

УДК 542.97 : 547,313 : 547,254,6

КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНИЯ В СИНТЕЗЕ И КАТАЛИЗЕ

Джемилев У. М., Всстрикова О. С., Ибрагимов А. Г.

Систематизированы данные по применению металлорганических комплексов циркония в качестве ключевых интермедиатов в органическом синтезе и катализе превращений олефинов, диенов и ацетиленов. Рассмотрены гидроцирконирование непредельных соединений, реакции алкил- и алкенилциркониевых комплексов с электрофильными реагентами, α , β -ненасыщенными кетонами, арил- и винилгалогенидами, солями переходных и непереходных металлов. Уделено внимание использованию комплексов циркония в качестве катализаторов в реакциях гомогенного гидрирования, изомеризации, линейной димеризации и олигомеризации олефинов и диенов, а также гидро- и карбометаллирования последних. Обсуждены механизмы указанных реакций.

Библиография — 147 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	191
II. Синтез и превращения алкил- и алкенилциркониевых комплексов	192
III. Катализ комплексами циркония	210

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие из наиболее важных достижений в области органической химии за последние 15—20 лет так или иначе связаны с использованием комплексов переходных металлов. Среди них все большее значение приобретают соединения циркония, которые в силу ряда своих уникальных свойств являются высокореакционноспособными реагентами в органическом синтезе, а также эффективными катализаторами превращений непредельных углеводородов и металлорганических соединений. Благодаря открытию реакций цирконийорганических интермедиатов с комплексами переходных металлов, пр. α кающей с переносом алкильных или алкенильных заместителей с атома циркония к другим металлам, стало возможным осуществление стереоселективных синтезов соединений определенной структуры, получение которых другими методами представляется весьма сложным.

К настоящему времени накопился обширный материал по применению комплексов циркония в синтезе и катализе; работы в этой области активно ведутся как у нас в стране, так и за рубежом. Однако, хотя отдельные аспекты применения производных циркония в органическом синтезе обсуждались в двух обзорных работах [1, 2], имеется обширный материал, не вошедший в эти обзоры. Что же касается применения соединений циркония в качестве гомогенных металлокомплексных катализаторов, то многочисленные данные по этому вопросу (опубликованные в основном за последние 5 лет) до настоящего времени практически не были обсуждены и систематизированы.

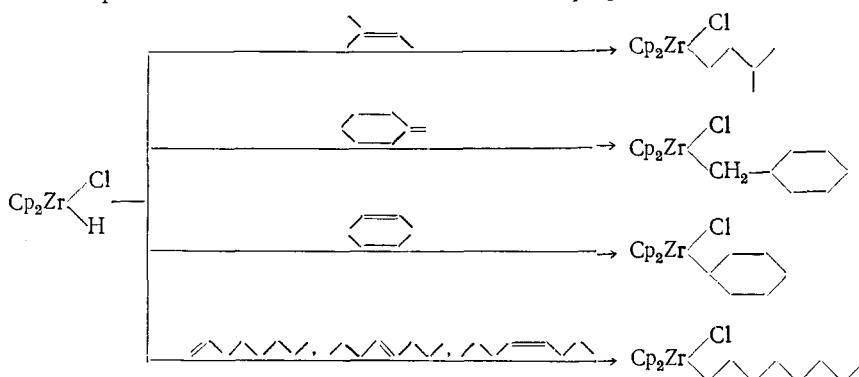
В данном обзоре приведены важнейшие результаты исследований по применению цирконийорганических соединений в органическом синтезе и металлокомплексном катализе, опубликованные в основном за последние 10 лет. Вопросы полимеризации ненасыщенных соединений на цирконийсодержащих катализаторах не рассматриваются.

II. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛЦИРКОНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

1. Гидроцирконирование непредельных соединений

Около 10 лет назад было установлено [3, 4], что *бис*-цикlopентадиенилцирконийхлорогидрид $Cp_2Zr(Cl)H$ (I) и *бис*-цикlopентадиенилцирконийдигидрид Cp_2ZrH_2 легко реагируют с олефинами или ацетиленами, давая достаточно устойчивые алкильные и алкенильные комплексы циркония. Впоследствии Швартц с сотр. [1] разработали ряд перспективных схем дальнейшего использования продуктов гидроцирконирования в качестве активных интермедиатов в органическом синтезе. Метод гидроцирконирования в последнее десятилетие приобрел популярность в органическом синтезе в основном благодаря этим работам, о чем свидетельствует тот факт, что гидридный комплекс (I) в химической литературе часто именуют «реагентом Швартца» [5].

Гидроцирконирование линейных и циклических олефинов *бис*-цикло-пентадиенилцирконийхлорогидридом (I) протекает в мягких условиях и с высокими выходами, приводя к образованию алкильных комплексов типа $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{R}$. Последние, в отличие от своих низших гомологов, достаточно стабильны [6]. Гидроцирконирование олефинов с помощью $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ или Cp_2ZrH_2 протекает строго как 1,2-присоединение и с высокой региоселективностью, давая в случае как моно-, так и дизамещенных олефинов только первичные алкилциркониевые комплексы, которые легко расщепляются под действием электрофилов (табл. 1).

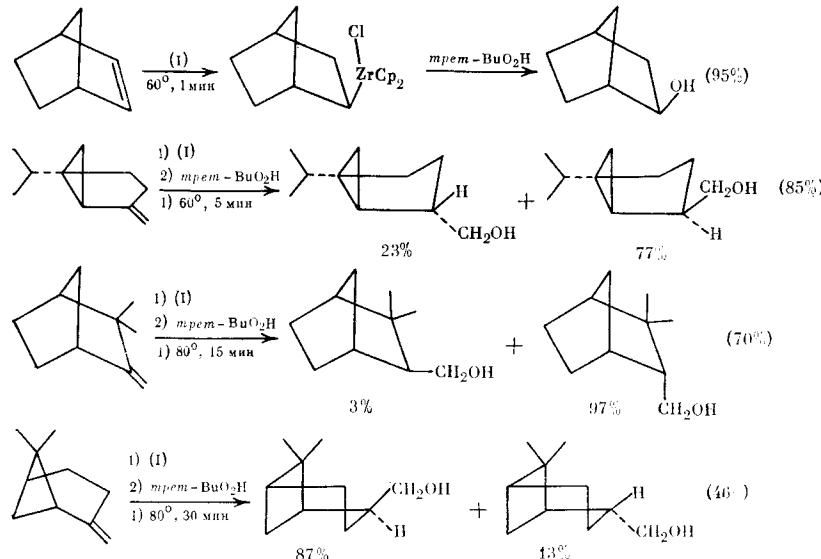


Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в опытах с гидридовыми комплексами циркония образуются исключительно первичные алкилциркониевые металлогорганические соединения, независимо от положения двойной связи в исходном олефине. Вероятно, в условиях гидроцирконирования происходит многократное присоединение и элиминирование гидридных комплексов циркония, что в конце концов приводит к получению термодинамически наиболее устойчивых первичных алкилциркониевых комплексов. Эти превращения осуществляются достаточно быстро и в мягких условиях в отличие от аналогичных реакций B- и Al-органических соединений [7, 8]. Например, при гидроцирконировании симметричных дизамещенных олефинов, содержащих от 24 до 42 атомов углерода, образуются только первичные алкилциркониевые комплексы [9]. Однако для достижения оптимальных выходов (50—80%) целевых продуктов в этих опытах реакцию необходимо проводить в течение 1—6 дней при 40°.

По данным Швартца, относительная скорость гидроцирконирования олефинов падает в ряду: α -олефин > *цикло*-олефин > *транс*-олефин > экзоциклический олефин > циклический олефин > тризамещенный олефин; при этом последние три олефина реагируют с $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ при температуре не ниже 40° [1, 6]. По всей вероятности, объемные группировки в замещенных олефинах создают стерические препятствия для подхода гидридов циркония, имеющих «сэндвичевую» структуру, к реакционному центру.

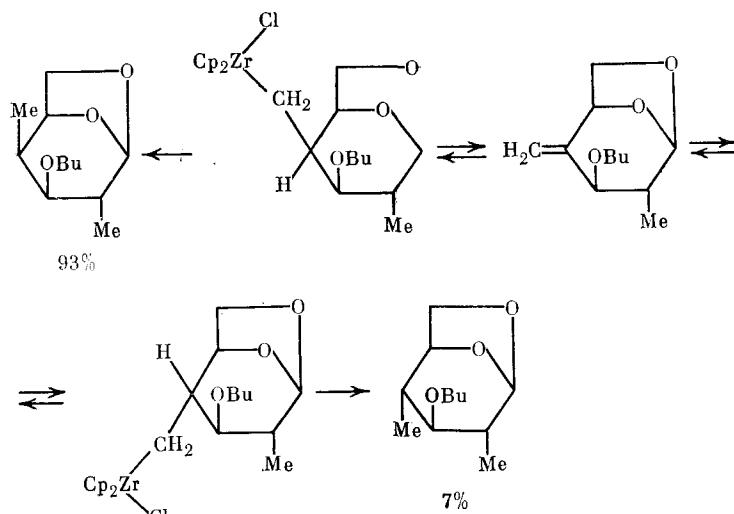
ру. Действительно, тетразамещенные олефины, а также метилциклогексен и циклооктен, не реагируют с $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ даже при выдерживании при 40° в течение продолжительного времени [6].

В ряду бициклических углеводородов с различной степенью экранирования двойных связей скорость гидроцирконирования резко падает в ряду: норборнен > сабинен > камfen > β -пинен [10], причем присоединение гидридного комплекса (I) протекает преимущественно с наименее экранированной стороны. Наибольшую стереоселективность присоединения обнаружил камfen.



Аномально высокий выход 10-изотуянола при окислении продуктов гидроцирконирования сабинена авторы [10] объясняют электронными факторами.

Гидроцирконированием с последующим протолизом удалось провести стереонаправленное восстановление метиленового производного моносахарида в синтезе C(9)–C(19)-фрагментов антибиотиков олеандонолида и эритронолида В [11].



В данном случае преимущественное образование термодинамически более выгодного галакто-изомера свидетельствует об определяющем влиянии кинетических факторов.

Реакция гидроцирконирования непредельных соединений отличается не только высокой региоселективностью, но и избирательностью. В част-

Таблица 1

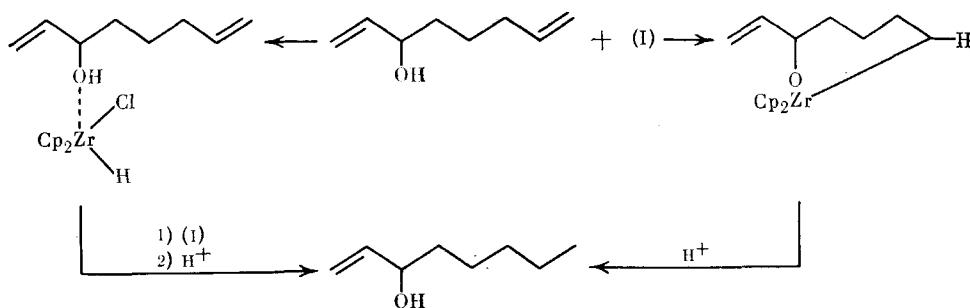
Гидроцирконирование олефинов с помощью (I) [6]

Олефин	Электрофильный реагент	Продукт реакции	Выход, % *
Окт-1-ен или окт-4-ен	HCl (разб.) **	октан	100
То же	Br ₂	1-бромоктан	96
»	I ₂	1-иодоктан	91
»	PhICl ₂	1-хлороктан	65
2-Метилбут-1-ен	MeC(O)Cl	2-деканон	80
»	Br ₂	1-бром-3-метилбутан	100
Циклогексен	Br ₂	5-метил-2-гексанол	72
		бромциклогексан	95

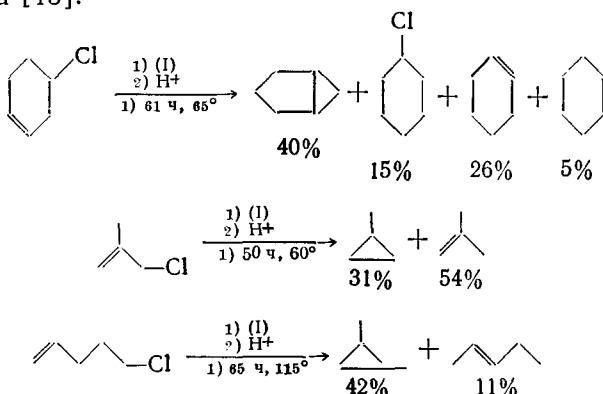
* В расчете на Cp₂ZrCl₂.

** Температура 0°.

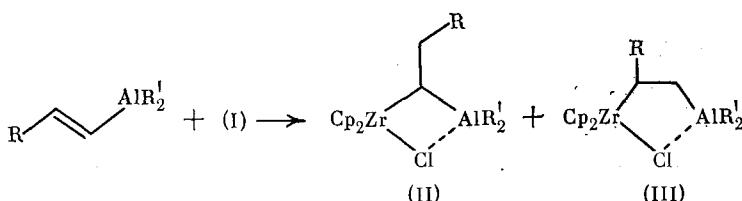
ности, гидроцирконирование несопряженных диенолов идет исключительно по двойной связи, наименее удаленной от гидроксильной группы [12]. Столь высокая селективность данной реакции связана, очевидно, с образованием комплекса диенола с гидридом (I), который затем реагирует со второй молекулой Cp₂Zr(Cl)H по стерически наименее затрудненной C(7)—C(8)-винильной группе. Не исключено, что в этих опытах происходит внутримолекулярное гидроцирконирование через стадию образования алкоцирконийгидрида по схеме:



При взаимодействии Cp₂Zr(Cl)H с рядом γ -галогеноалкенов наблюдается образование наряду с продуктами дегалогенирования производных циклопропана [13].



Комплекс (I) способен гидроцирконировать не только простейшие олефины и диены, но и непредельные Al-, Zn-, В-органические соединения [14]. Гидроцирконирование алкенилдиалкилаланов с помощью Cp₂Zr(Cl)H дает биметаллический комплекс, содержащий мостиковый хлоридный лиганд. Региоизбирательность присоединения гидрида (I) к двойной связи зависит от размеров алкильного заместителя при ней.



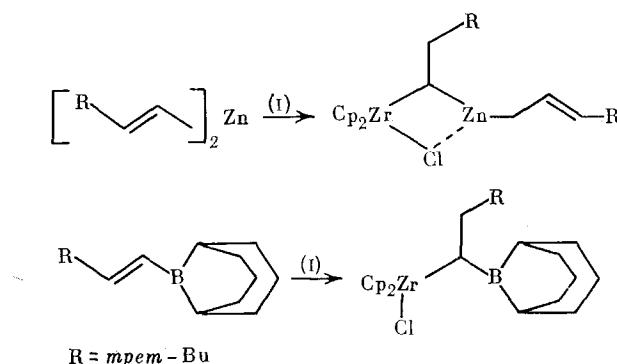
$\text{R}' = \text{Me, изо-Bu;}$

$\text{R} = \text{трет-} \text{Bu, (II)} : \text{(III)} = > 20 : 1$

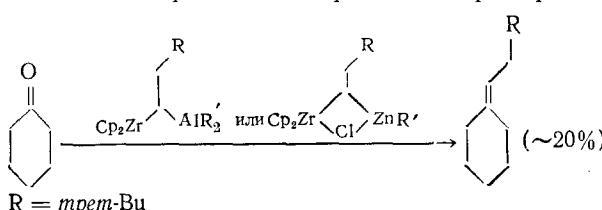
$\text{R} = \text{н-} \text{Bu, (II)} : \text{(III)} = 3 : 2$

$\text{R} = \text{Me, (II)} : \text{(III)} = 1 : 2$

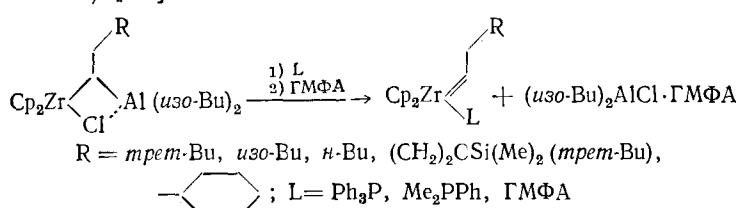
Динеогексенилцинк образует с $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ аналогичный биметаллический циклический комплекс, тогда как неогексенильное производное борана реагирует с (I) по обычной схеме [14].



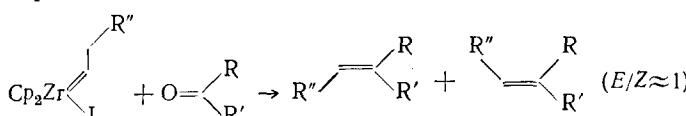
Полученные комплексы циркония представляют интерес как аналоги «реагента Виттига» в реакциях карбонилолефинирования [14].



Более активными аналогами «реагента Виттига» являются карбеноевые комплексы циркония, образующиеся при взаимодействии описанных выше цирконий-алюминиевых комплексов со смесью гексаметилфосфамида (ГМФА) и стабилизирующего лиганда (например, Ph_3P , Me_2PPh , избыток ГМФА) [15].



Полученные реагенты превращают сложные эфиры и кетоны в соответствующие олефины с выходами 78—100%.



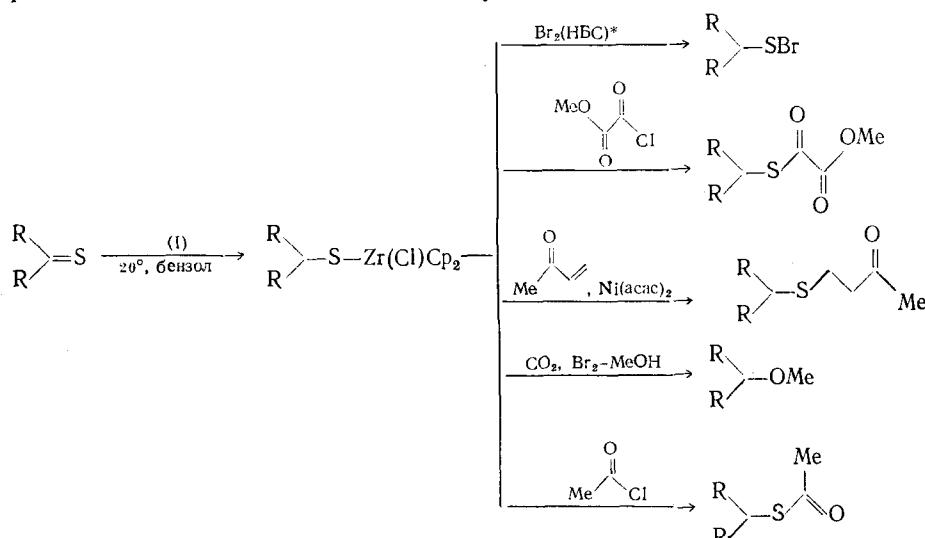
Была предпринята попытка гидроцирконирования гетероолефинов, в частности оснований Шиффа, с целью последующего превращения их в

Таблица 2

Гидроцирконирование 1,3-диенов с помощью (I) [1, 18]

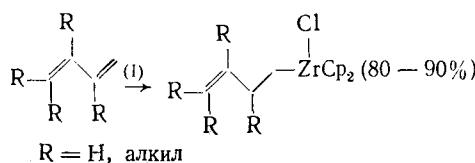
1,3-Диен	Продукт

амиды [16]. Однако, как выяснилось, комплекс (I) не присоединяется к $C=N$ -связи, а способствует превращению основания Шиффа в енамиды и имиды, предположительно через стадию образования Zr -енамидного комплекса. В то же время ароматические и алифатические тиокетоны, в том числе и α,β -ненасыщенные, гладко гидроцирконируются действием $Cp_2Zr(Cl)H$ при комнатной температуре, давая соединения со связью $Zr—S$, которые легко могут быть превращены в разнообразные серусодержащие соединения в очень мягких условиях [17].



*НБС — α -бромсукцинимид

В отличие от моноолефинов, 1,3-диены вступают в реакцию гидроцирконирования значительно медленнее (в ~50 раз) с образованием γ,δ -ненасыщенных комплексов циркония [18]. Реакция осуществляется преимущественно путем 1,2-присоединения комплекса (I) по наименее стерически затрудненной двойной связи диена (табл. 2).

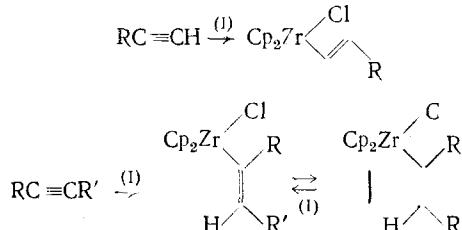


Видно, что «реагент Швартца» как гидрометаллирующий реагент выгодно отличается не только от гидридов бора и алюминия, дающих в случае 1,3-диенов сложную смесь продуктов, [19, 20], но и от гидридов большинства переходных металлов, которые образуют с сопряженными диенами продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения [21].

В обзоре Швартца [1] имеется единственное упоминание о возможности проведения реакции между 2,4-диенами и тремя эквивалентами $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$, однако данных о структуре образующихся продуктов не приводится. Сведения по гидроцирконированию алленов в литературе также отсутствуют.

Протонирование витамина D_3 и его 5E-изомера иллюстрирует возможность гидроцирконирования сопряженных триенов [22]. В этой реакции активность гидридного комплекса (I) превышает активность 9-борабициклонона. Независимо от структуры исходных триенов, после гидролиза была получена смесь 5E- и 5Z-дигидровитаминов, что свидетельствует о протекании в ходе реакции 5Z \rightleftharpoons 5E-изомеризации. Следует, что стерически более затрудненный 5Z-изомер гидроцирконируется значительно медленнее. Данная реакция является единственным известным нам примером гидроцирконирования 1,3-диенов, содержащих функциональные заместители [22].

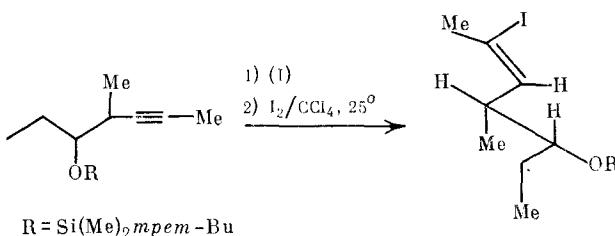
Присоединение $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ к ацетиленам протекает в ~ 70 —100 раз быстрее, чем к олефинам аналогичной структуры. При этом монозамещенные ацетилены образуют исключительно 1E-алкенилциркониевые комплексы, а дизамещенные дают смесь обоих возможных изомеров, соотношение которых зависит от структуры алкильных заместителей [23, 24]; 1-алкенилциркониевые комплексы в отличие от их алкильных аналогов не претерпевают описанной выше изомеризации, протекающей с миграцией атома циркония к концу углеродной цепи.



$\text{R} = \text{H, Me; R}' = \text{Et, } \text{n-Pr, } \text{i-Pr, } \text{iso-Pr, } \text{n-Bu, } \text{iso-Bu, } \text{trem-Bu}$

В ряде случаев при гидроцирконировании несимметричных дизамещенных ацетиленов с объемистыми заместителями наблюдается высокая региоселективность присоединения комплекса (I).

Так, в работе [25] при гидроцирконировании 4-метил-5-(диметилтрет-бутилсилокси)гепт-2-она одним эквивалентом (I) получен единственный алкенилциркониевый комплекс, легко превращающийся под действием I_2 в соответствующий галогенолефин.



Необходимо заметить, что при гидроцирконировании ацетиленов избытком соединения (I) наблюдается стерео- и региоселективная изомеризация образующихся алкенильных комплексов циркония, приводящая к получению металлорганических соединений, в которых атомы цирко-

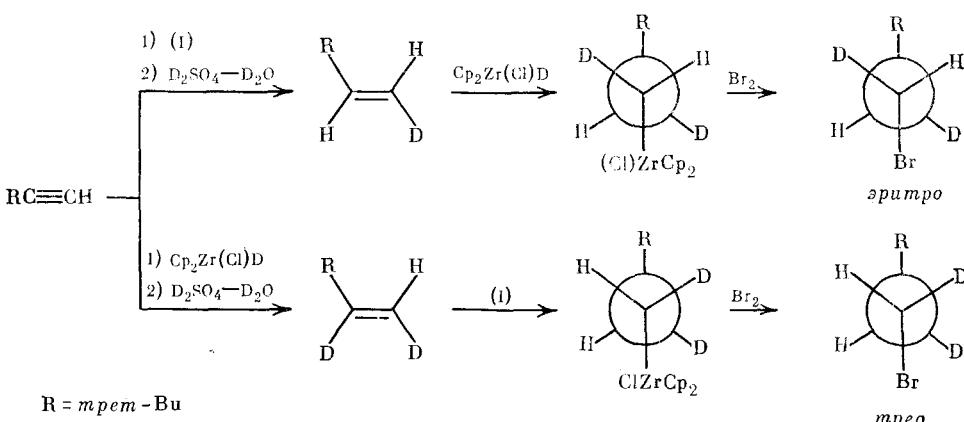
ния расположены преимущественно с наименее экранированной стороны [1, 23].

Опубликованные результаты по гидроцирконированию ацетиленов свидетельствуют о том, что $Cp_2Zr(Cl)H$ в настоящее время является одним из наиболее активных и региоселективных реагентов, способных гидрометаллировать ацетилены, в том числе содержащие и такие функциональные заместители, как Cl , OH , OR , CO_2H , $C\equiv N$, CO_2R , причем для двух последних группировок не отмечается сколько-нибудь заметного восстановления их в процессе реакции [26]. Таким образом, $Cp_2Zr(Cl)H$ может служить универсальным, высокоактивным и селективным гидрометаллирующим реагентом для широкого круга непредельных соединений.

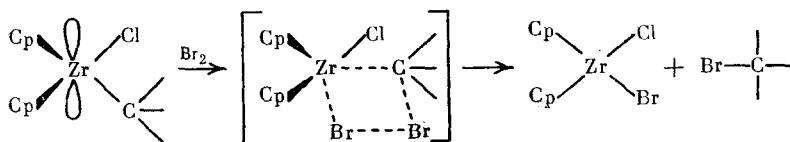
В последнее время показана возможность применения $Cp_2Zr(Cl)H$ и его производных в качестве восстанавливающих реагентов. Так, например, «реагент Швартца» (I) является стереоселективным восстановителем циклических кетонов в соответствующие аксиальные спирты [27]. Смешанный гидрид циркония $Cp_2Zr(Cl)BH_4$ предложен [28] в качестве селективного восстановителя альдегидов и кетонов в присутствии карбоновых кислот, эфиров, нитрилов и нитроалканов. Данный восстановитель более селективен, чем известные производные $LiAlH_4$, бораны и триалкилборогидриды, и не требует применения инертной атмосферы.

2. Реакции алкил- и алкенилциркониевых комплексов с электрофильными реагентами

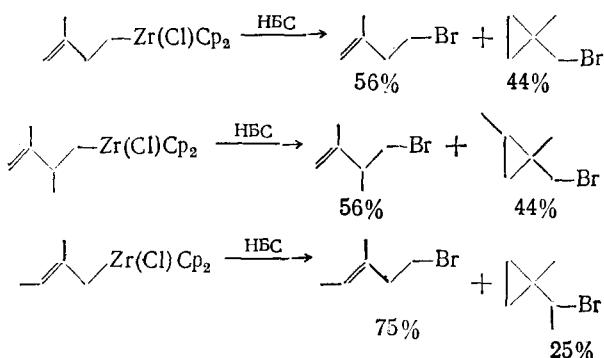
Алкил- и, особенно, алкенилциркониевые комплексы являются удобными интермедиатами в процессе функционализации ненасыщенных соединений. Одним из простых путей функционализации указанных соединений является стереоспецифическое расщепление $Zr-C$ -связи электрофильными реагентами. Этот процесс довольно подробно изучен для широкого ряда электрофильных реагентов. Алкил- или алкенилгалогениды легко образуются при взаимодействии соответствующих алкил- и алкенилциркониевых комплексов с галогенами и N -галогеносукцинидами. На примере реакции брома с эритро- и трео-формами комплекса $Cp_2Zr(Cl)CHD-CHD-C(Me)_3$ показано, что формирование молекул алкилгалогенидов проходит с сохранением конфигурации заместителей у углеродного атома, связанного с Zr ; это указывает на протекание реакции через циклическое переходное состояние [2, 29].



В соответствии с предполагаемым механизмом, электрофильный реагент образует с субстратом циклический переходный комплекс за счет свободной низколежащей орбитали атома циркония, что облегчает фронтальную атаку по связи $Zr-C$, а последующая поляризация координированного электрофильного реагента приводит к ее разрыву.



Подобным образом реагируют с Br_2 и N -бромсукцинимидом (НБС) - алкил- и алкенилциркониевые комплексы, причем последние — с сохранением геометрии двойной связи [18, 29]. Исключение составляют 3-алкенилциркониевые комплексы, содержащие, кроме двойной связи, алкенильные заместители у атома С (3). Они под действием НБС частично превращаются в циклопропилалкилбромиды [18].

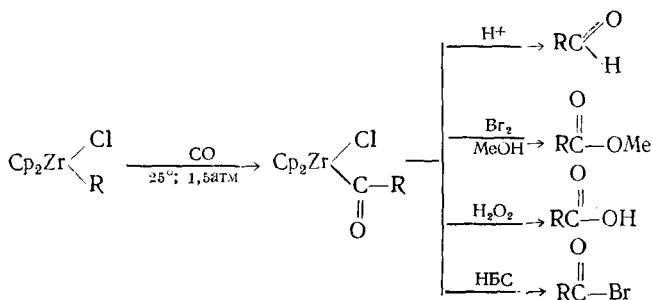


Согласно данным Швартца [29, 30], окисление алкилциркониевых комплексов по связи $\text{Zr}-\text{C}$ протекает с удовлетворительными выходами под действием O_2 , H_2O_2 , алкилгидроперекисей и надкислот. Однако в более поздней публикации [31] отмечается, что при окислении C_8-C_{30} алкилциркониевых комплексов воспроизводимые высокие (~70%) выходы первичных спиртов можно получить лишь при использовании безводной гидроперекиси *трет*-бутила. При применении 70%-ного раствора гидроперекиси в воде образуются в основном углеводороды, а выходы спиртов невысоки и снижаются с ростом длины углеводородной цепи. Образование значительных количеств ненасыщенных углеводородов отмечено и при окислении продуктов гидроцирконирования β -пинена и камфена 95%-ным водным раствором гидроперекиси *трет*-бутила [10].

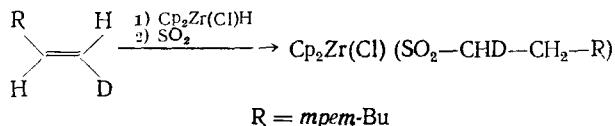
Наличие в углеводородном радикале алкилциркониевых комплексов двойных связей, удаленных от атома металла на несколько углеродных атомов, практически не влияет на процесс окисления, тогда как гладко окислить 1*E*-алкенилциркониевые комплексы не удается [1].

Удобным методом функционализации непредельных соединений через стадию получения алкил- и алкенилциркониевых комплексов является взаимодействие последних с CO [18, 32]. Предполагается, что данная реакция осуществляется путем быстрого и обратимого координирования CO с центральным атомом металла, приводящего к координационно-ненасыщенному карбонильному комплексу типа $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CO}$, в котором происходит медленная миграция алкильного заместителя к активированному CO -лиганду [2, 32].

Относительная скорость образования ацильных комплексов циркония сильно зависит от природы и структуры алкильного заместителя [1]. Ацильные комплексы легко могут быть избирательно превращены в альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры или галогенангидриды карбоновых кислот по схеме:



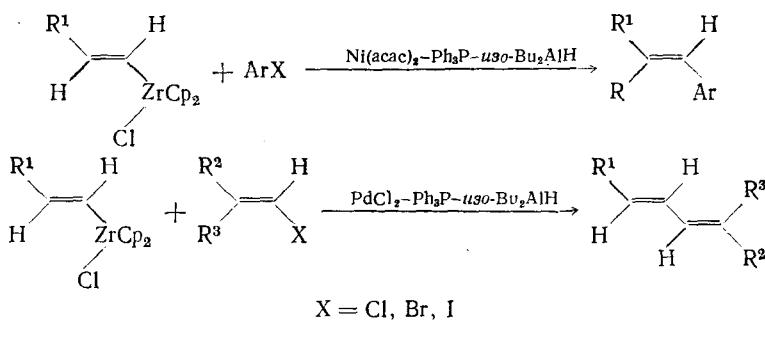
До сих пор не осуществлена аналогичная реакция алкильных комплексов циркония с CO_2 и SO_3 . С участием SO_2 получены координационно-насыщенные O,O' -сульфинатные комплексы циркония [29].



В присутствии избытка SO_2 данная реакция протекает более сложно [33]. Аналогичным образом реагирует $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_3$ с NO_2 , давая циркониевый комплекс метилнитрозогидроксиламина [34].

3. Алкенилциркониевые комплексы в реакции кросс-сочетания с арил- и винилгалогенидами

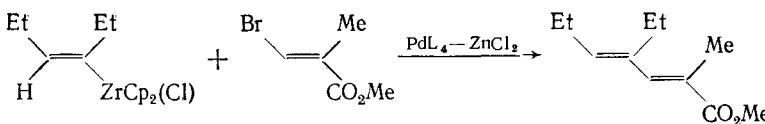
Негиши с сотр. впервые установили, что $1E$ -алкенилциркониевые комплексы в присутствии катализитических количеств соединений никеля или палладия легко реагируют с арил- [35] и винилгалогенидами [35—37], давая соответственно производные арилэтилена или диены с выходами 97—98%. Реакция отличается высокой стереоспецифичностью (не менее 97%),



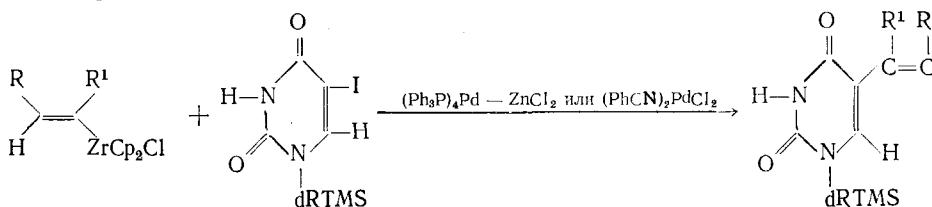
Попытки расширить область применения данной реакции встретили серьезные затруднения. В частности, формирование молекул кросс-сопряженных диенов, протекающее без осложнений в случае β -монозамещенных алкенильных производных циркония, проходит весьма неселективно и с низкими выходами, когда алкенильные заместители в соединениях циркония являются α, β - и β, β' -дизамещенными. Эти трудности были преодолены путем повышения активности катализатора за счет введения промотирующих добавок. В качестве таких добавок использованы соли металлов, электроотрицательность которых сравнима с электроотрицательностью Zr , Ni или Pd , а атомный радиус значительно меньше (Cu , Zn , Cd , Sn , In , Ti). Наиболее эффективными оказались соли Zn и Co .

Например, реакция между $1E$ -алкенильным комплексом циркония и метиловым эфиром β -бромметакриловой кислоты в присутствии 5% $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ за 6 ч приводит к эфиру 2-метил-4-этил- $2E$, $4E$ -гептадиено-вой кислоты с выходом 22%, а с участием «тандема» $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}-\text{ZnCl}_2$

(1 : 1) целевой продукт образуется в течение часа с выходом ~80% [38, 39].

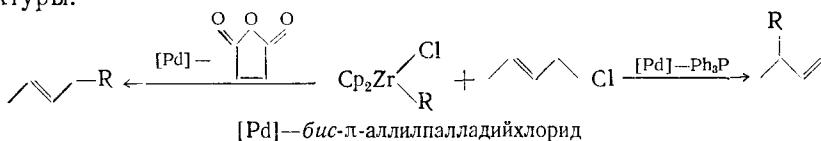


Этот же катализатор использован в синтезе 5*E*-алкенилзамещенных 2-дезоксиуридинов кросс-сочетанием 5-иодо-О-3',5'-бис(триметилсilyl)дезоксиуридина с α -замещенными алкенилциркониевыми комплексами, полученными из дизамещенных ацетиленов. В случае менее затрудненных алкенилциркониевых комплексов наиболее активным катализатором кросс-сочетания оказался комплекс $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ [26].



где dRTMS — это О-3',5'-бис(триметилсilyl)дезоксирибоза.

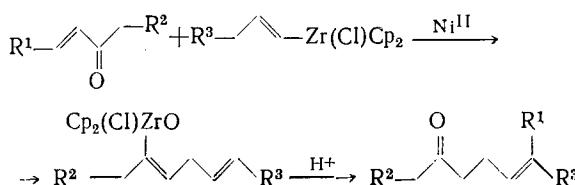
На примере кросс-сочетания алкенилциркониевых комплексов с аллилгалогенидами и аллилацетатами в присутствии *бис*- π -кротиллалладийхлорида показано влияние природы лигандов на региоселективность реакции [40]. Установлено, что введение фосфиновых лигандов в палладиевый катализатор промотирует сочетание аллильного фрагмента по стерически более затрудненному концу, тогда как добавка малеинового ангидрида благоприятствует образованию продуктов сочетания другой структуры.



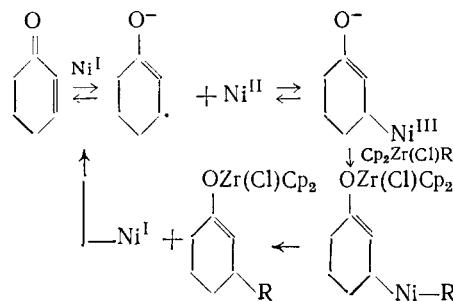
Аналогичное влияние лигандов наблюдается при сочетании алкенилциркониевых соединений со стехиометрическими количествами π -аллилпалладийхлоридных комплексов. Это позволило осуществить элегантный региоселективный синтез 20(*S*)-холестан-3-она и 20(*R*)-холестан-3-она [41, 42].

4. Реакции алкенилциркониевых комплексов с α , β -ненасыщенными кетонами и превращения О-енолятов циркония

Как известно, отдельные алкенильные комплексы циркония реагируют с α , β -ненасыщенными кетонами и в отсутствие катализаторов, однако реакция проходит очень медленно и выходы целевых продуктов невысоки [43]. Попытки катализировать эту реакцию комплексами переходных металлов оказались безуспешными, вероятно, вследствие малой активности алкилциркониевых комплексов в реакции переметаллирования. Между тем присоединение 1*E*-алкенилциркониевых комплексов к енонам успешно катализируется соединениями Ni [44, 45]. При этом образуются соответствующие β -алкенилзамещенные кетоны с высокими выходами.

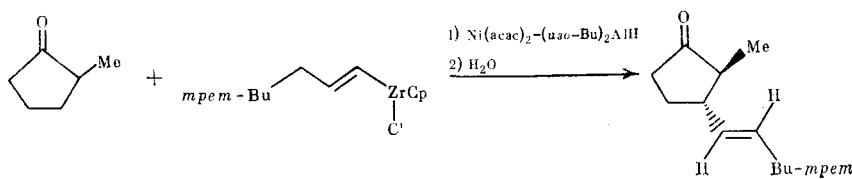


Катализитические системы, полученные восстановлением соединений Ni с помощью $(изо-Bu)_2AlH$, являются более активными катализаторами, чем соли двухвалентного никеля. Кроме того, при электрохимическом исследовании реакции алкенилциркониевых комплексов с α,β -ненасыщенными кетонами удалось обнаружить, что данная реакция, как и реакция кросс-сочетания винильных комплексов циркония с арил- и винилгалогенидами, катализируется комплексами одновалентного Ni. На основании полученных результатов был предложен следующий механизм алкилирования енонов [46, 47].



Согласно этой схеме, на первой стадии осуществляется перенос электрона от Ni^I к еону, затем происходит окислительное присоединение кетила к Ni^{II} , приводящее к σ -связанному комплексу Ni^{III} с еоном. Последующие превращения этого комплекса в результате реакции переметаллирования и восстановительного элиминирования протекает с образованием Zr-енолята с одновременным регенерированием Ni^I .

На выход продуктов 1,4-присоединения 1E-алкенилциркониевых комплексов к еонам большое влияние оказывает структура исходного кетона. Реакция протекает с хорошими выходами с большинством циклических и ациклических кетонов (табл. 3), однако в случае $\Delta^{1(9)}$ -октенона-2 и 10-метил- $\Delta^{1(9)}$ -октенона выходы продуктов сопряженного присоединения не превышают 33 и 70% соответственно. Присоединение алкенилциркониевых комплексов к α -замещенным циклическим еонам дает, аналогично купратному методу, транс-дизамещенные кетоны с той же стереохимией [45].



Селективность алкилирования диенонов заметно зависит от их структуры. Например, если присоединение алкенилциркониевых комплексов к 10-метил-1(9), 7-гексалин-2-ону проходит селективно с образованием единственного изомера, то в случае незамещенного 1(9), 7-гексалин-2-она получена смесь регио- и стереоизомеров [47] (см. с. 203).

На основе образующихся высокореакционноспособных енолятов циркония разработаны перспективные методы получения β -кето- и гомоаллильных спиртов определенной структуры, используемых в качестве синтонов при синтезе природных соединений. Так, реакции гидроцирконирования и сопряженного присоединения алкенилциркониевых комплексов к производным циклопентенона использованы в синтезе аналогов простагландинов [45, 48].

Попытки введения с помощью алкил- и аллилгалогенидов заместителя в α -положение β -замещенных Zr-енолятов были безуспешны, однако Zr-циклогептенолят легко реагирует с раствором мономерного формальдегида в эфире, давая после гидролиза α -гидроксиметилциклогептенон с выходом 70%. При замене формальдегида на ацетальдегид выход целевых продуктов сильно падает [48], очевидно, в результате сте-

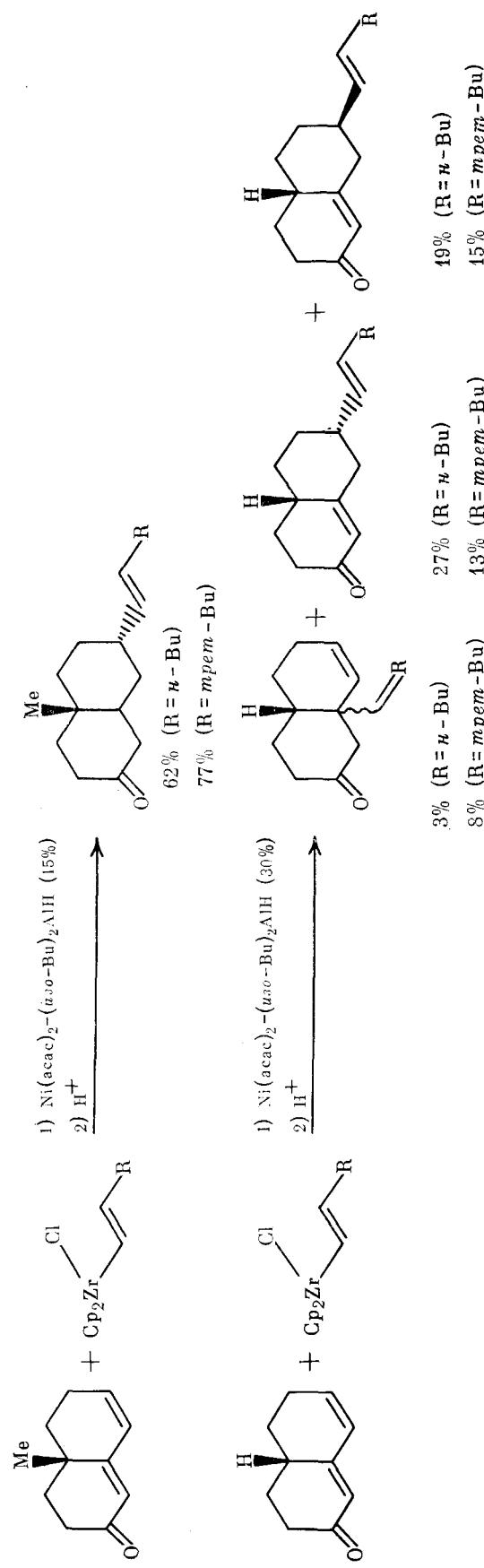


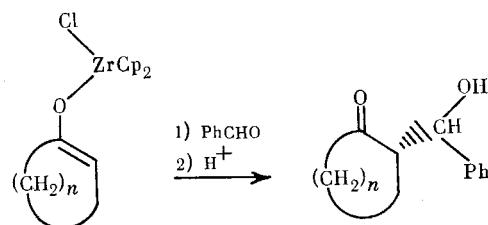
Таблица 3

Катализированные солями никеля присоединения алкенилциркониевых комплексов к α,β -енонам * [44, 45]

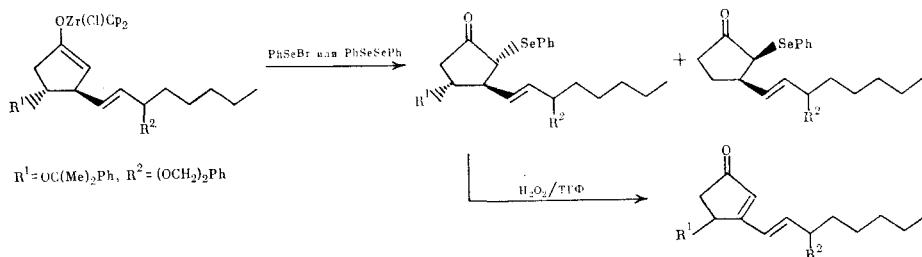
Ацетилен	α,β -Енон	Продукт	Выход, %
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$			>35
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$			78
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 			59
$\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_{13}$			49
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$			76,9
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$			77
			6-10
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$			32,2
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$			<10

* Здесь R = *трет*-Bu.

рических затруднений, поскольку, по данным [49], незамещенные O — Zr -циклоалкеноляты легко вступают в реакцию с бензальдегидом.

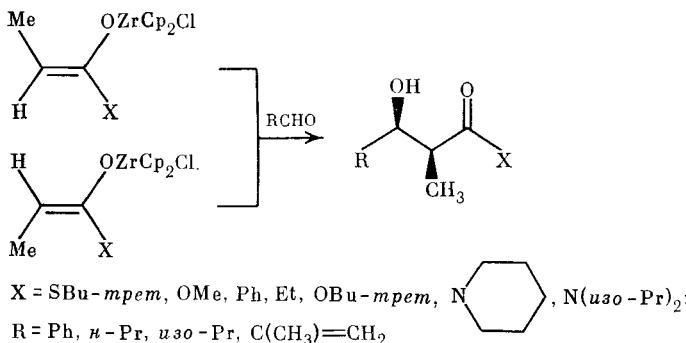


Взаимодействием O -енолятов циркония и производных селена ($PhSeBr$, $Ph—Se—Se—Ph$) получены α -фенилселенилцикlopентаноны, использованные как синтоны в синтезе аналогов простагландинов [50].

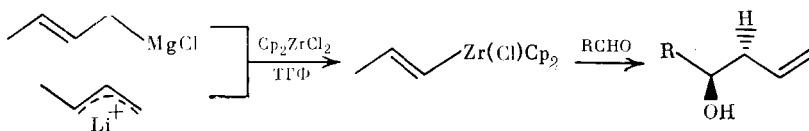


Применение O -енолятов циркония открывает оригинальный подход к осуществлению диастереоселективной альдольной конденсации, для проведения которой обычно применяют труднодоступные прохирально чистые или обогащенные одним из изомеров еноляты. Дело в том, что Z -еноляты обычно дают с карбонильными соединениями *эритро*-, а E -еноляты — *трео*-аддукты. Поскольку еноляты циклических кетонов имеют фиксированную E -геометрию двойной связи, получение из них *эритро*-альдольей является сложной задачей.

В 1980 г. почти одновременно две группы исследователей сообщили, что O -еноляты циркония независимо от их геометрии и природы заместителей при взаимодействии с альдегидами дают β -гидроксикетоны, эфиры и амиды, преимущественно *эритро*-конфигурации [49, 51, 52].



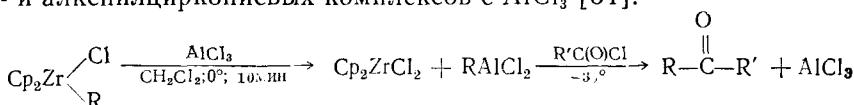
Интересно отметить, что кротильные производные циркония, которые легко могут быть получены из кротилмагнийхлорида или кротиллития и Cp_2ZrCl_2 в ТГФ, реагируют с ароматическими и алифатическими альдегидами, давая с высокими выходами β -метилгомоаллильные спирты преимущественно *трео*-конфигурации (выход 85—95%, селективность 73—94%) [54].



5. Реакции алкил- и алкенилциркониевых комплексов с солями переходных и непереходных металлов

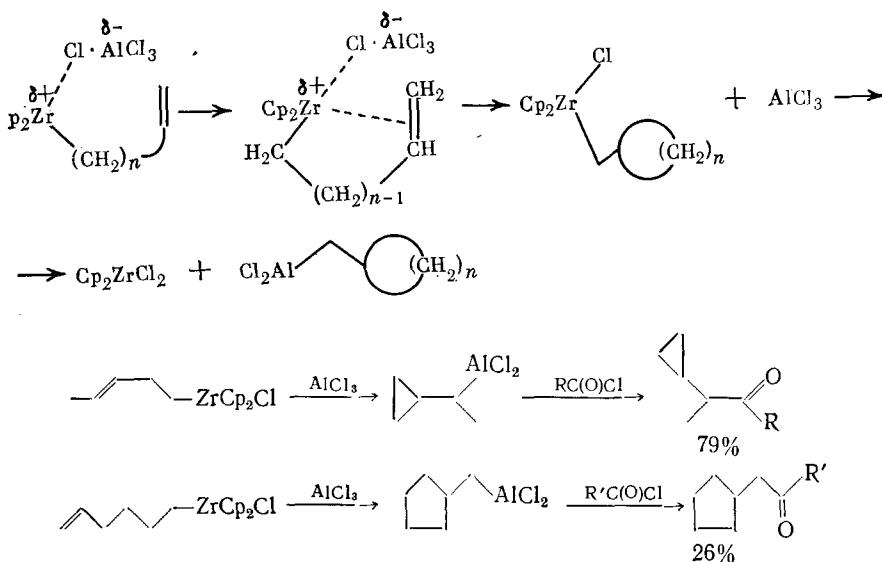
Значительный прогресс в химии цирконийорганических соединений был достигнут с открытием реакции стереоспецифического переноса σ -связанного органического лиганда от атома циркония к атому металла, который вместе со своим лигандным окружением более электроотрицателен, чем частица $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})^-$. Использование этой реакции позволило преодолеть такую трудность, как низкая реакционная способность алкил- и алкенилциркониевых комплексов по отношению к алкилирующим электрофильным реагентам.

Первым примером использования подобных реагентов для построения углерод-углеродной связи является открытая в 1976 г. реакция алкил- и алкенилциркониевых комплексов с AlCl_3 [54].



Образующиеся алкил- или алкенилалюминийхлориды были использованы как ацилирующие агенты для получения кетонов, в том числе и енонов, которые не могут быть синтезированы прямым ацилированием соответствующих алкенилциркониевых комплексов (табл. 4).

Как правило, в ходе реакции переметаллирования и дальнейших превращений изменения конфигурации двойных связей алкенильных комплексов не происходит. Однако в ряде случаев α -алкенилциркониевые комплексы реагируют с AlCl_3 более сложно, с одновременной внутримолекулярной циклизацией. Этим путем был получен ряд труднодоступных кетонов [43]:



Согласно [43], реакция алкилциркониевых комплексов с AlCl_3 протекает значительно медленнее, чем с соответствующими алкенильными производными. Кроме того, алкильные комплексы циркония образуют с избытком AlCl_3 исключительноmonoалкилалюминийхлориды, а алкенильные комплексы в зависимости от соотношения $\text{Zr} : \text{Al}$ могут давать как моно-, так ди- и триалкенилаланы. Этим методом получены смешанные диалкенилаланы различной структуры.

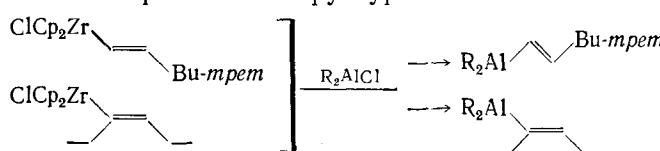


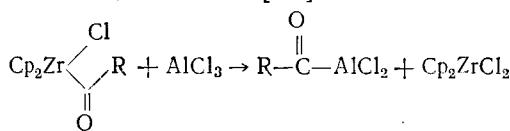
Таблица 4

Гидроалюминирование циклоолефинов с помощью *изо*-Bu₂AlH
(олефин:Al:ZrCl₄:*n*-BuOH=50:50:1:4; гексан) [107]

Олефин	Выход *, %	T, °C	t, ч
Циклопентен	100	20	6
Циклогексен	99,5	20	8
Циклогексен	100	40	2
Циклогептен	82,6	20	24
Циклооктен	20	20	24
Циклооктен	20	60	12
Циклододецен (<i>цис</i> + <i>транс</i>)	59,2	20	21
Норборнен	100	0	1
Метилциклобут-1-ен	0	20	24
Метилциклододе-1-ен	0	20	24

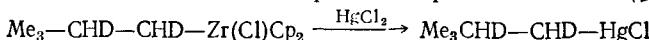
* В расчете на циклоалкан.

В аналогичную реакцию с $AlCl_3$ вступают и ацильные комплексы Zr , давая ацилдигалогеноаланы, представляющие интерес в качестве потенциальных эквивалентов ацил-аниона [55].

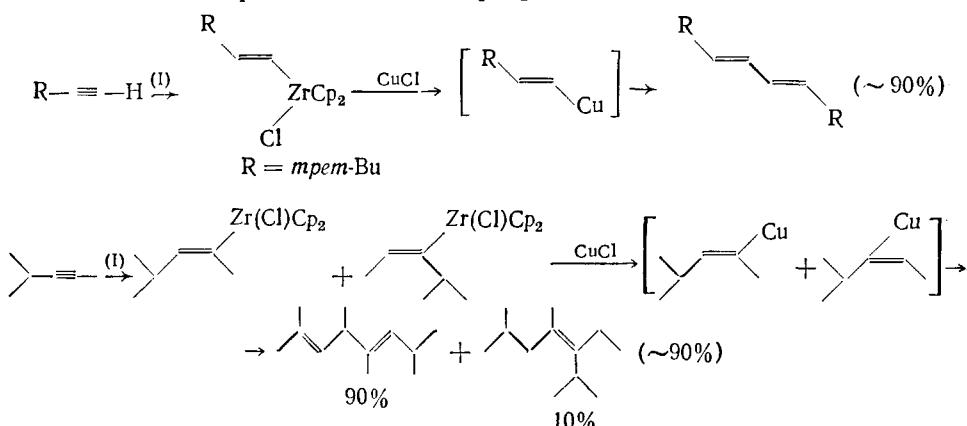


Специальные опыты с дейтерированными алкилциркониевыми комплексами показали, что переметаллирование протекает преимущественно с сохранением конфигурации заместителей при углеродном атоме, связанном с металлом. Это свидетельствует о сходстве механизмов реакции переметаллирования и обсуждавшегося выше расщепления $Zr-C$ -связи с помощью гетероатомных электрофильных реагентов [43]. Путем переметаллирования оказалось возможным получать алкильные и алкенильные комплексы ряда переходных, а также непереходных металлов.

Так, частично дейтерированные *трео-* и *эритро-*алкилциркониевые комплексы реагируют с $HgCl_2$, давая с выходом $\sim 50\%$ алкилмеркурхлориды с высокой степенью стереоизомерной чистоты ($\geq 80\%$) [56].



Алкенильные комплексы циркония вступают в аналогичную реакцию с солями меди, причем конфигурация двойных связей в алкенильных радикалах при этом остается неизменной. Образующиеся алкенильные соединения меди весьма нестабильны и уже при 0° распадаются с образованием *E,E*-сопряженных диенов [57].



Аналогичная реакция наблюдается и при замене солей меди на $PdCl_2$, однако выходы сопряженных диенов в этом случае не превышают 60%.

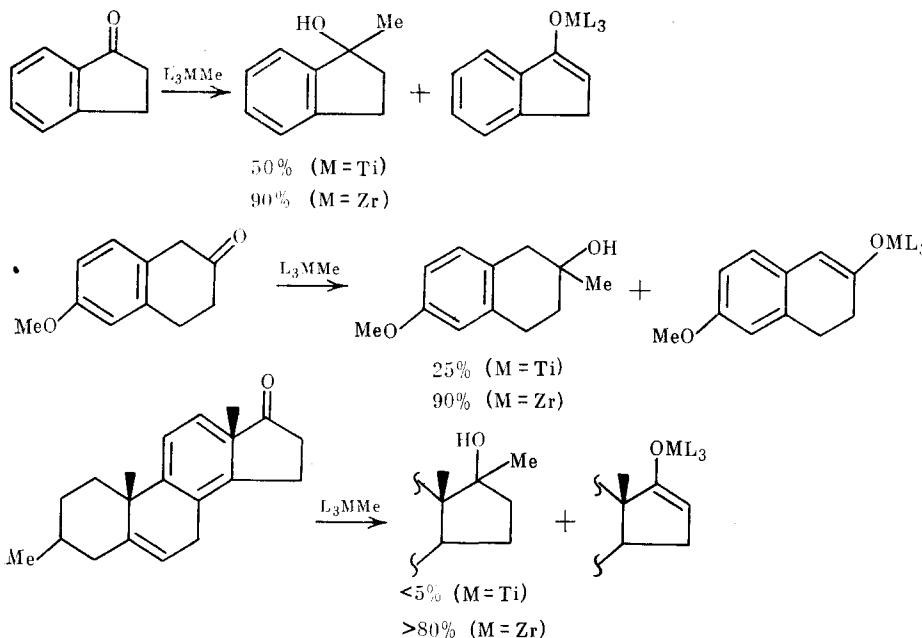
Алкилциркониевые комплексы с солями Cu и Pd в описанных условиях не реагируют.

Согласно [47], при взаимодействии алкенилциркониевых комплексов с Ni(acac)₂ также наблюдается образование сопряженных диенов, однако в данной публикации отсутствуют экспериментальные подробности. В обзорной статье [2] упоминалось (со ссылкой на неопубликованные результаты) о принципиальной возможности проведения переметаллирования с участием соединений Sn(IV) и Zn(II).

Несомненно, в дальнейшем следует ожидать осуществления реакции переметаллирования с использованием других переходных и непереходных металлов, что существенно расширит границы применения этих методов в направленном органическом синтезе.

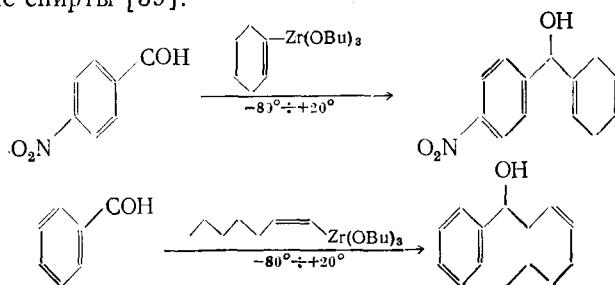
6. Алcoxиалкилаты циркония — стабильные и высокоселективные алкилирующие реагенты

В последнее время предложен новый класс высокоселективных и стабильных алкилирующих реагентов для карбонильных соединений [58—60]. Это алcoxиалкильные комплексы титана и циркония, которые получают взаимодействием (RO)₃MC_l (где M=Ti, Zr) с литий- или магнийалкилами. Указанные реагенты, в особенности производные Zr, достаточно стабильны, от классических алкилирующих реагентов выгодно отличаются низкой основностью и более высокой стерео- и региоселективностью, а также избирательностью, позволяющей, например, селективно алкилировать альдегиды в присутствии кетонов той же структуры [58, 59].

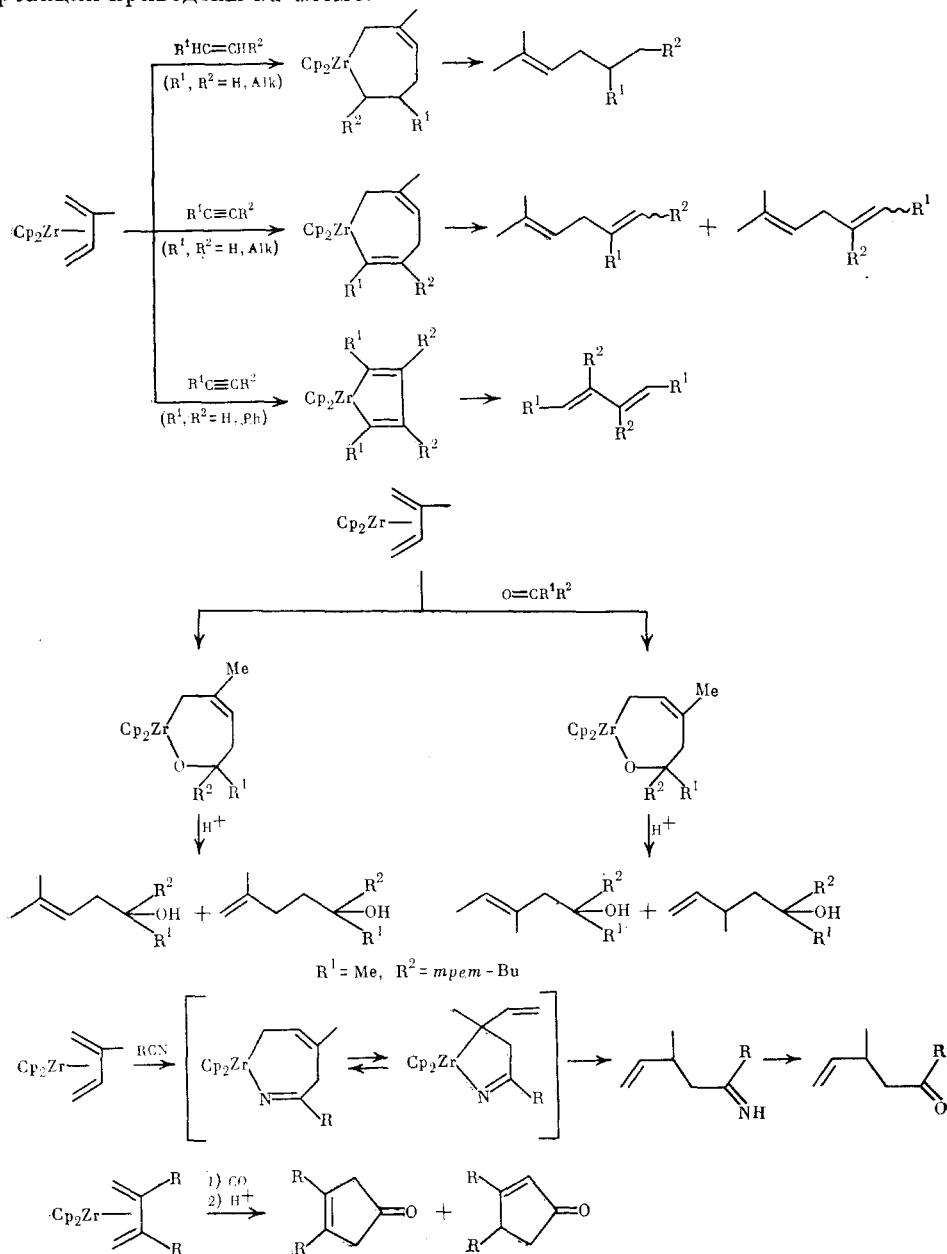


Хотя *tris*(аллокси)алкильные производные Ti гораздо менее основны, чем Li- и Mg-органические соединения, их нуклеофильность недостаточно высока для успешного алкилирования легко енолизирующихся кетонов. Циркониевые реагенты типа (RO)₃ZrR' удачно сочетают исключительно низкую основность с высокой нуклеофильностью, что позволяет использовать их для селективного алкилирования легко енолизирующихся кетонов, в том числе содержащих различные дополнительные функциональные заместители. Кроме того, алcoxиалкилаты титана, содержащие винильные или α -разветвленные углеводородные радикалы, разлагаются в условиях реакции с карбонильными соединениями, что приводит к снижению выхода продуктов алкилирования. Между тем соответствующие циркониевые производные более стабильны и способ-

ны, например, превращать ароматические альдегиды в соответствующие непредельные спирты [59].



Следует указать еще один класс перспективных, по нашему мнению, цирконийорганических реагентов, синтезированных в последние 2—3 года на основе диеновых σ , π -комплексов циркония. Эти комплексы отличаются уникальной реакционной способностью и интенсивно изучаются несколькими группами исследователей [60—70]. Наиболее интересные реакции приведены на схеме.

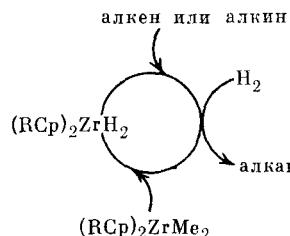


III. КАТАЛИЗ КОМПЛЕКСАМИ ЦИРКОНИЯ

1. Каталлизированные комплексами циркония превращения олефинов и диенов

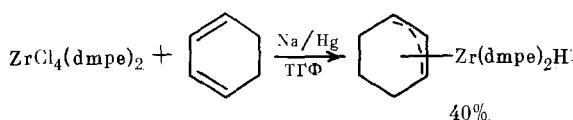
Несмотря на то, что цирконийорганические соединения прочно вошли в практику синтетической органической химии как активные интермедиаты, применение их в качестве металлокомплексных катализаторов в органическом синтезе, не считая полимерной химии, привлекло широкое внимание исследователей (как за рубежом, так и в нашей стране) лишь в самое последнее время.

Довольно подробно изучено применение комплексов циркония в качестве катализаторов гидридного переноса. Так, ряд гидридных комплексов четырехвалентного циркония, закрепленных на активированном силикагеле, являются высокоактивными катализаторами изомеризации олефинов в мягких условиях в термодинамически равновесные смеси *цик-* и *транс*-изомеров [72]. Гидрирование олефинов на таких комплексах протекает значительно медленнее, чем изомеризация. Достаточно активные катализаторы для восстановления олефинов и ацетиленов получены на основе комплексов циркония типа RCp_2ZrR_2' , где $R' = H, Me; R = Me, Me_2CH, Me_3C$ [73, 74]. Гидрирование осуществляется по катализитическому циклу, представленному на схеме:



Попытки применения оптически активных комплексов $(R^*Cp)_2ZrR_2'$ для асимметрического гидрирования прохиральных олефинов — α -этилстирола и 2-этил-2-гексена, оказались малоуспешными. Выход оптически активных углеводородов в этих опытах не превышал 2%, очевидно, вследствие значительного расстояния между хиальным и реакционным центрами катализатора [74].

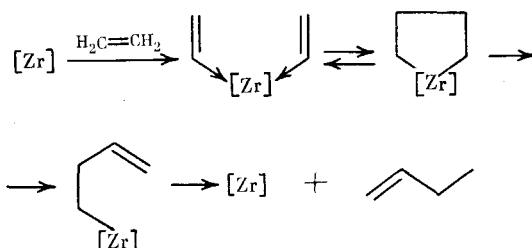
Высокую катализитическую активность в реакции гидридного переноса показали стабильные низковалентные комплексы циркония, полученные восстановлением $ZrCl_4$ амальгамой натрия в присутствии *бис*(диметилфосфино)этана (dmpe), циклогекса-1,3-диена или бутадиена в растворе ТГФ [75]. Синтезированные таким образом комплексы являются высокоактивными катализаторами диспропорционирования циклогекса-2,3-диена в циклогексен и бензол, а также восстановленияmono- и дизамещенных олефинов, ацетиленов в соответствующие алканы [75].



Для данных процессов постулируется участие окислительно-восстановительных пар $Zr(IV) \rightleftharpoons Zr(II)$; $Zr(II) \rightleftharpoons Zr(0)$, являющихся катализитическими активными центрами в этих реакциях.

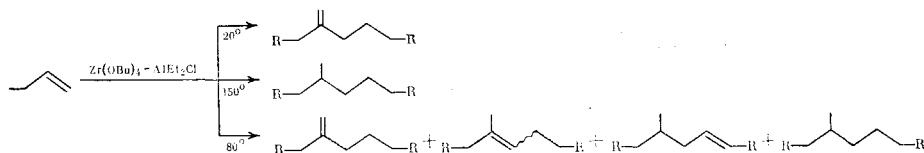
Бутадиеновый комплекс циркония $[Zr(C_4H_6)_2(dmpe)_2]dmpe$ катализирует олигомеризацию ряда олефинов и диенов [76].

На основании анализа структуры полученных олигомеров, а также их распределения по составу был предложен механизм превращения олефинов [76], предусматривающий образование пятичлененных металлоциклов, ответственных за формирование молекул непредельных углеводородов:

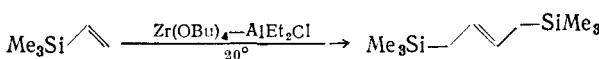


Однако, следует отметить, что описанные выше комплексы циркония из-за их труднодоступности не нашли широкого препаративного применения. Более перспективные для этих целей катализаторы получены взаимодействием доступных соединений циркония (галогениды, алко-ксиды, ацетилацетонаты) с алкилгалогеналканами. Применение таких катализаторов позволило разработать высокоселективные и эффективные методы содимеризации этилена с пропиленом либо превращения этилена в 1-бутилен [77—79] или в высшие олефины, в том числе в α -олефины с регулируемым молекулярным весом [79, 80].

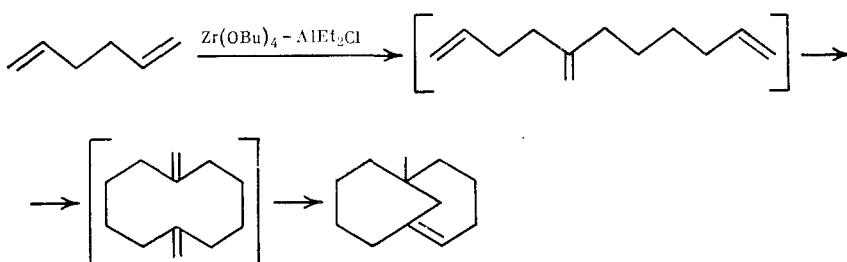
Двухкомпонентная катализитическая система $Zr(OBu)_4-AlEt_2Cl$ с высокой селективностью превращает высшие α -олефины в несимметричные метиленалканы с высокими выходами [81, 82]. Реакция чувствительна к структуре исходного олефина и температуре процесса. С увеличением длины углеводородного радикала (C_6-C_{10}) в α -олефинах заметно снижается выход соответствующих метиленалканов. Напротив, с повышением температуры реакции ($100-150^\circ$) выход димеров увеличивается, однако одновременно наряду с димеризацией происходит изомеризация и гидрирование образующихся непредельных углеводородов.



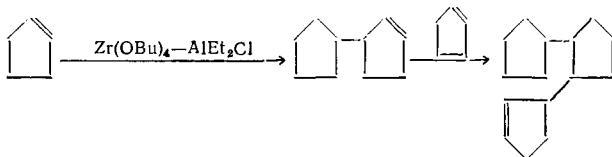
Авторам не удалось осуществить на данной катализитической системе димеризацию α -олефинов, содержащих заместители в α - или β -положении к двойной связи. Указанный катализатор селективно превращает три-метилвинилсилан в 1,4-бис-триметилсилилбут-1-ен [81].



Димеризация гекса-1,5-диена протекает сложнее и приводит с выходом $\sim 25\%$ к бициклическому углеводороду, идентифицированному как 6-метил[4,4,1]бициклоундец-1-ен [83, 84].

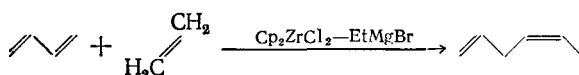


При замене в катализитической системе Et_2AlCl на $EtAlCl_2$ удается осуществить ди- и тримеризацию циклических C_5-C_{12} олефинов, активность которых в данной реакции падает в ряду $C_5 > C_6 > C_7 > C_{12} > C_6$ [85].

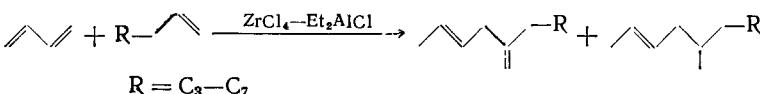


В отличие от гомодимеризации α -олефинов, содимеризация последних с бутадиеном в присутствии циркониевых комплексных катализаторов проходит при высокой температуре. Очевидно, бутадиен, обладая большей координирующей способностью, чем α -олефины, образует с центральным атомом катализатора достаточно устойчивые комплексы, в которых диссоциация молекул диена, подход и активирование моноолефинов может осуществляться лишь при высокой температуре. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что гомодимеризация гекс-1-ена под действием комплексов циркония при 20—60° легко ингибируется добавками бутадиена [86].

В частности, бутадиен реагирует с этиленом в присутствии катализитической системы Cp_2ZrCl_2 — EtMgBr при 140 — 155° , давая единственный углеводород — гекса-1,4 Z -диен с выходом 20% [87].

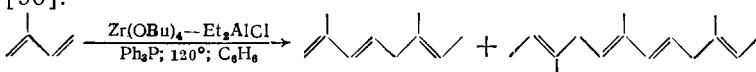


Высшие α -олефины с бутадиеном на данном катализаторе не реагируют, однако катализитическая система $ZrCl_4-Et_2AlCl$ (1:10) позволяет при 120° осуществить содимеризацию бутадиена с гекс-1-еном, окт-1-еном, non-1-еном и дец-1-еном в соответствующие $2E,5$ -метиленалкены [80].

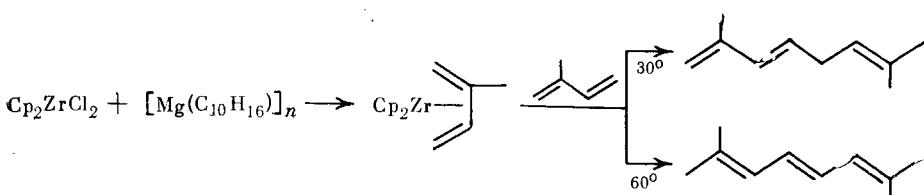


Наряду с содимеризацией протекает гомодимеризация обоих исходных мономеров, так что выход содимеров не превышает 15—20%. Мононенасыщенные содимеры образуются, очевидно, при взаимодействии первоначально образующихся диенов-2,5 с алюминийорганическим компонентом катализатора в условиях реакции [86].

том катализатора в условиях реакции [86].
В 1969 г. японские исследователи впервые сообщили о возможности применения многокомпонентных катализитических систем $Zr(OBu)_4$ — Et_2AlCl — Ph_3P и $Zr(C_3H_5)_4$ — $Et_3Al_2Cl_3$ в качестве катализаторов линейной димеризации изопрена в 2,6-диметилокта-1,3E, 6E-триен [88, 89]. Наряду с последним наблюдается образование смеси тримеров, в которой содержание 3,6,10- trimетилдодека-2,5,7,10-тетраена составляет ~90% [90].

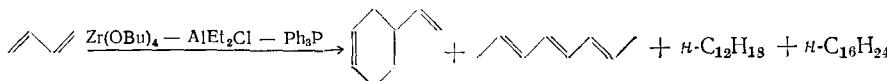


Несколько позднее были получены более активные катализаторы, позволяющие повысить конверсию изопрена в указанной реакции до 90—95% [91—93]. Направление димеризации изопрена полностью изменяется при применении в качестве катализатора *бис*-цикlopентадиенил-изопренилциркония, который превращает исходный диен в зависимости от температуры реакции в 2,7-диметилокта-1,3,6-триен или 2,7-диметилокта-2,4,6-триен [63].



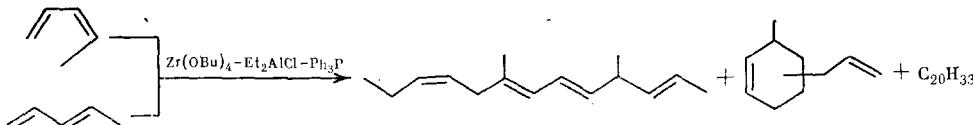
В дальнейшем авторами данного обзора было установлено, что трехкомпонентные цирконийсодержащие катализаторы могут быть с успехом использованы для димеризации других сопряженных диенов различной структуры [94–97].

Бутадиен в присутствии катализатора $Zr(OBu)_4 - AlEt_2Cl - Ph_3P$ дает смесь линейных и циклических углеводородов, состоящую из 4-винилциклогексена, окта-2,4-триена, а также изомерных три- и тетрамеров бутадиена, отличающихся между собой расположением двойных связей [94, 95].

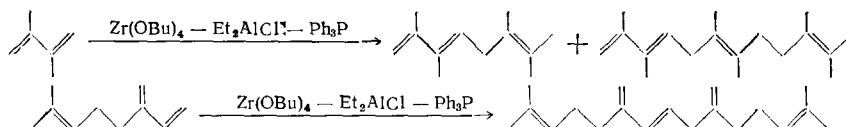


Между тем σ, π -комpleксы циркония, образующиеся при взаимодействии $(C_6H_5)_2ZrCl_2$ с C_3H_5MgCl , превращают бутадиен с исключительно высокой селективностью в окта-1,3E,6Z-триен [98, 99].

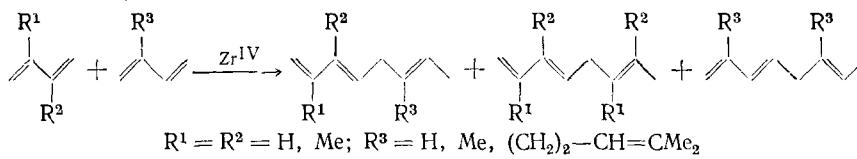
Из *цик-* и *транс*-пипериленов получены 4,8-диметилтридека-2E, 5E, 7E, 10Z-триен, смесь шестичленных димеров и неидентифицированных тетрамеров в соотношении 45 : 20 : 35 соответственно [95].



Олигомеризация 2,3-диметилбутадиена приводит к образованию 2,3,6,7-тетраметилокта-1,3,6-триена и 2,3,6,7,10,11-гексаметилдодека-1,3,6,10-тетраена. Мирцен с высокой селективностью димеризуется в линейный димер — 2,14-диметил-6-метилен-10-этилиденпентадека-2,7,13-триен.



Гомодимеризация фарнезена проходит с образованием сложной смеси линейных димеров и изомеров исходного углеводорода [94, 95]. Циркониевые катализаторы позволили осуществить содимеризациюmono- и дизамещенных сопряженных диенов различной структуры по схеме «голова к хвосту».



Авторы [95] предполагают, что формирование линейных димеров и содимеров из 1,3-диенов протекает через стадию образования *бис- π -аллильных* и σ, π -аллильных комплексов циркония.

Таким образом, из числа известных в настоящее время катализаторов линейной димеризации и содимеризации сопряженных диенов комплексы циркония являются наиболее универсальными и могут быть использованы для направленного синтеза полиенов определенной структуры.

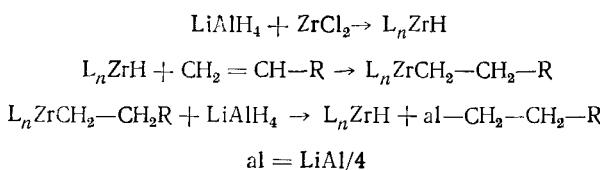
2. Гидро- и карбометаллирование олефинов, диенов и ацетиленов под действием циркониевых катализаторов

Первые попытки расширить границы применимости реакции гидроалюминирования с помощью металлокомплексных катализаторов были сделаны Азингером, использовавшим, в частности, соединения Ti и Zr

для превращения смеси изомерных α -олефинов в первичные спирты путем гидроалюминирования их триизобутилалюминием при 120° с последующим окислением образовавшихся высших алюминийорганических соединений [100].

Наиболее значительные успехи в этой области были достигнуты благодаря открытию Сато в конце 1970-х гг. [101, 102] катализированного $ZrCl_4$ гидроалюминирования олефинов $LiAlH_4$ в мягких условиях. В реакцию селективно вступаютmono- и β, β' -дизамещенные α -олефины с образованием соответствующих тетраалкилаланатов лития. Линейные и циклические α, β -дизамещенные углеводороды, за исключением циклопентена, в данных условиях с $LiAlH_4$ не реагируют.

Согласно [103], реакция протекает с образованием промежуточных гидридных комплексов Zr , которые гидроцирконируют олефины, давая алкильные комплексы Zr , а последующее переметаллирование приводит к регенерации исходных гидридов.



Впоследствии было установлено [101], что в качестве катализаторов гидроалюминирования наряду с $ZrSi_4$ можно использовать Cp_2ZrCl_2 , VCl_4 , Cp_2TiCl_2 и $TiCl_4$, причем последний оказался наиболее эффективным катализатором. Его применение позволило осуществить в мягких условиях гидроалюминирование олефинов с ди- и три замещенными двойными связями, причем с помощью не только $LiAlH_4$, но и AlH_3 , $Al(Cl)H_2$, $Al(H)Cl_2$.

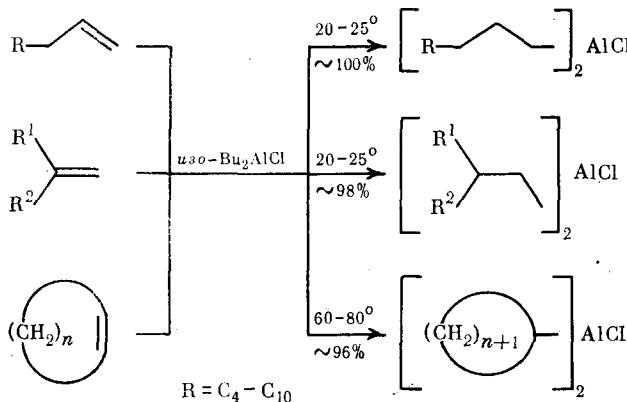
Однако в ряде случаев использование циркониевых катализаторов остается более предпочтительным. Например, аллиловые спирты и их простые эфиры гладко реагируют с $LiAlH_4$ лишь в присутствии солей Zr , причем $ZrCl_4$ более эффективен при гидроалюминировании спиртов, а Cp_2ZrCl_2 — эфиров [104, 105].

Авторами данного обзора [106, 107] было установлено, что соли Zr катализируют гидроалюминирование линейных и циклических олефинов под действием $(изо\text{-}Bu)_2AlH$ в мягких условиях. Наиболее эффективными катализаторами этой реакции оказались смешанные хлоралкоксиды циркония, образующиеся *in situ* при взаимодействии $ZrCl_4$ с алифатическими спиртами или $ZrCl_4$ с $Zr(OR)_4$. Активность циркониевых катализаторов падает в ряду: $Zr(OR)_nCl_{4-n} > ZrCl_4 > Zr(OR)_4 \geq Cp_2ZrCl_2$ [107]. Скорость гидроалюминирования циклоолефинов зависит от размеров цикла и падает в ряду: циклопентен $>$ циклогексен $>$ циклогептен $>$ циклододекен $>$ циклооктен (табл. 4).

Почти одновременно и независимо Негиши [108] и авторы данного обзора [79, 109] обнаружили, что Cp_2ZrCl_2 катализирует гидроалюминирование моно- и дизамещенных линейных и циклических олефинов под действием $(изо\text{-}Bu)_3Al$, $(тret\text{-}Bu)_3Al$ и $(изо\text{-}Bu)_2AlCl$. Выходы продуктов гидрометаллирования олефинов составляют 85—99%; при замене Cp_2ZrCl_2 на $ZrCl_4$ они снижаются до 50%.

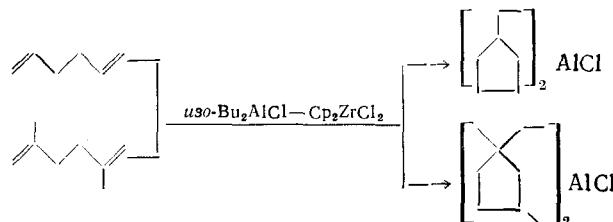
Описанная реакция обладает рядом преимуществ перед описанным выше гидроалюминированием при помощи диалкилалюминийгидридов, в частности, она осуществляется в исключительно мягких условиях (0—20°) и позволяет вовлечь в реакцию олефины, содержащие заместители электронодонорного типа (OH , SPh , Br), гидроалюминирование которых гидридами Al трудноосуществимо [111].

Гидроалюминирование олефинов $(изо\text{-}Bu)_2AlCl$, катализированное Cp_2ZrCl_2 , открывает путь к труднодоступным высшим диалкилгалогеналанам [109—111].

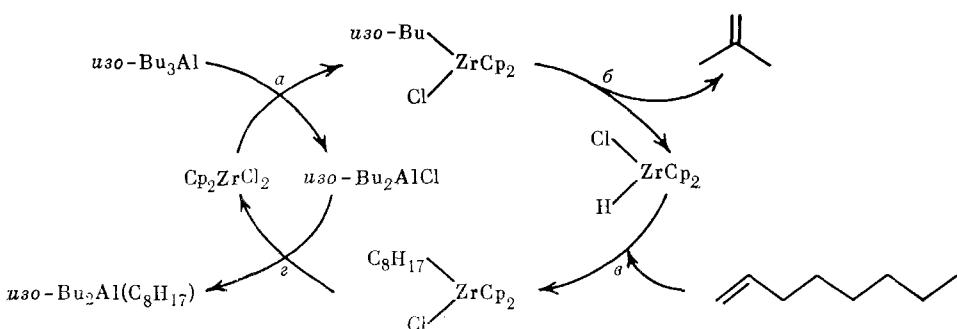


Следует отметить, что β,β' -дизамещенные олефины селективно гидроалюминируются также при помощи ди-(n -алкил)галогеналанов и триалкилаланов [112]. Диизобутилалюминийхлорид сравнительно легко реагирует с α -олефинами при 20—25°, а с дизамещенными и циклическими олефинами при 60—80° [79].

Линейные 1,5-диены вступают в реакцию с $(iso\text{-}Bu)_2AlCl$ в две стадии. Первоначально происходит гидроалюминирование по одной из двойных связей диена, а затем внутримолекулярное карбометаллирование приводит к соответствующим моно- и бициклическим галогеналанам [79].

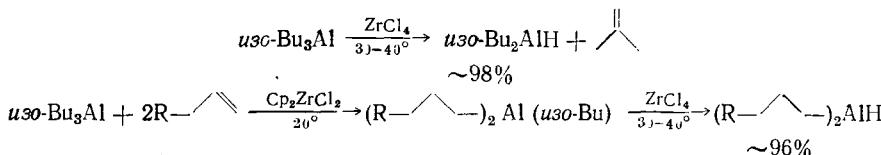


Был предложен механизм катализированного гидроалюминирования олефинов триалкилаланами [109, 110], предусматривающий стадии алкилирования (a), элиминирования изобутилена (б), гидроцирконирования (в) и переметаллирования (г) (см. схему):



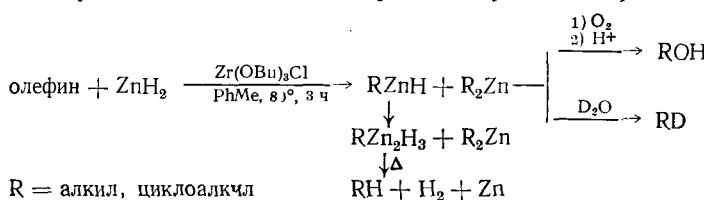
На наш взгляд, эта схема является спорной, поскольку регенерация Cp_2ZrCl_2 из $Cp_2Zr(Cl)R$ и $(iso\text{-}Bu)_2AlCl$ представляется маловероятной из-за низкой концентрации последнего в системе. Кроме того, по данным Швартца [43], диалкилгалогеналаны не активны в реакции переметаллирования с алкильными комплексами Zr. По всей вероятности, триалкилаланы в условиях реакции под действием катализитических количеств солей циркония последовательно расщепляются до гидридов алюминия $R_nAlH_{(3-n)}$, которые далее участвуют в гидроалюминировании олефинов либо ацетиленов. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что $(iso\text{-}Bu)_3Al$ в присутствии катализитических количеств $ZrCl_4$ в мягких условиях отщепляет молекулу изобутилена, превраща-

ясь в $(изо\text{-}Bu)_2AlH$ [79]. Учитывая, что радикалы нормального строения в этих условиях не элиминируются, авторы данного обзора разработали катализитический метод получения высших диалкилалюминийгидридов:



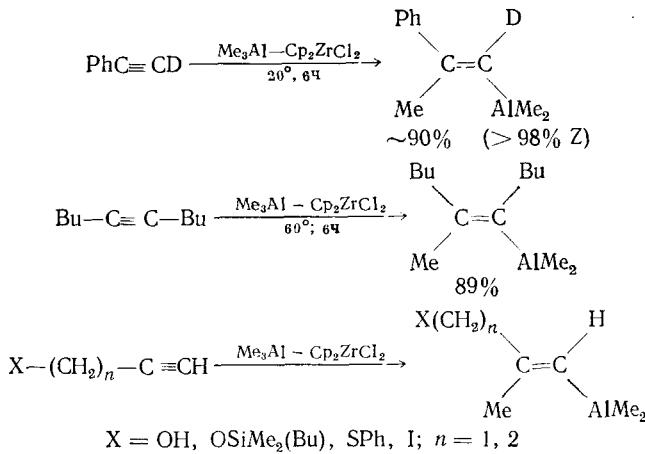
В течение последних 4—5 лет появились работы, свидетельствующие о возможности осуществления при помощи цирконийсодержащих катализаторов гидрометаллизации олефинов гидридами и гидридными комплексами Mg и Zn [111, 115—117].

В частности, авторами подробно исследовано гидрометаллирование линейных и циклических олефинов ZnH_2 . Реакция осуществляется при 80° в среде ароматических либо алифатических углеводородов. Наиболее активным катализатором данной реакции оказался $Zr(OBu)_3Cl$, полученный взаимодействием $ZrCl_4$ с $Zr(OBu)_4$. В процессе реакции одновременно с диалкилатами цинка образуются металлический цинк, водород и насыщенные углеводороды, что авторы [117] объясняют нестойкостью промежуточных алкилцинкгидридов в условиях реакции:



Интересно отметить, что при окислении реакционной массы кислородом вместо ожидаемых алкилгидропероксидов [118] были получены соответствующие первичные спирты, что, очевидно, также можно объяснить влиянием циркониевых катализаторов.

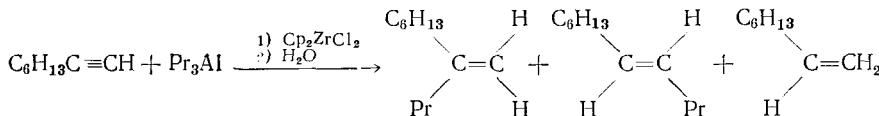
В 1978 г. Негиши с сотр. [110, 119] впервые осуществили катализированное Cp_2ZrCl_2 регио- и стереоселективное *цис*-карбоалюминирование моно- и дизамещенных ацетиленов триметилалюминием. В данную реакцию могут быть вовлечены замещенные ацетилены, содержащие алкильные, алкенильные и ароматические группировки, в том числе пропаргильные и гомопропаргильные производные. Как правило, реакция карбометаллирования протекает с высокой стереоселективностью, достигающей 95—100% [110, 119].



Карбометаллирование монозамещенных ацетиленов Me_3Al , катализированное Cp_2ZrCl_2 , может служить простым и эффективным методом получения тризамещенных слефинов с *цик-конфигурацией* двойной связи.

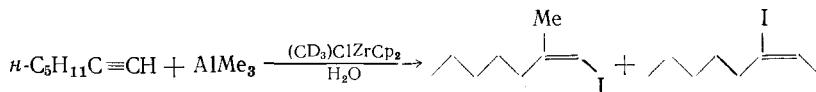
зи, перспективных в качестве синтонов для синтеза природных продуктов изопренOIDной структуры [110].

Структура и природа карбометаллирующего реагента оказывает значительно большее влияние на направление карбоалюминирования ацетиленов, чем структура исходных ацетиленов. В частности, при взаимодействии $\text{n-Pr}_3\text{Al}$ с окт-1-ином региоселективность процесса не превышает 70—80%, а выход продуктов карбометаллирования снижается до 35—75% вследствие одновременного протекания конкурентной реакции гидроалюминирования [110].

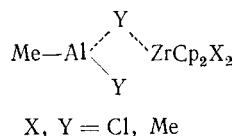


При замене Pr_3Al на $(изо\text{-}\text{Bu})_3\text{Al}$ или $(трет\text{-}\text{Bu})_3\text{Al}$ наблюдается только гидрометаллирование ацетиленов. Процесс гидрометаллирования какmono-, так и дизамещенных ацетиленов удается исключить, используя в качестве карбометаллирующего реагента систему $\text{R}_2\text{AlCl}—\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ [120]. Механизм этой весьма перспективной реакции и роль Cp_2ZrCl_2 в ней до сих пор остаются неясными.

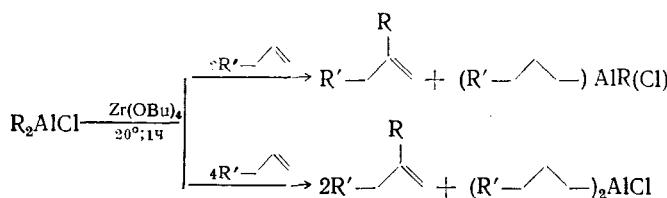
На основании результатов, полученных в последнее время [121], Негиши отвергает высказанное им же ранее [122] предположение о том, что процесс карбометаллирования осуществляется путем последовательно протекающих реакций переметаллирования, карбоцирконирования и переметаллирования. Более того, галоген-алкильный обмен между атомами Al и Zr, который считался ранее необходимым условием для протекания карбометаллирования, не только не является определяющей стадией, но и благоприятствует конкурентной реакции гидроалюминирования [121]. Так, в биметаллической системе $\text{Me}_3\text{Al}—\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{Me}$, в отличие от реагента $\text{Me}_3\text{Al}—\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$, не наблюдается галоген-алкильного обмена, однако скорость карбометаллирования ацетиленов в обоих случаях одинакова. При карбометаллировании гепт-1-ина реагентом $\text{Me}_3\text{Al}—\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CD}_3)\text{Cl}$ после обработки продуктов реакции I_2 с количественным выходом образуется смесь 1-иод-2-метилгепт-1-*E*-ена и 3-иодгепт-2-*Z*-ена. Содержание дейтерированных олефинов в этих опытах не превышает 4%.



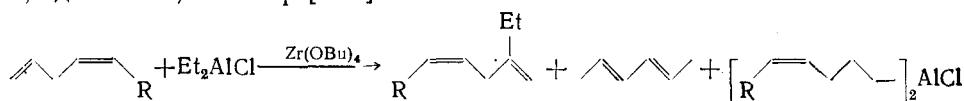
На основании этих данных Негиши делает вывод, что катализированное цирконием карбоалюминирование ацетиленов Me_3Al является, по крайней мере в типичных случаях, процессом прямого карбометаллирования при содействии комплексов циркония. В качестве активного интермедиата предполагается биметаллический комплекс следующей структуры [121]:



Авторами данного обзора впервые установлено, что соединения циркония катализируют также карбометаллирование α -олефинов алюминий- и магнийорганическими соединениями [112, 123—125]. Так, при взаимодействии α -олефинов с диалкилалюминийгалогенидами в присутствии $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ селективно образуются метиленалканы и соответствующие высшие ди(*n*-алкил) алюминийгалогениды, что может быть объяснено последовательным протеканием реакций карбо- и гидроалюминирования [112]:

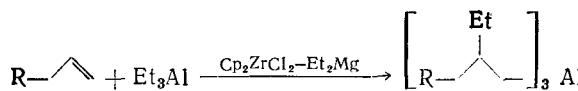


Величина углеводородного радикала, как и наличие локализованной дизамещенной двойной связи в молекуле исходного α -олефина, не влияют на направление реакции, однако в последнем случае выход продуктов реакции уменьшается вследствие частичной изомеризации исходного 1,4-диена в 2,4-изомер [112].



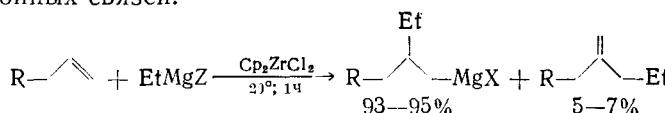
Сопряженные диены в условиях данной реакции полимеризуются, а β,β' -дизамещенные олефины дают, как это отмечалось выше, исключительно продукты гидроалюминирования. Наиболее селективно действующими реагентами являются диалкилгалогеналаны.

Наибольшие выходы продуктов карбоалюминирования были получены при использовании диэтилалюминийхлорида, тогда как с увеличением длины углеводородного радикала при атоме алюминия выход их несколько понижается [112]. Высшую катализитическую активность и селективность действия в данной реакции проявляет Zr(OBu)_4 . В присутствии ZrCl_4 и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{ZrCl}_2$, а также TiCl_4 и Ti(OBu)_4 образуется смесь продуктов гидро- и карбометаллирования, а также олигомеризации исходных олефинов, тогда как Cp_2ZrCl_2 и $\text{Zr}(\text{acac})_4$ оказались совершенно не активными в этой реакции. Однако Cp_2ZrCl_2 в присутствии эквивалентного количества $(\text{изо-Bu})_3\text{Al}$ или Et_2Mg катализирует селективное карбоалюминирование α -олефинов не только диэтилмагнием, но и триэтилалюминием. Интересно отметить, что в данном случае процесс останавливается на стадии карбоалюминирования [126, 79].



Указанная реакция положена в основу синтеза 2-этилгексанола из гекс-1-ена и AlEt_3 [127].

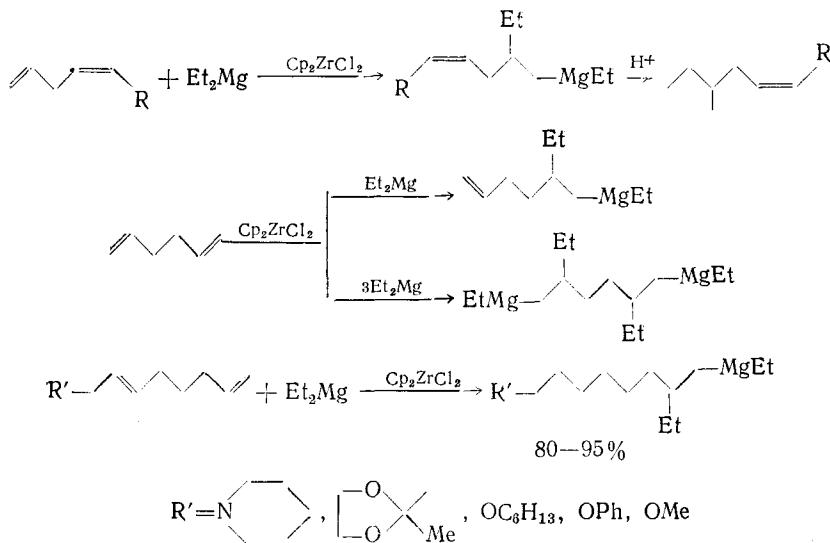
Применение Cp_2ZrCl_2 позволило осуществить в мягких условиях рециоселективное карбомагнирование α -олефинов с помощью Et_2Mg или EtMgX (где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [125, 128]. В отличие от описанной выше реакции α -олефинов с R_2AlCl , процесс не сопровождается последующим гидрометаллированием. В связи с этим механизм образования незначительных количеств (5—7%) β -алкилированных олефинов в условиях карбомагнирования пока неясен. Следует отметить, что ZrCl_4 и Zr(OBu)_4 реакцию карбомагнирования не катализируют; в их присутствии отмечено образование 3—5% продуктов гидромагнирования. Интересно, что действие Cp_2ZrCl_2 полностью блокируется добавками эквивалентных количеств углеводородов, содержащих тройную связь либо сопряженную систему двойных связей.



В реакцию с α -олефинами вступает одна этильная группа из молекулы Et_2Mg или половина этильных групп, входящих в состав EtMgX , причем последний реагирует гораздо медленнее, чем Et_2Mg . Это позволило

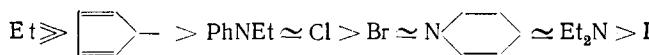
предположить, что EtMgX в условиях реакции диспропорционирует на MgX_2 и MgEt_2 , который далее и участвует в карбомагнировании [128].

Описанный метод применим к широкому кругу α -олефинов, содержащих как внутренние двойные связи, так и различные функциональные заместители, причем региоселективность процесса остается неизменной.



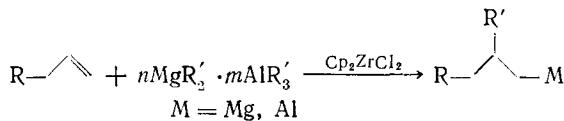
Электроноакцепторные заместители при аллильном атоме углерода заметно понижают активность двойной связи в реакции карбомагнирования.

Комплекс Cp_2ZrCl_2 катализирует карбомагнирование α -олефинов под действием не только Et_2Mg и EtMgX , но и ряда других нетривиальных реагентов Гриньара типа RMgZ , причем скорость карбомагнирования падает в ряду Z :



Совсем неактивны в реакции карбомагнирования соединения типа $\text{R}'\text{OMgR}$, RMgSR , RMgF и $\text{RMgC}\equiv\text{CR}'$ [129, 130]. В случае высших диалкилатов магния R_2Mg ($\text{R} = n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $n\text{-Okt}$) наряду с продуктами прямого карбометаллирования образуется значительное количество ненасыщенных магнийорганических соединений [130].

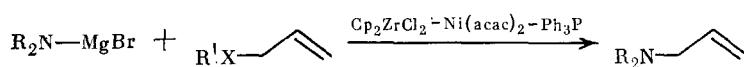
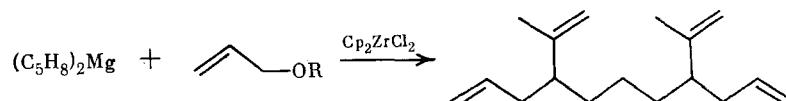
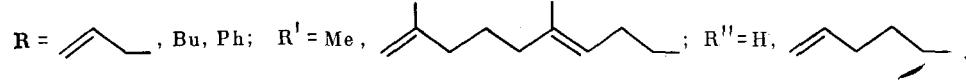
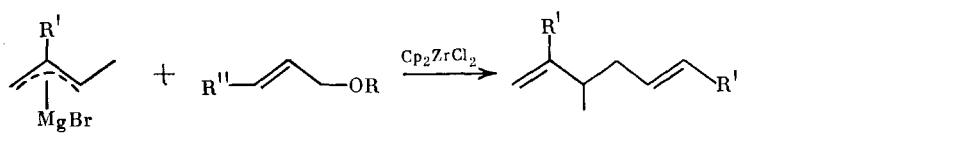
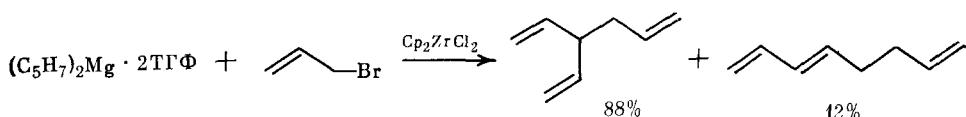
Недавно показана принципиальная возможность катализированного солями Zr карбометаллирования α -олефинов биметаллическими соединениями в углеводородной среде [130].



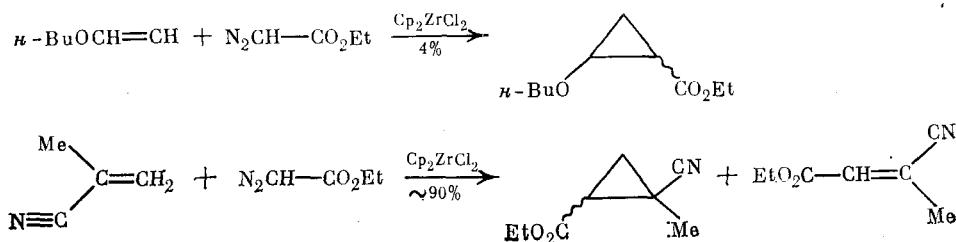
Рассмотренная реакция открывает широкие возможности для разработки новых эффективных технологических карбо- и гидрометаллирующих реагентов.

3. Прочие примеры использования цирконийсодержащих катализаторов

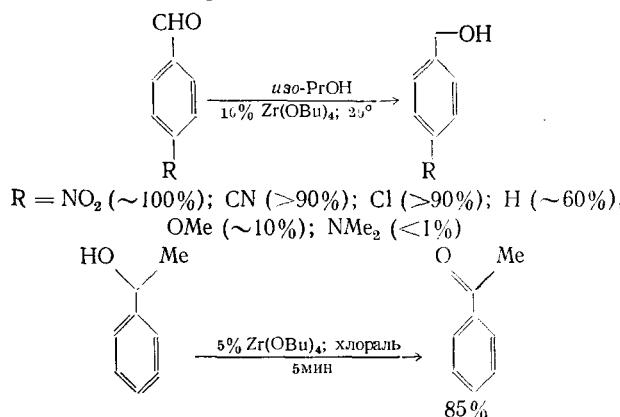
Несомненный интерес и практическую ценность представляют реакции кросс-сочетания диенмагниевых комплексов [131—133], а также алкенилмагнийбромидов и амидов магния с аллил- и арилгалогенидами, катализированные Cp_2ZrCl_2 и биметаллическими катализаторами [132].



Недавно опубликованы два сообщения [134—135], касающиеся применения Cp_2ZrCl_2 в качестве катализатора циклопропанирования олефинов с активированной двойной связью диазоуксусным эфиром.



Имеются данные о применении тетрааллоксидов циркония в качестве катализаторов восстановления карбонильных соединений по Meerwein—Пондорфу—Верлею либо окисления ароматических спиртов по Оппенауэру в присутствии хлорала [59].



За время подготовки рукописи к печати появились публикации, касающиеся отдельных ее разделов. Так, было проведено гидроцирконирование алифатических и ароматических нитрилов; для образующихся комплексов постулируется гетероалленовая структура [136]. Для проведения гидроцирконирования ненасыщенных соединений предложена система Cp_2ZrCl_2 — *трет*- BuMgCl ; с ее помощью удалось впервые осуществить карбоцирконирование 1,3-диенов [137]. Исследована конденсация кротилциркониевых комплексов с альдегидами в присутствии BF_3 , приводящая к β -метилгомоалильным спиртам преимущественно *treo*-кон-

фигурации [138]. Показана возможность восстановления трихлорметильных групп в полихлоралканах гидридными комплексами циклопентадиенилциркония [139]. Продолжается исследование, направленное на повышение активности алкилиденциркониевых комплексов в реакции карбонилолефинирования [140]. С использованием комплексов двухвалентного циркония осуществлено превращение ω -винил-1-силикл-1-ионов в циркониабицикланы, дающие после обработки CO соответствующие α -силикобициклопентеноны [141].

Ряд интересных результатов получен и в области гидро- и карбометаллирования с участием цирконийсодержащих катализаторов [142—147].

Все изложенные выше результаты свидетельствуют о перспективности использования соединений циркония в синтетической практике, в том числе для регио- и стереоселективного синтеза сложных органических молекул. Можно надеяться, что дальнейшие исследования в этой области позволят разработать новые высокоеффективные реагенты и катализаторы для органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwartz J., Labinger J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, v. 15, p. 333.
2. Schwartz J. *Pure Appl. Chem.*, 1980, v. 52, p. 733.
3. Wailes P. C., Weigold H. *J. Organometal. Chem.*, 1970, v. 24, p. 405.
4. Wailes P. C., Weigold H., Bell A. P. *Ibid.*, 1972, v. 43, p. C32.
5. The Aldrich-Europe Catalog Handbook of the Fine Chemicals, 1981—1982, p. 126.
6. Hart D. W., Schwartz J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 8115.
7. Brown H. C., Zweifel G. *Ibid.*, 1967, v. 89, p. 561.
8. Толстиков Г. А., Юрьев В. П. *Алюминийорганический синтез*. М.: Наука, 1979, с. 20.
9. Gibson T., Tulich L. J. *Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 737.
10. Мифтахов М. С., Сидоров Н. Н., Толстиков Г. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 2748.
11. Свиридов А. Ф., Ермоленко М. С., Кочетков Н. К. Там же, 1982, с. 2568.
12. Qian C., Liu K., Zhou H. In: *Fundam. Res. Organomet. Chem. Proc. China — Japan — U. S. Trilateral Semin. Organomet. Chem./Ed. by Tsutsui M., Ishii Y., Huang Y. N. Y.: Van Nostrand Reinhold*, 1982, p. 705; C. A. 1982, v. 97, 182575.
13. Tam W., Rittig M. F. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 108, p. C1.
14. Hartner F. W., Schwartz J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 4979.
15. Hartner F. W., Schwartz J., Clift S. M. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 640.
16. Ng K. S., Laycock D. E., Alper H. *J. Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 2899.
17. Laycock D. E., Alper H. *Ibid.*, 1981, v. 46, p. 289.
18. Bertello C. A., Schwartz J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 262.
19. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. *Бороорганические соединения в органическом синтезе*. М.: Наука, 1977, с. 315.
20. Patridge I. I., Chadna N. K., Uskovic M. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 532.
21. Brown C. K., Nowat W., Yugupsky G., Wilkinson G. *J. Chem. Soc., A*, 1971, p. 850.
22. Messing A. W., Ross F. P., Norman A. W., Okamura W. H. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 3635.
23. Hart D. W., Blackburn T. F., Schwartz J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 679.
24. Wailes P. C., Weigold H., Bell A. P. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 27, p. 373.
25. Corey E. J., Trybulski E. I., Melvin L. S., Nicolaou K. C., Sechrist J. A., Lett R., Sheldrake P. W., Falck J. R., Brunnelle D. I., Haslanger M. F., Kim S., Yoo S. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 4618.
26. Vincent P., Beaucourt J.-P., Pichat L. *Tetrahedron Letters*, 1982, v. 23, p. 63.
27. Cesariotti E., Chiesa A., Maffi S., Ugo R. *Inorg. Chim. Acta*, 1982, v. 64(4), p. L207.
28. Sorrel T. N. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 4985.
29. Labinger J. A., Hart D. W., Seibert W. E., Schwartz J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 3851.
30. Blackburn T. F., Labinger J. A., Schwartz J. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3041.
31. Gibson T. *Ibid.*, 1982, v. 23, p. 157.
32. Bertello C. A., Schwartz J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 228.
33. Wailes P. C., Weigold H., Bell A. P. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 33, p. 181.
34. Wailes P. C., Weigold H., Bell A. P. *Ibid.*, 1971, v. 34, p. 155.
35. Negishi E., Van Horn D. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 3168.
36. Okukado N., Van Horn D. E., Klima V. L., Negishi E. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 1027.
37. Matsushita H., Negishi E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 2882.
38. Negishi E. In: *Aspects of Mechanism in Organometallic Chemistry/Ed. Brewster H. N. Y.: Plenum Press*, 1978, p. 285.
39. Negishi E., Okukado N., King A. O., Van Horn D. E., Spiegel B. I. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2254.

40. Hayashi Y., Riediker M., Temple J., Schwartz J. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2629.
41. Temple J. S., Schwartz J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7382.
42. Temple J. S., Riediker M., Schwartz J. Ibid., 1982, v. 104, p. 1310.
43. Carr D. B., Schwartz J. Ibid., 1979, v. 101, p. 3521.
44. Loots M. J., Schwartz J. Ibid., 1977, v. 99, p. 8045.
45. Schwartz F. M., Loots M., Kosugi H. Ibid., 1980, v. 102, p. 1333.
46. Dayrit F. M., Gladkowski D. E., Schwartz J. Ibid., 1980, v. 102, p. 3976.
47. Dayrit F. M., Schwartz J. Ibid., 1981, v. 103, p. 4466.
48. Loots M., Schwartz J. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4381.
49. Yamamoto Y., Maruyama K. Ibid., 1980, v. 21, p. 4607.
50. Schwartz J., Hayashi Y. Ibid., 1980, v. 21, p. 1497.
51. Evans D. A., McGee L. R. Ibid., 1980, v. 21, p. 3975.
52. Evans D. A., McGee L. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2876.
53. Yamamoto Y., Maruyama K. Ibid., 1981, v. 22, p. 2895.
54. Carr D. B., Schwartz J. Ibid., 1977, v. 99, p. 638.
55. Carr D. B., Schwartz J. J. Organometal. Chem., 1977, v. 139, p. C21.
56. Budnik R. A., Kochi J. K. Ibid., 1976, v. 116, p. C3.
57. Yoshijiji M., Loots M. J., Schwartz J. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1303.
58. Weidman B., Maycock C., Seebach D. Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, p. 1552.
59. Weidman B., Seebach D. Angew. Chem., 1983, B. 95, S. 12.
60. Reetz M. T., Steinbach R., Westermann J., Urz R., Wenderoth B., Roland P. Ibid., 1982, B. 94, S. 133.
61. Nakamura A., Yasuda H., Kajihara Y., Nagasuna K. Chem. Letters, 1981, p. 719.
62. Yasuda H., Kajihara Y., Nagasuna K., Mashima K., Lee K., Nakamura A. Organometallics, 1982, v. 1, p. 388.
63. Yasuda H., Kajihara Y., Mashima K., Nagasuna K., Makamura A. Chem. Letters, 1981, p. 671.
64. Akita M., Yasuda H., Nakamura A. Ibid., 1983, p. 217.
65. Mashima K., Yasuda H., Asami K., Nakamura A. Ibid., 1983, p. 219.
66. Dorf U., Engel K., Erker G. Organometallics, 1983, v. 2, p. 462.
67. Famili A., Farona M. F., Thanedar Sh. Chem. Commun., 1983, p. 435.
68. Erker G., Engel K., Atwood J. L., Hunter W. E. Angew. Chem. Suppl. 1983, № 6, p. 675.
69. Erker G., Wicher J., Engel K., Krüger C. Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 3300.
70. Erker G., Engel K., Krüger C., Chiang A.-P. Ibid., 1982, B. 115, S. 3311.
71. Wreford S. S., Whitney J. F. Inorg. Chem. 1981, v. 20, p. 3918.
72. Schwartz J., Ward M. D. J. Molecular Catalysis, 1980, № 8, p. 465.
73. Couturier S., Gautheron B. J. Organometal. Chem., 1978, v. 157, p. C61.
74. Couturier S., Tainturier G., Gautheron B. Ibid., 1980, v. 195, p. 291.
75. Datta S., Wreford S. S., Beatty R., McNeese T. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1053.
76. Datta S., Fischer M. B., Wreford S. S. J. Organometal. Chem., 1980, v. 188, p. 353.
77. Джемилев У. М., Толстиков Г. А., Рафиков С. Р., Далин М. А., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Масагутов Р. М., Максимов С. М., Иванов Г. Е. Авт. свид. СССР 857097 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 31.
78. Джемилев У. М., Толстиков Г. А., Рафиков С. Р., Рутман Г. И., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Шаванов С. С., Гершанов Ф. Б., Егоричева С. А. Авт. свид. СССР 941340 (1982); Бюл. изобр., 1982, № 25.
79. Ибрагимов А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: ИХ БФАН СССР, 1981.
80. Белова В. Н., Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Мельников В. Н., Герасина М. П., Дьячковский Ф. С., Биркенштейн М. А. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Тезисы докл. VI Всесоюз. конф. Алма-Ата: Наука, 1983, ч. 2. с. 191.
81. Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А., Зеленова Л. М., Джемилев У. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2320.
82. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А., Бутеев В. Д. Авт. свид. СССР 793972 (1980); Бюл. изобр., 1981, № 1.
83. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Толстиков Г. А., Ибрагимов А. Г. Тезисы XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, т. 4. М., 1980, с. 54.
84. Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г. В кн.: Тезисы докл. конференции молодых ученых. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1981, с. 26.
85. Bittrich H., Bittrich R., Sass L., Zirz P. J. prakt. Chem., 1981, B. 323, S. 177.
86. Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А., Зеленова Л. М., Джемилев У. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1410.
87. Америк Ю. Б. В кн.: Новые аспекты нефтехимического синтеза. М.: Изд. ИНХС им. А. В. Топчиева, 1978, с. 28.
88. Misono A., Uchida Y., Furuhata K., Yoshida Sh. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 1383.
89. Uchida Y., Furuhata K., Yoshida Sh. Ibid., 1971, v. 44, p. 1966.
90. Misono A., Uchida Y., Furuhata K., Yoshida S. Ibid., 1969, v. 42, p. 2303.
91. Morikawa H., Sato T. Яп. пат. 78-101375 (1978); РЖХим., 1978, 23Н196.
92. Morikawa H., Kitazume Sh. Пат. США 4071575 (1978); РЖХим., 1978, 21Н17.
93. Morikawa H., Kitazume Sh. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1979, v. 18, p. 254; C. A., 1979, v. 91, 193447.

94. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Вострикова О. С., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2071.
95. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Вострикова О. С., Толстиков Г. А., Зеленова Л. М. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, с. 2313.
96. Ибрагимов А. Г., Джемилев У. М., Вострикова О. С. Авт. свид. СССР 997798 (1982); Бюл. изобр., 1983, № 7.
97. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А., Панасенко А. А. В сб.: Развитие органического синтеза на основе изучения общих закономерностей и механизмов реакций органической химии. Тезисы докл. Всесоюз. конф. памяти академика А. Е. Фаворского. Л., 1980, с. 149.
98. Kabilitz H. J., Wilke G. J. Organometal. Chem., 1972, v. 44, p. C49.
99. Kabilitz H. J., Wilke G. Ibid., 1973, v. 51, p. 241.
100. Asinger F., Fell B., Janssen R. Chem. Ber., 1964, B, 97, S. 2515.
101. Sato F., Sato S., Sato M. J. Organometal. Chem. 1976, v. 122, p. C25.
102. Sato F., Sato S., Kodama H., Sato M. Ibid., 1977, v. 142, p. 71.
103. Shoer L. I., Gell K. J., Schwartz J. Ibid., 1977, v. 136, p. C19.
104. Sato F., Tomura Y., Ishikawa H., Sato M. Chem. Letters, 1980, p. 99.
105. Sato F., Tomura Y., Ishikawa H., Sato M. Kenkyu Hokoku — Asahi Garasu Kogou Gijutsu Sohorekai, 1980, v. 37, p. 123; С. А., 1982, v. 95, 80036.
106. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2134.
107. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Вострикова О. С., Толстиков Г. А. Там же, 1982, с. 669.
108. Negishi E., Yoshida T. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 1501.
109. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А., Зеленова Л. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 476.
110. Negishi E. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 2333.
111. Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А., Султанов Р. М., Джемилев У. М. В сб.: Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982, с. 58.
112. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А., Зеленова Л. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 360.
113. Ибрагимов А. Г., Вострикова О. С., Джемилев У. М. Авт. свид. СССР 1085981 (1984); Бюл. изобр., 1984, № 14.
114. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Вострикова О. С. Авт. свид. СССР 1097628 (1984); Бюл. изобр., 1984, № 22.
115. Джемилев У. М., Губайдуллин Л. Ю., Султанов Р. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 714.
116. Bogdanovic B., Schwickardi M., Sikorsky P. Angew. Chem., 1982, B, 94, S. 206.
117. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Султанов Р. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1195.
118. Шевердина Н. И., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. ЦИНК. Кадмий. М.: Наука, 1964, с. 44.
119. Van Horn D. E., Negishi E. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2252.
120. Yoshida T. Chem. Letters, 1982, p. 293.
121. Yoshida T., Negishi E. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4985.
122. Yoshida T., Negishi E. Ibid., 1981, v. 103, p. 1276.
123. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Толстиков Г. А., Ибрагимов А. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2626.
124. Вострикова О. С., Джемилев У. М. В сб.: Тезисы докл. конференции молодых ученых. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1979, с. 22.
125. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Султанов Р. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 219.
126. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 201.
127. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г. Авт. свид. СССР 1051054 (1983); Бюл. изобр., 1983, № 40.
128. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Султанов Р. М., Куковинец А. Г., Халилов Л. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2053.
129. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Султанов Р. М. В сб.: Всесоюзн. совещ. «Металлоорганические соединения непереходных металлов в синтезе и катализе». Тезисы докл. Пермь, 1983, с. 69.
130. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Султанов Р. М., Ибрагимов А. Г. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Тез. докл. Л., 1984, т. 1, с. 223.
131. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Сараев Ф. А., Минскер Д. М., Грибанова Е. В. Там же, с. 259.
132. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Минскер Д. Л., Сараев Ф. А. В сб.: Катализитические реакции в жидкой фазе. Тезисы докл. VI Всесоюзн. конф. Алма-Ата, 1983, ч. 2, с. 165.
133. Yasuda H., Yamaguchi M., Nakamura A., Seit T., Kay Y., Yasuda N., Kasai N. Bull. Chem. Soc. Japan., 1980, v. 53, p. 1089.
134. Tamblin W. H., Hoffman S. R., Doyle M. P. J. Organometal. Chem., 1981, v. 216, p. C64.
135. Doyle M. P., Doroco R. L., Tamblin W. H. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 4059.
136. Erker G., Frömlberg W., Atwood I., Hunber W. E. Angew. Chem., 1984, B, 96, S. 72.

137. Negishi E., Miller J., Yoshida T. *Tetrahedron Letters*, 1984, v. 25, p. 3407.
138. Yamamoto Y., Komatsu T., Maruyama K. *J. Organomet. Chem.*, 1985, v. 285, p. 31.
139. Брайнина Е. М., Стрункина Е. И., Кузьмина Н. А., Гречкина Е. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 228.
140. Clift S., Schwartz J. *J. Organometal. Chem.*, 1985, v. 285, p. C5.
141. Negishi E., Holmes S., Tour J., Miller J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 2568.
142. Miller J., Negishi E. *Isr. J. Chem.*, 1984, v. 28, p. 76.
143. Miller J., Negishi E. *Tetrahedron Letters*, 1984, v. 25, p. 5863.
144. Negishi E., Van Horn D. E., Yoshida T., Rand C. L. *Organometallics*, 1983, v. 2, p. 563.
145. Dzhemilev U. M., Vostrikova O. S. *J. Organometal. Chem.*, 1985, v. 285, p. 43.
146. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Султанов Р. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 1430.
147. Гавриленко В. В., Колесов В. С., Захаркин Л. И. Там же, 1985, с. 681.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР, Уфа