

УДК 541.49

РЕАКЦИИ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Сятковский А. И., Бабицкий Б. Д.

Рассмотрено влияние строения индивидуальных карбеновых комплексов переходных металлов на скорость и стереоселективность их реакций с ненасыщенными углеводородами.

Библиография — 114 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

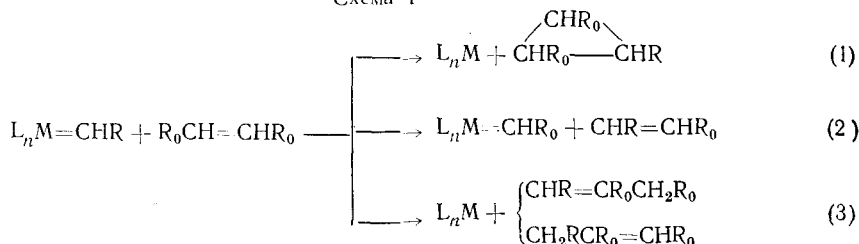
I. Введение	1152
II. Металл-углеродная связь в карбеновых комплексах переходных металлов	1153
III. Реакции электрофильных карбеновых комплексов	1156
IV. Реакции нуклеофильных карбеновых комплексов	1160
V. Маршруты реакций карбеновых комплексов переходных металлов с олефинами	1165

I. ВВЕДЕНИЕ

Карбеновые комплексы переходных металлов играют определяющую роль в таких сложных каталитических процессах превращения ненасыщенных углеводородов как метатезис циклических и ациклических олефинов [1—6], сометатезис олефинов с циклопропанами [7, 8], полимеризация алкинов [9—11], а также в образовании циклопропанов из олефинов при разложении алифатических диазосоединений солями переходных металлов [12—15]. Катализаторы, осуществляющие эти процессы, как правило, представляют собой многокомпонентные системы, в которых чрезвычайно трудно определить конкретные параметры образующихся активных центров (степень окисления металла, его лигандное окружение, характеристики карбенового лиганда и т. п.). Отсутствие подобной информации существенно затрудняет исследование механизма реакции и, следовательно, препятствует целенаправленному поиску более эффективных и стереоселективных каталитических систем. В то же время значительный прогресс, достигнутый в области синтеза целого ряда индивидуальных карбеновых комплексов переходных металлов, способных вступать в реакции с ненасыщенными углеводородами или циклопропанами, позволяет рассматривать их как адекватные модели активных центров перечисленных выше каталитических процессов.

Реакции карбеновых комплексов с олефинами в зависимости от нуклеофильности или электрофильности карбенового лиганда могут идти по следующим направлениям: циклопропанирование олефина (1), обмен алкилиденными фрагментами между молекулой олефина и карбеновым комплексом (2) и присоединение карбенового лиганда к олефину с образованием набора новых олефинов (3):

Схема 1



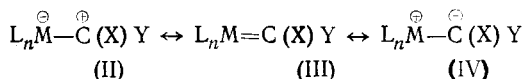
Цель настоящего обзора — обсуждение влияния строения индивидуальных карбеновых комплексов на скорость и стереоселективность их

реакций с олефинами. Такое рассмотрение целесообразно провести, на наш взгляд, потому, что существующие обзоры по химии карбеновых комплексов переходных металлов посвящены либо электрофильным [16—22], либо нуклеофильным [23] комплексам, что не позволяет, естественно, проанализировать с единых позиций реакции (1)—(3). Кроме того, в перечисленных работах основное внимание уделено относительно стабильным карбеновым комплексам, для которых, вообще говоря, реакции с ненасыщенными углеводородами не характерны.

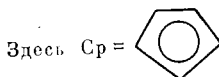
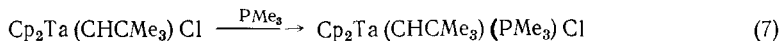
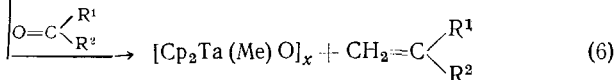
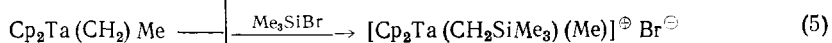
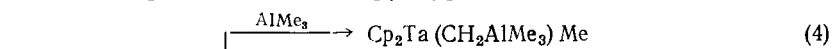
В обзоре рассматриваются реакции только индивидуальных карбеновых комплексов переходных металлов и не затрагиваются вопросы, связанные с возможными механизмами генерирования и ролью таких комплексов в каталитических процессах.

II. МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНАЯ СВЯЗЬ В ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ И НУКЛЕОФИЛЬНЫХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рентгеноструктурные и спектроскопические данные показывают, что в мооядерных комплексах типа $L_nM=C(X)Y$ (I) карбеновый углерод находится в sp^2 -гибридизованном состоянии, а атомы M, C, X, Y расположены чаще всего в одной плоскости [16—23]. Условное разделение карбеновых комплексов по их химическим реакциям на электрофильные и нуклеофильные связано с рассмотрением конкретной молекулы в терминах преобладающего вклада от трех возможных резонансных структур (II)—(IV):



Так например, карбеновый лиганд в танталовых и ниобиевых комплексах вступает в типичные нуклеофильные реакции, и такие комплексы принято описывать резонансными структурами (III)–(IV) [23–26].

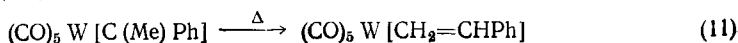
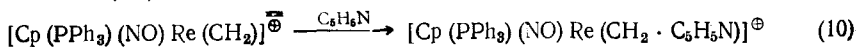
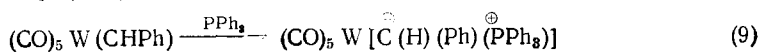
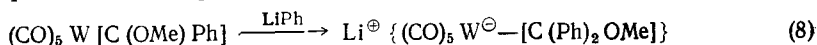


В представленных уравнениями (4) — (6) химических реакциях нуклеофильные карбеновые комплексы проявляют себя как аналоги илидов, таких, как, например, фосфониевые илиды $R_3P^{\oplus}-CH_2^{\ominus}$ (где $R = Alk, Ar$). Действительно, реакции (4) — (6) можно сопоставить с аналогичными реакциями фосфониевых илидов (образование аддуктов с электронодефицитными соединениями бора и алюминия, алкилирование илидов с образованием фосфониевых солей и реакция Виттига соответственно) [27].

В отличие от рассмотренных выше комплексов тантала, пентакарбонилкарбеновые комплексы хрома, молибдена, вольфрама, а также некоторые комплексы железа и рения вступают в реакции, согласующиеся с резонансными структурами (II), (III) [28—31].

В электрофильных карбеновых комплексах атака нуклеофильными реагентами происходит по карбеновому углеродному атому, и реакции (8)—(11) в определенной степени сходны с реакциями, известными для

индивидуальных синглетных карбенов¹: образование илидов при реакции с фосфинами и аминами, внедрение по металл-углеродной связи, и карбен-олефиновая изомеризация [12, 32, 33].



Рассмотренный феноменологический подход к реакциям карбеновых комплексов, несмотря на привлекательную простоту, оказывается в ряде случаев неприемлем. В рамках такого подхода неясно, например, почему в комплексах $(\text{CO})_5 \text{ W} (\text{CHPh})$, $(\text{CO})_5 \text{ Cr} [\text{C} (\text{OMe}) \text{ Me}]$ или $[\text{Cr} (\text{CO})_2 \text{ Fe} (\text{CH}_2)]^+$ карбеновый лиганд, связанный с 18-электронным центром, дает электрофильные реакции, тогда как в электронодефицитных комплексах тантала $\text{Cl}_2 \text{ CrTa} (\text{CHCMe}_3)$ и $\text{Cr} (\text{PMe}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_4) \text{ Ta} \cdot (\text{CHCMe}_3)$, содержащих в валентной оболочке переходного металла 14 и 16 электронов соответственно, карбеновая частица вступает в нуклеофильные реакции [34]. Особенно неудовлетворительно рассмотрение нуклеофильных карбеновых комплексов как аналогов фосфониевых илидов, так как эти соединения реагируют сходным образом только с достаточно полярными реагентами (см. гл. IV). Кроме того, представление карбеновых комплексов формулами (II)–(IV) не позволяет судить о прочности связывания карбена переходным металлом, одного из наиболее важных факторов при определении маршрута реакции. Для корректной интерпретации реакционной способности карбеновых комплексов необходим анализ природы связи между переходным металлом и карбеновой частицей.

Результаты квантовохимических расчетов карбеновых комплексов, выполненных неэмпирическими [35, 36] и полуэмпирическими [34, 37, 38] методами, свидетельствуют о том, что связывание карбенового лиганда в комплекс происходит главным образом за счет подачи электронов с σ -орбитали карбенового углерода на металл (σ -связывание) и обратного переноса электронной плотности с соответствующей по симметрии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) металла на вакантную $2p_z$ -орбиталь карбена (π -связывание).

В соответствии с теорией возмущений, можно предсказать, что эффективность π -связывания определяется двумя факторами. Она прямо пропорциональна квадрату интеграла перекрывания между ВЗМО металла и $2p_z$ -орбиталью карбена и обратно пропорциональна разности энергий этих орбиталей [34]. Расчеты модельных метиленовых комплексов хрома, железа и тантала показывают, что оба фактора способствуют наиболее эффективному π -связыванию в случае тантала, для которого получена наибольшая заселенность $2p_z$ -орбитали карбенового лиганда [34].

В то же время полуэмпирический расчет молекулы $(\text{CO})_5 \text{ Cr} \cdot [\text{C} (\text{Me}) \text{ OMe}]$ [37] и экспериментальное изучение ЭПР-спектров анион-радикалов, полученных при химическом восстановлении этого и подобных комплексов [39], свидетельствуют о том, что в указанных соединениях низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) комплексов представляют собой практически полностью $2p_z$ -орбиталь карбенового фрагмента, т. е. в этих комплексах π -связывание минимально.

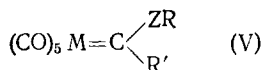
Таким образом, повышение эффективности π -связывания ведет к увеличению заселенности $2p_z$ -орбитали карбенового лиганда и, следовательно, к возрастанию его нуклеофильности. Кроме того, повышение эффективности π -связывания эквивалентно увеличению степени двоевя-

¹ Термин синглетный карбен использован для обозначения карбеновых частиц с нулевым спином, независимо от того, является ли это состояние по величине свободной энергии основным (CF_2 ; CCl_2) или первым возбужденным (CH_2 , CHCOOMe).

занности между металлом и карбеновым углеродом и поэтому должно отражаться на таких параметрах как прочность связи металл — углерод и энергетический барьер вращения карбена вокруг этой связи в комплексе. Экспериментальные данные, позволяющие сравнивать прочность металл-углеродных связей в электрофильных и нуклеофильных карбеновых комплексах, к сожалению, отсутствуют, но тем не менее следует обратить внимание на тот факт, что нуклеофильные метиленовые, бензилиденные и неопентилиденные комплексы тантала более стабильны в реакциях переноса карбенового лиганда, чем соответствующие электрофильные комплексы вольфрама или железа. Возможность вращения карбеновой частицы вокруг металл-углеродной связи в комплексе изучалась экспериментально [40—46] и с помощью квантово-химических расчетов [36, 38, 47, 48]. По-видимому, увеличение нуклеофильности карбенового лиганда действительно ведет к возрастанию энергии активации вращения, хотя даже полуколичественная оценка относительных вкладов от электронных и стерических взаимодействий в величину барьера вращения связана с огромными трудностями.

Электронное распределение на карбеновом лиганде, а следовательно, и его реакционная способность зависят также и от заместителей, присоединенных к карбеновому углероду.

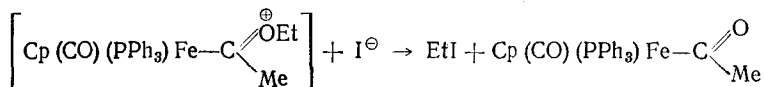
Для электрофильных комплексов влияние природы α -заместителей при карбеновом углеродном атоме на его реакционную способность иллюстрируется сравнением различных пентакарбонилкарбеновых комплексов Фишера:



где $\text{Z}=\text{O}, \text{N}, \text{S}$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}, \text{R}'=\text{Alk}, \text{Ar}$.

В комплексах (V) наличие в α -положении карбенового углерода заместителей, способных быть π -донорами, приводит к переносу электронной плотности от группировки ZR на $2p_z$ -орбиталь карбена, что обуславливает возникновение частичной двоевязанности между атомами $\text{C}_{\text{карб}}$ и Z [16—22]. (Аналогичный эффект обнаружен и для соединения $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CHPh})]^+$, причем было доказано наличие сопряжения между фенильным кольцом и карбеновым углеродом в этом комплексе [49].) Карбеновый лиганд в комплексах Фишера продолжает оставаться электрофильным центром, хотя способность таких комплексов к реакции с нуклеофилами оказывается ниже, чем у сходных по строению комплексов $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$ и $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CPh}_2)$ [19, 21, 30, 50, 51].

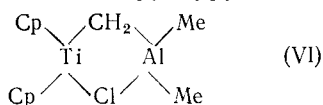
Для комплекса $\{\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}[\text{C}(\text{Me})\text{OEt}]\}^+$ перенос электронной плотности на карбеновый углерод столь значителен, что он может реагировать с нуклеофилами как карбоксониевая соль [52]:



Данные по влиянию заместителей у карбенового углерода на реакции нуклеофильных карбеновых комплексов весьма немногочисленны. Установлено [53, 54], что при фиксированном лигандном окружении метиленовый, неопентилиденный и бензилиденный комплексы тантала и ниобия отличаются только по скорости присоединения карбенового лиганда к олефинам, тогда как замена лигандов в координационной сфере металла отражается и на скорости реакции и на ее региоселективности (гл. IV).

Обсуждая влияние заместителей у карбенового атома углерода на реакционную способность карбеновых комплексов, необходимо отметить существование группы нуклеофильных комплексов, в которых реализуется своеобразный способ стабилизации карбенового лиганда за счет образования аддуктов с алюминийорганическими соединениями [55—58]. Наиболее подробно из подобных соединений изучен метилено-

вый комплекс титана, имеющий структуру [55–57]:



Карбеновый лиганд в этих биядерных соединениях — лиганд мостикового типа и проявляет в реакциях нуклеофильные свойства [55, 56]. (Комплексы типа (VI) будут рассмотрены в гл. IV.)

Изложенный материал позволяет сделать вывод, что природа переходного металла и его лигандное окружение, главным образом, определяют нуклеофильный или электрофильный характер химических реакций карбенового лиганда в комплексе, тогда как заместители, находящиеся в α -положении к углеродному атому влияют лишь на относительную реакционную способность, не изменяя, как правило, общего направления реакций.

В заключение этого раздела вернемся к вопросу о правомерности представления карбеновых комплексов переходных металлов резонансными формулами (II)–(IV). Низкий барьер вращения вокруг металл-углеродной связи и ее значительная поляризация за счет эффективного переноса электронной плотности на атом металла (σ -связывание) обуславливают достаточно корректное описание электрофильных карбеновых комплексов резонансной структурой (II). В нуклеофильных карбеновых комплексах металл-углеродная связь образуется в результате двух процессов: переноса электронной плотности на металл (σ -связывание) и обратного переноса электронной плотности на $2p_z$ -орбиталь карбенового лиганда (π -связывание). Поэтому можно предполагать, что карбеновый лиганд по распределению электронной плотности напоминает не карбанион (как в фосфониевых илидах [59, 60]), а скорее, триплетный карбен с частично заполненной $2p_z$ -орбиталью. Такая бифильность проявляется, в частности, в способности карбенового лиганда в нуклеофильных карбеновых комплексах эффективно взаимодействовать с π -электронной системой в олефинах (гл. IV). Таким образом, описание нуклеофильных комплексов формулой (IV) не вполне корректно.

III. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Циклопропанирование — наиболее типичная реакция электрофильных карбеновых комплексов с олефинами. Подобно реакциям свободных синглетных карбенов с олефинами процесс протекает *цис*-стереоспецифично [18–21, 29, 61, 62]. На схеме 2 представлены продукты реакции бензилиденовых комплексов железа [62] и вольфрама [29, 61] с *цис*- и *транс*-бутеном-2 и α -олефинами:

Схема 2

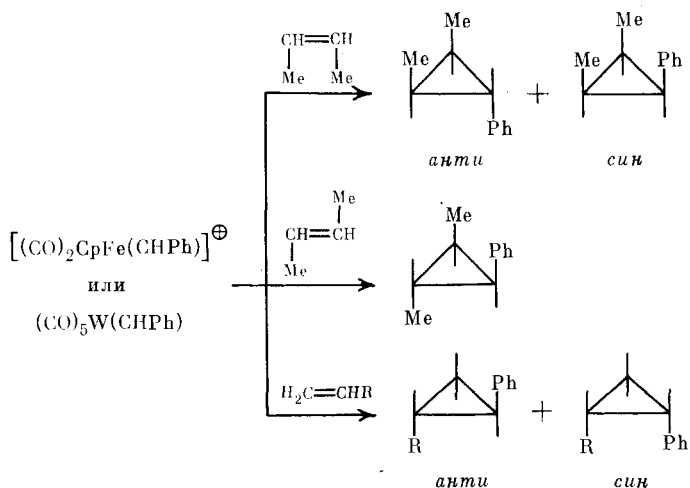


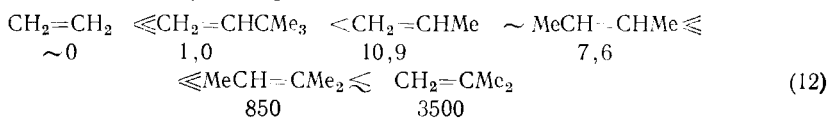
ТАБЛИЦА 1

Соотношение *син*- и *анти*-изомеров в циклопропанах —
продуктах реакции $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$ [61] и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CHPh})]^\oplus$
[62] с различными олефинами

Олефины	$(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$	$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CHPh})]^\oplus$
Пропен	1,8	7,8
Бутен-1	0,9	6,5
3-Метилбутен-1	0,36	4,6
Стирол	9,7	≥ 100
<i>цис</i> -Бутен-2	41	> 100
Циклопентен	2,6	≥ 200
2-Метилбутен-2	94	> 50

В ходе процесса не происходит предварительного «выброса» карбена из комплекса и, по крайней мере, на стадии, определяющей стереоселективность присоединения, карбен остается связанным с переходным металлом [18, 21, 63]. Реакционная способность комплексов, определяемая электрофильностью карбенового лиганда, изменяется в широких пределах для различных соединений. Наиболее реакционноспособны комплексы, карбеновый лиганд в которых не содержит гетероатомов в α -положении к карбеновому углероду: $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$, $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{CHMe})]^\oplus$, $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CHPh})]^\oplus$, $[\text{Cr}(\text{CO})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CH}_2)]^\oplus$ и т. п. Эти комплексы уже при -70°C позволяют получать с высоким выходом из олефиновых соответствующие циклопропаны.

Изучение реакций комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CH}_2)]^\oplus$ с олефинами показало, что олефины, содержащие обогащенную электронами двойную связь типа винилэтилового эфира, более реакционноспособны, чем 1-бутен или циклогексен [41]. В работе [61] получен ряд относительной реакционной способности олефинов в реакции с комплексом $(\text{CO})_5 \cdot \text{W}(\text{CHPh})$, причем наблюдается хорошая корреляция с аналогичным рядом для реакции образования циклопропана свободными карбенами в синглетном состоянии [64, 65]:



Наблюдаемый ряд реакционной способности олефинов указывает на то, что скорость присоединения карбенового лиганда определяется, в первую очередь, зарядом на наиболее замещенном атоме углерода в олефине. Это позволяет предположить, что в переходном состоянии, возникающем в ходе циклопропанирования олефинов комплексами типа $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$, должно иметь место разделение зарядов, причем избыточный положительный заряд стабилизируется алкильными заместителями у наиболее замещенного углеродного атома [61]. Все эти результаты не только подчеркивают электрофильный характер карбенового лиганда в реакции циклопропанирования, но и позволяют выявить сходство электрофильных карбеновых комплексов и свободных синглетных карбенов в механизмах реакций с олефинами.

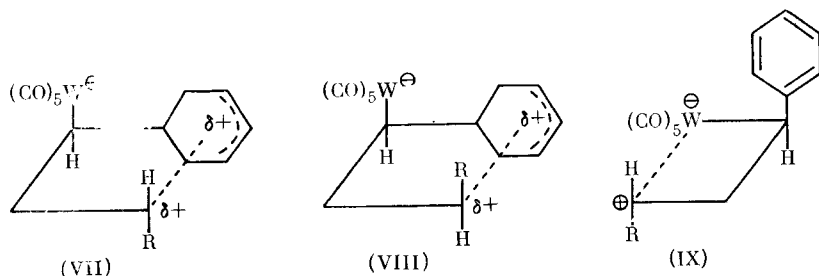
В случае, когда в электрофильном комплексе у атома металла отсутствуют координационные вакансии, НСМО комплекса локализована на карбеновом лиганде. Взаимодействие такого комплекса с олефином, по-видимому, протекает аналогично взаимодействию синглетных карбенов с олефинами — как электрофильная атака вакантной $2p_z$ -орбиталью карбена системы π -электронов олефина с образованием циклопропанов [66, 67].

Более детальную информацию о механизме взаимодействия электрофильных комплексов с олефинами дает изучение влияния природы

реагентов на отношение *син*- и *анти*-изомеров в циклопропанах — продуктах реакции (схема 2). Некоторые результаты, взятые из работ [61, 62], представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, комплекс железа дает во всех случаях более высокие соотношения *син*- и *анти*-изомеров в циклопропанах, но характер изменения стереоселективности в зависимости от строения олефина одинаков для двух исследованных комплексов. Кроме того, можно выделить следующие закономерности: а) среди продуктов взаимодействия олефинов с указанными комплексами в большинстве случаев преимущественно образуется термодинамически неблагоприятный *син*-изомер; б) увеличение стерического объема алкильных заместителей при двойной связи в α -олефинах приводит к уменьшению доли *син*-изомера.

Для объяснения полученных результатов авторы работы [61] предложили механизм, включающий возможность стабилизации π -электронной системой бензольного кольца положительного заряда в интермедиатах (VII) и (VIII), при этом ведущий к образованию *син*-изомера интермедиат (VII) оказывается энергетически более выгодным, чем (VIII), так как в нем отсутствует стерическое отталкивание между группами R и $W(CO)_5$.

Увеличение стерического объема заместителя R в олефине приводит к уменьшению роли стабилизации π -электронами фенильного кольца, и процесс может протекать через интермедиаты типа (IX), образование которых контролируется различием свободных энергий продуктов реакции.

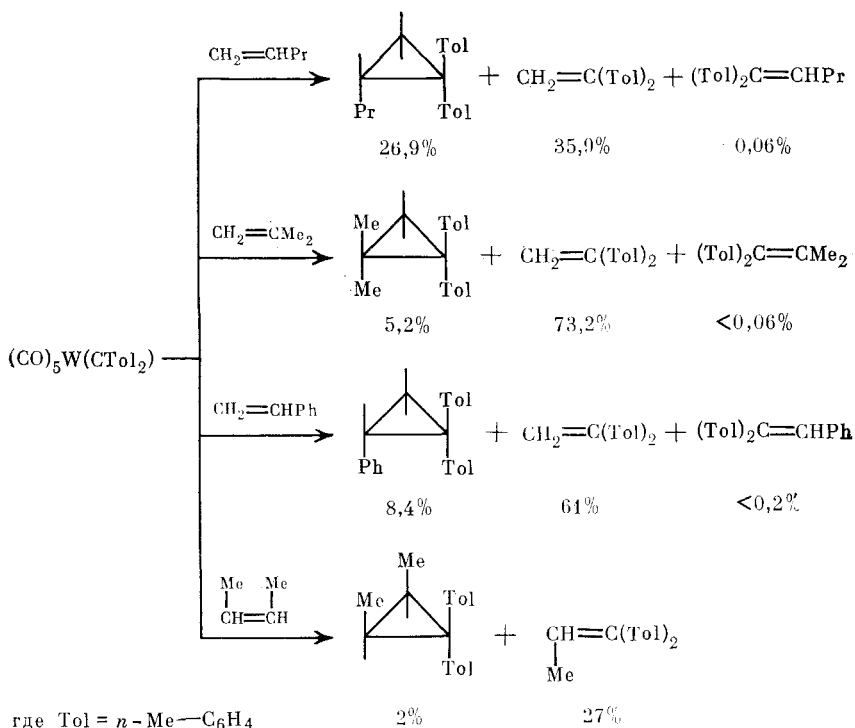


В работе [62] было получено экспериментальное подтверждение этой гипотезы. Показано, что переход от $[Cr(CO)_2Fe(CHPh)]^{\oplus}$ к содержащему электронодонорный заместитель в кольце комплексу $\{Cr(CO)_2Fe[C(H)(n-CH_3-C_6H_4)]\}^{\oplus}$ увеличивает отношение *син*- и *анти*-изомеров в продуктах присоединения к пропилену от 7,8 до 10,0. Следует отметить, что представления о стабилизации фенильным кольцом положительного заряда в переходном состоянии реакции циклопропанирования ранее были выдвинуты Клоссом и Моссом для объяснения тенденции к преимущественному образованию *син*-изомеров при реакции генерированных различными способами фенилкарбенов с 1-бутеном, *цис*-бутеном-2 и 2-метилбутеном-2 [68–70]. Вероятно, могут существовать и другие факторы, способствующие образованию *син*-изомера. Установлено, что при реакции $[Cr(CO)_2Fe(CHMe)]^{\oplus}$ со стиролом и циклооктеном образуются циклопропаны, в которых отношение *син*- и *анти*-изомеров составляет 4,7 и $>4,5$ соответственно [46]. Опираясь на аналогию с реакциями свободных синглетных карбенов, можно предположить, например, что *син*-расположение заместителей в переходном состоянии (или интермедиате) благоприятствует более эффективному переносу заряда в ВЗМО олефина на НСМО карбена [66, 71, 72].

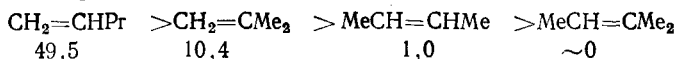
Если электрофильность карбенового лиганда в комплексе снижена за счет заместителей в α -положении к карбеновому углероду (это характерно, например, для комплексов Фишера (V)), то его реакционная способность по отношению к олефинам уменьшается. Разрыв металл-углеродной связи в таких комплексах и перенос карбенового лиганда на олефин протекает при температурах выше $50^{\circ}C$ [18–21, 30, 51]. При указанных температурах, однако, необходимо считаться с возмож-

ностью диссоциации исходного соединения с образованием CO и координационноненасыщенного карбенового комплекса [19, 21, 61, 73], что ведет к появлению нового направления реакции с олефинами.

Так, дитолилкарбенпентакарбонилвольфрам (X) вступает в реакцию с олефинами при $\sim 70^\circ \text{C}$ с образованием циклопропанов и продуктов обмена алкилиденовыми фрагментами [51, 74]:

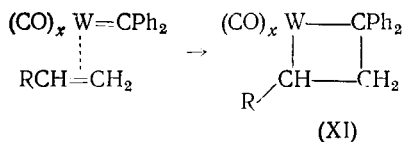


Был установлен [74] следующий ряд относительной реакционной способности олефинов по отношению к комплексу (X):



Этот ряд в первом приближении согласуется с относительной термодинамической устойчивостью комплексов переходных металлов с олефинами [75], но противоположен ряду (12) относительной активности олефинов в реакции с $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$.

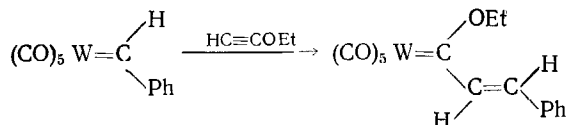
Наблюдаемые экспериментальные данные лучше всего согласуются со следующей схемой: в ходе реакции за счет диссоциации исходного комплекса у атома металла появляется координационная вакансия, и реакция с олефинами может протекать через металалициклобутановый интермедиат типа (XI)



распад которого и приводит к образованию продуктов обмена алкилиденовыми фрагментами. Более поздние исследования показали, что соотношение между продуктами переалкилидирования и циклопропанами в реакциях (X) с олефинами не зависит от давления окиси углерода в системе [73], и, по-видимому, образование циклопропанов в этом случае происходит также через интермедиат (XI). Возможность предварительного отщепления одной из CO-групп в карбеновом комплексе

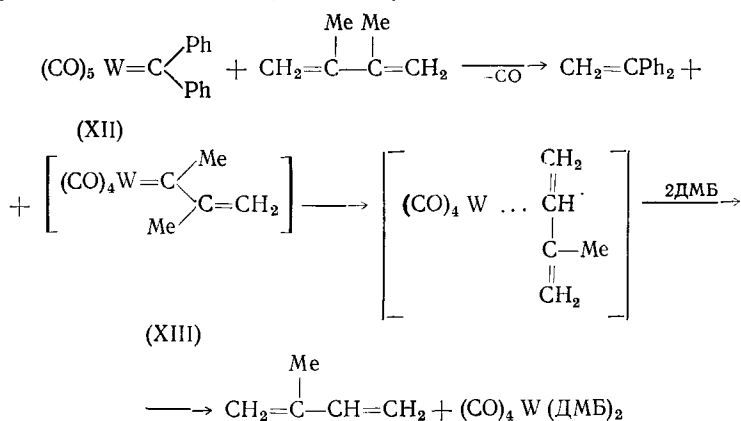
реализуется, видимо, и при реакциях комплексов Фишера (V) с олефинами, содержащими электроноакцепторные группы [21].

Электрофильные карбеновые комплексы могут реагировать с ацетиленами [61], диенами [76, 77] и циклопропанами [78], причем указанные соединения ведут себя подобно олефинам. Так например, комплекс $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$ вступает в реакцию переалкилиденирования с этоксиацетиленом, который проявляет себя как циклоолефин с «нулевым» размером цикла [61]:

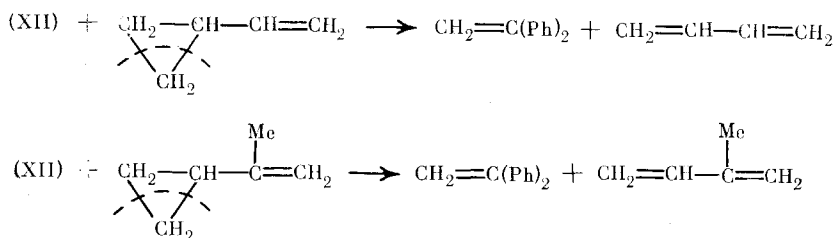


Аналогичным образом реагируют с этоксиацетиленом и комплексы $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CPh}_2)$ и $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Me})\text{Ph}]$.

Дифенилкарбенпентакарбонилвольфрам (XII) реагирует с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 (ДМБ) по следующей схеме [76, 77]:



На первой стадии проходит обмен алкилиденовыми фрагментами между комплексом (XII) и ДМБ, в результате образуется 1,1-дифенилэтилен и карбеновый комплекс (XIII). Вторая стадия реакции представляет собой карбен-олефиновую изомеризацию в промежуточном карбеновом комплексе (XIII) с образованием молекулы изопрена (ср. уравнение (11)). Тот же комплекс (XII) при $\sim 90^\circ\text{C}$ оказывается способным к деметилированию трехчленных углеродных циклов [78], что можно рассматривать как своеобразную реакцию метатезиса циклопропанов [7, 8, 79]:



IV. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Различие в природе карбеновой частицы в нуклеофильных комплексах с переходным металлом и в комплексах с фосфинами наиболее отчетливо проявляется в реакциях с олефинами, имеющими неполяризованную или слабополяризованную двойную связь. Фосфониевые илidy с такими олефинами не реагируют, тогда как для нуклеофильных карбеновых комплексов наблюдаются два маршрута реакции: обмен ал-

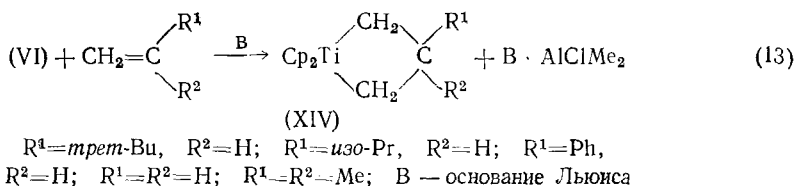
ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов реакции (в %) неопентиленовых и бензилиденовых комплексов тантала с этиленом, пропиленом и стиролом [54]

Олефин	a	a'	b	b'
(PMe ₃) ₂ Cl ₃ Ta(CHPh)				
Этилен	—	—	73	27
Пропилен	49	21	4	26
Стирол	5	49	46	
(PMe ₃) ₂ Cl ₃ Ta(CHCMe ₃)				
Этилен	—	—	7	93
Пропилен	8	42	7	43
Стирол	6	35	30	29

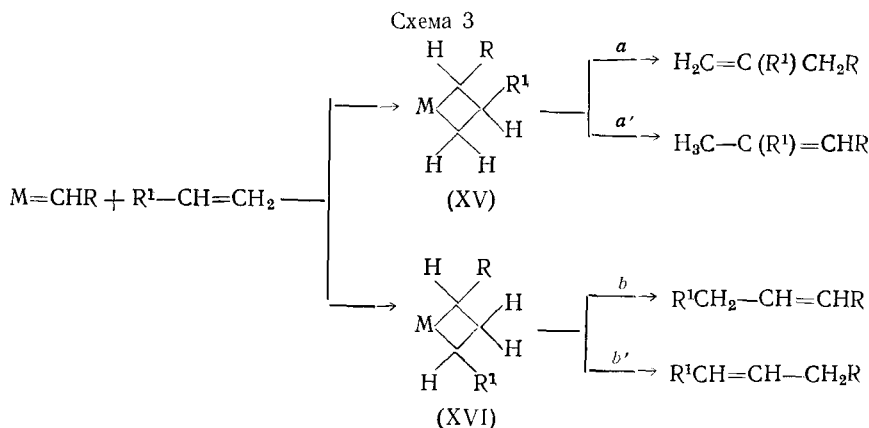
Примечание. Для этилена пути a и b', а также пути a' и b эквивалентны.

килиденовыми фрагментами (2) и присоединение карбенового лиганда к олефину с образованием новых олефинов (3). Предполагается, что обе эти реакции протекают через четырехцентровое переходное состояние с образованием интермедиатов металациклобутанового типа. Иногда такой металациклобутан (XIV) удается выделить и охарактеризовать [80, 81]:



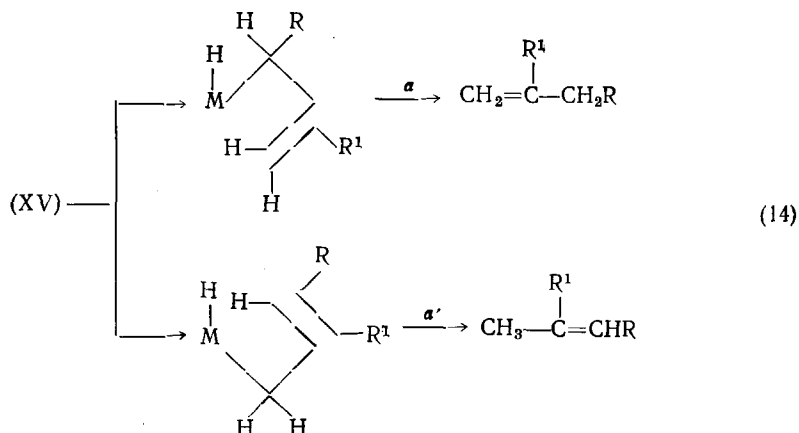
Как правило, образующийся металациклобутан быстро претерпевает распад, и о его структуре можно судить только на основе продуктов реакции.

Электронодефицитные нуклеофильные комплексы тантала и ниобия вступают в реакцию с α -олефинами с образованием набора новых олефинов [23, 53, 54, 82–84]. Реакция такого типа изучена наиболее подробно для тетраэдрического комплекса $\text{CrCl}_2\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)$ [83, 84], а также для нескольких октаэдрических комплексов тантала и ниобия общей формулы $\text{L}_2\text{Cl}_3\text{M}(\text{CHCMe}_3)$ и $\text{L}_2\text{Cl}_3\text{M}(\text{CHPh})$ (где $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PPhMe}_2$) [53, 54]. В результате реакции в общем случае могут образоваться четыре различных олефина:



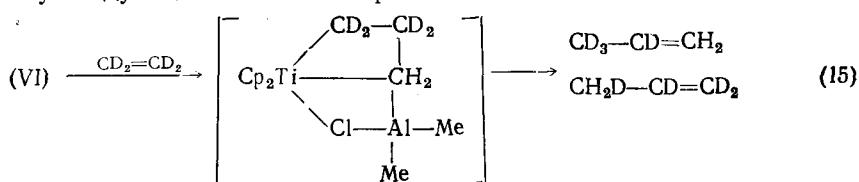
соотношение между которыми зависит от структуры карбенового комплекса и олефина (табл. 2).

doi:10.1017/S0022292412001616

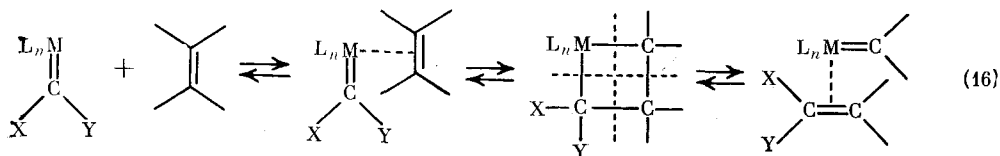


Отношение вкладов путей $(a+a')/(b+b')$ слабо зависит от исходного карбенового комплекса и олефина; что указывает на отсутствие явной предпочтительности в образовании интермедиатов (XV) или (XVI). Таким образом, первоначально сделанное в работах [82–84] предположение об определяющем влиянии поляризации металл-углеродной связи в карбеновых комплексах тантала и ниобия на региоселективность их реакции с α -олефинами не подтвердилось.

Реакция переноса карбенового лиганда к этилену с образованием новых олефинов наблюдается и для комплекса (VI) [55, 56], причем распределение дейтериевой метки в продуктах реакции свидетельствует в пользу следующего механизма реакции:

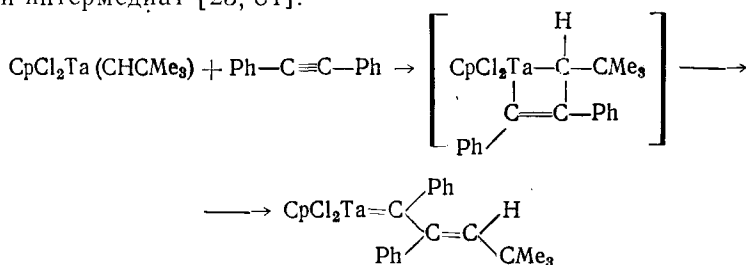


Если рассмотренный выше путь распада метallaциклобутанового интермедиата через β -элиминирование оказывается неэффективным (простейший случай — отсутствие протонов у β -углеродного атома), то образовавшийся метallaциклобутан может снова обратимо распадаться на металл-карбен-олефиновый комплекс. Распад метallaциклобутана, в принципе, может происходить двумя способами, что приводит к возможности обмена алкилиденевыми фрагментами между переходным металлом и олефином:



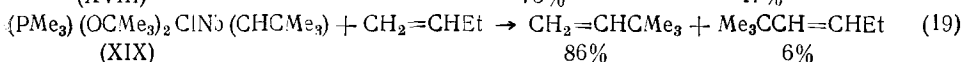
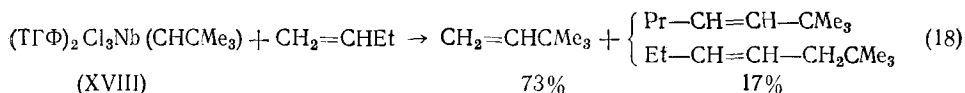
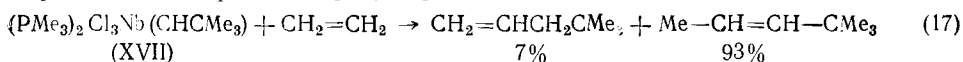
Установлено, например, что комплекс (VI), осуществляющий необратимый перенос метиленового лиганда к этилену (15), при взаимодействии с изобутиленом или метилениклогексаном обменивает с этими олефинами метиленовую группу. Если использовать смесь изобутилена и меченного ^{13}C метилениклогексана, то в присутствии комплекса (VI) происходит распределение метки между обоими олефинами [56, 57]. Другой пример: карбеновый комплекс $\text{CrCl}_2\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)_2$, реагирующий

с этиленом или стиролом исключительно в соответствии с уравнением (3), при взаимодействии с дифенилацетиленом дает своеобразную реакцию перееалкилиденирования, протекающую через металациклобутеновый интермедиат [23, 84].



Отсутствие протонов у β -углеродного атома в металациклобутановом интермедиате — простейший, но не единственный фактор, способствующий протеканию реакции перееалкилиденирования. Известно, что изменяя лигандное окружение атома металла в комплексе, можно влиять на эффективность реакции β -элиминирования [85]. В работах [54, 86] показано, что относительная скорость реакции β -элиминирования водорода в алкильных соединениях тантала и ниобия снижается при наличии в координационной сфере металла таких лигандов как тетрагидрофуран, пиридин или алкоксигруппы, особенно сильно эффект выражен в последнем случае.

Введение перечисленных выше лигандов в координационную сферу карбеновых комплексов ниобия и тантала уменьшает относительную скорость распада металациклобутановых интермедиатов через β -элиминирование, что приводит к увеличению выхода продуктов реакции перееалкилиденирования [53, 54]:



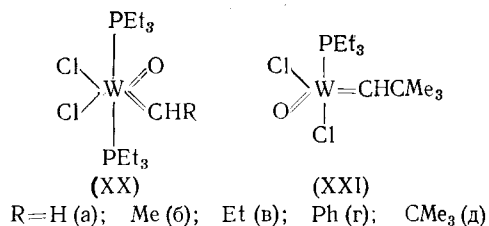
Как следует из уравнений (17)–(19)², реакция комплекса (XVII) с этиленом протекает как перенос карбенового лиганда на олефин с образованием набора новых олефинов, тогда как комплекс (XIX) с трет-бутоксильными группами высокоселективно осуществляет реакцию перееалкилиденирования; комплекс (XVIII) представляет собой пример соединения, способного реагировать с олефинами одновременно по обоим маршрутам. Аналогичный эффект наблюдается и в случае комплексов тантала [53, 54].

Исследование состава продуктов реакции неопентиленовых комплексов ниобия и тантала с 1-бутеном и *цис*-пентеном-2 показало, что относительная доля реакции перееалкилиденирования выше во втором случае [54]. Полученные результаты позволяют предположить, что в α, α' -замещенных металациклобутанах реакция β -элиминирования более вероятна, чем в случае α, β, α' -замещенных.

Некоторые из рассмотренных выше комплексов оказываются способными не только к переносу исходного карбенового лиганда, но и к продолжению кинетической цепи метатезиса. Например, при метатезисе *цис*-пентена-2 на комплексе $(\text{PMe}_3)\text{Cl}(\text{OCMe}_3)_2\cdot\text{Nb}(\text{CHCMe}_3)$ за 24 ч в расчете на 1 эквивалент комплекса образуется 29 эквивалентов 2-бутена и 34 эквивалента 3-гексена. Одновременно происходит эффективная *цис-транс*-изомеризация исходного *цис*-пентена-2 до состава, соответствующего термодинамическому равновесию [54].

² В уравнениях (17)–(19) представлены только основные продукты реакции исходных неопентиленовых комплексов с олефинами [54].

Образование в ходе реакции с олефинами продуктов β -элиминирования металлациклобутанов в той или иной степени наблюдается для всех карбеновых комплексов ниобия или тантала (за исключением комплексов, содержащих *трет*-бутоксиглианды [53, 54]), поэтому очень большой интерес представляют нуклеофильные оксоалкилиденные комплексы вольфрама (XX) и (XXI), реагирующие с олефинами исключительно по метатезисному пути [53, 87, 88].



По данным работы [87] комплексы (XX) взаимодействуют с олефинами довольно медленно, но их активность в реакции переалкилидирования может быть существенно увеличена путем введения в реакционную среду добавок—кислот Льюиса, таких как AlCl_3 , AlEtCl_2 , SnCl_2 и т. п. Комплекс (XXI) проявляет активность и в отсутствие добавок, причем начальная скорость переалкилидирования олефинов в присутствии комплекса (XXI) равна начальной скорости этой же реакции на каталитической системе (XX д) + AlCl_3 [87]. Это позволило авторам работы предположить, что комплекс (XXI) является активным центром, осуществляющим переалкилидирование и в двойных системах (XX д) + AlCl_3 ³.

В реакциях комплексов (XX) и (XXI) с олефинами удается охарактеризовать не только олефины — продукты переноса алкилиденных фрагментов, но и карбеновые комплексы, образующиеся в ходе переалкилидирования. Например, при взаимодействии неопентилиденного комплекса (XX д) с *цис*-пентеном-2 образуются приблизительно эквивалентные количества 2,2'-диметилгексена-3 и 4,4'-диметилпентена-2 и соответствующие карбеновые комплексы (XX б) и (XX в). Наоборот, при реакции (XX д) с 1-бутеном единственным продуктом реакции переалкилидирования исходного комплекса является 3,3'-диметилбутен-1, тогда как другой возможный продукт 2,2'-диметилгексен-3 не обнаружен [87].

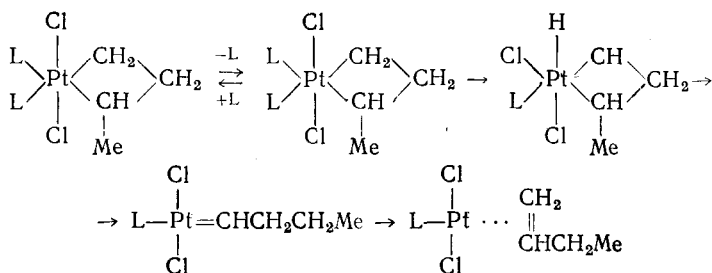
Реакция циклопропанирования, наиболее характерная для электрофильных карбеновых комплексов, не обнаружена для нуклеофильных карбеновых комплексов тантала, ниобия или вольфрама. Для нуклеофильных комплексов известен только один пример реакции циклопропанирования, когда титановый комплекс (VI) образует при реакции с изобутиленом 1,1'-диметилциклопропан с выходом ~2% [55]. Установлено, что в этой реакции доля циклопропанов возрастает в следующем ряду: этилен < пропилен < изобутилен, а также с увеличением полярности используемого растворителя. Подобный ряд реакционной способности был обнаружен для реакций электрофильных комплексов с олефинами (12). Поэтому можно предположить, что и в случае титанового комплекса (VI) реакция циклопропанирования протекает без образования металлациклобутанового интермедиата. Подтверждением данного предположения может служить тот факт, что индивидуальные соединения $\text{Cr}_2\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2$ (R-*трет*-Bu, *изо*-Pr) при разложении не дают даже следов циклопропана [80]. Следует отметить, что отсутствие циклопропанов среди продуктов реакции нуклеофильных карбеновых комплексов с олефинами не означает, что такой путь распада металлациклобутанов в принципе невозможен (см. гл. V).

³ Возможный механизм активирующего влияния кислот Льюиса в подобных системах рассмотрен в работе: J. Kress, M. Wesolek, J. P. Le Ny, J. A. Osborn. Chem. Commun., 1981, p. 1039.

В этом разделе мы попытаемся провести анализ факторов, способствующих тому или иному из направлений распада металациклобутанов, представленных на схеме 4.

В металациклобутановых интермедиатах, возникающих при реакциях нуклеофильных карбоновых комплексов тантала, ниобия или титана с олефинами, образование продуктов распада до металл-олефинового комплекса (20) рассматривается как двухступенчатый процесс, включающий β -элиминирование в металацикле (14). Реакция β -элиминирования в той или иной степени характерна для любых моно- или диалкильных соединений переходных металлов [85, 92, 93], и экспериментальные данные подтверждают возможность ее протекания в металациклобутанах [56, 94–97].

Механизм реакции (20) подробно изучался для индивидуальных металациклобутановых комплексов платины (IV) [97–101]. Оказалось, что кроме рассмотренного выше распада через β -элиминирование эта реакция может осуществляться путем α -элиминирования в металациклобутане с последующей карбен-олефиновой изомеризацией [98, 100, 101]:



L-пиридин, 2-метилпиридин, 2,6-диметилпиридин.

Более того, исследование распределения дейтериевой метки в продуктах распада $(\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{Pt}[\text{—trans-CH(Me)—CH(Me)—CD}_2]$ и $(\text{Py})_2\text{Cl}_2\text{Pt}[\text{—CH(Me)CMe}_2\text{CD}_2]$ показало, что распад через α -элиминирование в этих случаях — доминирующий процесс [100]. В настоящий момент трудно оценить степень общности полученного в работе [100] вывода, но, очевидно, возможность α -элиминирования необходимо учитывать при рассмотрении перегруппировок металациклобутановых интермедиатов.

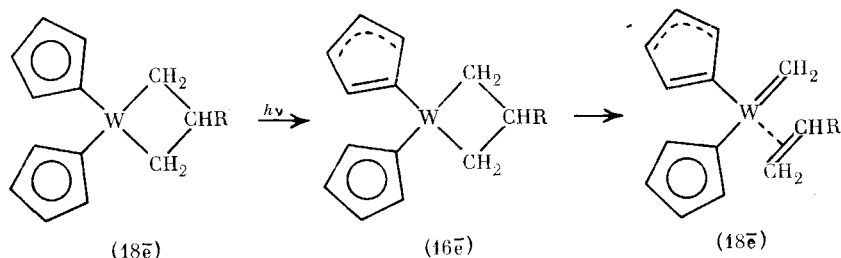
Распад металациклобутана до металл-карбен-олефинового комплекса (21), приводит к формальному восстановлению атома металла⁵ и это накладывает ограничение на возможности протекания процесса: для осуществления метатезисного распада 18-электронных соединений требуется предварительное изменение электронного окружения металла в комплексе.

При исследовании направления распада 18-электронных металациклобутановых комплексов платины общей формулы $\text{L}_2\text{X}_2\text{Pt—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ (где $\text{X}=\text{Cl, Br}$; $\text{L}=\text{TMED, bipy, phen}$) было установлено, что образование этилена обусловлено возможностью диссоциации исходного соединения по связи металл — галоген в среде достаточно полярного растворителя [102]. В том случае, когда исходный платинациклобутан является 16-электронным комплексом типа $\text{L}_2\text{Pt—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ (где $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{P(Alk)}_3, \text{bipy}$), его распад на этилен и метиленовый комплекс платины легко осуществляется в среде малополярных растворителей [103].

Для 18-электронных металациклобутановых комплексов вольфрама $\text{Cr}_2\text{W—CH(R)CH(R)—CH}_2$ установлено, что независимо от способа раз-

⁵ Авторы используют подход Хоффмана, при котором алкилиденный лиганд рассматривается как нейтральная частица [34, 89].

ложения (термолиз или фотолиз) основными продуктами реакции являются олефины, получаемые при распаде до металл-олефинового комплекса (20). Распад же до металл-карбен-олефинового комплекса осуществляется лишь при фотолизе исходных комплексов, что связано со следующей цепочкой превращений, проходящей через 16-электронный интермедиат [104, 105].



Согласованный распад металлациклобутанов с образованием циклопропанов (уравнение (22)) — типичная реакция восстановительного элиминирования [106, 107]. Анализ изменения заселенностей граничных орбиталей при распаде металлациклобутанов, проведенный Хоффманом с сотр., показал существование энергетического барьера по симметрии для реакций (21), (22): для конфигураций металла d^0-d^4 в металлациклобутане предпочтителен распад до металл-карбен-олефинового комплекса, а для d^6 -конфигурации — восстановительное элиминирование с образованием циклопропанов [89]. Этот вывод находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. При распаде металла-

циклов $\text{Cr}_2\text{W}-\text{CH}(\text{R}^1)\text{CH}(\text{R}^2)\text{CH}_2(\text{R}^1; \text{R}^2=\text{H}, \text{Me})$ [104, 105] и

$\text{Cr}_2\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2$ (R -*изо*-Pr, *трет*-Bu) [80] среди продуктов реакции практически нет циклопропанов, тогда как металлациклобутаны четырехвалентной платины при термолизе и фотолизе достаточно легко дают соединение с трехчленным углеродным циклом. В работе [107] на

примере меченных дейтерием комплексов $\text{Ru}_2\text{Cl}_2\text{Pt}-\text{CH}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}^2)\cdot\text{CH}(\text{R}^3)$ ($\text{R}=\text{H}, \text{D}, \text{Alk}$) доказано, что образование циклопропанов происходит в результате согласованного разрыва металл-углеродных связей, хотя обнаруженное влияние полярности растворителя на скорость и селективность реакции (22) указывает на возможность незначительного разделения зарядов в переходном состоянии.

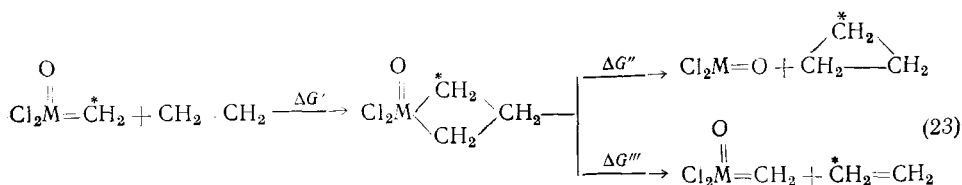
Направление распада металлациклобутанового интермедиата зависит не только от рассмотренных выше особенностей электронного строения исходных комплексов, но в значительной степени может определяться стабильностью конечных продуктов реакции.

Термодинамическая оценка предпочтительности того или иного маршрута распада включает определение свободных энергий всех компонентов, поэтому попытка предсказания равновесного соотношения между олефинами и циклопропанами на основании данных по свободной энергии этих соединений [108], как справедливо показано в работе [109], некорректна. Действительно, неэмпирический расчет потенциальных поверхностей реакции циклопропанирования и перееалкилиденирования показал, что соотношение данных двух маршрутов определяется, в первую очередь, переходным металлом и его лигандным окружением [35, 91] (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Рассчитанные величины свободных энергий образования и распада металлациклобутановых интермедиатов в ходе реакций перееалкилиденирования и циклопропанирования [35], ккал/моль

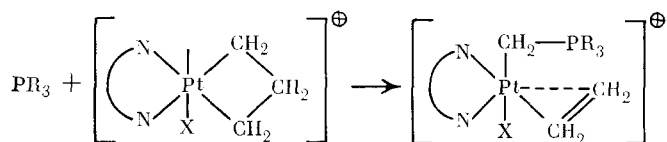
М	$-\Delta G'$	$\Delta G''$	$\Delta G'''$
Cr	20	-2	20
Mo	24	42	24
W	18	43	18



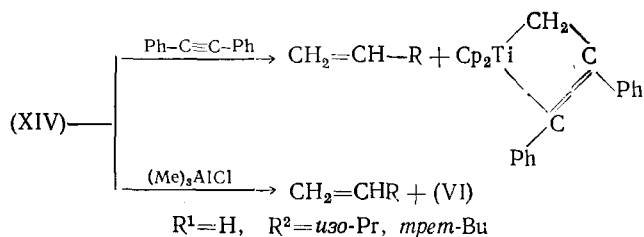
Как следует из данных табл. 3, при переходе от комплекса хрома к комплексам молибдена и вольфрама метатезисный путь распада металациклобутана становится энергетически предпочтительнее, чем распад с образованием циклопропанов, что связано с возрастанием прочности металл-углеродной связи в карбеновых комплексах молибдена и вольфрама.

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментально установленным фактом высокой прочности связывания карбена в оксоалкилиденных комплексах вольфрама (XX) и (XXI) [110, 111], высокоселективно вступающих в реакцию переалкилидирования с олефинами (гл. IV). Наличием прочных металл-углеродных связей ($E_{\text{св}} \approx 94$ ккал/моль [112–113]) объясняют осуществление реакции переалкилидирования и при взаимодействии $\text{Mn}^{\text{с}}\text{CH}_2$ с этиленом, пропиленом и изобутиленом в газовой фазе [113].

Таким образом, если для карбенового комплекса при реакции с олефином существует конкуренция двух маршрутов (переалкилидирование и циклопропанирование), то увеличение прочности металл-углеродной связи ведет к возрастанию роли первого из них. Своеобразным экспериментальным подтверждением изложенной концепции служат данные по распаду металациклобутанов в присутствии соединений, тем или иным способом стабилизирующих карбеновый комплекс. Так например, выход этилена — продукта метатезисного распада $\text{L}_2\text{X}_2\text{Pt}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($\text{L}=\text{TMED}$, Py , bipy ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) — резко возрастает в присутствии триалкилфосфинов [102], что связано, видимо, с образованием в ходе реакции илдоподобных структур, содержащих стабилизированный метиленовый лиганд (возможность подобной стабилизации доказана в [114]):



В работе [80] установлено, что в присутствии толана и диметилалюминийхлорида комплекс (XIV) претерпевает высокоселективный метатезисный распад:



Очевидно, что и в этом случае направление распада определяется возможностью образования устойчивых комплексов, содержащих стабилизированный карбеновый лиганд.

Рассмотрение реакций индивидуальных карбеновых комплексов переходных металлов с ненасыщенными углеводородами свидетельствует

о том, что изменение маршрута реакции обусловлено в первую очередь электронным распределением на карбеновом лиганде в комплексе. Яркие выраженные электрофильные комплексы такие как $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$ или $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CHR})]^*$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) реагируют с олефинами исключительно с образованием циклопропанов. Отсутствие координационных вакансий у атома переходного металла и наличие высокоэлектрофильной $2p_z$ -орбитали у карбенового углерода в комплексе сближают такие комплексы по химической реакционной способности со свободными синглетными карбенами.

Комплексы Фишера представляют собой электрофильные комплексы, в которых электрофильность карбенового лиганда уменьшена за счет наличия электронодонорных заместителей в α -положении. В таких комплексах реакционная способность существенно зависит от возможности образования координационных вакансий у переходного металла. Если условия реакции таковы, что образования координационных вакансий не происходит, то комплексы Фишера реагируют с олефинами подобно рассмотренным выше комплексам $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CHPh})$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CHR})]^*$, хотя относительная реакционная способность комплексов Фишера значительно ниже.

Возможность образования координационных вакансий у атома металла приводит к появлению специфической реакции переалкилидирования, не характерной для свободных карбенов и отражающей способность карбенового комплекса реагировать с олефинами через металлациклобутановый интермедиат. Но и в этом случае, как показывают исследования реакции $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CPh}_2)$ с олефинами, переалкилидирование сопровождается образованием довольно значительного количества циклопропанов. Можно предположить, что конкуренция двух маршрутов распада металлациклобутанового интермедиата обусловлена невозможностью образования в электрофильном карбеновом комплексе прочной металлоуглеродной связи — одним из основных факторов, способствующих метатезисному распаду металлациклобутана.

Нуклеофильные карбеновые комплексы реагируют с олефинами через образование металлациклобутановых интермедиатов. В случае таких типичных нуклеофильных комплексов как $\text{Cr}_2\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{Me}$ или $(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ta}(\text{CHR})$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{CMe}_3$) основное направление распада металлациклобутанового интермедиата — β -элиминирование протона, в результате реакции таких комплексов с олефинами осуществляется перенос карбенового лиганда к олефину с образованием набора новых олефинов.

При введении электронодонорных лигандов в координационную сферу металла в нуклеофильных комплексах тантала и ниобия следует ожидать уменьшение поляризации металл-углеродной связи. При этом уменьшается относительная роль β -элиминирования в металлациклобутане, и основным направлением реакции таких комплексов с олефинами становится переалкилидирование. К числу нуклеофильных комплексов со сравнительно слабой поляризацией металл-углеродной связи относятся и оксоалкилиденные комплексы вольфрама (XX) и (XXI), высокоселективно осуществляющие реакцию переалкилидирования с олефинами.

Таким образом, если реакция циклопропанирования и реакция переноса карбенового лиганда с образованием новых олефинов характерны для комплексов с заметной поляризацией металл-углеродной связи, то реакция переалкилидирования наблюдается для таких комплексов, в которых металл-углеродная связь слабополярна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгопоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 871.
2. Herisson J. L., Chauvin Y. Makromol. Chem., 1971, B. 141, S. 161.
3. Katz T. J. Adv. Organomet. Chem., 1977, v. 16, p. 283.
4. Grubbs R. H. Progr. Inorg. Chem., 1978, v. 24, p. 1.

5. Маковецкий К. П., Долгоплоск Б. А., Коршак Ю. В., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 513.
6. Calderon N., Lawrence J. P., Ofstead E. A. Adv. Organomet. Chem., 1979, v. 17, p. 449.
7. Gassman P. G., Johnson T. H., J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6058.
8. Gassman P. G., Johnson T. H. Ibid., 1977, v. 99, p. 622.
9. Masuda T., Sasaki N., Higashimura T. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 717.
10. Katz T. J., Lee S. J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 422.
11. Katz T. J., Lee S. J., Shippey M. A. J. Mol. Catal., 1980, v. 8, p. 219.
12. Kirmse W. In: Carbene Chemistry. New York—London: Acad. Press, 1971, p. 224.
13. Мандельштам Т. В. В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, с. 87.
14. Wulffmann D. S. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1231.
15. Solomon R. G., Kochi J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3300.
16. Gardin D. J., Celinkaya B., Lappert M. F. Chem. Soc. Rev., 1973, v. 2, p. 99.
17. Cotton F. A., Lukehart C. M. Progr. Inorg. Chem., 1972, v. 16, p. 487.
18. Фишер Э. О. Успехи химии, 1982, т. 41, с. 1161.
19. Fisher E. O. Adv. Organomet. Chem., 1976, v. 14, p. 1.
20. Fisher E. O. Angew. Chem., 1974, B. 86, s. 651.
21. Casey C. P. In: Transition metal organometallics in organic synthesis, v. 1. New York—London: Acad. Press, 1974, p. 189.
22. Колесников С. П. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 505.
23. Schrock R. R. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 98.
24. Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6577.
25. Schrock R. R. Ibid., 1976, v. 98, p. 5399.
26. Wood C. D., McLain S. J., Schrock R. R. Ibid., 1979, v. 101, p. 3210.
27. Дажонсон А. В кн.: Химия иллов. М.: Мир, 1969, с. 95.
28. Casey C. P., Albin L. D., Burkhardt T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2533.
29. Casey C. P., Polichnowski S. W. Ibid., 1977, v. 99, p. 6097.
30. Casey C. P., Burkhardt T. J., Bunnell C. A., Calabrese J. C. Ibid., 1977, v. 99, p. 2127.
31. Wai-Kwok W., Tam W., Gladysz J. A. Ibid., 1979, v. 101, p. 5440.
32. Курмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966.
33. Николаев В. А., Коробицина И. К. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 496.
34. Goddard R. J., Hoffmann R., Jemmis E. D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7667.
35. Rappé A. K., Goddard W. A. (III). Ibid., 1982, v. 104, p. 448.
36. Spangler D., Wendoloski J. J., Depuis M., Chen M. M. L., Schaefer H. F. (III). Ibid., 1981, v. 103, p. 3985.
37. Block T. F., Fenske R. F., Casey C. P. Ibid., 1976, v. 98, p. 441.
38. Lauher J. W., Hoffmann R. Ibid., 1976, v. 98, p. 1729.
39. Krusic P. J., Klaubunde U., Casey C. P., Block T. F. Ibid., 1976, v. 98, p. 2015.
40. Guggenberger L. J., Schrock R. R. Ibid., 1975, v. 97, p. 6578.
41. Brookhart M., Tucker J. R., Flood T. C., Jensen J. Ibid., 1980, v. 102, p. 1203.
42. Manganiello F. J., Radcliffe M. D., Jones W. M. J. Organomet. Chem., 1982, v. 228, p. 273.
43. Redhouse A. D. Ibid., 1975, v. 99, p. C 29.
44. Fontana S., Schubert U., Fischer E. O. Ibid., 1978, v. 146, p. 39.
45. Riley P. E., Davis R. E., Allison N. T., Jones W. M. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2458.
46. Brookhart M., Tucker J. R., Husk G. R. Ibid., 1981, v. 103, p. 979.
47. Schilling B. E. R., Hoffmann R., Lichtenberger D. L. Ibid., 1979, v. 101, p. 585.
48. Schilling B. E. R., Hoffmann R., Faller J. W. Ibid., 1979, v. 101, № 3, p. 592.
49. Brookhart M., Tucker J. R., Husk G. R. J. Organomet. Chem., 1980, v. 193, p. C23.
50. Choi H. S., Sweigart D. A. Ibid., 1982, v. 228, p. 249.
51. Casey C. P., Burkhardt T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7808.
52. Davison A., Reger D. L. Ibid., 1972, v. 94, p. 9237.
53. Schrock R., Rocklage S., Wengrovius J., Rupprecht G., Fellmann J. J. Molec. Catal., 1980, v. 8, p. 73.
54. Rocklage S. M., Fellmann J. D., Rupprecht G. A., Messerle L. W., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1440.
55. Tebbe F. N., Parshall G. W., Reddy G. S. Ibid., 1978, v. 100, p. 3611.
56. Klabunde U., Tebbe F. N., Parshall G. W., Harlow R. L. J. Molec. Catal., 1980, v. 8, p. 37.
57. Tebbe F. N., Parshall G. W., Ovenall D. W. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5074.
58. Hartner F. W. (Jr.), Schwartz J. Ibid., 1981, v. 103, p. 4979.
59. Lischka H. Ibid., 1977, v. 99, p. 353.
60. Irinquier G., Malrien J. P. Ibid., 1979, v. 101, p. 7169.
61. Casey C. P., Polichnowski S. W., Shusterman A. J., Jones C. R. Ibid., 1979, v. 101, p. 7282.
62. Brookhart M., Humphrey M. B., Kratzer H. J., Nelson Q. O. Ibid., 1980, v. 102, p. 7802.

63. Cooke M. D., Fischer E. O. J. Organomet. Chem., 1973, v. 56, p. 279.
64. Skell P. S., Garnier A. Y. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5430.
65. Doering W. E., Henderson W. A. Ibid., 1958, v. 80, p. 5274.
66. Кости́ков Р. Р., Хлебников А. Ф., Беспалов В. Я. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 438.
67. Hoffmann R., Hayes D. M., Skell P. S. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 664.
68. Closs G. L., Moss R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 4042.
69. Closs G. L., Moss R. A., Coyle J. J. Ibid., 1962, v. 84, p. 4985.
70. Closs G. L. Top. Stereochem., 1968, v. 3, p. 193.
71. Fueno T., Nagase S., Tatsumi K., Yamaguchi K. Theor. Chim. Acta, 1972, v. 26, p. 43.
72. Hoffmann R., Levin C. C., Moss R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 629.
73. Casey C. P., Shusterman A. J. J. Molec. Catal., 1980, v. 8, p. 1.
74. Casey C. P., Tuinstra H. E., Saeman M. C. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 608.
75. Hartley F. R. Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 163.
76. Колесников С. П., Иоффе А. И., Охрименко Н. И., Нефедов О. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 1206.
77. Колесников С. П., Охрименко Н. И., Нефедов О. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 1193.
78. Иоффе А. И., Охрименко Н. И., Колесников С. П., Нефедов О. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 8, с. 1936.
79. Gassman P. G., Johnson T. H. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6057.
80. Howard T. R., Lee J. B., Grubbs R. H. Ibid., 1980, v. 102, p. 6876.
81. Lee J. B., Gajda G. J., Shaefer W. P., Howard T. R., Ikariya T., Straus D. A., Grubbs R. H. Ibid., 1981, v. 103, p. 7358.
82. McLain S. J., Wood C. D., Schrock R. R. Ibid., 1977, v. 99, p. 3519.
83. McLain S. J., Schrock R. R. Ibid., 1978, v. 100, p. 1315.
84. Wood C. D., McLain S. J., Schrock R. R. Ibid., 1979, v. 101, p. 3210.
85. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. В кн.: Координация и катализ. М.: Мир, 1980, с. 174.
86. McLain S. J., Sancho J., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 5610.
87. Wengrovius J. H., Schrock R. R., Churchill M. R., Mossert J. R., Youngs W. J. Ibid., 1980, v. 102, p. 4515.
88. Churchill M. R., Mossert J. R., Youngs W. J. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3388.
89. Eisenstein O., Hoffmann R., Rossi A. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5582.
90. Rappé A. K., Goddard W. A. (III). Ibid., 1982, v. 104, p. 297.
91. Rappé A. K., Goddard W. A. (III). Ibid., 1980, v. 102, p. 5114.
92. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
93. McCarthy T. J., Nuzzo R. G., Whitesides G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1676.
94. Tulip T. H., Ibers J. A. Ibid., 1978, v. 100, p. 3252.
95. McLain S. J., Sancho J., Schrock R. R. Ibid., 1979, v. 101, p. 5451.
96. Bishop K. C. (III). Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 461.
97. Johnson T. H., Cheng S. S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5277.
98. Al-Essa R. J., Puddephatt R. J. Chem. Commun., 1980, p. 45.
99. Cushman B. M., Brown D. B. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 2490.
100. Ling S. S. M., Puddephatt R. J. Chem. Commun., 1982, p. 412.
101. Al-Essa R. J., Puddephatt R. J., Perkins D. C. L., Rendle M. C., Tipper C. F. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, p. 1738.
102. Perkins D. C. L., Puddephatt R. J., Rendle M. C., Tipper C. F. H. J. Organomet. Chem., 1980, v. 195, p. 105.
103. Klingler R. J., Huffman J. C., Kochi J. K. Ibid., 1981, v. 206, p. C7.
104. Ephritikhine M., Green M. L. H. Chem. Commun., 1976, p. 926.
105. Adam G. J. A., Davies S. G., Ford K. A., Ephritikhine M., Todd P. F., Green M. L. H. J. Molec. Catal., 1980, v. 8, p. 15.
106. Puddephatt R. J. Coord. Chem. Rev., 1980, v. 33, p. 149.
107. Al-Essa R. J., Puddephatt R. J., Thompson P. J., Tipper C. F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7546.
108. Mango F. D. Ibid., 1977, v. 99, p. 6117.
109. Grubbs R. H. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 2623.
110. Wengrovius J. H., Schrock R. R. Organometallics, 1982, v. 1, p. 148.
111. Churchill M. R., Rheingold A. L., Youngs W. J., Schrock R. R., Wengrovius J. H. J. Organomet. Chem., 1981, v. 204, p. C17.
112. Armentrout P. B., Halle L. F., Beauchamp J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6501.
113. Stevens A. E., Beauchamp J. L. Ibid., 1979, v. 101, p. 6449.
114. Azam K. A., Frew A. A., Lloyd B. R., Manojlović-Muir L., Muir K. W., Puddephatt R. J. Chem. Commun., 1982, p. 614.

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