosaka, J. Am. Chem. Soc., 87, 4075 (1965).
191. C. Bordenca, W. Marciso, Tetrahedron Letters, 1967, 1541.
192. S. Danno, I. Moritani, Y. Fujiwara, Tetrahedron, 25, 4809 (1969).
193. R. G. Schultz, Tetrahedron Letters, 1964, 301.
194. R. G. Schultz, Angew. Chem., 76, 760 (1964).
195. R. G. Schultz, Tetrahedron, 20, 2809 (1964).
196. M. S. Lupin, B. L. Shaw, Tetrahedron Letters, 1964, 883.
197. M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., A, 1966, 1687.
198. T. Susuki, J. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1954 (1968).
199. T. Okamoto, Y. Sakakibara, S. Kunichika, Там же, 43, 2658 (1970).
200. R. F. Heck, Summer Symposium on the Mechanism of Inorganic Reaction, Am. Chem. Soc., Division of Inorg. Chem., 1964, prepr. 180.
201. V. N. Sokolov, G. M. Khvostik, I. Ya. Poddubnyi, G. P. Kondratenkov, J. Organomet. Chem., 29, 313 (1971).
202. V. M. Mastikhin, A. M. Lazutkin, V. I. Prozorova, A. I. Lazutkina, V. A. Anikeenko, I. A. Ovsyannikova, E. S. Rudakov, Proc. XV Internat. Conf. on Coordination Chemistry, Moscow, 1973, v. 1, p. 320.
203. В. М. Мاستихин, В. И. Прозорова, И. А. Овсянникова, В. А. Аникеенко, А. И. Лазуткина, А. М. Лазуткин, Кинетика и катализ, 15, 808 (1974).
204. M. J. S. Dewar, Bull. soc. chim. France, 18, C79 (1951).
205. J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., 1953, 2939.
206. М. А. Беннетт, Успехи химии, 35, 303 (1966).
207. Э. Фишер, Г. Вернер, π-Комплексы металлов, «Мир», М., 1968.
208. R. Jones, Chem. Rev., 68, 785 (1968).
209. F. R. Hartley, Там же, 69, 799 (1969).
210. S. Carra, R. Ugo, Inorg. Chim. Rev., 1, 49 (1967).
211. А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 11, 368 (1970).
212. И. И. Мусеев, π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, «Наука», М., 1970.
213. М. И. Рыбинская, в кн. Методы элементоорганической химии, «Наука», М., 1975, стр. 217.
214. К. Лэнгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, «Мир», М., 1969.
215. В. А. Кормер, Р. С. Ляш, Б. Д. Бабицкий, Г. В. Львова, М. И. Лобач, Т. Я. Чепурная, ДАН СССР, 180, 665 (1968).
216. К. К. Ингольд, Механизм реакции и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
217. E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt, N. Y., 1959.
218. П. Де ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, «Мир», М., 1968.
219. I. Ojima, J. Organomet. Chem., 134, C1 (1977).
220. I. Ojima, M. Kumagai, Там же, 157, 359 (1978).
221. I. Ojima, M. Kumagai, Там же, 134, C6 (1977).
222. A. J. Cornish, M. F. Lappert, T. A. Nile, Там же, 132, 133 (1977).
223. A. J. Cornish, M. F. Lappert, T. A. Nile, Там же, 136, 73 (1977).
224. G. F. Emerson, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., 84, 4591 (1962).

225. G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, Chem. a. Ind., 1964, 836.
226. D. A. Young, J. R. Holmes, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 91, 6968 (1969).
227. T. H. Whitesides, R. W. Arhart, Там же, 93, 5296 (1971).
228. M. Brookhart, D. L. Harris, Inorg. Chem., 13, 1540 (1974).
229. C. A. Whitesides, R. W. Arhart, Там же, 14, 209 (1975).
230. T. H. Whitesides, R. W. Arhart, R. W. Slaven, J. Am. Chem. Soc., 95, 5792 (1973).
231. T. H. Whitesides, J. P. Neiland, Там же, 97, 907 (1975).
232. F. J. Impastato, K. G. Ihrman, Там же, 83, 3726 (1961).
233. H. D. Murdoch, E. Weiss, Helv. chim. acta, 45, 1156 (1962).
234. D. H. Gibson, D. K. Erwin, J. Organomet. Chem., 86, C31 (1975).
235. C. U. Pittman, Macromolecules, 7, 396 (1974).
236. L. A. Oro, Inorg. Chim. Acta, 21, L6 (1977).
237. J. W. Faller, A. M. Rosan, J. Am. Chem. Soc., 99, 4858 (1977).
238. M. Bottrill, M. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 2365.
239. J. Kerrinnes, U. Langbein, A. Zschunke, E. Taeger, Plaste und Kautschuk, 23, 15 (1976).
240. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963.
241. А. Вассерман, Реакция Дильса — Альдера, «Мир», М., 1968.
242. Т. Джилкрист, Р. Стопп, Органические реакции и орбитальная симметрия, «Мир», М., 1976.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева, Ленинград