

УДК 541.44

**РЕАКЦИИ ПОЛИГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ***Махаев В. Д., Борисов А. П.*

Обобщены и проанализированы литературные данные по взаимодействию полигидридных комплексов переходных металлов с углеводородами. Основное внимание уделено рассмотрению реакций с участием С—Н-связей углеводородов, т. е. активации С—Н-связей. Рассмотрены основные закономерности протекания этих реакций — влияние центрального атома комплекса, природы стабилизирующих лигандов, строения углеводорода, условий реакции, растворителя, термодинамических и кинетических факторов. Обсуждаются возможности повышения каталитической активности систем на основе полигидридных комплексов переходных металлов.

Библиография — 87 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2025
II. Взаимодействие полигидридных комплексов переходных металлов с углеводородами	2026
III. Факторы, оказывающие влияние на реакционную способность полигидридных комплексов переходных металлов в реакциях с углеводородами	2041

I. ВВЕДЕНИЕ

Термином «активация С—Н-связи» в металлокомплексном катализе обозначают такие процессы, в которых из С—Н-связи образуется более реакционноспособная связь углерод—металл, хотя бы в качестве промежуточной стадии какого-либо процесса (изомеризации, изотопного обмена, дегидрирования и т. п.) [1]. Во многих соединениях С—Н-связи достаточно реакционноспособны, чтобы взаимодействовать с активными центрами металлокомплексов. Известно много примеров реакций, протекающих с участием реакционноспособных С—Н-связей, таких, как циклометаллирование, изомеризация олефинов, изотопный обмен в ароматических углеводородах и др.

Около двух десятилетий назад А. Е. Шиловым с сотр. [2] было показано, что в присутствии соединений платины(II) в растворе происходит изотопный обмен между насыщенными углеводородами и дейтерием. Это открытие существенно изменило сложившиеся представления о реакционной способности алканов и оказало большое влияние на дальнейшее развитие работ по активации С—Н-связей углеводородов. Однако обнаружить новые гомогенные системы, способные в мягких условиях активировать С—Н-связи ненапряженных насыщенных углеводородов, долгое время не удавалось.

Начало 1980-х годов отмечено значительными успехами в этой области исследований: обнаружены и изучены первые примеры реакций окислительного присоединения насыщенных углеводородов к металлокомплексам с образованием стабильных алкилгидридных производных, показана возможность селективного гомогенного каталитического дегидрирования алканов и циклоалканов. Сделан важный шаг на пути к созданию гомогенных каталитических систем, способных в мягких условиях превращать насыщенные углеводороды в их функциональные производные. Актуальность этой проблемы очевидна — ведь значительную часть запасов органического сырья составляют именно насыщенные углеводороды, низкая химическая активность которых препятствует их

широкому использованию в химической промышленности. Термические и свободнорадикальные реакции, находящие применение для получения функциональных производных алканов, требуют больших затрат энергии и отличаются низкой селективностью. Потребность в создании новых высокоселективных процессов переработки углеводородов является причиной все возрастающего интереса к исследованию реакций алканов и циклоалканов с комплексами переходных металлов [3, 4].

В настоящее время известны три основных типа металлокомплексных систем, способных в мягких гомогенных условиях активировать С—Н-связи насыщенных углеводородов,— соли платины(II) в кислой среде, бис-циклопентадиенильные производные РЗЭ и актиноидов, а также полигидридные комплексы переходных металлов и их производные. По первым двум типам активирующих систем имеется ряд обзоров, например [5, 6].

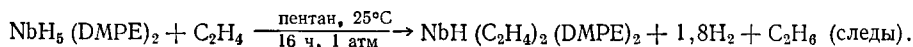
В данном обзоре рассмотрены имеющиеся в литературе к началу 1987 г. сведения о взаимодействии углеводородов с полигидридными комплексами (ПК) переходных металлов—соединениями, содержащими четыре и более гидридных лигандов, связанных с одним атомом переходного металла. Известные в настоящее время типы ПК, способы их получения, химические и физико-химические свойства подробно рассмотрены в обзорах [7, 8]. Высокая активность ПК по отношению к С—Н-связям объясняется характерной для этих соединений относительной легкостью, с которой они теряют часть лигандов (отщепление водорода или фосфина). При этом образуются координационно-ненасыщенные интермедиаты, имеющие тенденцию к заполнению координационной сферы путем образования связей металл—водород и способные отрывать атом водорода в молекулах соединений различных классов—спиртов, эфиров, насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Исследования реакций ПК переходных металлов с углеводородами интенсивно развиваются. Поэтому нам представляется целесообразным вначале рассмотреть имеющиеся, в некоторых случаях еще недостаточно полные, данные о реакциях различных ПК с углеводородами, а затем обсудить основные черты рассмотренных процессов и факторы, влияющие на реакционную способность ПК.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

1. Комплексы металлов VB группы

Пентагидрид ниобия $\text{NbH}_5(\text{DMPE})_2$, где DMPE—1,2-бис-(диметилфосфино)этан, при взаимодействии с этиленом образует этиленовый комплекс, при этом выделяется водород и следы этана:



При проведении реакции с дейтероэтиленом ($\text{Nb}:\text{C}_2\text{D}_4=1:6$) наблюдается изотопный обмен этиленовых и гидридных атомов водорода; выделяющийся водород состоит из смеси изотопов (21% H_2 , 44% HD, 35% D_2). Обмен протекает медленно и не приводит к уширению сигналов в спектре ПМР даже при $+95^\circ\text{C}$ в толуоле- d_8 [9]. Внедрение дейтерия в алкильные группы фосфиновых лигандов не обнаружено.

В отличие от комплекса ниобия, его танталовый аналог значительно менее активен по отношению к этилену [9]. По патентным данным, пентагидриды ниобия и тантала при повышенной температуре и давлении катализируют димеризацию и гидрирование этилена [10].

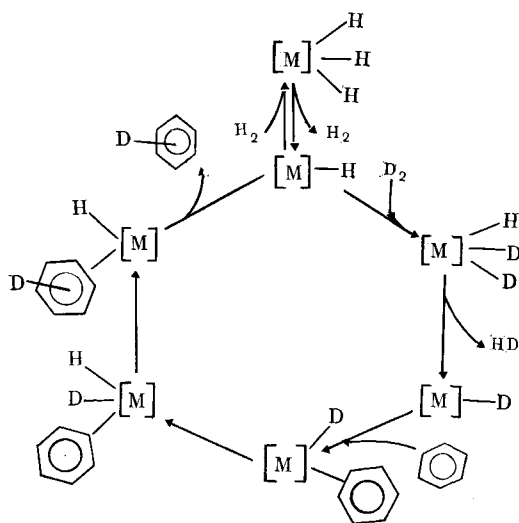
Полигидридные комплексы металлов третьего переходного ряда, имеющих нечетное число валентных электронов (TaH_5L_4 [11, 12], ReH_5L_2 [13], ReH_5L_3 , IrH_5L_2 [14, 15], где L—третичный органический фосфин), являются активными катализаторами изотопного обмена между молекулярным водородом и ароматическими углеводородами. Наиболее активным из указанных катализаторов оказался $\text{TaH}_5(\text{DMPE})_2$. Реакция

изотопного обмена имеет следующие характерные особенности [12]: 1) в изотопном обмене участвуют только ароматические связи C—H (в отличие от обмена, катализируемого металлической платиной или PtCl_4^{2-} , дейтерий не входит в метильные группы толуола или ксилола); 2) обмен проходит поэтапно — обменивается по одной C—H-связи в каждом цикле реакции; 3) реакция чувствительна к стерическим эффектам заместителей (дейтерообмен в орто-положениях по отношению к метильной или трифторметильной группе проходит в незначительной степени; введение второго заместителя в пара-положение по отношению к первому резко замедляет реакцию; электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию, однако различия в скоростях реакции для монозамещенных аренов, независимо от типа заместителя, невелики); 4) наличие изотопного эффекта $k_H/k_D=2\div3$ свидетельствует о том, что разрыв связи C—H происходит на стадии, определяющей скорость реакции.

При добавлении к реакционной смеси трифенилфосфина в изотопном обмене участвуют исключительно атомы водорода, находящиеся в мета- и пара-положениях фенильных групп фосфина, в то время как при использовании в качестве катализатора $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ обмениваются атомы водорода, находящиеся в орто-положении. Предполагается, что в рассматриваемой системе не происходит координации атома фосфора трифенилфосфина с атомом тантала и полигидрид реагирует с PPh_3 , как с замещенным бензолом, имеющим объемистые заместители PPh_2 , которые затрудняют обмен в орто-положениях.

Предложена схема изотопного обмена, включающая чередующиеся стадии восстановительного элиминирования H_2 , координации арена и окислительного присоединения (схема 1).

Схема 1



Слабое влияние заместителей объясняется тем, что и окислительное присоединение, и координация арена оказывают влияние на скорость реакции. Предполагается, что заместители оказывают противоположное влияние на скорость указанных стадий, что и приводит к наблюдаемой зависимости.

Отсутствие дейтерирования более кислых атомов водорода метильных групп в толуоле и анизоле показывает, что обменивается только водород координированной с металлом двойной связи [12].

Взаимодействие $\text{Cr}^*\text{TaH}_4\text{L}_2$ ($\text{Cr}^* - \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) с этиленом приводит к смеси танталсодержащих продуктов, этана, бутена-1 и свободного фосфина. В зависимости от природы лигандов L скорость реакции уменьшается в ряду: $\text{PMe}_2\text{Pb} > \text{PMe}_3 > \text{P}(\text{OMe})_3 > \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, что коррелирует с уменьшением легкости отщепления фосфиновых лигандов от комплекса. Добавление к реакционной смеси избытка фосфина ингибиру-

ет реакцию. Сделан вывод, что взаимодействию с этиленом предшествует стадия обратимого отщепления фосфинового лиганда [16]. Комплексы $\text{Cr}^*\text{TaH}_4\text{L}_2$, где L — монодентатные лиганды, в результате реакции с этиленом образуют бутадиеновый комплекс $\text{Cr}^*\text{TaCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6)$ с высоким выходом. Тетрагидрид, стабилизированный триметилфосфином, катализирует димеризацию этилена в бутен-1.

Фотолиз бензольного раствора $\text{Cr}^*\text{TaH}_4(\text{DMPE})$ в атмосфере этилена (2 атм) приводит к комплексу $\text{Cr}^*\text{TaH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{DMPE})$ и стехиометрическому количеству этана. При действии водорода на этиленовый комплекс образуется исходный тетрагидрид и этан [16]. Вероятно, фотохимическая реакция, в отличие от термической, протекает через стадию отщепления водорода.

2. Комплексы металлов VIB группы

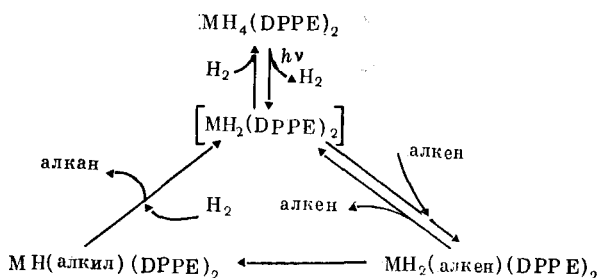
Взаимодействие ПК металлов VIB группы с углеводородами изучено в основном на примере комплексов $\text{MH}_4(\text{DPPE})_2$ (DPPE — 1,2-бис-(дифенилфосфино)этан) и $\text{MH}_4(\text{PMePh}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). При 25°C указанные соединения не взаимодействуют с алкенами в растворе. Нагревание толуольных растворов алкенов-1 и $\text{MH}_4(\text{DPPE})_2$ до 100°C приводит к стехиометрическому восстановлению алкенов [17, 18].

Облучение толуольных растворов пентена-1 и $\text{MH}_4(\text{DPPE})_2$ ($\lambda = 355 \text{ нм}$) при комнатной температуре приводит к стехиометрическому восстановлению пентена, причем изомеризация с образованием пентена-2 не наблюдается даже при длительном облучении. В аналогичных условиях восстанавливаются также *цис*-пентен-2; 3,3-диметилпентен-1 и циклопентен.

При фотохимическом взаимодействии $\text{MoH}_4(\text{DPPE})_2$ с этиленом, кроме этана, образуется *бис*-этиленовый комплекс $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{DPPE})_2$, который был выделен из реакционной смеси. Реакция с пропеном протекает иначе и приводит к π -аллильному комплексу $\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{DPPE})_2$.

Предполагается, что аналогичные продукты, содержащие в зависимости от строения исходного олефина η^2 - или η^3 -лиганды, образуются и при взаимодействии $\text{MH}_4(\text{DPPE})_2$ с другими алкенами, но выделить эти продукты не удастся. Квантовый выход реакции восстановления пентена-1 составляет 0,09 для $\text{MoH}_4(\text{DPPE})_2$ и 0,006 для $\text{WH}_4(\text{DPPE})_2$. При облучении растворов тетрагидрида молибдена (или вольфрама) и пентена-1 в атмосфере водорода наблюдается каталитическое восстановление последнего до пентана, не сопровождающееся образованием продуктов изомеризации (в течение 15 ч, что соответствует прохождению 150 каталитических циклов, получается лишь 1% пентена-2). Аналогично восстанавливаются также интернальные олефины и олефины, не имеющие аллильного атома водорода. Фотовосстановление требует постоянного облучения, т. е. долгоживущие каталитически активные частицы не образуются. При восстановлении 0,1 М раствора пентена-1 квантовый выход примерно равен выходу в стехиометрической реакции. При повышении концентрации пентена-1 до 5 моль/л квантовый выход увеличивается на порядок, что согласуется с представленной ниже схемой процесса (схема 2).

Схема 2



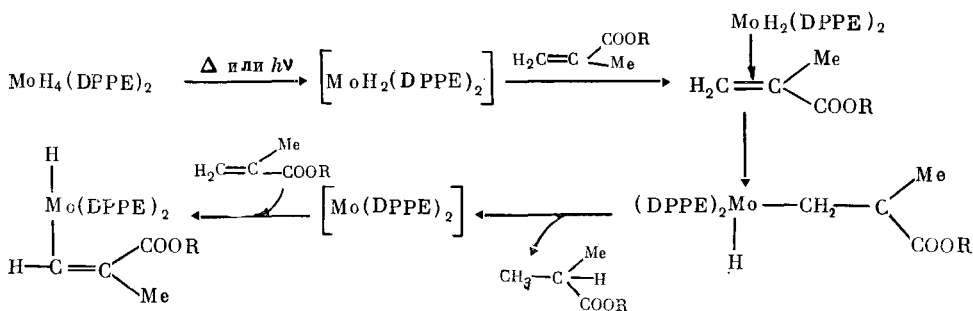
Как видно из схемы, облучение $\text{MnH}_4(\text{DPPE})_2$ приводит к отщеплению молекулы водорода с образованием дигидрида, который либо взаимодействует с алкеном, либо вновь реагирует с H_2 .

Относительные скорости фотовосстановления алкенов соответствуют ожидаемым для реакций с участием стерически затрудненной частицы $\text{MnH}_2(\text{DPPE})_2$: пентен-1 > 3,3-диметилпентен-1 > циклопентен > *цис*-пентен-2. Гидрирование протекает без изомеризации алкенов, в отличие от многих других ранее изученных фотокаталитических систем [19]. При восстановлении пентена-1 дейтерием атомы дейтерия стереоспецифически присоединяются к двойной связи, а не распределяются статистически по различным положениям в молекуле, что наблюдалось бы при изомеризации. Авторы [18] считают, что отсутствие изомеризации связано со стерическими затруднениями, создаваемыми двумя объемистыми *бис*-фосфиновыми лигандами. Следует, однако, отметить, что данные о стереоспецифическом присоединении дейтерия не согласуются с предположением авторов о промежуточном образовании алкенами, имеющими аллильные атомы водорода, π -аллильных комплексов.

Введение арильного заместителя в алкен заметно влияет на состав продуктов реакции. Восстановление 4-фенилбутена-1 в указанных выше условиях также приводит к присоединению дейтерия в 1,2-положения. Однако при этом образуется значительное количество продуктов изомеризации; отсутствие дейтерия в этих продуктах показывает, что за восстановление и изомеризацию ответственны структурно различающиеся фотогенерируемые частицы.

При 80—100°С комплекс $\text{MoH}_4(\text{DPPE})_2$ взаимодействует с алкилметакрилатами, образуя 1 моль H_2 , 1 моль алкилизобутирата и некоторое количество соответствующего гидридо- σ -алкенильного комплекса $\text{MoH}[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})(\text{OR})](\text{DPPE})_2$ ($\text{R}=\text{Et}$, *изо*-Pr, Bu, Cy (циклогексил); выход 15—80%). При облучении реакция протекает при комнатной температуре. В результате промежуточно образующаяся координационно ненасыщенная частица внедряется в связь C—H ненасыщенного соединения (схема 3) [20].

Схема 3

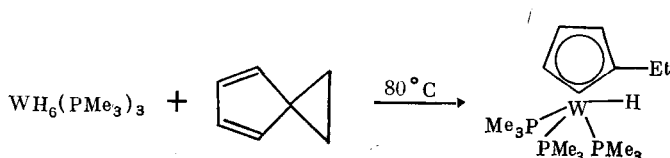


В условиях фотохимической реакции ПК молибдена и вольфрама способны взаимодействовать также с бензолом и насыщенными углеводородами [21]. При облучении (254 нм) растворов MnH_4L_4 в бензоле- d_6 или циклогексане- d_{12} после реакции в газовой фазе присутствуют молекулы дейтерия, причем в случае циклогексана- d_{12} выделяется значительно больше дейтерия, чем при реакции в дейтеробензоле. Комплекс с метилдифенилфосфином более активен в этой реакции, чем комплекс с *бис*-(дифенилфосфино)этаном. Состав продуктов превращения металлокомплексов и углеводородов не изучен. Предполагается, что реакция протекает через стадию окислительного присоединения фотогенерируемой активной частицы по C—H-связи углеводорода. Конкурирующим процессом является реакция циклометаллирования, на что указывает появление дейтерия в газовой фазе при облучении $\text{WH}_4[\text{P}(\text{CD}_3)\text{Ph}_2]_4$ и $\text{WH}_4[\text{P}(\text{CD}_2\text{CD}_3)\text{Ph}_2]_4$ в бензоле или циклогексане [22]. Зависимость

состава газовой фазы от длины волны излучения (при $\lambda = 366$ нм в газовой фазе не наблюдается дейтерия) и от природы фосфиновых лигандов позволяет предположить, что при повышении частоты облучения происходит отщепление не только водорода, но и части фосфиновых лигандов (см. реакции с участием ReH_5L_3).

Интересным моментом работы [21] является обнаружение более высокой реакционной способности циклогексана по сравнению с бензолом. Возможно, изменение лигандного окружения и условий реакции позволят создавать системы, проявляющие более высокую активность к алканам, чем к аренам.

Реакции гексагидридов молибдена и вольфрама MH_6L_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с углеводородами почти не изучены. Сообщается, что при кипячении бензольного раствора $\text{WH}_6(\text{PMe}_3)_3$ в присутствии 2,4-циклопентадиенспироциклопропана происходит раскрытие циклопропанового кольца, в результате чего образуется этилциклопентадиенильный комплекс вольфрама [23]:



3. Комплексы рения

Пожалуй, наибольшее число различных полигидридных комплексов в настоящее время известно для металла седьмой группы — рения. Именно на примере комплексов рения наиболее подробно изучено взаимодействие ПК с углеводородами. Аналог рения — технеций — является радиоактивным элементом, и о работах по исследованию химических свойств ПК технеция пока не сообщалось.

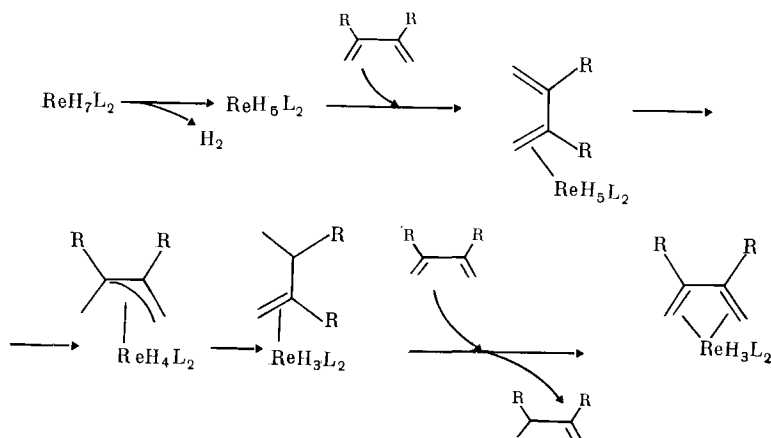
Гептагидриды рения ReH_7L_2 в мягких условиях реагируют с фосфинами, аминами, арсинами, образуя пентагидриды $\text{ReH}_5\text{L}_2\text{L}'$. Дальнейшее замещение водорода, приводящее к тригидридам, требует значительно более жестких условий [13, 24]. Однако взаимодействие ReH_7L_2 с различными диенами протекает легко в мягких условиях и сопровождается превращением гептагидрида в тригидрид [25, 26].

Реакция $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ с бутадиеном-1,3- и его алкильными производными в кипящем ТГФ заканчивается за несколько минут. Полученные тригидридодиеновые комплексы $\text{ReH}_3(\text{диен})(\text{PPh}_3)_2$ — бледно-желтые кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. При взаимодействии $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ с избытком циклопентадиена при 25°C образуется диеновый комплекс $(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_2$. Однако при увеличении количества гептагидрида комплекс каталитически дегидрируется с образованием CrReH_2L_2 [27]. Взаимодействие эквимольных количеств ReH_7L_2 и циклопентадиена в ТГФ при 60°C приводит непосредственно к CrReH_2L_2 [25]. Циклогексадиены-1,3 или -1,4 дают $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8\text{-1,3})\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_2$, нагревание которого приводит к ареновому комплексу $\text{ReH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}_3)_2$. Авторы [26] приводят следующую схему взаимодействия гептагидрида рения с диенами (схема 4).

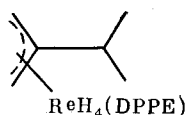
Вследствие малой термической устойчивости в растворе гептагидрид теряет молекулу водорода и превращается в пентагидрид, который взаимодействует с диеном. Диеновый лиганд способствует дальнейшему протеканию реакции, действуя как акцептор водорода, поэтому комплексы $\text{ReH}_5(\eta^2\text{-диен})\text{L}_2$ неустойчивы и не выделены. В пользу предложенной схемы свидетельствует тот факт, что в ходе реакции выделяется лишь 1 моль водорода на 1 моль комплекса и часть диена гидрируется до моноолефина.

Условия реакции и состав продуктов зависят от свойств лигандов. Так, $\text{ReH}_7(\text{DPPE})$, содержащий бидентатный фосфиновый лиганд, более устойчив термически и не реагирует с диенами в указанных условиях.

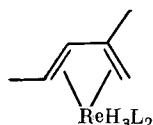
Схема 4



При последовательной обработке этого ПК *трет*-бутилатом калия и диметилсульфатом в присутствии 2,3-диметилбутадиена получен первый пример ПК с аллильным лигандом [28]:



При кипячении в ТГФ комплексы ReH_7L_2 реагируют с пропеном с образованием комплексов, содержащих в качестве лиганда продукт димеризации пропена — 2-метилпентадиен-1,3.



Фотохимическая реакция этого соединения или исходного гептагидрида с избытком пропена дает $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{ReHL}_2$, что позволяет сделать вывод о последовательном превращении гептагидрида рения вначале в диеновый комплекс $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{L}_2$, а затем в π -аллильный комплекс $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{ReHL}_2$ [29].

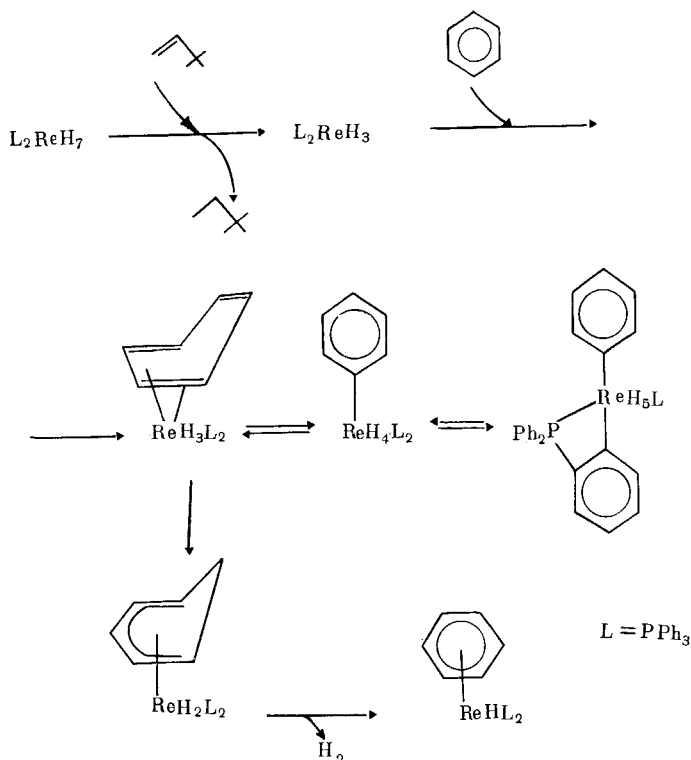
Используя активирующее действие олефинов на ПК рения, авторы работ [25, 26] провели ряд необычных реакций. В качестве акцептора водорода они использовали 3,3-диметилбутен-1 (*трет*-бутилэтилен, ТБЭ), который, как было показано в работе [30], является наиболее удобным дегидрирующим агентом в подобных реакциях.

В присутствии ТБЭ гептагидрид рения реагирует с бензолом при кипячении, давая $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{ReH}_2(\text{PPh}_3)_2$. В ходе реакции выделяется 1 моль H_2 и образуется 1,1 моля 2,2-диметилбутана. При использовании бензола- d_6 образуется комплекс рения, содержащий дейтерированное циклогексадиенильное кольцо (на 50%), гидридные лиганды (на 25%) и трифенилфосфиновые лиганды (дейтерированные в орто-положения на 10—15%). Выделяющийся водород практически не содержит дейтерия. Нагревание полученного продукта в вакууме дает η^6 -ареновый комплекс (схема 5) [31].

Аналогично протекают реакции с толуолом, *n*-ксилолом и мезитиленом. В результате образуются соответствующие дигидридоциклогексадиенильные комплексы рения [32].

В присутствии ТБЭ гептагидрид рения способен дегидрировать насыщенные углеводороды: как циклические, так и ациклические [33—35]. Реакцию проводят при кипячении гептагидрида рения в соответствующем углеводороде с избытком ТБЭ в инертной атмосфере.

Схема 5

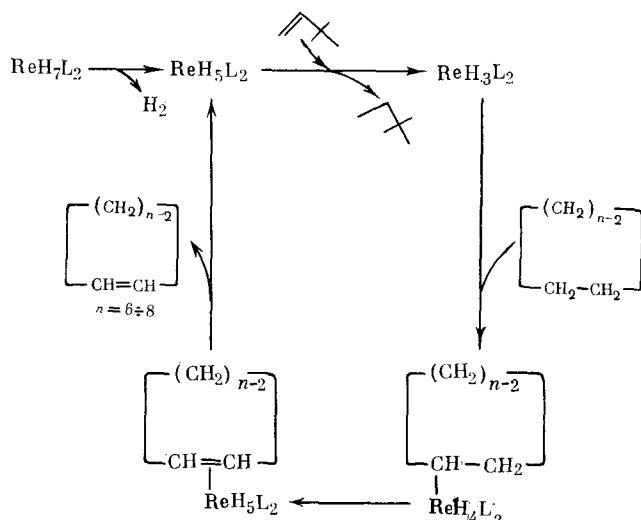


В результате реакции ReH_7L_2 ($L = PPh_3, PEt_2Ph$) с циклопентаном образуется $CrReH_2L_2$. Реакция заканчивается за 10 мин, причем весь водород (как из гидрида рения, так и из циклопентана) идет на гидрирование ТБЭ [33].

Взаимодействие ReH_7L_2 с более высокими гомологами циклоалканов (циклогексаном, -гептаном, -октаном) приводит к соответствующим циклоалкенам. Отмечено, что дегидрирование циклоалканов протекает даже при пропускании через реакционную смесь воздуха или чистого кислорода [34]. Выход продуктов дегидрирования возрастает с увеличением электронодонорных свойств фосфиновых лигандов, входящих в состав рениевого комплекса: $P(C_6H_4F-n)_3 < PPh_3 < P(C_6H_4Me-n)_3$.

Уменьшение концентрации ReH_7L_2 с $5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л позволило осуществить дегидрирование циклоалканов в каталитическом режиме. Природа PR_3 -лигандов в ReH_7L_2 оказывает определяющее влияние на ход каталитического процесса. Наилучшие результаты получены с $ReH_7[P(C_6H_4F-n)_3]_2$, который реагирует с циклооктаном уже при $30^\circ C$, давая 1,6 циклов конверсии за 10 мин. При $80^\circ C$ за то же время образуется 9 молей циклооктена на 1 моль ПК. Вместо ТБЭ в качестве акцептора водорода при дегидрировании циклооктана может быть использован циклогексен. Реакция высокоселективна: никаких других продуктов дегидрирования, кроме циклоалкенов, не обнаружено. Гептагидриды рения с более электронодонорными триарилфосфиновыми лигандами в каталитическом процессе менее активны, в отличие от некаталитической реакции. Можно предположить, что электронодонорные заместители в фенильных группах лиганда способствуют протеканию орто-металлирования и тем самым дезактивации промежуточно образующихся каталитически активных частиц. Электроноакцепторные заместители затрудняют протекание этой реакции и, следовательно, способствуют повышению выхода продуктов. Каталитический процесс описывается схемой 6.

Метилциклогексан в условиях этой реакции дает смесь изомерных олефинов [36], причем термодинамически наиболее устойчивый 1-метил-



циклогексен присутствует лишь в следовых количествах, а основными продуктами являются 3- и 4-метилциклогексены, что указывает на отсутствие радикальных интермедиатов в процессе дегидрирования. Изомерный состав образующихся олефинов зависит от свойств стабилизирующих фосфиновых лигандов (таблица).

На примере каталитического дегидрирования циклоалканов в присутствии гидридных комплексов рения авторами [36] показана осуществимость селективного нерадикального каталитического превращения стерически ненапряженных насыщенных углеводородов в их функциональные производные под действием растворимых комплексов переходных металлов.

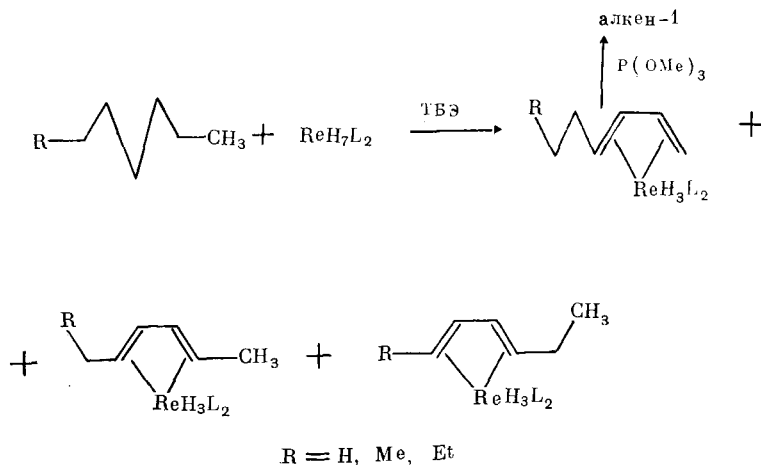
В присутствии ТБЭ гептагидриды рения способны дегидрировать и нормальные алканы [35]. Нагревание ReH_7L_2 с избытком ТБЭ в пентане в запаянной трубке (80°C , 30 мин) приводит к пентадиеновому комплексу $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)_2\text{L}_2$. Выход этого комплекса увеличивается при переходе от $\text{L}=\text{PPh}_3$ к $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}n)_3$. При увеличении концентрации гептагидрида рения выход комплекса $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)_2\text{L}_2$ уменьшается в результате конкурентного образования $\text{ReH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{L}_2$ (ср. с результатами работы [27]). При действии триметилфосфита на $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)_2\text{L}_2$ образуется пентен-1 с высоким выходом и селективностью, а при действии триэтил- или трифенилфосфита — смесь пентана и пентена-1 [38]. Действие бензилизонитрила¹ на это же соединение приводит к селективному образованию *цис*-пентена-2. Нормальные алканы с 6—8 атомами углерода также реагируют с $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ в присутствии ТБЭ. При этом образуются смеси изомерных тригидридодиеновых комплексов рения, обработка

Состав продуктов дегидрирования метилциклогексана при катализе ПК рения и иридия в присутствии избытка ТБЭ [36, 37]

Катализатор	Условия проведения реакции		Число каталитических циклов	Продукты реакции, %			
				метиленициклогексан	Циклогексены		
	T, °C	t, ч			3-Me	4-Me	1-Me
$\text{ReH}_7[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}n)_3]_2$	80	1/6	3	6	29	65	1
$\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$	80	1/6	1	9	28	63	1
$\text{ReH}_7(\text{PEt}_3)_2$	80	2	0,2	28	27	45	1
$\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr-}i\text{зо})_3]_2$	100	1/4	3	64	10	16	9
	100	1	3,5	55	12	18	15
	150	65	10	1	13	24	62

¹ Burchard T., Felkin H.//New J. Chem. 1986. V. 10. N 12. P. 673.

которых триметилфосфитом приводит к алкенам-1 с высоким выходом и селективностью:



Поскольку изомерные комплексы рения в условиях реакции находятся в динамическом равновесии, полученные данные не позволяют определить, какая из С—Н-связей алканов атакуется на начальной стадии процесса. Предполагается, что вначале атакуются С—Н-связи метильных групп. В отличие от реакции с циклоалканами, приводящей к продуктам каталитического дегидрирования, при взаимодействии ReH_7L_2 с *n*-алканами потеря олефинов из координационной сферы комплекса протекает в незначительной степени, что не позволяет проводить реакцию в каталитическом режиме.

Используемые в реакции алканы должны быть совершенно свободны от примесей олефинов, поскольку даже незначительное количество таких соединений полностью ингибирует взаимодействие гептагидридов рения с алканами [35].

Гептагидрид рения, стабилизированный трициклогексилфосфиновыми лигандами, оказался более устойчивым термически², чем комплексы с триарилфосфинами, что позволило подробнее изучить некоторые стадии активации С—Н-связей ПК рения [39, 40]. При 60—80°С $\text{ReH}_7(\text{PCy}_3)_2$ реагирует с бензолом- d_6 , причем дейтерий замещает не только гидридные лиганды, но и атомы водорода у С(2)- и С(3)-углеродных атомов циклогексильных колец. Региоселективность изотопного обмена указывает на внутримолекулярный механизм процесса. Более высокая скорость изотопного обмена у С(3)-атома согласуется с механизмом внутримолекулярного металлирования, для которого должно наблюдаться предпочтительное образование менее напряженного пятичленного цикла по сравнению с четырехчленным. Аценафтилен C_{12}H_8 гидрируется во внутренней сфере комплекса с образованием $(\eta^4\text{-C}_{12}\text{H}_{10})\text{ReH}_3\text{L}_2$. Реакция с антраценом не идет, что указывает на неэффективность ПК рения в процессах радикального переноса водорода, приводящих к гидрированию 9,10-положений антрацена.

Изучение изотопного обмена ReH_7L_2 с дейтерием, взаимодействий его с аценафтиленом, олефинами и другими соединениями показало, что все эти реакции протекают через стадию образования промежуточной частицы ReH_3L_2 .

² Термическая устойчивость гептагидридов рения возрастает с увеличением электронодонорных свойств лигандов. Так, $\text{ReH}_7(\text{PMe}_3)_2$, стабилизированный триметилфосфином — сильным электронодонорным лигандом малого объема, — возгоняется в вакууме при 40°С и разлагается при 102°С [41]. Превращение ReH_7L_2 в $\text{Re}_2\text{H}_8\text{L}_4$ при нагревании в растворе замедляется при переходе от трифенилфосфинового лиганда к более электронодонорным лигандам PMe_2Ph и PEt_2Ph [39], хотя они и обладают меньшим объемом [42]. Большая устойчивость $\text{ReH}_7(\text{PCy}_3)_2$ также объясняется сильными электронодонорными свойствами трициклогексилфосфина, а не его большим объемом.

Исследовано также взаимодействие пентагидрида рения $\text{ReH}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ с углеводородами в условиях фотохимической реакции [43—46]. Облучение раствора этого комплекса в бензоле- d_6 приводит к обмену атомов дейтерия растворителя с атомами водорода, находящимися в мета- и пара-положениях фенильных групп лигандов [43]. Наличие нафталина в реакционной смеси приводит к глубокому дейтерированию нафталина в основном в 2,3,6,7-положения [44].

Осуществлено фотохимическое гидрирование гексена-1 молекулярным водородом. Реакция является каталитической по рению, но требует постоянного облучения, как и в случае ПК молибдена и вольфрама: выдерживание реакционной смеси в течение 12 ч в темноте после 10-минутного облучения не приводит к заметному увеличению выхода продуктов гидрирования [44].

Реакция с интернальными олефинами приводит к образованию олефин-гидридных комплексов рения. При облучении раствора пентагидрида рения и циклопентена в бензоле почти количественно образуется $(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8)\text{ReH}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. Гидрирование олефина при этом не наблюдается [44]. Фотоллиз полученного соединения приводит к сопряженному гидрированию-дегидрированию координированного олефина, в результате чего образуется циклопентан и смесь комплексов CrReH_2L_2 и CrReH_4L .

При фотохимическом взаимодействии ReH_5L_3 с циклопентадиеном получен в основном тетрагидридный комплекс CrReH_4L ($\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$), а при термическом — дигидрид CrReH_2L_2 ($\text{L}=\text{PPh}_3$) [25]. С циклооктатетраеном при облучении ReH_5L_3 дает циклооктатриеновый комплекс $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{ReH}_3\text{L}_2$ [45]. Такое же соединение получено при кипячении $\text{ReH}_7(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ с циклооктадиеном-1,5 в гексане, что подтверждает предположение о промежуточном образовании интермедиата ReH_5L_2 как при фотохимической активации ReH_5L_3 , так и при термической активации ReH_7L_2 . Соединение $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{ReH}_3\text{L}_2$ при стоянии в течение 12 ч полностью превращается в 1,5-циклооктадиенильный комплекс $(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\cdot\text{ReH}_2\text{L}_2$. Переход циклооктатетраена в циклооктадиенильный лиганд протекает региоспецифически: все три атома водорода, которые переносятся от рения к углеводороду, находятся в *эндо*-положениях по отношению к атому рения, что указывает на внутримолекулярный характер процесса.

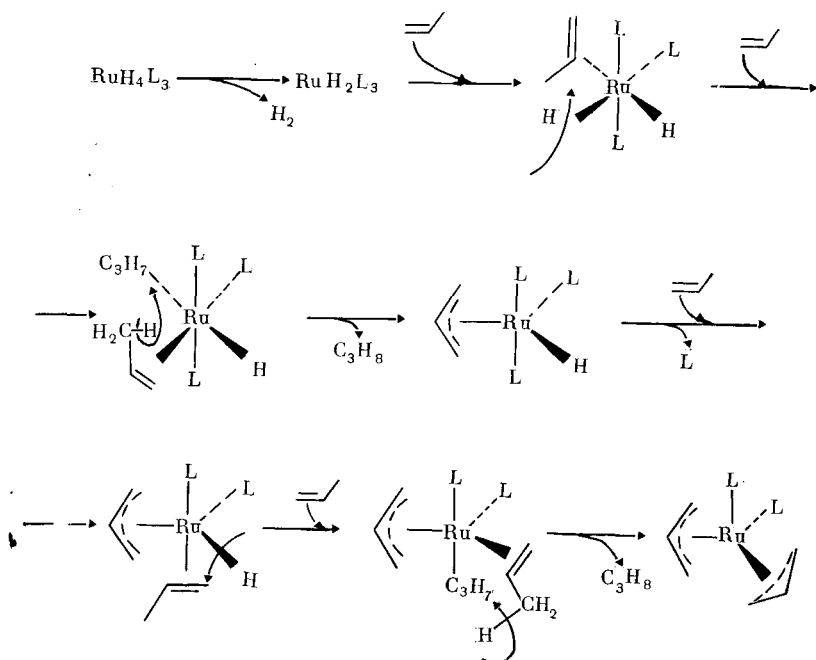
При облучении ReH_5L_3 в циклопентане в присутствии ТБЭ с малым выходом образуется комплекс CrReH_2L_2 , а в отсутствие ТБЭ — лишь димерный комплекс $\text{Re}_2\text{H}_6\text{L}_5$ — продукт взаимодействия ReH_5L_2 с ReH_5L_3 [47]. Если же облучение ReH_5L_3 ($\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$) в присутствии ТБЭ проводить в бензоле под давлением азота, то получается смесь продуктов. Один из них — η^6 -ареновый комплекс — содержит остаток ТБЭ — $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ReL}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Bu-трет})$, а другой — орто-металлированный фосфин и координированный азот — $\text{ReL}_3(\text{PMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o})(\text{N}_2)$ [44].

4. Полигидридные комплексы металлов подгруппы железа

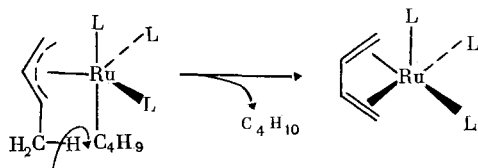
Тетрагидридный комплекс железа $\text{FeH}_4(\text{PEtPh}_2)_3$ в ТГФ реагирует с циклогексеном, давая $\text{FeH}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{PEtPh}_2)_2$ (ТГФ). Предполагается, что промежуточно образуется η^2 -олефиновый комплекс железа [48].

Тетрагидрид рутения $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$ в твердом виде катализирует гидрирование этилена, однако при комнатной температуре реакция идет очень медленно (10 каталитических циклов за неделю [49]), если же проводить реакцию в толуоле, то она завершается за 10 мин, при этом образуется $\text{RuH}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o})(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, выделяются 1 моль водорода и 1 моль этана [50, 51]. Реакция $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$ с пропеном при 100°C проходит за 30 мин, давая *бис*-(η^3 -аллил)-*бис*-(трифенилфосфин) рутений (схема 7).

Основным продуктом взаимодействия $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$ с избытком бутена-1 является бутадиеновый комплекс $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{PPh}_3)_3$, такой же



комплекс образуется и при реакции тетрагидрида рутения с бутадие-ном-1,3 при комнатной температуре. Предполагается, что образование бутадиенового лиганда из бутена-1 также происходит по схеме 7, но на последней стадии атом водорода отрывается от метильной группы 1-мети-лаллильного лиганда:



Растворы $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$ в толуоле катализируют при 25°C изомериза-цию алкенов-1 в алкены-2 [52—54]. На примере пентена-1 показано, что в процессе изомеризации предпочтительно образуется *транс*-пентен-2 в количествах, значительно превышающих равновесные для системы *цис*-пентен-2 — *транс*-пентен-2.

Реакцию проводят в атмосфере аргона. Вначале реакция протекает очень быстро, через несколько минут начинает замедляться и далее сле-дует кинетике первого порядка. Скорость реакции уменьшается также при замене аргона на азот. На первой, быстрой стадии изомеризация сопровождается гидрированием 2 молей пентена-1 на 1 моль ПК, что со-ответствует использованию всех гидридных лигандов RuH_4L_3 и, по мне-нию автора [54], указывает на образование комплекса нульвалентного рутения с олефином. Скорость изомеризации в 250 раз превышает ско-рость гидрирования. На второй стадии реакции образуются лишь следы пентана, но если реакционную смесь оставить на сутки или более, то об-разуются еще 1 моль пентана на 1 моль катализатора. Катализатор при этом теряет активность, которая, однако, восстанавливается при дейст-вии водорода. Видимо, каталитическая активность теряется в результа-те медленно протекающей реакции орто-металлирования.

Последующие исследования [51] не подтвердили данных о получе-нии алкеновых комплексов в реакциях с пентенами. Продуктом реакции RuH_4L_3 с пентеном-1 при стехиометрическом соотношении реагентов является RuH_2L_4 . При взаимодействии с избытком пентена-1 получен

диеновый комплекс $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{L}_3$, который образуется, по-видимому, подобно бутадиеновому комплексу из бутена-1. Это предположение согласуется с данными об образовании 2 молей пентана на моль катализатора и объясняет выделение 1 моля H_2 на начальной стадии реакции.

Комплекс $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$ реагирует с несопряженным хелатирующим циклооктадиеном-1,5 (толуол, 100°C , 5 ч) с образованием 1 моля циклооктана и $\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o})(\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})$. С изобутиленом, циклогексеном и циклооктеном RuH_4L_3 не взаимодействует даже при 100°C [51].

Комплексы $\text{RuH}_4\text{L}_3[\text{L}=\text{P}(\text{Pr-iso}), \text{PCu}_3, \text{P}(\text{NEt}_2)_3]$ в темноте при комнатной температуре активируют C—H-связи ароматических углеводородов и алкильных радикалов фосфиновых лигандов [55, 56]. При растворении указанных соединений в дейтеробензоле в спектре ПМР наблюдается быстрое исчезновение сигналов гидридных протонов и появление сигналов $\text{C}_6\text{D}_{8-x}\text{H}_x$ ($x > 1$). Образующиеся продукты катализируют более медленную реакцию дейтерообмена между растворителем и фосфиновыми лигандами. Триэтилопропилфосфин дейтерируется на 70—76%, трициклогексилфосфин — на 25%, гексаэтилтриаминофосфин — на 40%. Механизм процесса включает стадии отщепления фосфинового лиганда, координации арена и последующей активации C—H-связей бензола и фосфиновых лигандов. Аналогичные реакции протекают и в толуоле, но значительно медленнее. В реакции с дейтеротолуолом повышение температуры до 110°C приводит к резкому ускорению процесса, что указывает на изменение механизма реакции. По мнению авторов [55, 56], растворы тетрагидридов рутения в ароматических растворителях являются первым примером системы, способной самопроизвольно (в темноте, без нагревания или облучения) катализировать дейтерообмен между атомами водорода фосфиновых лигандов и атомами дейтерия растворителя. Полигидридные комплексы рутения, видимо, являются значительно более активными катализаторами активации C—H-связей в аренах, чем изученные ранее ПК 5d-металлов (тантала, рения, иридия) [12].

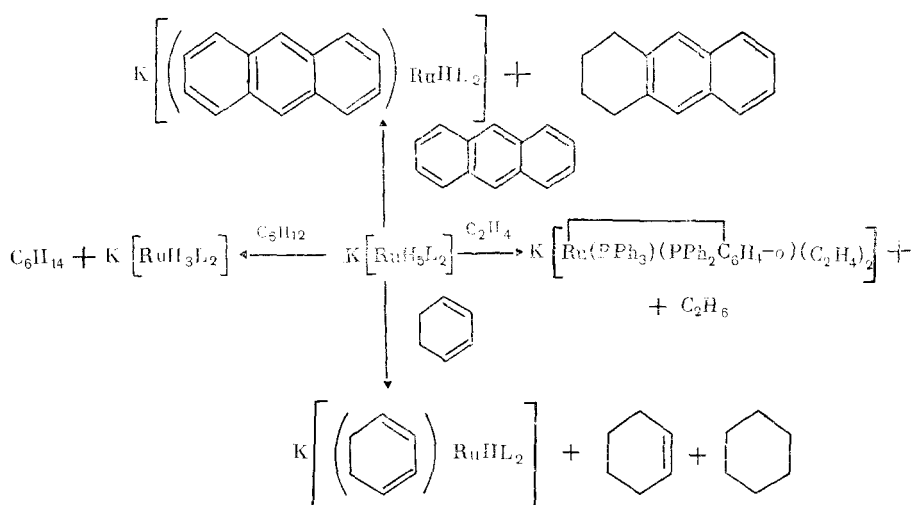
В присутствии ТБЭ тетрагидриды рутения катализируют дегидрирование циклооктана. При нагревании $\text{RuH}_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-n})_3]_3$ в циклооктане до 150°C в присутствии ТБЭ образуется 45—55 молей циклооктана на 1 моль катализатора. Комплекс тетрагидрида рутения с трифенилфосфиновыми лигандами менее активен в этой реакции [57].

Анионный комплекс рутения $\text{K}[\text{RuH}_5(\text{PPh}_3)_2]$ при комнатной температуре гидрирует алкены (этилен, гексен-1), диены (циклогексадиен-1,3) и антрацен (схема 8). В реакции с гексеном-1 участвуют 2 гидридных лиганда, с циклогексадиеном-1,3—4, а с этиленом — 6 гидридных лигандов, один из которых образуется в результате реакции орто-металлирования. Гидрирование антрацена может быть проведено в каталитическом режиме. При этом с высокой селективностью образуется 1,2,3,4-тетрагидроантрацен [58, 59] (Схема 8).

Взаимодействие $\text{RuH}_6(\text{PCu}_3)_2$ с этиленом в гексане при комнатной температуре приводит к $\text{RuH}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{PCu}_2](\text{PCu}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Предполагается, что гидридные лиганды вытесняются избытком этилена, и в образующемся нестабильном комплексе нульвалентного рутения $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot (\text{PCu}_3)_2$ происходит внутримолекулярное металлизирование одной из циклогексильных радикалов [56].

С избытком циклопентена $\text{RuH}_6(\text{PCu}_3)_2$ в пентане при комнатной температуре дает смесь продуктов $\text{RuH}_2(\text{PCu}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_6)$ и $\text{RuH}(\text{PCu}_3)_2\text{Cp}$. В присутствии ТБЭ количественно образуется $\text{RuH}(\text{PCu}_3)_2\text{Cp}$. При 120°C в присутствии ТБЭ гексагидрид рутения реагирует с циклопентаном с образованием циклопентадиенилгидридных комплексов, идентифицировать которые, однако, не удалось [60].

Тетрагидриды осмия значительно менее активны по отношению к кофенинам, чем их рутениевые аналоги [61]. При взаимодействии $\text{OsH}_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ с 4 молями циклооктадиена-1,5 (COD) (толуол, 10°C , 65 ч) после обработки этанолом получаются циклооктен (выход 51%), не вступивший в реакцию циклооктадиен и $\text{Os}(\text{COD})(\text{PEt}_2\text{Ph})_3 \cdot \text{EtOH}$. Реакция с 12 молями октена-1 в тех же условиях дает 2 моля октана,



смесь различных октенов (продуктов изомеризации) и неохарактеризованный олефиновый комплекс осмия. В присутствии водорода имеет место каталитическое гидрирование октена-1, сопровождающееся образованием продуктов изомеризации. По окончании реакции из реакционной смеси может быть регенерирован ПК осмия. Отмечена селективность гидрирования и изомеризации олефинов: гидрируются преимущественно концевые алкены, а изомеризация приводит в основном к внутренним олефинам.

Облучение $OsH_4(PMe_2Ph)_3$ в бензоле- d_6 приводит к изотопному обмену. За 1 ч облучения исходный тетрагидрид на 90% превращается в дейтерид $OsD_4(PMe_2Ph)_3$ [62].

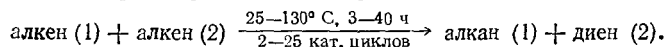
Отмечается, что гексагидриды OsH_6L_2 в присутствии ТБЭ дегидрируют насыщенные углеводороды [63].

5. Комплексы иридия

Подобно другим ПК металлов с нечетным числом валентных электронов (см. раздел 1) IrH_5L_2 катализирует дейтерообмен между газообразным дейтерием и ароматическими углеводородами [14, 15].

Пентагидриды иридия IrH_5L_2 взаимодействуют с алкнами подобно тетрагидридам рутения: с этиленом при 45°C в бензоле дают этан и комплексы с металлизированными фосфинами, а с пропеном — π -аллильные комплексы $Ir(\eta^3-C_3H_5)L_2$ [64].

В реакциях с линейными моноолефинами C_nH_{2n} ($n > 3$) пентагидриды иридия катализируют межмолекулярный перенос атомов водорода с образованием соответствующих алкана и диена. В качестве акцептора водорода может быть использован этилен, который восстанавливается до этана; высший олефин при этом превращается в диен:



Образующиеся линейные сопряженные диены имеют преимущественно *транс,транс*-конфигурацию. При взаимодействии IrH_5L_2 с *цис*-бутеном-2 при 60°C получены бутадиеновые комплексы $IrH(\eta^4-C_4H_6)L_2$; с пентеном-1, гексеном-1, гексеном-2 выделить какие-либо гидридные или олефиновые комплексы не удалось. В ходе реакций наблюдается падение каталитической активности IrH_5L_2 . В зависимости от природы лигандов L каталитическая активность пентагидридов иридия уменьшается в ряду: $IrH_5[P(Pr-iso)_3]_2 \gg IrH_5(PPh_3)_2 \gg IrH_5(PMe_3)_2 \gg IrH_5(PCy_3)_2$ [64]. Механизм реакции диспропорционирования, вероятно, подобен приведенному

выше механизму взаимодействия тетрагидрида рутения с олефинами (см. схему 7). Возможность проведения реакции в каталитическом режиме указывает на большую лабильность координационной сферы комплексов иридия, поскольку для рутения реакция останавливается на стадии образования прочных диеновых комплексов, а в случае иридия диеновый лиганд вытесняется из координационной сферы алкеном.

При 35°С $\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr-изо})_3]_2$ катализирует дейтерообмен между винильными атомами водорода ТБЭ и атомами дейтерия дейтеробензола [65]. Скорость обмена атомов водорода, находящихся в *транс*-положении по отношению к *трет*-бутильной группе, примерно на порядок выше, чем у *цис*-атомов. Эти результаты показывают, что активация винильных С—Н-связей для некоторых типов олефинов может протекать с большей скоростью, чем реакция присоединения-отщепления гидрида металла по двойной связи. Конкуренция процессов окислительного присоединения по С—Н-связи и образования π -комплекса наблюдалась также в реакции этилена с пентаметилциклопентадиенильным комплексом иридия $[\text{Cr}^+\text{Ir}(\text{PMe}_3)]$ [66].

При более высокой температуре $\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr-изо})_3]_2$ в присутствии 2 экв. ТБЭ катализирует дейтерообмен между атомами водорода метана и атомами дейтерия дейтеробензола. При 80°С за 7 дней проходят ~13 каталитических циклов, а за 53 дня — ~40 циклов. Основным продуктом реакции является CH_3D . Авторы [67] отмечают, что в отличие от изотопного обмена, катализируемого галогенидами переходных металлов в кислой среде [5], в рассматриваемой системе вклад множественного обмена несуществен. В отсутствие ТБЭ дейтерообмен происходит между дейтеробензолом и гидридными лигандами, а также атомами водорода фосфиновых лигандов. Избыток ТБЭ (>10 экв.) препятствует дейтерообмену с метаном. В составе продуктов реакции в этом случае обнаружены малые количества этана, толуола, бифенила и пропана. Предполагается, что первые три продукта образуются путем восстановительного элиминирования $\text{R}-\text{R}'$ из интермедиата $\text{LL}'\text{IrRR}'$ ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$, $\text{L}=\text{P}(\text{Pr-изо})_3$, $\text{L}'=\text{P}(\text{Pr-изо})_2\text{CHMeCH}_2$). Пропан образуется в результате деструкции фосфиновых лигандов [67].

Пентагидриды иридия обладают большей каталитической активностью в реакциях каталитического дегидрирования циклоалканов до циклоалкенов, чем ПК рения или рутения. Нагревание $\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr-изо})_3]_2$ с избытком ТБЭ в циклооктане при 150°С в течение 5 суток приводит к 70 молям циклооктена на 1 моль ПК, тогда как наилучший результат для тетрагидридов рутения — 45—55 молей за 10 суток, а для гептагидридов рения — 9 молей. Отмечается, что эффективными катализаторами процессов активации С—Н-связей в углеводородах являются соединения, способные образовывать 14-электронные интермедиаты, подобно ПК иридия при отщеплении 2 молекул водорода [57].

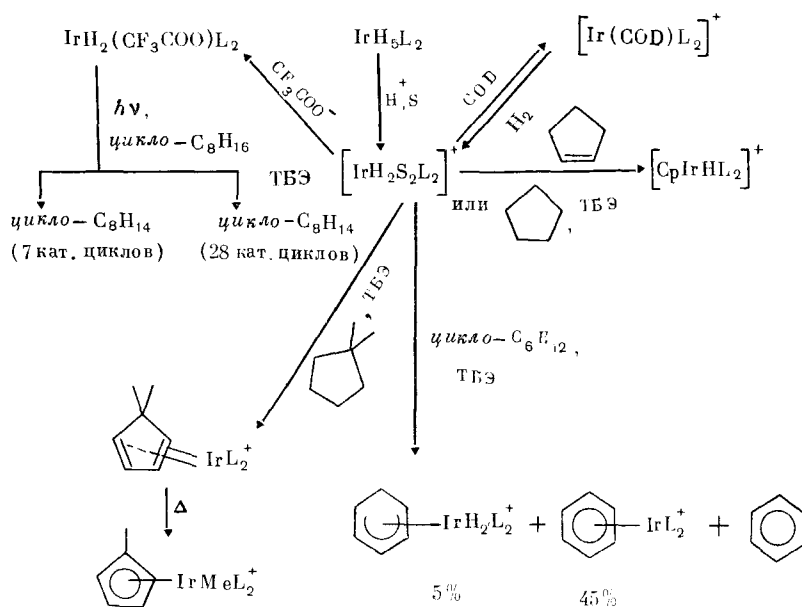
При дегидрировании метилциклогексана под действием $\text{IrH}_5(\text{PPr}_3)_2$ основным первичным продуктом реакции является метиленициклогексан, который в условиях реакции постепенно изомеризуется, давая более термодинамически устойчивый 1-метилциклогексен (см. таблицу). Пентагидриды иридия способны каталитически дегидрировать не только циклоалканы, но *n*-алканы, в отличие от ПК рения, которые в реакциях с алканами образуют стабильные диеновые комплексы. Первичным продуктом реакции IrH_5L_2 с *n*-гексаном является гексен-1 (45°С, 5 мин, 0,3 каталитических цикла, селективность 78%), который быстро изомеризуется, давая смесь *цис*- и *транс*-гексенов-2 (80°С, 30 мин, 9 каталитических циклов, селективность 75%).

Методом конкурентных реакций определена реакционная способность исследуемой системы по отношению к различным типам С—Н-связей: CH_2 (в циклогексане): CH_3 (в метилциклогексане): CH_3 (в *n*-гексане) = 1:8:60. Несмотря на то, что первичные С—Н-связи значительно прочнее вторичных и третичных, при использовании IrH_5L_2 предпочтительно атакуются именно метильные группы, вероятно, под влиянием стерических факторов. Таким образом, ПК иридия являются катализаторами

селективной каталитической функционализации насыщенных углеводородов. При создании активных и устойчиво работающих катализаторов такой процесс мог бы быть полезным, например для селективного получения функциональных производных высших *n*-алканов, содержащих много одинаковых метиленовых групп, но лишь две метильные группы [37, 63, 68].

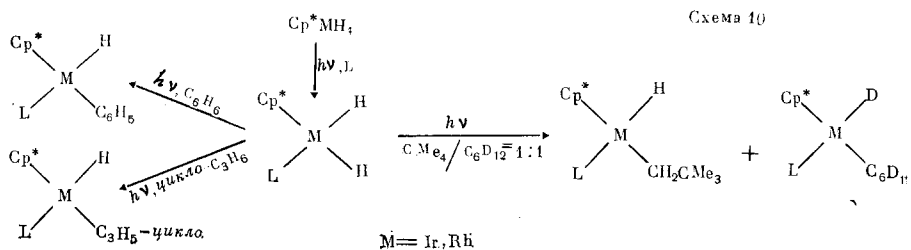
В кислой среде $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ является катализатором ионного гидрирования олефинов, превосходящим по активности такие системы, как $\text{PtL}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ в CF_3COOH [69, 70]. Под действием кислот пентагидриды иридия образуют комплексы $[\text{IrH}_2(\text{Solv})_2\text{L}_2]^{x+}$, где Solv — сольватирующий растворитель (ацетон, хлористый метил и др.), анион кислоты, молекулы H_2 и т. д., способные вступать в реакции активации C—H-связей. Эти соединения, как и рассматриваемые ниже производные Cr^*IrH_4 , не являются полигидридами, но их можно рассматривать как производные соответствующих ПК. В данном обзоре свойства этих соединений рассмотрены лишь в тех аспектах, которые необходимы для обсуждения реакционной способности ПК. Отметим, что именно при исследовании взаимодействия $[\text{IrH}_2(\text{Solv})_2\text{L}_2]\text{BF}_4$ (Solv — ацетон, $\text{L} = \text{PPh}_3$) с циклоалканами (циклопентан, циклогептан, циклооктан) в дихлорэтane впервые были получены стабильные металлоорганические соединения с лигандами, образованными в результате превращений насыщенного углеводорода в координационной сфере комплекса [71]. Результаты исследования реакций этих комплексов с углеводородами [71—75] представлены на схеме 9.

Схема 9



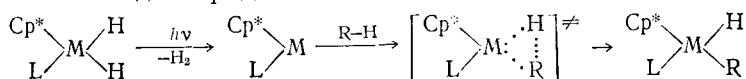
Облучение полигидридного комплекса Cr^*IrH_4 ($\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) в присутствии триметилфосфина приводит к дигидриднему комплексу $\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)_2\text{H}_2$, способному фотохимически взаимодействовать с самыми разнообразными углеводородами — алканами, циклоалканами, алкенами, аренами — с образованием продуктов внедрения в связь C—H (схема 10) [76—78].

Аналогичными свойствами обладает и родиевый аналог, $\text{Cr}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{H}_2$. Продукт взаимодействия комплекса родия с циклопропаном выделен в виде бромпроизводного, которое охарактеризовано методом РСА [78]. Изучение селективности рассматриваемых иридиевых и родиевых комплексов по отношению к различным типам C—H-связей

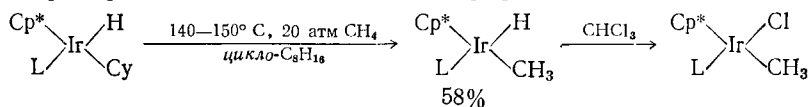


насыщенных углеводородов показало, что внедрение происходит преимущественно по первичным С—Н-связям. Вторичные С—Н-связи менее активны, а продуктов внедрения в третичные С—Н-связи не обнаружено.

Облучение триидиевого комплекса в смеси неопентана и циклогексана- d_{12} приводит к образованию неопентилгидридного и циклогексилдидеридного комплексов. Эти данные, наряду с изучением селективности реакции внедрения, привели авторов к выводу о том, что реакция проходит по механизму прямого внедрения в С—Н-связь, а не через стадию образования свободных радикалов:



Алкилгидридные комплексы со вторичными алкильными радикалами термически менее устойчивы, чем с первичными, и при нагревании регенерируют реакционноспособный интермедиат, что открывает возможность термической активации алканов. При повышенной температуре алкилгидриды иридия способны вступать в реакцию окислительного присоединения с метаном. Образующийся при этом метильный комплекс иридия препаративно выделен в виде хлорпроизводного [78]:



III. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Рассмотренные данные показывают, что ПК переходных металлов способны вступать в разнообразные реакции с углеводородами: образовывать π -комплексы с ненасыщенными соединениями, гидрировать, дегидрировать и изомеризовать олефины, катализировать реакции изотопного обмена водорода, димеризации и полимеризации, дегидрировать алканы и циклоалканы и т. д. Для ПК переходных металлов характерно участие в сопряженных реакциях гидрирования — дегидрирования, что позволяет проводить их в каталитическом по ПК режиме. Образование полигидридами металлов π -комплексов с ненасыщенными соединениями во многих случаях способствует протеканию дальнейших превращений последних.

В большинстве случаев реакции ПК металлов с углеводородами протекают через стадию, затрагивающую С—Н-связи углеводородов. Для олефинов такие реакции приводят к изомеризации или дегидрированию исходного соединения, в результате которого происходит возрастание прочности связи углеводородного лиганда с металлом ($\eta^2 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^4$ и т. д.). Недавно показано, что разрыв С—Н-связи олефинов может протекать по механизму окислительного присоединения, причем образование π -комплекса в этом случае является конкурирующим процессом. Активация С—Н-связей аренов или алканов полигидридами металлов также протекает через стадию окислительного присоединения углеводорода к металлокомплексу. Относительная реакционная способность С—Н-связей алканов при окислительном присоединении (первичные > вторичные > третичные) противоположна наблюдаемой для свободнорадикальных реак-

ций. Если в радикальных процессах энергетически предпочтительным является разрыв наиболее слабой третичной связи, то в реакциях окислительного присоединения термодинамические и кинетические факторы (более прочная связь металл—первичный алкил, меньшие пространственные затруднения при атаке на первичный атом углерода) благоприятствуют внедрению полигидридов металлов по первичной С—Н-связи. Закономерности окислительного присоединения С—Н-связей углеводородов к металлокомплексам в настоящее время интенсивно изучаются.

Следует отметить, что полигидридные комплексы металлов как таковые малоактивны в реакциях с углеводородами, поскольку большинство ПК — электронно-насыщенные устойчивые соединения, подчиняющиеся правилу эффективного атомного номера [7, 8]. Для вовлечения этих соединений в реакцию требуется определенное воздействие — термическое, фотохимическое, химическое (например, действие акцептора гидридных лигандов — протона, карбкатиона, олефина), приводящее к потере части гидридных или фосфиновых лигандов и образованию высокореакционноспособных электронно- и координационно-ненасыщенных интермедиатов. Образующийся при этом молекулярный водород или свободный фосфин могут ингибировать дальнейшую реакцию. Поэтому замещение части гидридных лигандов в ПК также может приводить к повышению реакционной способности, как это показано на примере комплексов иридия Sr^*IrH_4 [78, 79]³.

Высокой активностью в реакциях с углеводородами обладают соединения, образующиеся при протолизе некоторых ПК — комплексы, в которых освободившиеся при потере гидридных лигандов координационные места заняты слабо связанными с центральным атомом молекулами растворителя — ацетона, дихлорметана и т. п. (сольвентокомплексы), либо анионами [80].

Следует отметить, что протолиз ПК переходных металлов может приводить к образованию соединений с молекулярным водородом в качестве лиганда (водородных комплексов). Например, IrH_3L_2 при действии кислот в определенных условиях превращается в $[\text{IrH}_2(\text{H}_2)_2\text{L}_2]^+$ [81]. Впервые комплексы переходных металлов с молекулярным водородом в качестве лиганда были описаны в 1980 г. [82]. Предполагается, что соединения этого типа значительно более распространены, чем это известно в настоящее время. Одно из наиболее активных в реакциях активации С—Н-связей соединение — ReH_7L_2 — также является комплексом молекулярного водорода — $\text{ReH}_5(\text{H}_2)\text{L}_2$ [83]. Вероятно, комплексы молекулярного водорода могут играть важную роль в реакциях активации С—Н-связей [83].

Образующиеся при термическом или фотохимическом воздействии 16-электронные интермедиаты обладают высокой реакционной способностью и быстро вступают во внутри- и межмолекулярные реакции. Однако для проведения каталитического процесса требуется образование 14-электронных интермедиатов, что можно осуществить, например, специальным подбором акцепторов водорода. Эффективным акцептором водорода в реакциях с ПК переходных металлов является ТБЭ [30]. Этот олефин достаточно реакционноспособен, имеет высокую теплоту гидрирования, а образующийся при его восстановлении 2,2-диметилбутан легко отщепляется, освобождая координационное место, в результате чего образуется 14-электронный интермедиат. Использование ТБЭ позволило провести каталитические по ПК реакции дегидрирования циклических и ациклических алканов. Дегидрирование алкана до алкена с выделением водорода является эндотермическим процессом ($\Delta H \sim 140$ кДж/моль). При нормальных условиях равновесие практически нацело смещено в сторону образования алкана. Сопряженная реакция гидрирования ТБЭ

³ В последние годы синтезирован ряд неизвестных ранее ПК переходных металлов с циклопентадиенильными и алкилциклопентадиенильными лигандами — CrMn_mL_n ($M = \text{Ta, W, Re, Ir}$), химические свойства которых изучены недостаточно. Однако работы Бергмана [78] и Джонса [79] показывают, что соединения этого типа заслуживают самого пристального внимания как исходные для создания систем, активирующих связи С—Н.

компенсирует затраты энергии и дегидрирование алкана становится термодинамически возможным. Однако для промышленных процессов получения функциональных производных из алканов необходимы более доступные, чем ТБЭ, реагенты (например, кислород), взаимодействие с которыми компенсировало бы затраты энергии на разрыв связи С—Н. Такие процессы создать еще не удалось. Привлекательным с технологической точки зрения представляется фотохимическое дегидрирование, в котором движущая сила процесса обеспечивалась бы подводом энергии извне в виде излучения. Возможность осуществления такого процесса⁴ показана на примере гомогенного каталитического дегидрирования циклооктана комплексом иридия при облучении [75].

Большое влияние на реакционную способность ПК оказывает природа центрального атома. Наиболее устойчивы ПК 5*d*-металлов, и для вовлечения их в реакции с углеводородами требуются сравнительно жесткие условия. Значительно более реакционноспособны ПК 4*d*-металлов. Недостаточная изученность ПК 3*d*-металлов не позволяет сопоставить их свойства со свойствами других ПК.

Результаты исследования катализируемого ПК изотопного обмена дейтерия с аренами показали, что соединения 5*d*-металлов, имеющих нечетное число валентных электронов, значительно более активны, чем комплексы металлов с четным числом валентных электронов. Вероятно, координационная сфера первых обладает большей лабильностью, причем лабильность координационной сферы возрастает по периоду слева направо (ср. реакции ПК рения и иридия с алканами [35, 64] и алканами [38, 68]). По имеющимся в настоящее время данным, наибольшей активностью в реакциях, включающих стадию окислительного присоединения с участием С—Н-связи, обладают именно соединения металлов VIII группы с нечетным числом валентных электронов — родий и иридий.

Многие ПК переходных металлов содержат в качестве лигандов третичные органические фосфины, электронные и пространственные свойства которых оказывают определяющее влияние на реакционную способность ПК. Увеличение количества фосфиновых лигандов приводит к увеличению прочности связи металл—водород, вследствие чего для вовлечения ПК в реакцию требуются все более жесткие условия. При этом возрастает и роль пространственных факторов. Для комплексов определенного типа (например, MH_4L_4) лабильность связи металл—фосфор возрастает с увеличением объема лигандов [85]. Использование лигандов очень большого объема, таких как PCu_3 , $P(Pr-изо)_3$ ($\theta = 160 \div 180^\circ$ [42]), можно рассматривать как один из методов повышения реакционной способности комплексов. Получены электронодефицитные комплексы, содержащие такие объемистые лиганды и проявляющие высокую активность в реакциях с малыми молекулами [86]. С ростом электронодонорных свойств лигандов возрастает термическая устойчивость ПК, но возрастает и реакционная способность образующихся интермедиатов, как в реакциях с углеводородами, так и во внутримолекулярных процессах, приводящих к их дезактивации. Одним из таких процессов является циклометаллирование, для подавления которого используются лиганды, обладающие сравнительно низкой активностью в этой реакции — триметилфосфин, пентаметилциклопентадиенильный анион. Однако не всегда использованием этих лигандов обеспечивается достижение наилучшего результата. Так, наивысшая активность в каталитическом дегидрировании циклоалканов наблюдалась для комплекса иридия с триизопропилфосфином, а не с триметилфосфином [57]. Видимо, соотношение скоростей целевого и побочного процессов зависит не только от электронных, но и от пространственных свойств лигандов, а также от природы металла-комплексобразователя. Имеющихся в настоящее время данных недостаточно для того, чтобы целенаправленно осуществлять выбор металла, стабилизирующих лигандов и типа комплекса для достижения наилучшего результата в рассматриваемых реакциях.

⁴ В нашей стране работы по функционализации алканов в присутствии комплексов переходных металлов под действием излучения ведутся Шиловым и сотр. [84].

Важную роль при проведении реакций ПК переходных металлов с углеводородами играют свойства растворителя и чистота реагентов. Например, дегидрирование *n*-алканов гептагидридами рения и циклоалканов сольвентокомплексами иридия подавляется ненасыщенными соединениями или растворителями, способными образовывать прочные комплексы с интермедиатом. Устойчивые комплексы переходных металлов с насыщенными углеводородами в настоящее время неизвестны. В настоящее время получены неустойчивые комплексы, например $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-цикло})$ [87]. Поэтому для реакций ПК с алканами в качестве растворителя используют избыток алкана либо перфторуглеводороды. Однако вопрос о том, какие соединения способны ингибировать реакции ПК с алканами, в настоящее время не решен. В некоторых случаях ПК взаимодействуют с насыщенными углеводородами и в присутствии реакционноспособных соединений. Так, комплексы иридия, сольватированные высокореакционноспособным ацетоном, дегидрируют циклоалканы в таких растворителях, как хлорированные углеводороды, а комплексы ReH_7L_2 способны дегидрировать циклоалканы даже на воздухе. Все это позволяет надеяться, что в результате дальнейших исследований могут быть созданы каталитические системы активации алканов, успешно работающие в обычных растворителях и не предъявляющие чрезмерно жестких требований к чистоте реагентов.

Таким образом, результаты исследования взаимодействия ПК переходных металлов с углеводородами внесли определенный вклад в изучение проблемы гомогенной активации C—H-связей углеводородов. Однако для создания промышленных методов селективного получения функциональных производных из алканов требуется еще проведение большого объема фундаментальных исследований. Можно надеяться, что дальнейшее изучение реакций ПК переходных металлов с углеводородами будет полезным для решения этой важной в теоретическом и практическом отношении проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parshall G. W.//CHEMTECH. 1984. V. 14. P. 628.
2. Гольдшлегер Н. Ф., Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А.//Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2174.
3. Crabtree R. H.//Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 245.
4. Ephritikhine M.//Nouv. J. Chim. 1986. V. 10. P. 9.
5. Shilov A. E., Shteinman A. A.//Coord. Chem. Revs. 1977. V. 24. P. 97.
6. Rothwell I. P.//Polyhedron. 1985. V. 4. P. 177.
7. Борисов А. П., Махаев В. Д., Семенов К. Н.//Координац. химия. 1980. Т. 6. С. 1139.
8. Hlatky G. G., Crabtree R. H.//Coord. Chem. Revs. 1985. V. 65. P. 1.
9. Schrock R. R.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 121. P. 373.
10. Пат. № 3933876. США (1976)//РЖХим. 1976. 20Н100П.
11. Tebbe F. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5823.
12. Parshall G. W.//Accounts Chem. Res. 1976. V. 8. P. 113.
13. Chatt J., Coffey R. S.//J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1963.
14. Barefield E. K., Parshall G. W., Tebbe F. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5235.
15. Klabunde U., Parshall G. W.//Ibid. 1972. V. 94. P. 9081.
16. Mayer J. M., Bercaw J. E.//Ibid. 1982. V. 104. P. 2157.
17. Wrighton M. S., Graff J. L., Kazlauskas R. J. et al.//Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 161.
18. Graff J. L., Sobieralski T. J., Wrighton M. S., Geoffroy G. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7526.
19. Graff J. L., Wrighton M. S.//Ibid. 1980. V. 102. P. 2123.
20. По Т., Tosaka H., Yoshida S. et al.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 735.
21. Пивоваров А. П., Иоффе Л. М., Гак Ю. В., Бородько Ю. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 762.
22. Пивоваров А. П., Иоффе Л. М., Гак Ю. В. и др.//III Всесоюз. конф. по металло-органической химии.: Тез. докл. Уфа, 1985. Ч. II. С. 86.
23. Green M. L. H.//Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 47.
24. Freni M., Demicheli R., Giusto D.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 1433.
25. Baudry D., Ephritikhine M.//Chem. Commun. 1980. P. 249.
26. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 224. P. 363.
27. Jones W. D., Maguire J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4544.
28. Baudry D., Boydell P., Ephritikhine M. et al.//Chem. Commun. 1985. P. 670.
29. Baudry D., Cormier J.-M., Ephritikhine M., Felkin H.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 277. P. 99.

30. Crabtree R. H.//CHEMTECH. 1982. V. 12. P. 506.
31. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H. et al.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 220. P. C7.
32. Baudry D., Boydell P., Ephritikhine M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 525.
33. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H.//Chem. Commun. 1980. P. 1243.
34. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H.//Ibid. 1982. P. 606.
35. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., Zakrzewski J.//Ibid. 1982. P. 1235.
36. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., Holmes-Smith R.//Ibid. 1983. P. 788.
37. Фелкин Х.//IV Международ. симпоз. по гомогенному катализу: Тез. докл. Ленинград, 1984. Т. III. С. 18.
38. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., Zakrzewski J.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1283.
39. Kelle Zeiher E. H., DeWit D. G., Caulton K. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7006.
40. DeWit D. G., Folting K., Streib W. E., Caulton K. G.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1149.
41. Lyons D., Wilkinson G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 587.
42. Tolman C. A.//Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 313.
43. Roberts D. A., Geoffroy G. L.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 214. P. 221.
44. Green M. A., Huffman J. C., Caulton K. G. et al.//Ibid. 1981. V. 218. P. C39.
45. Trimarchi M. C. L., Green M. A., Huffman J. C., Caulton K. G.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 514.
46. Muralidharan S., Ferraudi G., Green M. A., Caulton K. G.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 244. P. 47.
47. Green M. A., Huffman J. C., Caulton K. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 695.
48. Bianco V. D., Doronzo S., Gallo N.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 124. P. C43.
49. Harris R. O., Hota N. K., Sadavoy L., Yuen J. M. C.//Ibid. 1973. V. 54. P. 259.
50. Hamilton D. J. C., Wilkinson G.//Chem. Commun. 1977. P. 59.
51. Hamilton D. J. C., Wilkinson G.//Nouv. J. chim. 1977. V. 1. P. 141.
52. Pennella F., Banks R. L.//J. Catal. 1974. V. 35. P. 73.
53. Pennella F.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 65. P. C17.
54. Pennella F.//Coord. Chem. Rev. 1975. V. 16. P. 51.
55. Chaudret B.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 268. P. C33.
56. Chaudret B., Poilblanc R.//J. Organometallics. 1985. V. 4. P. 1722.
57. Felkin H., Fillebeen-Khan T., Gault Y. et al.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1279.
58. Wilczynski R., Fordice W. A., Halpern J.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2066.
59. Fordice W. A., Wilczynski R., Halpern J.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 296. P. 115.
60. Arliguie T., Chaudret B.//Chem. Commun. 1986. P. 985.
61. Bell B., Chatt J., Leigh G. J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 997.
62. Green M. A., Huffman J. C., Caulton K. G.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 243. P. C78.
63. Фелкин Х.//VI Европ. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. Рига, 1985. С. 15.
64. Clerici M. G., Gioacchino S. D., Maspero F. et al.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 84. P. 379.
65. Faller J. W., Felkin H.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1488.
66. Stoutland P. O., Bergman R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4581.
67. Cameron C. J., Felkin H., Fillebeen-Khan T. et al.//Chem. Commun. 1986. P. 801.
68. Felkin H., Fillebeen-Khan T., Holmes-Smith R., Yingrui L.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 1999.
69. Калинин М. И., Парнес З. Н., Маркосян С. М. и др.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 645.
70. Маркосян С. М., Калинин М. И., Парнес З. Н., Курсанов Д. Н.//Там же. 1980. Т. 255. С. 599.
71. Crabtree R. H., Mihelcic J. M., Quirk J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7738.
72. Crabtree R. H., Mellea M. F., Mihelcic J. M., Quirk J. M.//Ibid. 1982. V. 104. P. 107.
73. Crabtree R. H., Demou P. C., Eden D. et al.//Ibid. 1982. V. 104. P. 6994.
74. Burk M. J., Crabtree R. H., Parnell C. P., Uriarte R. J.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 816.
75. Burk M. J., Crabtree R. H., McGrath D. V.//Chem. Commun. 1985. P. 1829.
76. Gilbert T. M., Bergman R. G.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 1458.
77. Janowicz A. H., Bergman R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3929.
78. Janowicz A. H., Periana R. A., Buchanan J. M. et al.//Pure and Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 13.
79. Jones W. D., Maguire J. A.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 590.
80. Crabtree R. H., Hlatky G. G., Parnell C. P., Segmüller B. E.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 354.
81. Crabtree R. H., Lavin M.//Chem. Commun. 1985. P. 1661.
82. Kubas G. J.//Ibid. 1980. P. 61.
83. Chem. Eng. News. 1986. No. 18. P. 26.
84. Schul'pin G. B., Nizova G. V., Shilov A. E.//Chem. Commun. 1983. P. 671.
85. Борисов А. П., Махаев В. Д., Семенов К. Н.//Координац. химия. 1980. Т. 6. С. 260.
86. Wasserman H. J., Kubas G. J., Ryan R. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2294.
87. Church S. P., Grevels F.-W., Hermann H., Schaffner K.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 418.