

УДК 541.128

НОРБОРНАДИЕНЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Толстиков Г. А.

Обобщены достижения последних лет в области синтеза полициклических углеводородов, в том числе содержащих функциональные заместители, на основе норборнадиена и его производных с использованием металлокомплексных катализаторов. Рассмотрены реакции гомо- и содимеризации норборнадиенов с олефинами, диенами и ацетиленами, протекающие по типу $[2\pi+2\pi]$ -, $[2\pi+2\pi+2\pi]$ - и $[4\pi+4\pi]$ -присоединения под действием комплексов переходных металлов. Приведены данные по синтезу тримеров НБД, а также физико-химические и спектральные характеристики целого ряда уникальных углеводородов. Обсуждены механизмы указанных реакций.

Библиография — 173 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	65
II. Гомодимеризация норборнадиена под действием металлокомплексных катализаторов	66
III. Гомо- и содимеризация замещенных норборнадиенов	77
IV. Синтез тримеров норборнадиена	79
V. Соолигомеризация норборнадиена с ненасыщенными соединениями	81
VI. Механизм димеризации и содимеризации норборнадиенов	89

I. ВВЕДЕНИЕ

С момента появления обзора [1], посвященного проблемам синтеза напряженных каркасных углеводородов исходя из бицикло[2,2,1]гепта-2,5-диена (НБД) (I) с применением методов металлокомплексного катализа, прошло более 10 лет. За прошедший период, особенно в последние годы, эта область химии продолжала интенсивно развиваться. В результате накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал, который в основном сосредоточен в малодоступных для широкого круга химиков изданиях и патентах. Даже поверхностный анализ новейших данных по синтезу каркасных соединений свидетельствует о все возрастающем значении НБД как ключевого и базового мономера для получения в одну стадию уникальных полициклических напряженных углеводородов, среди которых наибольший интерес и практическую ценность представляют гомодимеры, тримеры и содимеры НБД. Гидрированные димеры норборнадиена широко применяются в США для получения высокоплотных и высокоэнергетических углеводородных ракетных горючих многоцелевого назначения [2].

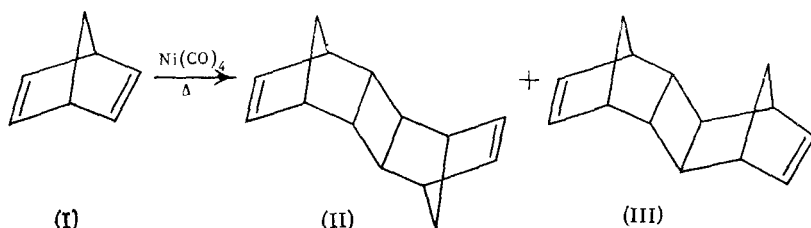
Превращения норборнадиенов в соответствующие циклодимеры и тримеры протекают, как правило, под действием низкозарядных комплексов Ni, Co, Fe, Rh; в меньшей степени используют соединения Mn, Cr, Ti, Pd и Ir. Активные катализаторы получают восстановлением растворимых в органических растворителях комплексов указанных металлов с помощью AlR_3 , $MgRR'$ и их производных. В ряде случаев применяют комплексы переходных металлов, содержащие в своей координационной сфере электронодонорные или электроноакцепторные лиганды.

Систематизация литературного материала в данном обзоре проведена исходя из природы центрального атома металла, так как в подавляющем большинстве случаев направление и структурная избирательность циклоолигомеризации норборнадиенов определяется именно этим фактором.

II. ГОМОДИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Каталитические системы на основе соединений никеля

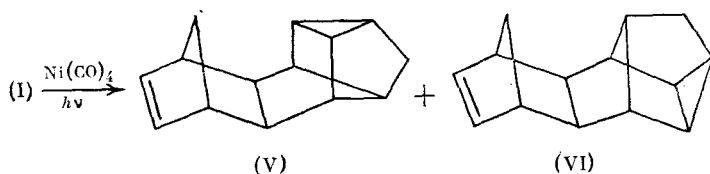
Впервые циклодимеризацию НБД по схеме $[2_{\pi}+2_{\pi}]$ -присоединения осуществили авторы работы [3] с использованием в качестве катализатора тетракарбонила никеля. В дальнейшем [4—6] было установлено, что $\text{Ni}(\text{CO})_4$ способствует образованию смеси изомеров, состоящей из *эндо-транс-эндо*- (II) и *эндо-транс-экзо*-пентацикло[8.2.1.1^{4,7}, 0^{2,9}.0^{3,6}]тетрадека-5,11-диенов (III), общий выход и состав которых существенно зависит от условий димеризации.



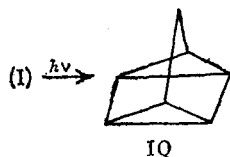
Например, при кипячении смеси НБД и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в соотношении $\text{Ni}(\text{CO})_4$: НБД = 1 : 100 в течение 6,5 ч с количественным выходом получена смесь изомеров (II) и (III) в соотношении 1 : 3 [5]. При проведении реакции в бензоле содержание димера (III) сильно возрастает ((II) : (III) = 1 : 5) [6].

Комплексы неустановленного состава и строения, полученные при обработке тетракарбонилем никеля одного из трех $[2_{\pi}+2_{\pi}]$ -димеров НБД (*экзо-транс-экзо*-пентацикло[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,6}]тетрадека-5,11-диена (IV)) или норборнадиена, направляют реакцию циклодимеризации последнего исключительно в сторону образования изомера (III) [5]. Выход (III) в зависимости от условий приготовления указанных комплексов колеблется от 69 до 91%.

Направление $[2_{\pi}+2_{\pi}]$ -реакции изменяется при проведении циклодимеризации НБД в присутствии каталитических количеств $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и одновременном УФ-облучении. В этих опытах наблюдается образование исключительно $[2_{\pi}+2_{\pi}+2_{\pi}]$ -димеров (V) и (VI) с общим выходом ~11% [5].



К сожалению, авторы работы [5] практически не обсуждают механизм этой интересной реакции. Вероятно, в условиях УФ-облучения первоначально образуется квадрициклан (IQ), который под действием низкозарядных карбонильных комплексов никеля, содержащих в координационной сфере наряду с оксидом углерода и молекулы НБД, легко димеризуется в циклодимеры (V), (VI).



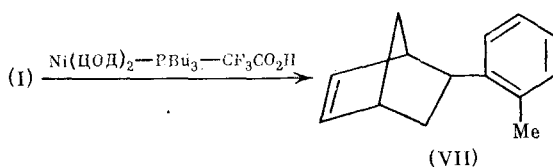
Такой механизм подтверждается результатами работы [7—9], согласно

которым квадрициклан в присутствии комплексных катализаторов на основе соединений Ni, Pd и Rh превращается в $[2_{\pi}+2_{\pi}+2_{\pi}]$ -димеры и содимеры с достаточно высокими выходами.

Замена $\text{Ni}(\text{CO})_4$ на $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ в фотоинициированной реакции циклодимеризации НБД приводит к получению с высокой селективностью *экзо-транс-экзо*-изомера (IV) [10].

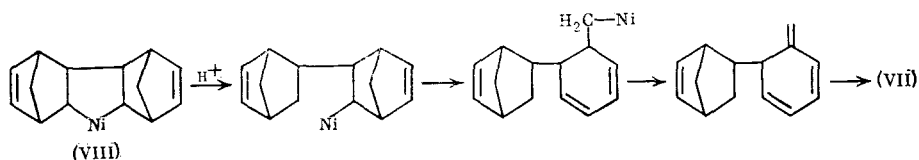
Циклизация по типу $[2_{\pi}+2_{\pi}]$ остается основным направлением реакции димеризации НБД при использовании в качестве катализаторов нульвалентных комплексов никеля, содержащих в координационной сфере олефиновые, диеновые и фосфорорганические лиганды. Так, например, $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$ (где ЦОД — 1,5-циклооктадиен) превращает НБД в *экзо-транс-экзо*-димер (IV) с селективностью 96,5% [11]. При введении в состав $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$ трифенилфосфина селективность образования димера (IV) снижается до 66,1% за счет увеличения доли *эндо-транс-экзо*-изомера (III) [12].

Совершенно иначе протекает димеризация НБД в присутствии каталитической системы $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2-\text{PvBu}_3$, промотированной $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ [12]; единственным продуктом реакции при этом является 5-*экзо*-(О-толил)-норборнен-2 (VII), выход которого составляет 30%.



Без добавления трифторуксусной кислоты с выходом до 60% получена смесь $[2_{\pi}+2_{\pi}]$ -димеров НБД (II) — (IV), однако их изомерный состав авторы [12] не исследовали.

Аналогичное превращение НБД в (VII) происходит в присутствии комплексов типа $\text{NiX}_2 \cdot \text{PvBu}_3$ в растворе изопропиламина [13]. Введение в состав никельфосфинового комплекса NaBH_4 дает возможность увеличить выход продукта (VII) до 81,5% [13]. По мнению авторов [13], реакция осуществляется по схеме, на первой стадии которой происходит активирование НБД путем координации с центральным атомом металла и образование металлоцикла (VIII). Последний в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ претерпевает ряд последовательных превращений, приводящих к образованию димера (VII).



В ряду никельсодержащих катализаторов димеризации НБД по схеме $[2_{\pi}+2_{\pi}]$ -присоединения важная роль принадлежит акрилонитрильным комплексам, подробно изученным в работе [14], которые катализируют димеризацию норборнадиена преимущественно в *эндо-транс-экзо*-изомер (III).

Введение фосфинов в состав акрилонитрильных комплексов никеля приводит к повышению общего выхода димеров, которые представлены, как правило, изомерами (III) и (IV), до 80% при селективности образования изомера (III) 98% [14, 15]. В работе [15] установлено, что соотношение концентраций димеров (III) и (IV) коррелирует с электронной плотностью на атоме никеля: с увеличением эффективного заряда на центральном атоме металла возрастает доля изомера (III). К сожалению, этих данных недостаточно для установления детального механизма реакции циклодимеризации НБД.

Таким образом, циклодимеризация НБД под действием нитрильных комплексов никеля независимо от природы и структуры фосфорорганических лигандов-активаторов протекает с образованием преимущественно *эндо-транс-экзо*-изомера (III). С увеличением температуры реакции доля этого продукта в реакционной смеси возрастает.

Каталитические системы на основе $\text{Ni}(\text{CN})_2$ и фосфинофосфитов активны в циклодимеризации НБД и в отсутствие восстановителя [16, 17]. Так, например, катализатор, приготовленный из $\text{Ni}(\text{CN})_2$ и $\text{PPh}_2(\text{O}i\text{Bu})$, превращает НБД в смесь трех возможных $[2_\pi + 2_\pi]$ -изомеров (II) — (IV) в соотношении 62 : 5 : 33; общий выход $\sim 90\%$.

По-видимому, в условиях реакции каталитически активные комплексы никеля образуются при восстановлении ионов Ni^{2+} под действием исходного диена или продуктов димеризации до Ni^+ или Ni^0 . Например, НБД в присутствии комплекса $[\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot (\text{IV})]$ превращается в димер (IV) с общим выходом 53% [4].

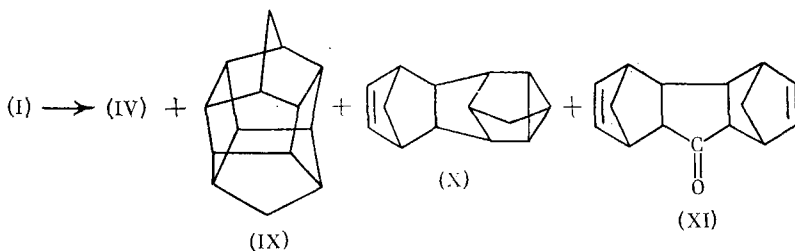
Следует отметить, что двух- и трехкомпонентные каталитические системы, приготовленные из $\text{Ni}(\text{асас})_2$, AlEt_3 и PPh_3 , по производительности значительно превосходят другие известные никельсодержащие катализаторы, эффективность которых не превышает 50—100 молей целевого продукта на 1 г-атом Ni [4, 11, 18—23]. Кроме того, указанные катализаторы активны в димеризации НБД в широком интервале температур (20—200° С) и проводят реакцию как в присутствии растворителей, так и без них. При этом выход смеси димеров (II) — (IV) колеблется от 40 до 87%. Несомненно, эти катализаторы весьма перспективны для промышленной реализации процесса.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что никельсодержащие комплексные катализаторы независимо от природы аниона при атоме металла, а также от структуры лигандов и условий реакции, катализируют циклодимеризацию норборнадиена по схеме $[2_\pi + 2_\pi]$ -присоединения с образованием пентациклических углеводородов.

2. Железосодержащие катализаторы в процессах димеризации норборнадиена

Железосодержащие катализаторы, которые часто используются в процессах димеризации норборнадиена, характеризуются в отличие от никелевых более широким спектром действия. В зависимости от природы выбранного комплекса (лигандное окружение, степень окисления Fe) и условий реакции, они успешно проводят все три варианта циклодимеризации НБД по схемам $[2_\pi + 2_\pi]$ -, $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ - и $[4_\pi + 4_\pi]$ -присоединения.

Впервые образование димера норборнадиена в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ наблюдали еще в 1959 г. [24], однако идентифицировать полученный продукт не удалось. Сообщение [24] стимулировало проведение исследований по циклодимеризации НБД с участием комплексов железа. В качестве катализаторов димеризации НБД были испытаны комплексы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [25—27]. Было найдено, что все указанные карбонилы железа обладают каталитической активностью в реакции циклоолигомеризации НБД и приводят к получению сложной смеси углеводородов и карбонильных соединений. В продуктах обнаружены димеры (IV), (IX), (X) и полициклические кетоны (XI), общий выход которых не превышает 20%.



Димеры (IV) и (IX) идентифицированы как *экзо-транс-экзо-пента-цикло*[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]тетрадека-5,11-диен и гептацикло[6.6.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{10,14}]тетрадекан, однако окончательные доказательства правильности выбранных структур были получены несколько позднее [28, 29]. Авторам не удалось установить структуру гексациклических димеров (X).

В работе [30] для циклодимеризации НБД использованы железонитрозильные комплексы, отличающиеся высокой активностью, производительностью и селективностью действия. С применением $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ получены исключительно $[2_\pi + 2_\pi]$ -димеры (III), (IV) с выходом ~98% [30, 31].

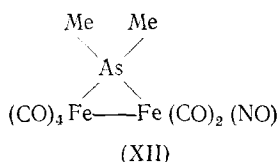
Работа [30] положила начало систематическим поискам и разработке высокоактивных катализаторов селективной циклоолигомеризации НБД. В течение нескольких лет был получен и изучен целый ряд железонитрозильных комплексов и выявлены некоторые закономерности их действия в процессах превращения НБД [32—43].

В частности, было установлено, что каталитически активной частицей, ответственной за формирование молекул димеров НБД, является координационно-ненасыщенный комплекс $\text{Fe}(\text{NO})_2^*$ [30, 31, 39, 40, 42], который образуется, вероятно, в условиях реакции при взаимодействии нитрозилферратов с НБД или димерами.

Подобные результаты были получены при электрохимическом и химическом восстановлении $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ в присутствии PPh_3 [39, 40, 42]. Комплекс $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ количественно превращается в $\text{Fe}(\text{NO})_2^*$, а соединения $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ и $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$ в $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, который, как считают авторы, легко диссоциирует на CO и $\text{Fe}(\text{NO})_2^*$ [44]. В присутствии указанных систем, независимо от структуры и природы исходного комплекса, образуются только $[2_\pi + 2_\pi]$ -димеры (III), (IV).

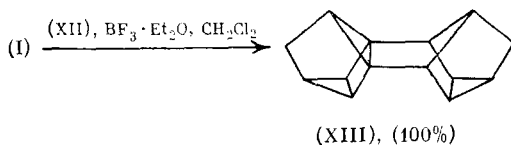
Эти результаты свидетельствуют о неизменности механизма циклодимеризации НБД под действием различных железонитрозильных комплексов. Природа восстановителя практически не влияет на выход димеров (III), (IV) и селективность реакции. При использовании в качестве восстанавливающего реагента порошкообразного цинка конверсия НБД сильно зависит от природы растворителя. Так, высокие выходы димеров (93%) получены в ацетоне и тетрагидрофуране. Выход димеров снижается при проведении реакции в толуоле, метаноле и ацетонитриле [38]. Для каталитической системы $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2/\text{AgBF}_4$ лучшие результаты получены при димеризации НБД в хлористом метиле. В этом случае селективность образования димера (IV) составляет 94% при степени конверсии НБД, равной 76%. Следует отметить, что AgBF_4 — наиболее эффективный промотор в ряду испытанных сокатализаторов.

Недавно была обнаружена высокая каталитическая активность и селективность действия кластерного соединения (XII), относящегося к классу рассматриваемых карбонилнитрозильных комплексов железа, который при 60°С в бензоле количественно превращает НБД в *экзо-транс-экзо-димер* (IV) [45, 46].

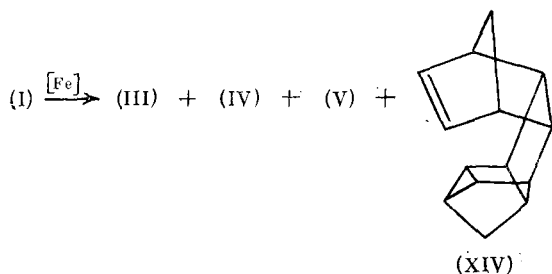


Уникальный случай изменения селективности димеризации НБД наблюдали при добавлении к (XII) эквимольного количества $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [45]. Единственным продуктом реакции становится образованный путем $[4_\pi + 4_\pi]$ -циклоприсоединения димер (XIII): *эндо-эндо-гептацикло-*

[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекан («бинор-S»).



Больших успехов в синтезе пентациклических и гексациклических димеров норборнадиена добился автор патентов [4, 19, 47], который использовал для димеризации НБД каталитические системы $Fe(acac)_3$ — $AlEt_3$ и $Et_2Al(OEt)$. Ацетилацетонат железа, восстановленный триэтилалюминием, катализирует димеризацию НБД с образованием смеси четырех углеводородов (III) (IV), (V), (XIV).



В работе [48] гексациклические изомеры (V) и (XIV) были идентифицированы. Соотношение образующихся изомеров и общий выход зависят от условий реакции и способа приготовления катализатора. Если к катализатору, приготовленному при 0° С добавлять олефин и нагревать при 40° С в течение 20 ч, то с выходом до 97% образуется смесь димеров следующего состава: (III)—63,6%, (IV)—24,3%, (V) + (XIV)—12,1% [4]. Одновременное прибавление норборнадиеновых растворов $Fe(acac)_3$ и $AlEt_3$ в реактор, нагретый до 140—200° С, позволяет получать смеси изомеров (III)—(V), (XIV), содержащие 64—72% гексациклических углеводородов [49—51].

Применение 1,2 бис(дифенилфосфино)этана (БФЭ) и замена триэтилалюминия на диэтилалюминийхлорид в каталитической системе $Fe(acac)_3$ — AlR_3 позволяет повысить селективность образования экзо-экзо-димера (VI) до 80—90% [52, 53], а добавление трифенилфосфина изменяет направление реакции в сторону преимущественного получения эндо-эндо-изомера (XIV) [54].

бис-Циклооктаэтраенжелезо и каталитическая система, полученная восстановлением $FeCl_3$ изопропилмагнийхлоридом, катализируют димеризацию НБД в изомеры (IV) и (VI) с преимущественным образованием последнего [55]. При восстановлении $FeCl_3$ триэтилалюминием или натрием также получают катализатор, активный в реакции циклоприсоединения по $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -типу [56].

Таким образом, среди всех исследованных железосодержащих катализаторов димеризации НБД наибольшей активностью и производительностью (до 1000 молей превращенного НБД на г-атом Fe) обладают каталитические системы типа Циглера—Натта: $Fe(acac)_3$ — $AlR_3(AlEt_3$ или $Et_2Al(OEt))$. Они выгодно отличаются от аналогичных никелевых катализаторов устойчиво высоким выходом димеров (70—90%) и лучшей воспроизводимостью результатов.

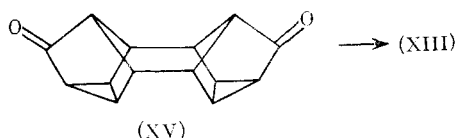
3. Димеризация норборнадиена на кобальтовых катализаторах

Исключительно высокой каталитической активностью в реакциях циклоолигомеризации НБД обладают соединения кобальта. Первое сообщение об их использовании для димеризации НБД относится к 1961 г.

[26]; однако в [26] отсутствуют подробности эксперимента. Позднее в классической работе [28], посвященной установлению стереохимии $[2_{\pi} + 2_{\pi}]$ -димеров НБД, было показано, что $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в сочетании с PPh_3 превращает НБД в смесь двух $[2_{\pi} + 2_{\pi}]$ -изомеров: *эндо-транс-экзо-* (III) и *экзо-транс-экзо-* (IV); соотношение (III) : (IV) равно 1 : 10.

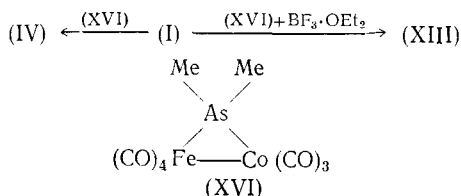
Интересные результаты получены при димеризации НБД в присутствии катализатора $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$, изоэлектронного комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ [30]. Оказалось, что первый проводит реакцию циклоприсоединения по схеме $[2_{\pi} + 2_{\pi}]$ менее селективно. В этих опытах наряду с (IV) образуются $[2_{\pi} + 2_{\pi} + 2_{\pi}]$ -димеры. В работе [30] не приведен количественный состав гексациклических углеводородов (V), (XIV). Между тем димер (IV) можно получить с селективностью до 98%, если использовать в качестве катализаторов комплексы $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]$ или $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]$, промотированные AgPF_4 или NaBPh_4 [32, 34—36].

В работах [1, 57, 58] при исследовании каталитических свойств соединений кобальта в реакциях циклоолигомеризации циклических олефинов и диенов было обнаружено, что комплексы типа $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_n$ (где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) проводят стереоспецифическую димеризацию норборнадиена по схеме $[4_{\pi} + 4_{\pi}]$ с образованием «бинора-S» (XIII) (выход 95%). Строение соединения (XIII) долгое время не удавалось доказать. Однако встречный синтез этого соединения восстановлением diketона (XV) по Кижнеру — Вольфу [59, 60] позволил окончательно установить, что димер (XIII), как и предполагалось [57, 58], имеет строение *эндо-цис-эндо-гептацикло*[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана.



Для проведения циклодимеризации НБД в (XIII) под действием указанных катализаторов необходимы сокатализаторы типа BF_3 , SbF_3 , AlBr_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$, наибольшая эффективность которых достигается при соотношении количеств $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_n$ и кислоты Льюиса, равном 1 : 8. Введение в состав катализаторов оснований Льюиса (пиридин, триэтиламин) способствует образованию преимущественно пента- и гексациклических димеров [57, 61].

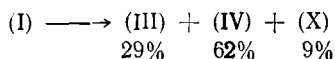
В дальнейшем были получены и изучены би- и полиядерные кобальтовые катализаторы циклодимеризации НБД в пента-, гекса- и гептациклические димеры (III), (IV), (V), (XIII), (XIV). Активность и селективность действия этих комплексов сильно зависит от природы аниона, входящего в координационную сферу центрального атома металла, а также от структуры сокатализаторов (кислот Льюиса), от природы растворителя и условий реакции [57, 59, 62—69]. Так например, трехъядерный комплекс (XVI) превращает НБД в смесь (1 : 1) димеров (IV) и (XIII). При введении в состав катализаторов кислоты Льюиса $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ удается направить процесс в сторону образования (XIII) (выход ~100%) [45, 46]:



При исследовании кинетических закономерностей циклодимеризации НБД в «бинор-S» (XIII) в присутствии биядерного катализатора $(\text{Ph}_2\text{C}_2)\text{Co}(\text{CO})_6$ установлено, что реакция имеет первый порядок по

катализатору, а энергия активации составляет $\sim 38,58$ ккал/моль [63].

Высокой каталитической активностью в реакции димеризации НБД обладают системы, полученные восстановлением $\text{Co}(\text{асас})_2$ под действием алюминийорганических соединений. Так, в присутствии системы $\text{Co}(\text{асас})_2 - \text{AlEt}_3$ образуется смесь, состоящая из димеров (III) — 29%, (IV) — 62% и $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -циклодимеров (X) (выход 9%) неизвестного состава [4].



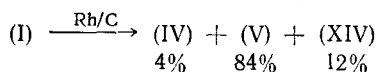
Как отмечают авторы [53], направление циклодимеризации НБД удается полностью изменить, если в качестве катализатора использовать трехкомпонентную систему $\text{Co}(\text{асас})_2 - 1,2\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{этан} - \text{Et}_2\text{AlCl}$. В этом случае с количественным выходом образуется димер (VI). Замена бис-фосфина на PPh_3 приводит к получению изомера (XIII) [61].

Таким образом, кобальтсодержащие катализаторы весьма эффективны для получения гептациклического димера норборнадиена — «бинора-S», который находит широкое применение в синтезе алмазоподобных структур.

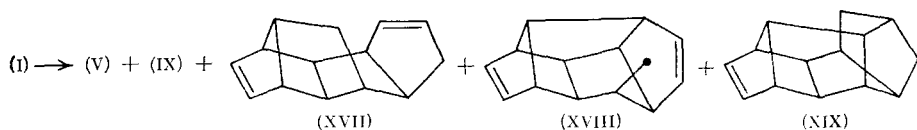
4. Комплексы на основе родия в процессах димеризации норборнадиена

Следует отметить, что родиевые катализаторы в процессах димеризации НБД отличаются низкой селективностью и, как правило, приводят к получению сложной смеси полициклических углеводородов. Основополагающие работы по применению родийсодержащих катализаторов в реакциях димеризации НБД выполнены Катцем с сотрудниками (Колумбийский университет). Этой группе исследователей удалось выделить и идентифицировать целый ряд димеров и тримеров НБД с помощью современных физико-химических методов. К сожалению, они изучили и испытали лишь ограниченное число родиевых комплексов, способных проводить димеризацию или тримеризацию НБД.

Так, например, относительно селективно протекает димеризация НБД на катализаторе 5% Rh/C ; при этом НБД с выходом 53% превращается в смесь изомеров (IV), (V) и (XIV) [71].



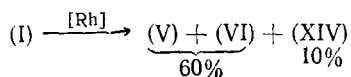
В присутствии комплекса Уилкинсона $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ димеризация НБД сопровождается скелетной изомеризацией образующегося экзо-эндо-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадецена-12 (V) в углеводороды (XVII), (XVIII), (XIX) [29, 72]:



Введение дополнительного количества PPh_3 в состав комплекса $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ практически не влияет на направление реакции димеризации [29], однако при этом заметно изменяется состав продуктов циклодимеризации.

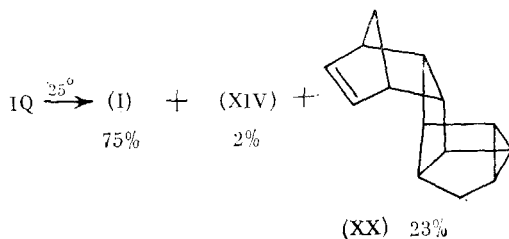
Родиевые катализаторы, полученные восстановлением $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ с помощью Et_2AlCl или EtAlCl_2 , практически с количественным выходом превращают НБД в «бинор-S» (XIII) [73]. Аналогичные результаты получены при использовании каталитических систем довольно сложной структуры: $[\text{Rh}(\text{НБД})_2\text{PF}_6 - \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3]$ или $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} - \text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_2]$ [64, 74]. Под действием комплексов типа $\text{Rh}(\text{НБД})_2\text{BF}_4$ в результате

димеризации НБД в основном образуются гексациклические димеры (V), (VI), (XIV) [75]:



Селективный метод синтеза димера (V) с использованием родиевых катализаторов предложили японские ученые [13]. Авторы применили каталитическую систему $Rh(C_8H_{14})Cl-CF_3CO_2H$ (C_8H_{14} — циклооктен; $Rh : CF_3CO_2H = 1 : 4$).

Следует отметить, что комплексы родия в отличие от других катализаторов, способны превращать квадрициклан (IQ) в соответствующие димеры НБД. Например, при обработке квадрициклана карбоксилатным комплексом $[Rh(НБД)AcO]_2$ в хлористом метиле при комнатной температуре в основном образуется НБД и небольшое количество гексациклических димеров (XIV), (XX). *эндо-экзо*-Изомер (XX) каталитическим путем получен только в указанных условиях [7]:



Исходный НБД по мнению авторов работы [76] играет роль восстановителя карбоксилатных комплексов $Rh(II)$. Согласно [76], процесс димеризации НБД начинается лишь после превращения $Rh(II)$ в $Rh(I)$ под действием НБД. Образующийся в этих условиях комплекс $Rh(I)$ является эффективным катализатором циклодимеризации НБД по $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -типу. Как отмечают авторы работы [74], активность трифторацетатных комплексов родия на порядок выше активности ацетатных. Достаточно активные катализаторы димеризации НБД в смесь (V) и (XIV) получены восстановлением $Rh(acac)_3$ алюмоорганическими соединениями Et_2AlCl и $EtAlCl_2$ [77].

Упомянутыми работами исчерпываются имеющиеся в литературе сведения об использовании комплексов родия в процессах циклодимеризации НБД и его производных. Как следует из результатов, приведенных выше, катализаторы на основе солей родия, модифицированные основаниями или кислотами Льюиса, обладают универсальными свойствами и позволяют получать семь из девяти известных димеров НБД. Однако к настоящему времени изучено и испытано в этих реакциях ограниченное число комплексов родия. Между тем, широкое применение соединений родия в качестве катализаторов циклоолигомеризации норборнадиена и его производных может привести к созданию новых высокоэффективных каталитических систем для селективного получения полициклических углеводородов уникальной структуры из НБД и его производных.

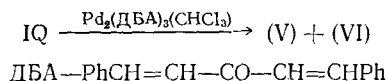
5. Димеризация норборнадиена на других катализаторах

Помимо никель-, железо-, кобальт- и родий-содержащих катализаторов для циклодимеризации НБД используются системы на основе соединений хрома, марганца, палладия, иридия и фениллитий [9, 78, 80, 164].

В частности, при фотолизе гексакарбонила хрома в растворе НБД происходит образование смеси пентациклических углеводородов, состоящей из *эндо-транс-эндо*- (II), *эндо-транс-экзо*- (III) и *экзо-транс-экзо*-изомера (IV) в соотношении 1,4 : 1,0 : 1,8 соответственно [78]. Согласно

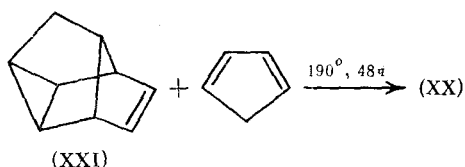
[79], марганцевые катализаторы активны в реакции циклодимеризации НБД, однако авторы не приводят подробных данных о выходе и составе образующихся димеров.

Недавно появилось сообщение [9], в котором показана возможность применения комплексов палладия для селективного превращения квадрициклана (IQ) в смесь димеров (V), (VI) с высоким выходом.



Фениллитий реагирует с бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диеном в эфире и образует смесь двух димеров НБД, выход которых зависит от соотношения исходных реагентов [80].

Труднодоступный димер НБД (XX) с выходом ~77% может быть получен из дельтациклена (XXI) и цикlopентадиена по реакции Дильса — Альдера [48, 81].

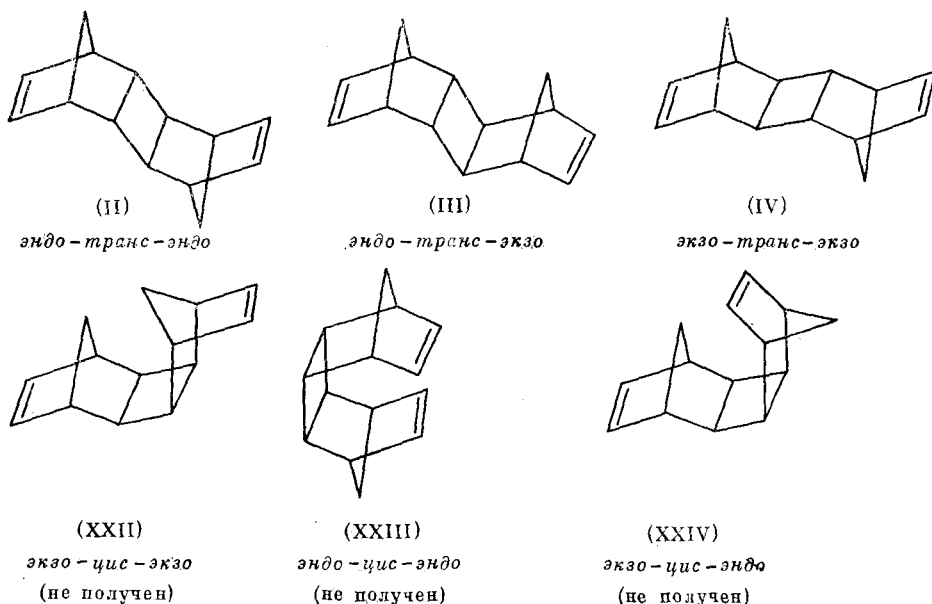


6. Физико-химические свойства димеров норборнадиена

В настоящее время из четырнадцати теоретически возможных димеров НБД, образующихся только в результате циклизации π -связей по реакциям $[2_\pi + 2_\pi]$ -, $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ - и $[4_\pi + 4_\pi]$ -типа, синтезировано девять. Физико-химические характеристики этих соединений, а также их гидрированных производных приведены в таблице. В ряде работ отмечено образование других димеров норборнадиена (XVIII) — (XIX), представляющих собой продукты дальнейшего превращения (скелетной перегруппировки) гексациклических изомеров [29, 72].

Ниже приведены теоретически возможные димеры норборнадиена¹.

1) Пентациклические углеводороды: пентацикло[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]дека-5,11-диены — продукты димеризации НБД по $[2_\pi + 2_\pi]$ -типу:



¹ Названия соединений (II) — (VI), (IX), (XIII), (XIV), (XX), (XXII) — (XXVI) уточнены в соответствии с новыми рекомендациями, приведенными в [82, 83].

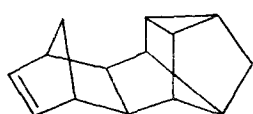
Физико-химические свойства димеров норборнадиена

Соединение	Т. кип., °C/ <i>p</i> , мм рт. ст.	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	(Т. пл.) _Г , °C	$(d_4^{20})_Г$	Ссылки
(II)	75/0,2	92—93	1,516*	—	99—102	—	[28, 84]
(III)	75/0,2	—25	—	—	38—39	—	[28, 84]
(IV)	237/760	67—68	1,518**	—	63,8±0,6	0,983***	[28, 84, 85]
(V)	117—119/10	14—16	1,5457	1,092	21,1±0,7	1,068****	[48, 85]
(VI)	—	—	—	—	12,3±0,2	1,077	[85]
(IX)	—	165—165,5	—	—	—	—	[25]
(XIII)	73/1—2	65—65,5	—	—	—	—	[57]
(XIV)	122/10	—23÷—21	1,5521	1,105	8,0±0,2	1,089	[48, 85]
(XX)	121—122/10	—	1,5446	1,09	—	—	[48]

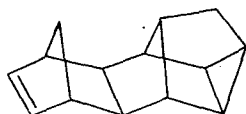
Обозначения: Т. кип. — температура кипения, *p* — давление, Т. пл. — температура плавления, d_4^{20} — плотность, n_D^{20} — показатель преломления; (Т. пл.)_Г и $(d_4^{20})_Г$ — значения для гидрированного димера.

* При 94° C; ** при 79° C; *** при 70° C; **** при 30° C.

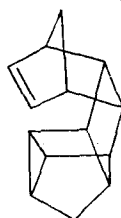
2) Гексациклические углеводороды: гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадец-12-ены — продукты димеризации НБД по $[2_{\pi}+2_{\pi}+2_{\pi}]$ -типу:



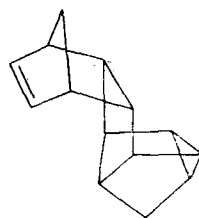
(V)
экзо-экзо



(VI)
экзо-экзо



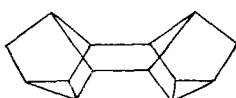
(XIV)
эндо-экзо



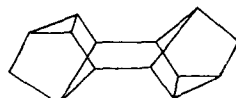
(XX)
эндо-экзо

3) Гептациклические углеводороды — продукты димеризации НБД по $[4_{\pi}+4_{\pi}]$ -типу:

а) гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадеканы

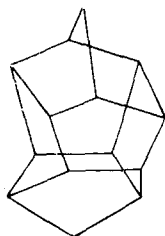


(XIII)
эндо-цис-экзо
(„бинор-S“)



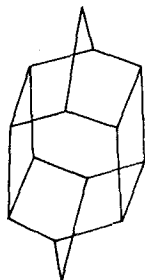
(XXV)
эндо-транс-экзо
(бинор-A, получен изомеризацией бинора-S)

б) гептацикло[6.6.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{10,14}]тетрадекан



(IX)

в) гептацикло[9.3.0.0^{2,5}.0^{3,13}.0^{4,8}.0^{6,10}.0^{9,12}]тетрадекан



(XXVI)
(не получен)

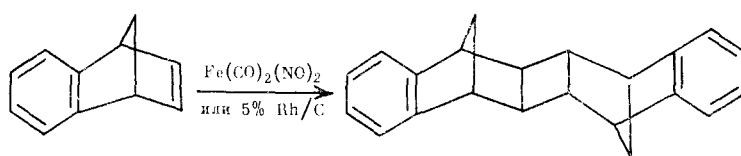
Из-за сложности структуры установление стереохимии димеров НБД потребовало значительных усилий исследователей. Анализируя имеющиеся работы, можно заметить, что наиболее убедительные и однозначные выводы о строении полициклических углеводородов можно получить с использованием всего арсенала современных спектральных методов

[28, 29]. В связи с этим несомненный интерес и практическую ценность представляют исследования, посвященные изучению спектров ЯМР ^{13}C всех известных димеров НБД и их гидрированных производных [87].

III. ГОМО- И СОДИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНАДИЕНОВ

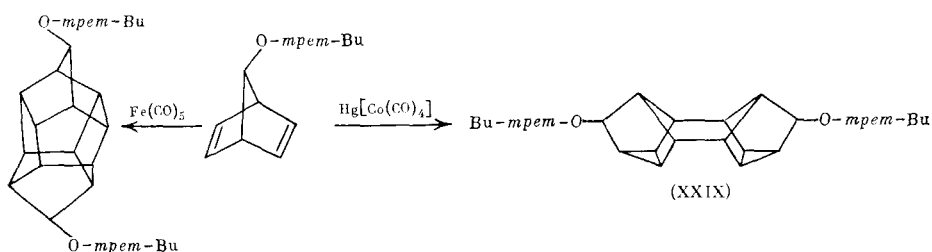
К числу ранних работ по каталитическим превращениям замещенных норборнадиенов относятся исследования по гомоциклодимеризации 1-, 2- и 7-метилбицикло[2,2,1]гепта-2,5-диенов под действием комплексов $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ и $\text{Fe}(\text{acac})_3 - \text{AlEt}_3$ [20, 21, 49, 51]. Как считают авторы, в этих опытах образуются в основном $[2_\pi + 2_\pi]$ - и $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -димеры, однако индивидуальные продукты не были выделены и идентифицированы. К сожалению, в указанных работах отсутствуют сведения, на основе которых можно было бы оценить и сопоставить активность замещенных НБД в реакциях, катализируемых комплексами переходных металлов.

Бензонорборнадиен независимо от природы катализатора (5% Rh/C или $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$) превращается исключительно в (XXVII) [81, 92].

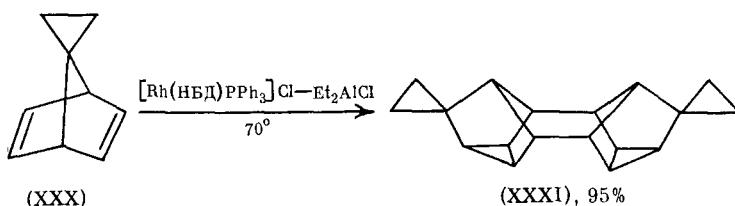


(XXVII), *экзо-транс-экзо*

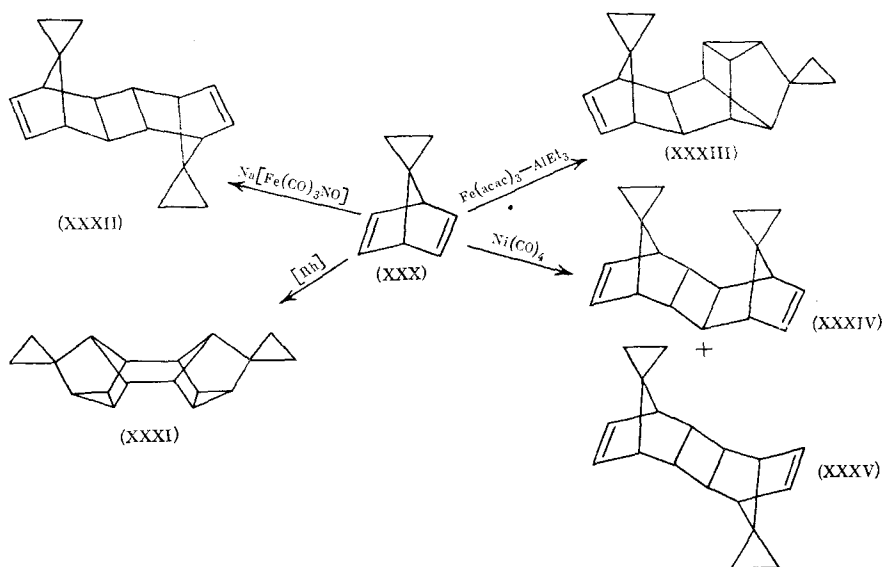
Согласно [86], 7,14-диметилгептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекан образуется при димеризации 7-метилнорборнадиена под действием катализатора состава $(\text{НБД})_2\text{CO}_2(\text{CO})_4 - \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [85]. Установлено, что введение в наиболее удаленное от двойных связей седьмое положение молекулы НБД достаточно объемного *трет*-бутоксильного радикала не оказывает заметного влияния на стереоспецифичность реакции димеризации. В зависимости от природы катализатора образуется либо к 6,13-ди-*трет*-бутоксигептацикло[6.6.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{11,14}]тетрадекан (XXVIII), либо дизамещенный «бинор-S» (XXIX) [60, 88—90].



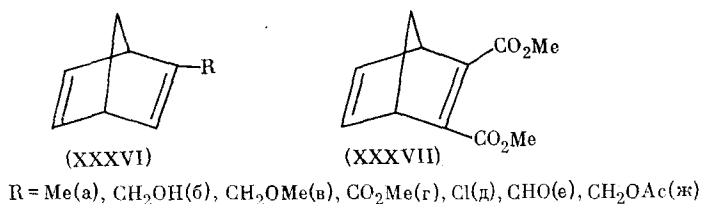
В работах [91, 92, 94] впервые достаточно подробно исследованы превращения 7,7-дизамещенного НБД — *спиро*{бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-7,1'-циклопропана} (XXX). Осуществленная недавно $[4_\pi + 4_\pi]$ -циклодимеризация (XXX) с получением в одну стадию понациклического соединения (XXXI) свидетельствует об исключительной эффективности метода металлокомплексного катализа в синтезе напряженных каркасных углеводородов [91].



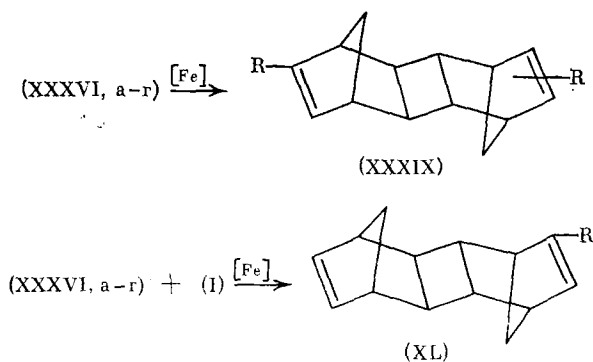
В работах [93—95] установлено, что (XXX) по своей реакционной способности в реакциях циклодимеризации не уступает НБД, для которого удалось получить $[2_{\pi}+2_{\pi}]$ - и $[2_{\pi}+2_{\pi}+2_{\pi}]$ -димеры:



В работах [93, 95] впервые приведены результаты исследования каталитической гомо- и содимеризации 2- и 7-замещенных норборнадиенов (XXXVI, а — ж), (XXX), (XXXVII) в присутствии комплексов $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO}_2)$ и $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$.



Как выяснилось, в реакции гомо- и содимеризации с НБД вступают только диены (XXXVI, а — г) и (XXX), причем образуются 5(6),11-ди- и 5-монозамещенные *экзо-транс-экзо*-пентацикло[8,2.1.1^{4,7},0^{2,9}.0^{3,8}]тетрадека-5,1-диены (XXXIX), (XI).



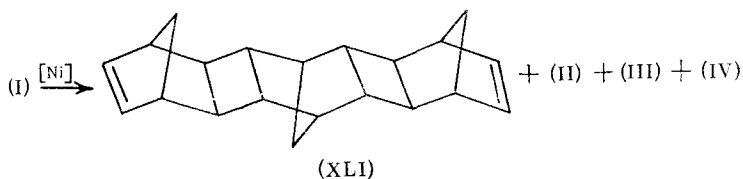
Селективность образования *экзо-транс-экзо*-димеров достаточно высока ($\geq 91\%$).

Замещенные норборнадиены (XXXVI, д — ж) не образуют гомодимеров. Снижение реакционной способности диенов (XXXVI, д — ж) может

быть вызвано изменением энергии π -орбиталей в зависимости от природы заместителей. Однако полученные авторами работы [95] результаты изучения 2- и 7-замещенных НБД с помощью фотоэлектронной спектроскопии позволили количественно определить, что энергия π -орбиталей 1,4-диеновой системы в замещенных НБД изменяется незначительно. В связи с этим авторы [95] полагают, что низкая реакционная способность (XXXVI, д — ж) объясняется их участием в образовании координационно-насыщенных комплексов с центральным атомом металла, которые малоактивны в процессах гомо- и содимеризации. Этот вывод подтверждается тем, что даже незначительные добавки указанных мономеров в реакционную среду дезактивируют катализатор и подавляют димеризацию как НБД, так и замещенных НБД (XXXVI, а — г).

IV. СИНТЕЗ ТРИМЕРОВ НОРБОРНАДИЕНА

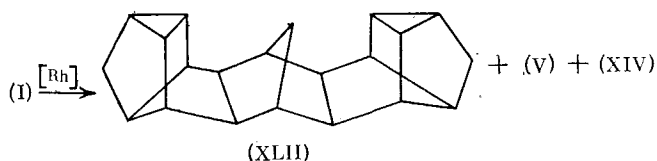
До 1983 г. были получены только два тримера норборнадиена, выделенные с низкими выходами из смеси полициклических продуктов превращения НБД под действием металлокомплексных катализаторов на основе соединений никеля и родия [4, 9—11, 18, 29, 71, 72, 75, 76]. Так, например, в присутствии $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ или $\text{Ni}^0 - \text{PPh}_3$ норборнадиен превращается в *экзо-транс-экзо-транс-экзо-октацикло* [8.8.1.1^{4,7}.1^{13,16}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,18}.0^{12,17}]генэйкоза-5,14-диен (XLI) с выходом ~5% [4, 10, 11, 18].



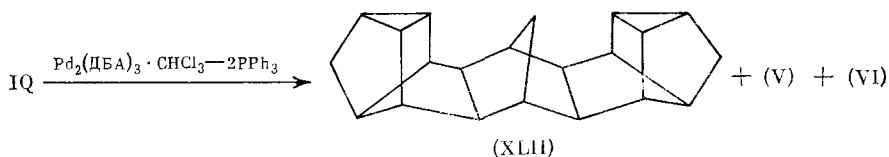
Согласно [4], выход [XLI] увеличивается до 40%, если циклотримеризацию НБД проводить в диоксане в присутствии каталитических количеств $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$. К сожалению, в дальнейшем никому из исследователей, в том числе и авторам данного обзора, не удалось воспроизвести эти результаты.

Более надежный метод синтеза (XLI) заключается, по-видимому, в реакции циклосодимеризации НБД с *экзо-транс-экзо-димером* (IV) на катализаторе $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ [10].

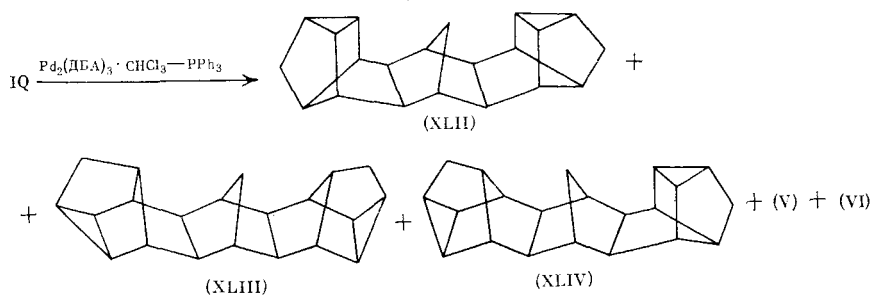
Насыщенный тример (XLII) с двумя циклопропановыми фрагментами получен циклотримеризацией НБД с участием родиевых катализаторов (5% Rh/C, $\text{Rh}(\text{НБД})_2\text{BF}_4$ и $[\text{Rh}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_2$) [71, 75, 76].



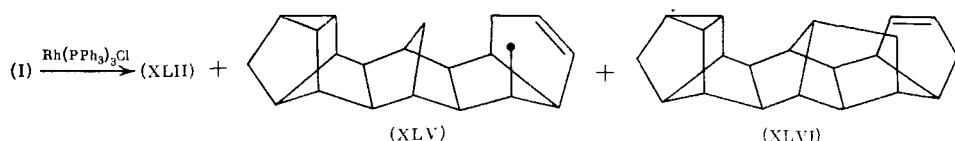
Недавно появилось сообщение о получении (XLII) под действием дибензальацетонового (ДБА) комплекса палладия, активированного трифенилфосфином [9].



В более поздней публикации [96] показано, что результаты работы [9] нуждаются в существенном уточнении. Оказалось, что наряду с димерами (V), (VI) образуются три изомерных циклотримера (XLII)—(XLIV).

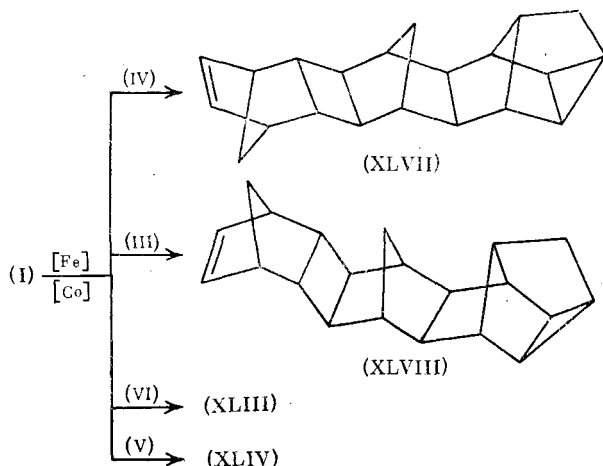


Кроме того, тример (XLII) был синтезирован (с низким выходом) при нагревании НБД с комплексом Уилкинсона $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ [29, 72]. Однако препаративная ценность этих работ невелика, так как выделение (XLII) в чистом виде сильно затруднено из-за наличия в реакционной массе продуктов скелетной изомеризации (XLV), (XLVI).



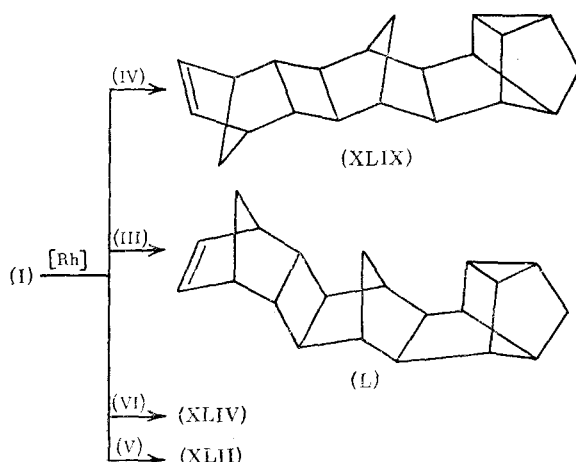
В работе [97] разработаны эффективные методы синтеза ранее не описанных тримеров (XLIII), (XLIV), (XLVII), (XLVIII) циклосдимеризацией НБД с известными димерами (III)—(VI) в присутствии трехкомпонентных каталитических систем $\text{Fe}(\text{acac})_3 - (\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2 - \text{Et}_2\text{AlCl}$ и $\text{Co}(\text{acac})_2 - (\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2 - \text{Et}_2\text{AlCl}$. Три из семи ненасыщенных димеров НБД, а именно (II), (X), (XIV), молекулы которых содержат норборненовый фрагмент с *эндо*-заместителями, в реакцию циклосдимеризации с НБД не вступают [97].

Эти результаты, а также строгая региоселективность присоединения НБД к «смешанному» димеру (III), у которого затрагивается лишь *экзо*-дизамещенный участок молекулы, позволили авторам [97] убедительно объяснить инертность димеров (II), (X), (XIV) стерическими факторами. Следует отметить, что предложенные в этой работе катализаторы дают возможность получения одного из тримеров (XLIII) прямой циклотримеризацией норборнадиена [97, 98].



Тримеры (XLIII), (XLIV), (XLVII), (XLVIII) образованы в результате $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -экзо-экзо-циклоприсоединения молекулы НБД к норборновой двойной связи соответствующего димера.

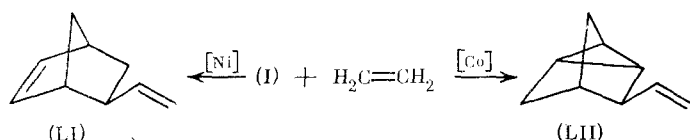
Интересный путь построения тримеров НБД путем $[2_\pi + 2_\pi]$ -экзо-эндо-циклоприсоединения предложен в работе [99]. Эта реакция, ускоряемая различными комплексами родия ($\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$, $[\text{Rh}(\text{AcO})_2]_2$ и др.), может служить удобным и перспективным методом получения двух ранее неизвестных (XLIX), (L) и двух описанных ранее [99] тримеров НБД (XLII), (XLIV).



V. СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНАДИЕНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

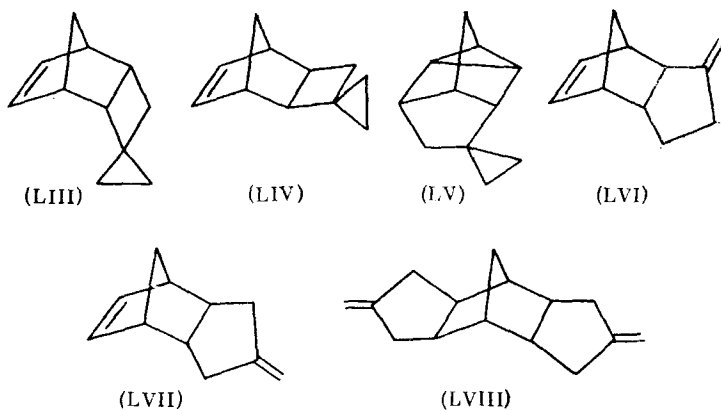
1. Соолигомеризация норборнадиена с олефинами

Олефины, не содержащие электроноакцепторных заместителей при двойной связи, малоактивны в реакциях циклосодимеризации с НБД. В частности, при взаимодействии этилена с НБД в присутствии нульвалентных комплексов никеля или трехкомпонентного кобальтового катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{БФЭ} - \text{Et}_2\text{AlCl}$ выходы 5-винилнорборнена (LI) [100] и винилнортрициклана (LII) [101—103] не превышают 70%.



В литературе имеются сведения о возможности вовлечения пропилена в реакцию с НБД [102], однако в этой работе отсутствуют экспериментальные подробности, а также физико-химические характеристики полученных циклоолигомеров.

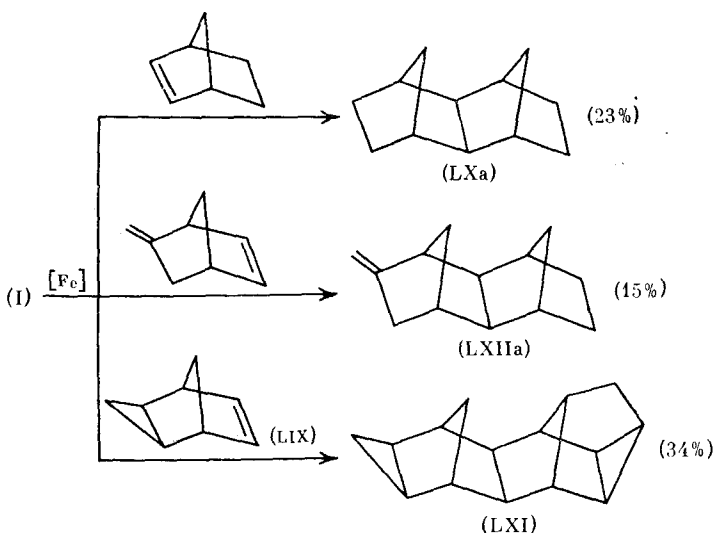
В отличие от простейших олефинов метиленициклопропан легко вступает в реакцию с НБД с образованием $[2_\pi + 2_\pi]$ -, $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ - и $[2_\pi + 2_\sigma]$ -содимеров. Направление циклосодимеризации определяется преимущественно природой катализатора. Например, комплекс $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$ способствует образованию из НБД и метиленициклопропана $[2_\pi + 2_\pi]$ - (LIII), (LIV), $[2_\pi + 2_\sigma]$ - (LVI) и $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ - (LV) содимеров [105], а палладиевые катализаторы дают $[2_\pi + 2_\sigma]$ -соолигомеры (LVII), (LVIII)



[106, 107]. Селективность образования содимера (LIII) удается довести до 100% при введении в состав катализатора эквимольных количеств PPh_3 [105].

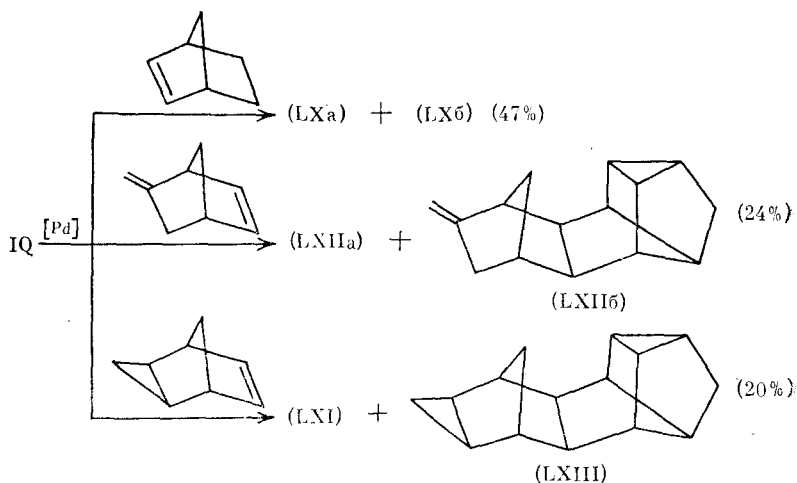
В дальнейшем [101, 103, 106, 108] было установлено, что в реакцию с НБД могут быть вовлечены и циклические олефины. Из НБД и норборнена под действием катализатора $Co(acac)_3-B\Phi\Xi-Et_2AlCl$ получили смесь полициклических углеводородов (выход $\sim 22\%$), в которой содержание (VIa) составляет $\sim 42\%$ [101, 103, 106, 108].

С использованием каталитической системы $Fe(acac)_3-B\Phi\Xi-Et_2AlCl$ удалось провести содимеризацию НБД с норборненом, 5-метиленнорборненом и трицикло[3,2,1.0^{2,4}]окт-6-еном (LIX) [109].



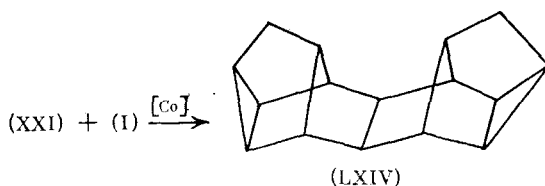
Необходимо отметить высокую стереоселективность действия указанной каталитической системы. Во всех опытах получены только экзо-содимеры (LXa), (LXIa), (LXI).

Альтернативный путь синтеза углеводородов (LXa), (LXIa), (LXI) приведен в работе [96]. Отличительная особенность этого метода — применение в качестве исходного мономера не НБД, а его валентного изомера — квадрициклана. Реакцию катализируют комплексы палладия $(Pd_2(ДБА)_3-CHCl_3, Pd(acac)_2-PPh_3-AlEt_3)$.

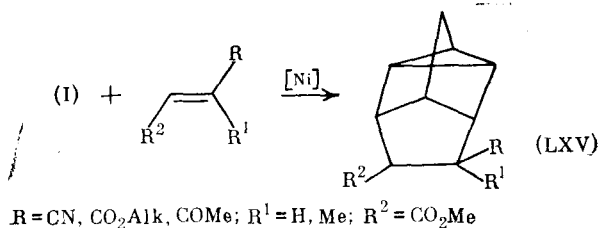


Как видно из приведенной схемы, содимеризация IQ с циклическими олефинами протекает менее селективно. Наряду с (LXa), (LXIIa), (LXI) в смеси присутствуют продукты *экзо-эндо*-присоединения (LXб), (LXIIб), (LXIII). Соотношение *экзо-экзо*- и *экзо-эндо*-изомеров составляет приблизительно 2:3 и мало зависит от строения циклического олефина.

Недавно осуществлена циклосодимеризация норборнадиена с тетрацикло[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]нон-8-еном (XXI), протекающая в присутствии каталитической системы $\text{Co}(\text{асас})_2$ —БФЭ— Et_2AlCl [110]. В оптимальных условиях выход октациклического соединения (LXIV) составляет 53% в расчете на прореагировавший НБД:



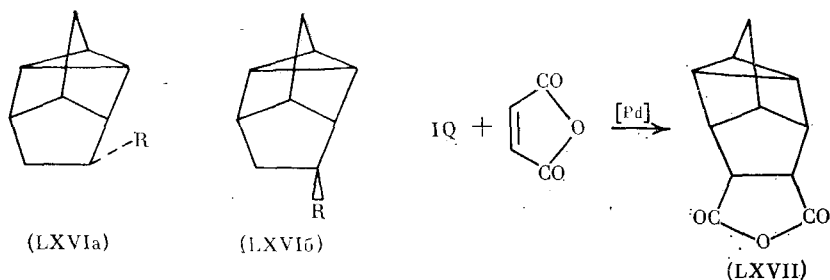
Введение электроноакцепторных заместителей способствует повышению реакционной способности олефинов к содимеризации с НБД, причем реакция протекает строго стереоселективно по схеме $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -присоединения с образованием замещенных тетрацикло[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]нонанов (LXV) [8, 111—114].



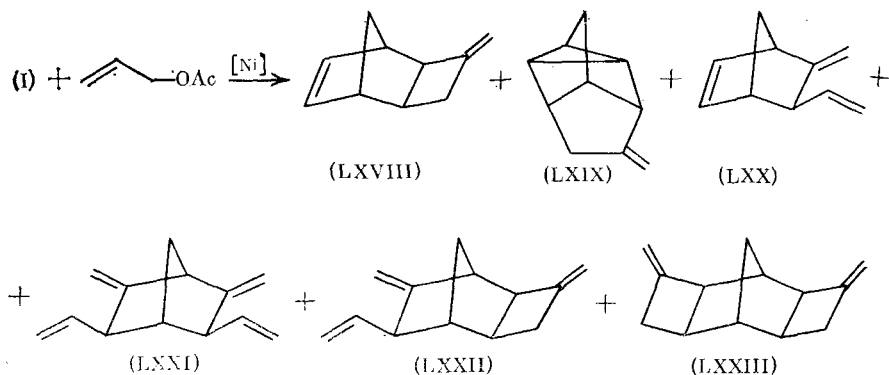
Согласно [11, 111—119], подобную циклосодимеризацию катализуют комплексы никеля различной структуры: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$, $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh}_3)_2]_2$, $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ (R—алкил, арил), $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{асас})_2-\text{PPh}_3-\text{Et}_2\text{AlCl}$. Наиболее активны системы на основе *бис*-(акрилонитрил)никеля и $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$: содимеризация акрилонитрила с НБД протекает при 60—80° С с выходом до 95% [14, 112]. Аналогичные результаты получены при использовании системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8-\text{PPh}_3$ [112].

По своей реакционной способности при содимеризации с НБД олефины с электроноакцепторными заместителями располагаются в следующий ряд: акрилонитрил > кротонитрил > *мета*-акрилонитрил > диметилмалеат [14, 112]. Соотношение *экзо*- (LXIIIa) и *эндо*- (LXIIIб) -изомеров в этих опытах определяется природой растворителя и структурой фосфорорганических активаторов — лигандов [110], и практически не зависит от размеров эфирного заместителя в акрилатах [8]. Применение квадрициклана IQ в данной реакции вместо НБД повышает выход содимера, но не оказывает влияния на соотношение *экзо*- и *эндо*-изомеров [8].

Квадрициклан в мягких условиях образует с малениновым ангидридом содимер (LXVII) в присутствии каталитической системы $(\text{ДБА})_3\text{Pd}_2 \cdot \text{CHCl}_3 - \text{PPh}_3$ [9].



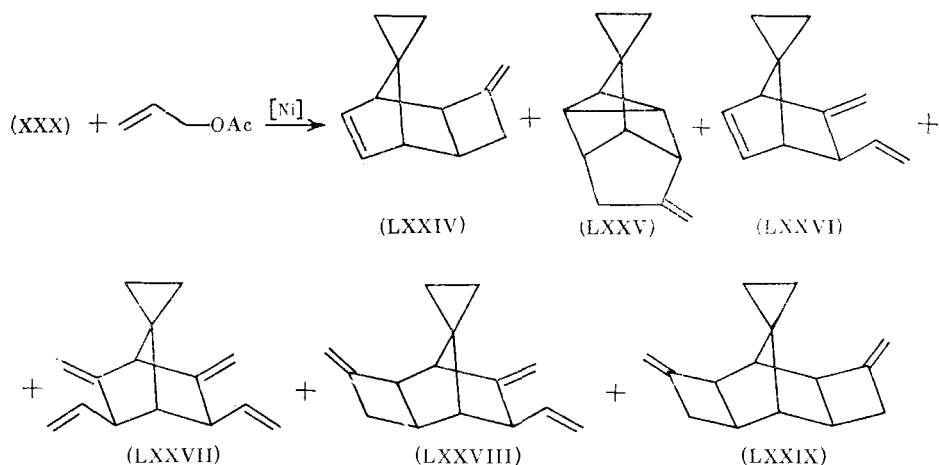
Необычное направление реакции наблюдается при соолигомеризации норборнадиенов с аллиловыми эфирами под действием трехкомпонентной каталитической системы $\text{Ni}(\text{асас})_2 - \text{P}(\text{OR})_3 - \text{AlEt}_3$ [120, 121].



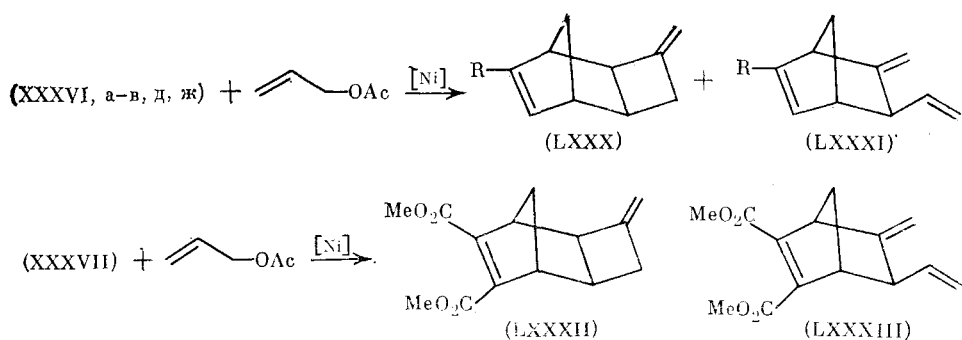
Из схемы следует, что формально реакция включает присоединение к НБД одной или двух молекул аллена, однако процесс протекает сложно, это следует из строения продуктов (LXX), (LXXI), (LXXII).

Изомерный состав соолигомеров зависит от температуры, природы и структуры фосфорорганического лиганда. При комнатной температуре основными продуктами реакции являются циклические соединения (LXVIII), (LXIX). Наиболее активные катализаторы получены при использовании в качестве активаторов алкилфосфитов.

Катализаторы соолигомеризации малочувствительны к структуре заместителей в молекуле НБД. Например, 7-спиро-циклопропаннорборнадиен (XXX) при реакции с аллилацетатом образует шесть изомеров с общим выходом $\sim 80\%$ [120, 121].



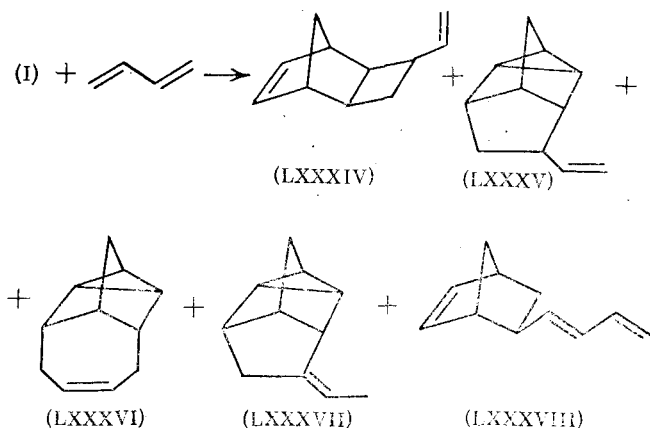
Состав продуктов реакции упрощается при использовании 2- и 2,3-замещенных НБД.



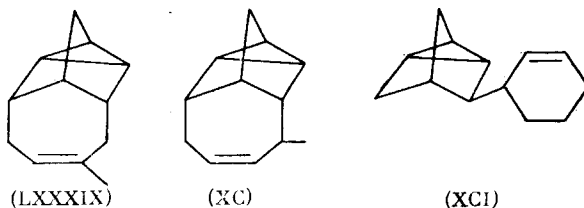
Указанная реакция имеет общий характер и может служить перспективным методом синтеза труднодоступных полициклических углеводородов, содержащих метиленикклобутановую группировку [122].

2. Соолигомеризация норборнадиена с диенами

Присоединение диенов к НБД в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе соединений никеля, железа, кобальта и марганца подробно изучено итальянскими учеными. Так, при содимеризации бутадиена и норборнадиена с высоким выходом образуется смесь полициклических углеводородов (LXXXIV)—(LXXXV) [55, 79, 101, 123, 124].



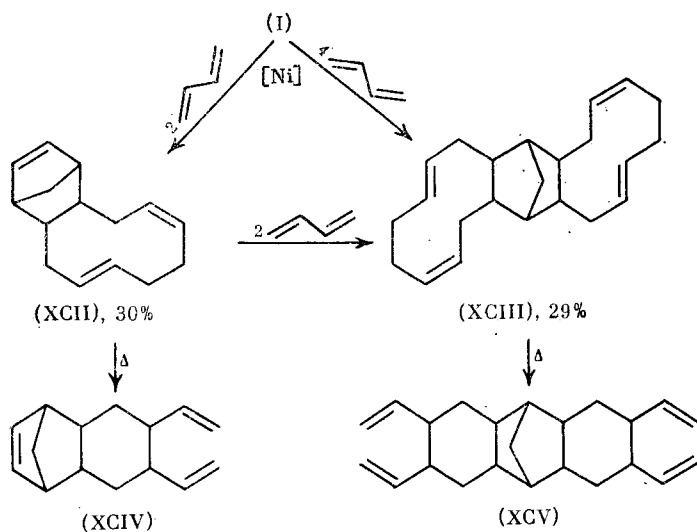
Содимер 5-бутадиенилнорборнен-2 (LXXXVIII) получают с высоким выходом и селективностью до 94% на каталитической системе $\text{Co}(\text{асас})_3$ —1,2-бис-(дифенилфосфино)этан— AlEt_3 [79, 125—127]. Применение Et_2AlCl в качестве восстановителя способствует изменению направления реакции в сторону образования содимера (LXXXVI) [101, 128]. Та же трехкомпонентная каталитическая система использована в реакции содимеризации НБД с изопреном, пипериленом и циклогексадиеном-1,3 для получения соединений (LXXXIX)—(XCI) соответственно [101, 129—132].



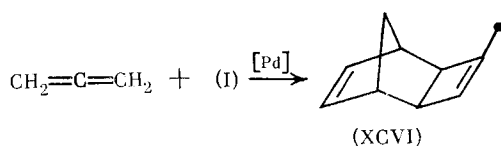
Согласно [133], тетрацикло[5.4.0.0^{6,10}.0^{9,11}]ундецен-3 (LXXXVI) можно получить с высокой селективностью из НБД и бутадиена в присутствии комплексов железа.

Лучший метод синтеза (LXXXIV) (с выходом 90%) заключается в $[2_\pi + 2_\pi]$ -циклоприсоединении бутадиена к НБД в присутствии комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ при 135—155°С [134—136].

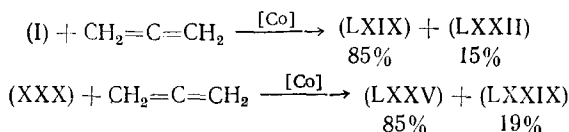
При смешанной циклоолигомеризации НБД и бутадиена, взятых в мольном соотношении 1:6 (катализатор — трехкомпонентная система $\text{Ni}(\text{асас})_2$ — $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ — *трис*(*o*-бифенилил)фосфит) образуются (XCII) и (XCIII), которые при 150° изомеризуются в (XCIV) и (XCV) [137].



Весьма интересно с НБД и его производными взаимодействуют 1,2-дисубstitированные соединения. В присутствии комплексов нульвалентного палладия [138, 139] незамещенный аллен при взаимодействии с НБД образует исключительно продукт $[2_\pi + 2_\pi]$ -циклоприсоединения (XCVI).



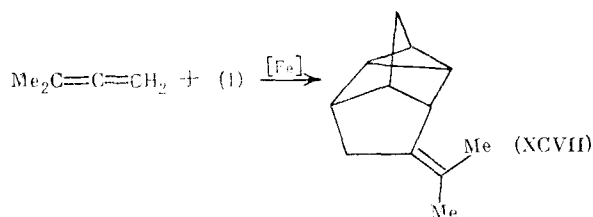
Под действием трехкомпонентного катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2\text{---PPh}_3\text{---Et}_3\text{AlCl}$ норборнадиен и (XXX) реагируют с алленом как по $[2_\pi+2_\pi]$ -, так и по $[2_\pi+2_\pi+2_\pi]$ -схеме [140].



Основным продуктом реакции является углеводород дельта-циклановой структуры (LXIX) или (LXXV). Соолигомеры (LXXIII), (LXXIX), по-видимому, образуются ступенчато, однако в реакционной смеси промежуточные $[2_\pi+2_\pi]$ -содимеры не обнаружены.

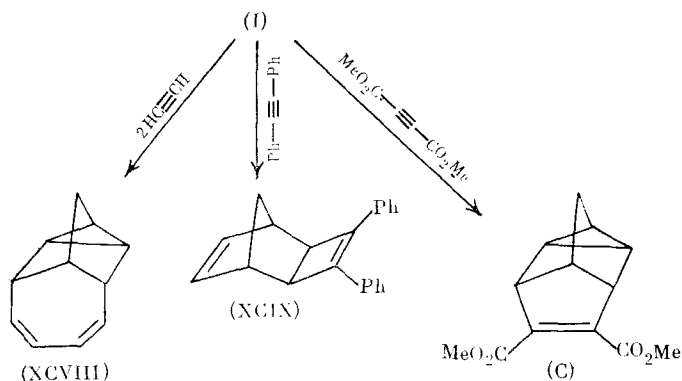
Очень сложный состав продуктов (до 10 изомеров) получен при соолигомеризации НБД с 1,1-диметил-, 1-циклопропил-, 1-фенилалленами и с циклонана-1,2-диеном. По реакционной способности они не уступают аллену, о чем свидетельствует высокий выход соолигомеров ($\sim 80\%$) [140].

Катализатор, полученный восстановлением $\text{Fe}(\text{acac})_3$ диэтилалюминийхлоридом, направляет реакцию НБД с 1,1-диметилаллиеном в сторону селективного образования $[2_\pi+2_\pi+2_\pi]$ -содимера (XCVII) [55, 123].

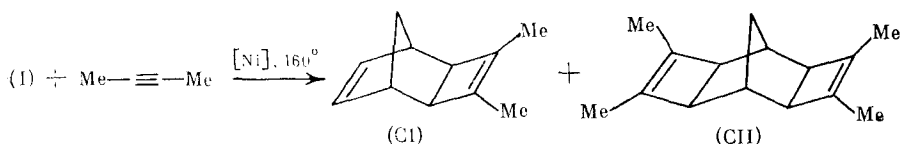


3. Соолигомеризация норборнадиена с ацетиленами

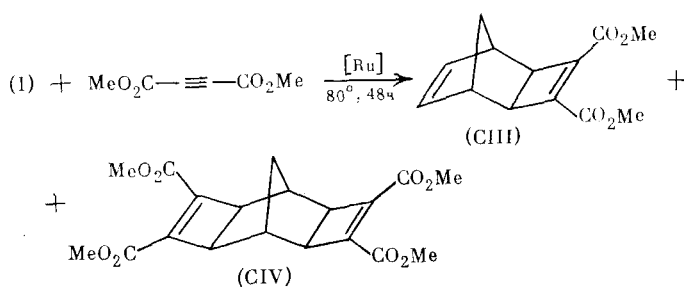
Согласно [112], никелевые комплексы $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$ катализируют циклоприсоединение ацетилена, дифенилацетилена и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к НБД при 120°C с образованием (XCVIII), (XCIX) и (C).



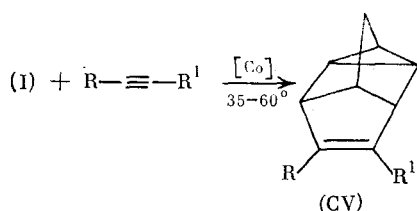
Применение тетракис(три(2-этилгексил)фосфит) никеля повышает выход (XCIX) до 74% [141]. На этом же катализаторе 2-бутин активно реагирует с норборнадиеном по $[2_\pi+2_\pi]$ -типу, давая три- и тетрациклические углеводороды (CI) и (CII).



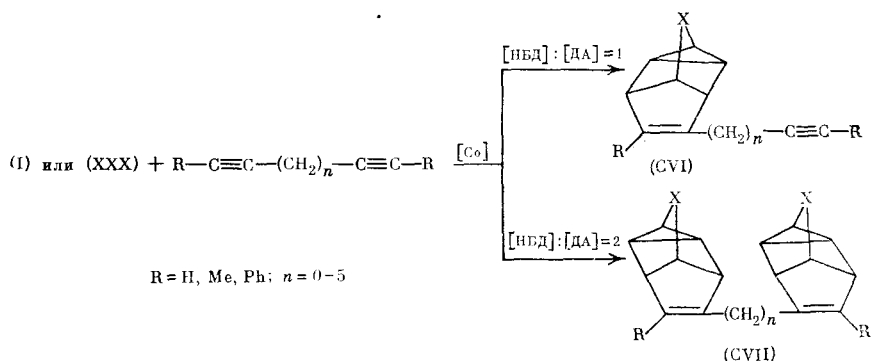
По аналогичной схеме взаимодействуют НБД и диметилвый эфир ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии комплекса рутения $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4]$ с образованием экзо-соолигомеров (CIII) и (CIV) [142].



Исключительно высокой каталитической активностью в реакции $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -циклоприсоединения НБД к ацетиленам обладают кобальт-содержащие системы, полученные восстановлением $\text{Co}(\text{асас})_2$ с помощью Et_2AlCl в присутствии бисфосфина [101, 143—145]. Наиболее высокие выходы производных дельтациклена получены в опытах с ацетиленом и фенилацетиленом.

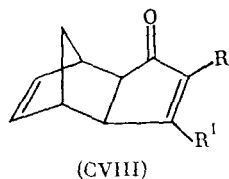


Оригинальный путь к труднодоступным бис-дельтацикленовым структурам (CVII) открывает соолигомеризация НБД и (XXX) с диацетиленами (ДА) под действием каталитической системы $\text{Co}(\text{асас})_2-\text{PPh}_3-\text{Et}_2\text{AlCl}$ [140].

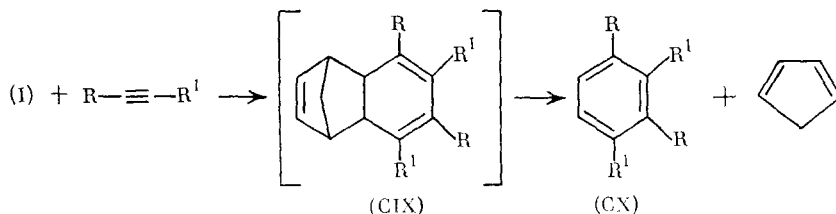


Выходы (CVI) и (CVII) существенно зависят от расстояния между ацетиленовыми фрагментами ДА и природы заместителя, достигая 80% при $n \geq 3$ и $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$. Изменяя молярное соотношение мономеров, процесс можно направить в сторону образования продуктов моно- (CVI) или бис-присоединения (CVII). В случае дифенилдиацетилена выход (CVII) не превышает 10%, а 1,3-диацетилен в условиях реакции полностью полимеризуется [140].

В присутствии комплексов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ или $\text{Fe}(\text{CO})_5$ основными продуктами реакции содимеризации НБД с ацетиленами являются производные цикlopентенона (CVIII) [146, 147].



Использование в качестве катализаторов циклосодимеризации НБД с ацетиленами комплексов Fe^0 и Pd^0 приводит к образованию 1,3-ди- и 1,2,3,4-тетразамещенных бензолов (CX) [148, 149].



Авторы работ [148, 149] предполагают промежуточное образование термодинамически нестабильного интермедиата (CIX), который распадается на цикlopentadiен и (CX).

Таким образом, каталитическая соолигомеризация НБД с олефинами, 1,2- и 1,3-диенами и ацетиленовыми углеводородами под действием комплексов Ni, Pd, Co, Fe может служить эффективным методом одностадийного синтеза моно- и бис-тетрацикло[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]нонановых (дельта-циклановых), трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонановых и тетрацикло[5.4.0.0^{3,10}.0^{9,11}]ундекановых углеводородов.

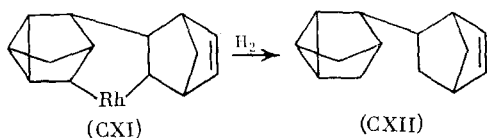
VI. МЕХАНИЗМ ДИМЕРИЗАЦИИ И СОДИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНАДИЕНА

Циклодимеризация и циклоолигомеризация НБД и его производных относятся к так называемым перициклическим реакциям, запрещенным по правилам симметрии. Однако каталитически они разрешены, хотя причины этого факта пока не выяснены [150—157].

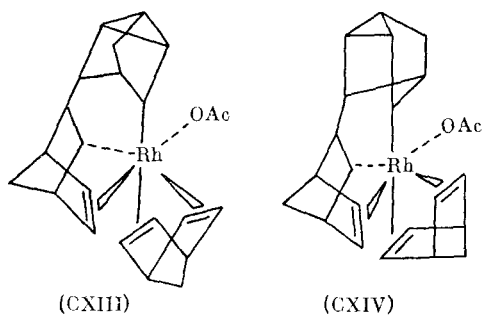
В 1967 г. авторы работы [150] предложили теорию, согласно которой при взаимодействии атома переходного металла с олефинами происходит изменение симметрии высших занятых орбиталей и реакция циклизации становится разрешенной. Существует также другая точка зрения на роль металла в катализе, в соответствии с которой роль центрального атома катализатора заключается не в изменении симметрии орбиталей в реагентах, а в понижении энергии активации запрещенной реакции [155].

Накопленные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что указанные реакции имеют многостадийный механизм, включающий все основные реакции металлокомплексного катализа: координирование, окислительное присоединение, внедрение и восстановительное элиминирование [9, 154].

Ключевой стадией многостадийного механизма циклоолигомеризации олефинов и диенов является образование металлоциклов, которые удалось выделить и идентифицировать с помощью современных физико-химических методов [23, 158—167]. Так, например, при гидрировании смеси НБД и $(\text{НБД})_2\text{RhPF}_6$ был получен углеводород (CXII), для которого можно допустить единственно возможный путь образования — через родацикликгексановое металлорганическое соединение (CXI) [162].



Наиболее надежное доказательство многостадийного механизма получено в работе [7] при исследовании реакции изомеризации и димеризации квадрициклана на родиевых катализаторах. В этих опытах обнаружены и идентифицированы родийорганические промежуточные соединения (CXIII) и (CXIV), ответственные за формирование молекул гомо- и соолигомеров НБД.



Подобные комплексы получены при взаимодействии гексафторбутина с НБД, координированным на родии путем $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ -циклоприсоединения. Строение родациклобутанового комплекса определено методом рентгеноструктурного анализа [160].

Аналогичные комплексы известны для Ni, Ru и Ir [158, 164, 165].

Экспериментальные результаты [75, 88] указывают на то, что стереоспецифическая $[4_\pi + 4_\pi]$ -димеризация НБД проходит на одном центре, роль которого выполняет однозарядный комплекс родия или кобальта.

В настоящее время не существует единой точки зрения насчет отдельных стадий механизма димеризации, тримеризации и содимеризации НБД, что объясняется отсутствием прямых и полных экспериментальных доказательств правомерности той или иной схемы. Несмотря на это, с учетом литературных данных [101, 168, 169], можно предложить в какой-то степени общую и универсальную схему циклоприсоединения НБД по $[2_\pi + 2_\pi]$ -, $[2_\pi + 2_\pi + 2_\pi]$ - и $[4_\pi + 4_\pi]$ -типам, основываясь на ключевых реакциях катализа: окислительном присоединении, внедрении и восстановительном элиминировании.

Согласно этому возможному механизму (см. рисунок), вначале происходит координирование НБД на металле с образованием комплексов трех видов (CXI)—(CXVII). Положение равновесия в этой системе будет определяться числом свободных координационных мест на атоме металла, природой лигандного окружения и зарядом переходного металла. Известно, что НБД взаимодействует с электрофильными частицами с преимущественным образованием соединений, содержащих нортрициклановую систему, следовательно, для комплексов, центральный атом металла в которых имеет положительный заряд, равновесие будет сдвинуто в сторону образования (CXVII), и чем больше значение заряда на атоме, тем больше равновесие сдвинуто вправо. Последующая координация олефина приводит к промежуточным соединениям (CXVIII)—(CXX), внутримолекулярные превращения которых протекают либо через синхронное образование сигма-связей металл—углерод и углерод—углерод, либо по реакции внедрения олефина в связь металл—углерод с образованием металлоциклов (CXXI) и (CXXII). Последующая ключевая стадия реакции димеризации и содимеризации НБД—восстановительное элиминирование атома переходного металла, который может снова начать новый каталитический цикл. Стереохимия образующихся изомеров должна полностью определяться зарядом центрального атома металла, его координационным числом и лигандным окружением.

Для окончательного выяснения механизма реакции циклоприсоединения норборнадиена необходимы кинетические исследования, выделе-

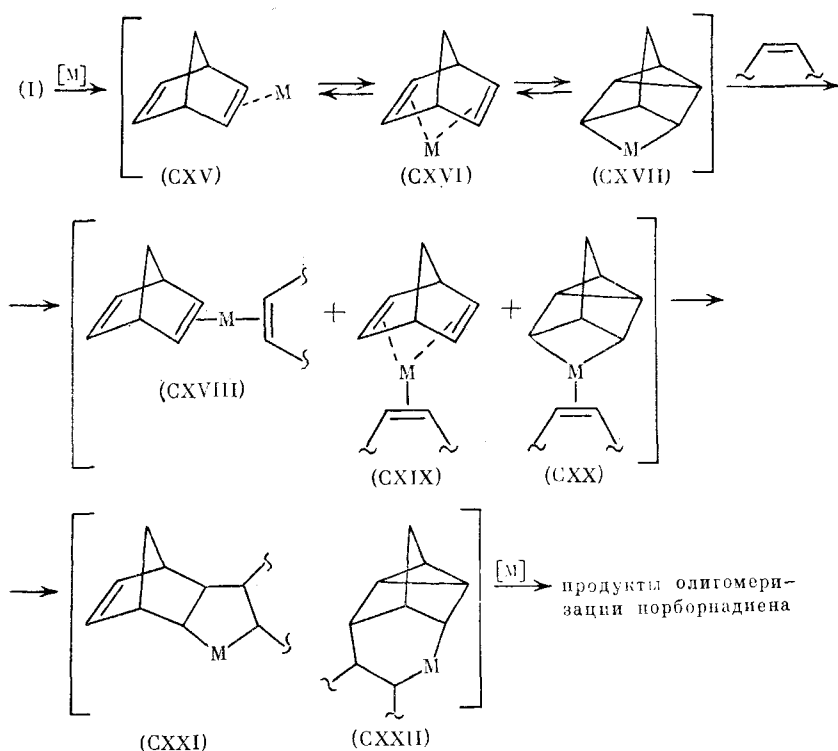


Рисунок. Возможный механизм димеризации и содимеризации норборнадиена

ние истинных интермедиатов и возможно более детальное изучение их свойств.

* * *

Во время подготовки рукописи к печати появились новые сообщения о работах по гомо- и содимеризации норборнадиена и его производных в присутствии комплексов переходных металлов [170—173]. Наибольший интерес представляют результаты исследований содимеризации НБД с циклогептатриеном под действием титансодержащих катализаторов с получением новых типов пента- и гексациклических полициклов [170]. Несколько работ посвящено изучению циклодимеризации НБД и его 7-замещенных производных по схеме $[4_x + 4_x]$ -циклоприсоединения [171—173].

ЛИТЕРАТУРА

1. Schauzer G. N. Adv. Catal., 1968, v. 18, p. 373.
2. Burdette G. W., Lander H. R., McCoy J. R. J. Energy, 1978, v. 2, № 5, p. 289.
3. Bird C. W., Cookson R. C., Hudec J. Chem. and Ind., 1960, № 1, p. 20.
4. Пат. ФРГ 1197083 (1966); РЖХим., 1967, 6Н75.
5. Voecks G. H., Jennings P. W., Smith G. D., Caughlan C. N. J. Org. Chem., 1972, v. 37, № 9, p. 1460.
6. Spessard G. O., Hardgrove G. L., McIntyre D. K., Townsend D. J., Milleville G. S. Ibid., 1979, v. 44, p. 2034.
7. Chen M. J., Feder H. M. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1864.
8. Noyori R., Umeda J., Kawauchi H., Takaya H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 812.
9. Itoh K. Fundam. Res. Homog. Catal., 1979, v. 3, p. 865.
10. Jennings P. W., Voecks G. E., Pillsburg D. G. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 260.
11. Пат. США 3440294 (1969); C. A., 1969, v. 71, 3056.
12. Kiji J., Nishimura S., Yoshikawa S., Sasakawa E., Furukawa J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2523.
13. Yoshikawa S., Aoki K., Kiji J., Furukawa J. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 405.
14. Schrauzer G. N., Eichler S. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 2764.
15. Yoshikawa S., Kiji J., Furukawa J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 1093.
16. Пат. США 3458550 (1969); C. A., 1970, v. 72, 25572.

17. Пат. США 3509224 (1970); С. А., 1970, v. 73, 34914.
18. Пат. Бельгии 626407 (1963); С. А., 1964, v. 60, 13164.
19. Пат. США 3282663 (1966).
20. Заявка Нидерландов 6506276 (1965); С. А., 1966, v. 64, 11104.
21. Пат. США 3258502 (1966); РЖХим., 1967, 18Н65.
22. Skell P. S., Havel J. J., Williams-Smith D. L., McGlinshex. Chem. Communs., 1972, p. 1098.
23. Blackborow J. R., Feldhoff U., Grevels F. W., Grubbs R. H., Miyashita A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 173, p. 253.
24. Pettit R. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1266.
25. Lemal D. M., Shim K. S. Tetrahedron Letters, 1961, p. 368.
26. Bird C. W., Colinese D. L., Cookson R. C., Hudec J., Williams R. O. Ibid., 1961, p. 373.
27. Green M., Lucken E. A. C. Helv. Chim. Acta, 1962, v. 45, p. 1870.
28. Arnold D. R., Trecker D. J., Whipple E. B. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2596.
29. Acton N., Roth R. I., Katz T. J., Frank J. K., Maier C. A., Paul J. C. Ibid., 1972, v. 94, p. 5446.
30. Jolly P. W., Stone F. Y. A., Mackenzie K. J. Chem. Soc., 1965, p. 6416.
31. Candlin J. P., Jones W. H. J. Chem. Soc., C, 1968, p. 185.
32. Заявка ФРГ 2350689 (1974); С. А., 1974, v. 81, 25013.
33. Заявка ФРГ 2350690 (1974); С. А., 1974, v. 81, 25015.
34. Пат. Франции 2289238 (1976); С. А., 1977, v. 87, 12188.
35. Ballivet D., Tkatchenko I. J. Mol. Catal., 1975, p. 319.
36. Заявка ФРГ 2417985 (1974); С. А., 1975, v. 83, 9308.
37. Ballivet D., Billard C., Tkatchenko I. J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. C9.
38. Ballivet D., Billard C., Tkatchenko I. Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 25, p. L58.
39. Tkatchenko I. J. Mol. Catal., 1978, № 4, p. 163.
40. Ballivet-Tkatchenko D., Riveccie M., Murr N. El. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 30, p. L289.
41. Ballivet-Tkatchenko D., Riveccie M., Murr N. El. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2763.
42. Murr N. El., Tirouflett J. Fundam. Res. Homog. Catal., 1979, p. 1007.
43. Leroy E., Hockette D., Mortireux A., Petit F. Nouv. J. chim., 1980, v. 4, № 3, p. 173.
44. Tkatchenko I. J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. C39.
45. Langenbach H. J., Keller E., Vahrenkamp H. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 197.
46. Langenbach H. J., Keller E., Vahrenkamp H. J. Organometal. Chem., 1979, v. 171, p. 259.
47. Пат. ФРГ 1231695 (1967); РЖХим., 1968, 14Н157.
48. Scharf H. D., Weisgerber G., Höver H. Tetrahedron Letters, 1967, № 43, p. 4227.
49. Пат. ФРГ 1239304 (1967); С. А., 1967, v. 67, 53780.
50. Пат. США 3377398 (1968).
51. Пат. ФРГ 12393305 (1967); С. А., 1967, v. 67, 73258.
52. Пат. США 4094917 (1978); С. А., 1978, v. 89, P197060.
53. Пат. США 4207080 (1980), С. А., 1980, v. 93, 204160.
54. Пат. США 4094916 (1978); С. А., 1978, v. 89, P197061.
55. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 271.
56. Пат. ФРГ 1239298 (1967); С. А., 1967, v. 67, 81857.
57. Schrauzer G. N., Bastian B. N., Fosselius G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4890.
58. Пат. США 3326993 (1967); С. А., 1967, v. 67, 81856.
59. Boer F. P., Tsai J. H., Flynn J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6092.
60. Boer F. P., Neuman M. A., Roth R. J., Katz T. J. Ibid., 1971, v. 93, p. 4436.
61. Пат. США 3329732 (1967); С. А., 1967, v. 67, 90467.
62. Schrauzer G. N., Ho R. K. Y., Schlesinger G. Tetrahedron Letters, 1970, p. 543.
63. Ennis M., Mannig A. R. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. C31.
64. Catton G. A., Jones G. F., Mays M. J., Howell J. A. S. Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 20, p. L41.
65. Kamijo T., Kitamura T., Sakamoto N., Joh T. J. Organometal. Chem., 1973, v. 54, p. 265.
66. Пат. США 3679722 (1972); С. А., 1972, v. 77, 140760.
67. Boer F. P., Flynn J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6495.
68. Пат. США 3676474 (1972); С. А., 1972, v. 77, 128620.
69. Burlitch J. M., Hayes S. E. J. Organometal. Chem., 1971, v. 29, p. C1.
70. Пат. США 4208355 (1980); РЖХим., 1981, 5Н104.
71. Mrowca J. J., Katz T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4012.
72. Katz T. J., Acton N., Paul J. C. Ibid., 1969, v. 91, p. 206.
73. Пат. США 4031150 (1977); С. А., 1977, v. 86, 151778.
74. Schrock R. R., Osborn J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3089.
75. Green M., Kuc T. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 832.
76. Гольдшлегер Н. Ф., Азбель Б. И., Григорьев А. А., Сиротина И. Г., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 635.
77. Пат. США 4275254 (1981); РЖХим., 1982, 10П264.
78. Jennings W., Hill B. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3199.
79. Carbonaro A., Cambisi F., Dall'Asta G. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1443.
80. Wittig G., Otten J. Tetrahedron Letters, 1963, p. 601.
81. Katz T. J., Carnahan J. C., Boecke R. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1301.

82. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, Т. 2. Органическая химия, полутом 1. Изд. М.: ВИННИТИ, 1979.
83. Van Binnendyk D., Mackay A. C. *Canad. J. Chem.*, 1973, v. 51, p. 718.
84. Пат. США 3326992 (1967).
85. Moynihan C. T., Sasabe H., Czaplak D. S., Schnaus U. E. *J. Chem. Eng. Data*, 1978, v. 23, № 2, p. 107.
86. Ennis M., Foley R. M., Manning A. R. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 166, p. C18.
87. Хуснутдинов Р. И., Докичев А. А., Халилов Л. М., Панасенко А. А., Джемилев У. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, с. 2492.
88. Neely S. C., van der Helm D., Marchand A. P., Hayes B. R. *Acta Crystallogr.*, 1976, v. B32, p. 561.
89. Marchand A. P., Hayes B. R. *Tetrahedron. Letters*, 1977, p. 1027.
90. Ealick S. E., van der Helm D., Hayes B. R., Marchand A. P. *Acta Crystallogr.*, 1978 v. B34, p. 3219.
91. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Спирихин Л. В., Толстиков Г. А., Нефедов О. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, с. 2299.
92. Lombardo L., Wege D., Wilkinson S. P. *Austral. J. Chem.*, 1974, v. 27, p. 143.
93. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Докичев В. А., Толстиков Г. А., Нефедов О. М., Рафиков С. Р. *Материалы Всесоюз. совещ.*, Уфа, 1981, с. 8.
94. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Толстиков Г. А., Нефедов О. М. *Материалы IV Междунар. симп. по гомогенному катализу*, Л., 1984, т. 1, с. 264.
95. Рафиков С. Р., Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Толстиков Г. А., Султанов А. Ш., Зыков Б. Г., Нефедов О. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1982, с. 902.
96. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Попова И. О., Толстиков Г. А., Нефедов О. М. Там же, 1985, с. 475.
97. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев А. А., Толстиков Г. А., Рафиков С. Р., Нефедов О. М. *Докл. АН СССР*, 1983, т. 273, с. 887.
98. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Толстиков Г. А., Нефедов О. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1983, с. 1209.
99. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Султанов С. З., Нефедов О. М. Там же, 1985, с. 474.
100. Bogdanovic B., Henc B., Loesler A., Meister B., Pauling H., Wilke G. *Angew. Chem.*, 1973, B. 85, S. 1013.
101. Lyone J. E., Myers H. K., Schneider A. *Ann. New York Acad. Sci.*, 1980, v. 333, p. 273.
102. Пат. США 4098835 (1978); С. А., 1979, v. 90, 22438.
103. Lyons J. E., Myers H. K., Schneider A. *Chem. Commun.*, 1978, p. 638.
104. Roulet R., Vouillamoz R. *Helv. Chim. Acta*, 1974, v. 57, p. 2139.
105. Noyori R., Ishigami T., Hayashi N., Takaya H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 1674.
106. Заявка ФРГ 2707879 (1979); С. А., 1978, v. 89, 214995.
107. Binger P., Schuchardt U. *Chem. Ber.*, 1980, B. 113, S. 3334.
108. Пат. США 4190611 (1980); С. А., 1980, v. 93, 49740.
109. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Попова И. О., Толстиков Г. А., Нефедов О. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, с. 430.
110. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Толстиков Г. А., Нефедов О. М. *Журн. орган. химии*, 1983, т. 9, с. 1775.
111. Пат. США 2940984 (1960); С. А., 1960, v. 54, 19539.
112. Schrauzer G. N., Glockner P. *Chem. Ber.*, 1964, B. 97, S. 2451.
113. Пат. США 3271438 (1966); С. А., 1966, v. 65, 16881.
114. Заявка ФРГ 1931152 (1970); С. А., v. 72, 66495.
115. Пат. США 4107198 (1978); С. А., 1979, v. 90, 86877.
116. Пат. США 4139714 (1979); С. А., 1979, v. 90, 168158.
117. Пат. США 4139715 (1979); С. А., 1979, v. 90, 168159.
118. Пат. США 4142055 (1979); С. А., 1979, v. 90, 168160.
119. Yoshikawa S., Aoki K., Kiji J., Furukawa J. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, v. 48, p. 3229.
120. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Галеев Д. К., Толстиков Г. А. *Материалы VI Всесоюзной конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе»*, Алма-Ата, 1983, ч. II, с. 195.
121. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Галеев Д. К., Толстиков Г. А., Нефедов О. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, с. 138.
122. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Галеев Д. К., Толстиков Г. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, с. 154.
123. Пат. Италии 875512 (1970); С. А., 1975, v. 83, 27724.
124. Пат. Италии 884905 (1971); С. А., 1975, v. 83, 27725.
125. Takashi J., Akio T. *J. Chem. Soc., D*, 1970, p. 1473.
126. Пат. Италии 901758 (1972); С. А., 1975, v. 83, 27720.
127. Пат. Японии 25669 (1974); С. А., 1975, v. 82, 10224.
128. Пат. США 4152360 (1979); С. А., 1979, v. 91, 56479.
129. Пат. США 4190610 (1980); С. А., 1980, v. 93, 28782.
130. Пат. США 4100216 (1978); С. А., 1979, v. 90, 22439.
131. Пат. США 4201731 (1980); С. А., 1980, v. 93, 238936.
132. Пат. США 4203930 (1980); С. А., 1980, v. 93, 238934.

133. Пат. Италии 875513 (1970); С. А., 1975, v. 83, 27723.
134. Cannell I. G. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6867.
135. Пат. США 3692854 (1972); С. А., 1972, v. 77, 139468.
136. Cannell L. G. Ann. New York Acad. Sci., 1973, № 214, p. 143.
137. Heimbach P., Meyer R. V., Wilke G. Lieb. Ann. Chem., 1975, S. 743.
138. Пат. США 3760016 (1973); С. А., 1974, v. 80, 60796.
139. Coulson D. R. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1253.
140. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Нефедов О. М., Толстиков Г. А. Материалы VI Всесоюз. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1983, ч. II, с. 194.
141. Пат. США 3258501 (1966).
142. Miisudo T., Kokuryo K., Takegami Y. Chem. Commun., 1976, p. 722.
143. Lyons J. E., Myers H. K., Schneider A. Ibid., 1978, p. 636.
144. Пат. США 4110409 (1978); С. А., 1979, v. 90, 86878.
145. Пат. США 4132742 (1979); С. А., 1979, v. 90, 121160.
146. Hayakawa K., Schmid H. Helv. Chim. Acta, 1977, v. 60, p. 2160.
147. Schire N. E. Short Synth. Commun., 1979, v. 9, № 1, p. 41.
148. Carbonaro A., Greco A., Dall'Asta G. Tetrahedron Letters, 1968, p. 5129.
149. Suzuki H., Itoh K., Ishii Y., Simon K., Ibers J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8494.
150. Mango F. D., Schachtschneider J. H. Ibid., 1967, v. 89, № 10, p. 2484.
151. Pettit R., Sugahava H., Wristers J., Merk W. J. Chem. Soc., Faraday Discuss., 1969, v. 47, p. 71.
152. Mango F. D., Schachtschneider J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1123.
153. Mango F. D. Coordinat. Chem. Rev., 1975, № 15, p. 109.
154. Halpern J. Org. Synth. Metal. Carbonyls, 1977, v. 2, p. 705.
155. Van der Lugt W. T. A. M. Tetrahedron Letters, 1970, № 26, p. 2281.
156. Mango F. D. Adv. Catal., 1969, v. 20, p. 291.
157. Mango F. D. Tetrahedron Letters, 1971, p. 505.
158. Doyle M., McMeeking J., Binger P. Chem. Commun., 1976, p. 376.
159. Grubbs R. H., Miyashita A. Ibid., 1977, p. 864.
160. Evans J. A., Kemmitt R. D. W., Kimura B. Y., Russel D. R. Ibid., 1972, p. 509.
161. Elder P. A., Robinson B. H., Simpson J. J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1975, p. 1771.
162. Roth R. J., Katz T. J. Tetrahedron Letters, 1972, p. 2503.
163. Itoh K., Oshima N. Chem. Letters, 1980, p. 1219.
164. Fraser A. R., Bird P. H., Bezman S. A., Shapley J. R., White R., Osborn J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 597.
165. Bezman S. A., Bird P. H., Fraser A. R., Osborn J. A. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 3755.
166. Elder P. A., Robinson B. H. J. Organometal. Chem., 1972, v. 36, p. C45.
167. Denise B., Pannetier G. Ibid., 1978, v. 161, p. 171.
168. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов. М.: Химия, 1979.
169. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
170. Mach K., Antropiusova H., Petrusova L., Hanus V., Turecek F. Tetrahedron, 1984, v. 40, p. 3295.
171. Marchand A. P., Earlywine A. D. J. Org. Chem., v. 49, p. 1660.
172. Marchand A. P., Wu A. Ibid., v. 50, p. 396.
173. Chow T. J., Wu M.-Y., Liu L.-K. J. Organometal. Chem., v. 281, C33.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР, Уфа