

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 удалено 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*-цикlopентадиенильные 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].

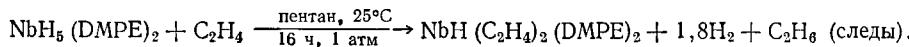
В данном обзоре рассмотрены имеющиеся в литературе к началу 1987 г. сведения о взаимодействии углеводородов с полигидридными комплексами (ПК) переходных металлов — соединениями, содержащими четыре и более гидридных лигандов, связанных с одним атомом переходного металла. Известные в настоящее время типы 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 VБ 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%  $\text{H}_2$ , 44%  $\text{HD}$ , 35%  $\text{D}_2$ ). 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 tantalовый аналог значительно менее активен по отношению к этилену [9]. По патентным данным, пентагидриды ниобия и tantalа при повышенной температуре и давлении катализируют димеризацию и гидрирование этилена [10].

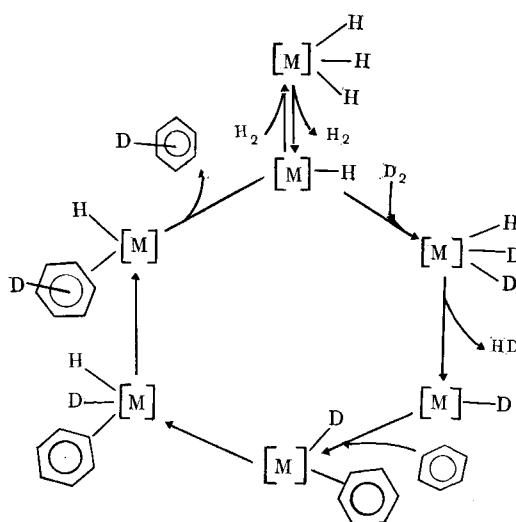
Полигидридные комплексы металлов третьего переходного ряда, имеющих нечетное число валентных электронов ( $\text{TaH}_5\text{L}_4$  [11, 12],  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  [13],  $\text{ReH}_5\text{L}_3$ ,  $\text{IrH}_5\text{L}_2$  [14, 15], где L — третичный органический фосфин), являются активными катализаторами 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 С—Н (в отличие от обмена, катализируемого металлической платиной или  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , дейтерий не входит в метильные группы толуола или ксиола); 2) обмен проходит постадийно — обменивается по одной С—Н-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 дляmono-замещенных аренов, независимо от типа заместителя, невелики); 4) наличие изотопного эффекта  $k_H/k_D = 2 \div 3$  свидетельствует о том, что разрыв связи С—Н 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  $\text{PPh}_3$  как с замещенным бензолом, имеющим объемистые заместители  $\text{PPh}_2$ , которые затрудняют обмен в орто-положениях.

Предложена схема изотопного обмена, включающая чередующиеся стадии восстановительного элиминирования  $\text{H}_2$ , 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 дейтериирования более кислых атомов водорода метильных групп в толуоле и аизоле показывает, что обменивается только водород координированной с металлом двойной связи [12].

Взаимодействие  $\text{Cp}^*\text{TaH}_4\text{L}_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) 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 ингибирует

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

Фотолиз бензольного раствора  $\text{Cp}^*\text{TaH}_4(\text{DMPE})$  в атмосфере этилена (2 атм) приводит к комплексу  $\text{Cp}^*\text{TaH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{DMPE})$  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 VI<sup>B</sup> группы

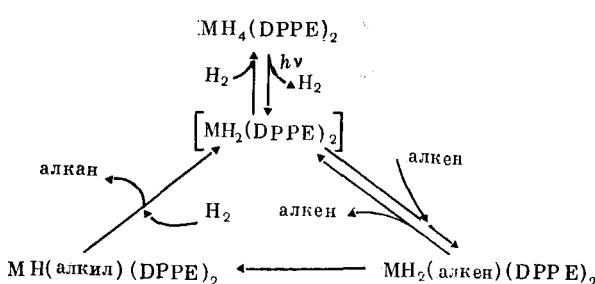
Взаимодействие ПК металлов VI<sup>B</sup> группы с углеводородами изучено в основном на примере комплексов  $\text{MH}_4(\text{DPPE})_2$  (DPPE — 1,2-бис-(дифенилфосфино)этан) и  $\text{MH}_4(\text{PMePh}_2)_4$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ). При 25°C указанные соединения не взаимодействуют с алкенами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

Облучение толуольных растворов пентена-1 и  $\text{MH}_4(\text{DPPE})_2$  ( $\lambda = 355$  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  $\pi$ -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  $\eta^2$ - или  $\eta^3$ -лиганды, образуются и при взаимодействии  $\text{MH}_4(\text{DPPE})_2$  с другими алкенами, но выделить эти продукты не удается. 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



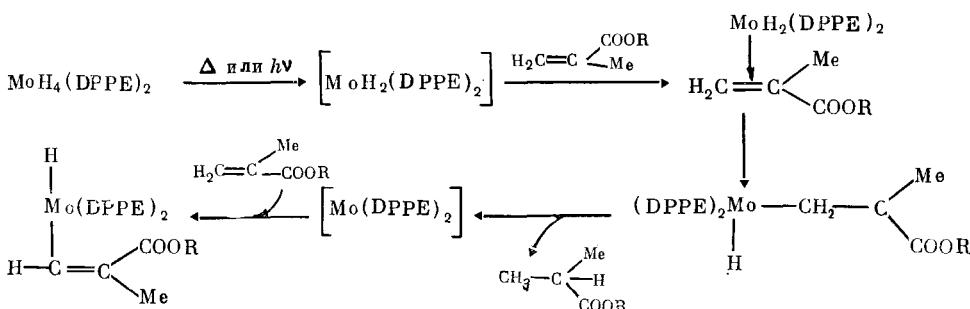
Как видно из схемы, облучение  $MH_4(DPPE)_2$  приводит к отщеплению молекулы водорода с образованием дигидрида, который либо взаимодействует с алкеном, либо вновь реагирует с  $H_2$ .

Относительные скорости фотовосстановления алkenов соответствуют ожидаемым для реакций с участием стерически затрудненной частицы  $MH_2(DPPE)_2$ : пентен-1 > 3,3-диметилпентен-1 > циклопентен > *цис*-пентен-2. Гидрирование протекает без изомеризации алkenов, 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 алkenами, имеющими аллильные атомы водорода,  $\pi$ -аллильных комплексов.

Введение арильного заместителя в алken 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°C комплекс  $MoH_4(DPPE)_2$  взаимодействует с алкилметакрилатами, образуя 1 моль  $H_2$ , 1 моль алкилизобутирата и некоторое количество соответствующего гидридо- $\sigma$ -алкенильного комплекса  $MoH[CH=C(Me)C(O)(OR)](DPPE)_2$  ( $R=Et, изо-Pr, Bu, Cy$  (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

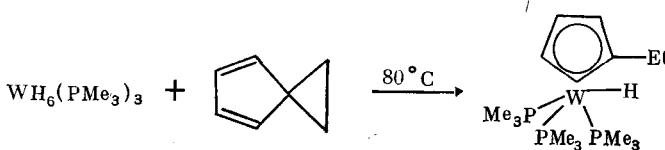


В условиях фотохимической реакции ПК молибдена и вольфрама способны взаимодействовать также с бензолом и насыщенными углеводородами [21]. При облучении (254 нм) растворов  $MH_4L_4$  в бензоле- $d_6$  или циклогексане- $d_{12}$  после реакции в газовой фазе присутствуют молекулы дейтерия, причем в случае циклогексана- $d_{12}$  выделяется значительно больше дейтерия, чем при реакции в дейтериобензole. Комплексы с метилдифенилфосфином более активны 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  $WH_4[P(CD_3)Ph_2]_4$  и  $WH_4[P(CD_2CD_3)Ph_2]_4$  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  $\text{ReH}_5\text{L}_3$ ).

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

Реакции гексагидридов молибдена и вольфрама  $\text{MH}_6\text{L}_3$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) с углеводородами почти не изучены. Сообщается, что при кипячении бензольного раствора  $\text{WH}_6(\text{PMe}_3)_3$  в присутствии 2,4-цикlopентадиенспироциклогептана происходит раскрытие циклопропанового кольца, в результате чего образуется этилцикlopентадиенильный 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.

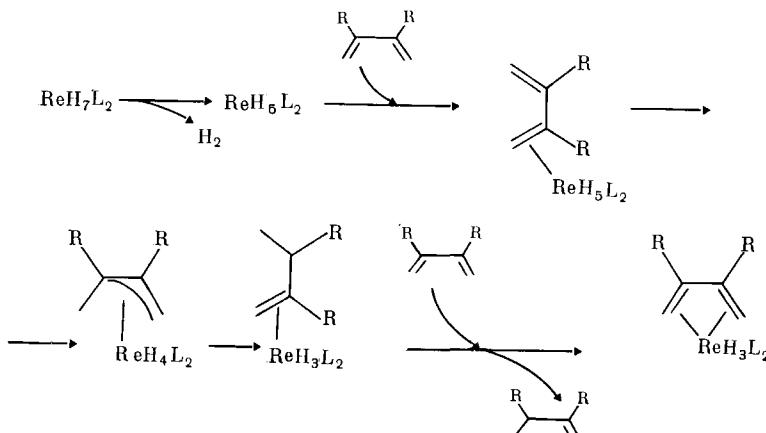
Гептагидриды рения  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  в мягких условиях реагируют с фосфинами, аминами, арсинами, образуя пентагидриды  $\text{ReH}_5\text{L}_2\text{L}'$ . Дальнейшее замещение водорода, приводящее к тригидридам, требует значительно более жестких условий [13, 24]. Однако взаимодействие  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  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 цикlopентадиена при  $25^\circ\text{C}$  образуется диеновый комплекс  $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_2$ . Однако при увеличении количества гептагидрида комплекс катализитически дегидрируется с образованием  $\text{CpReH}_2\text{L}_2$  [27]. Взаимодействие эквимольных количеств  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  и цикlopентадиена в ТГФ при  $60^\circ\text{C}$  приводит непосредственно к  $\text{CpReH}_2\text{L}_2$  [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).

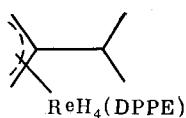
Вследствие малой термической устойчивости в растворе гептагидрид теряет молекулу водорода и превращается в пентагидрид, который взаимодействует с диеном. Диеновый лиганд способствует дальнейшему протеканию реакции, действуя как акцептор водорода, поэтому комплексы  $\text{ReH}_5(\eta^2\text{-диен})\text{L}_2$  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.

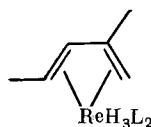
Схема 4



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  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  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 диено-ый комплекс  $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{L}_2$ , а затем в  $\pi$ -аллильный комплекс  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{ReHL}_2$  [29].

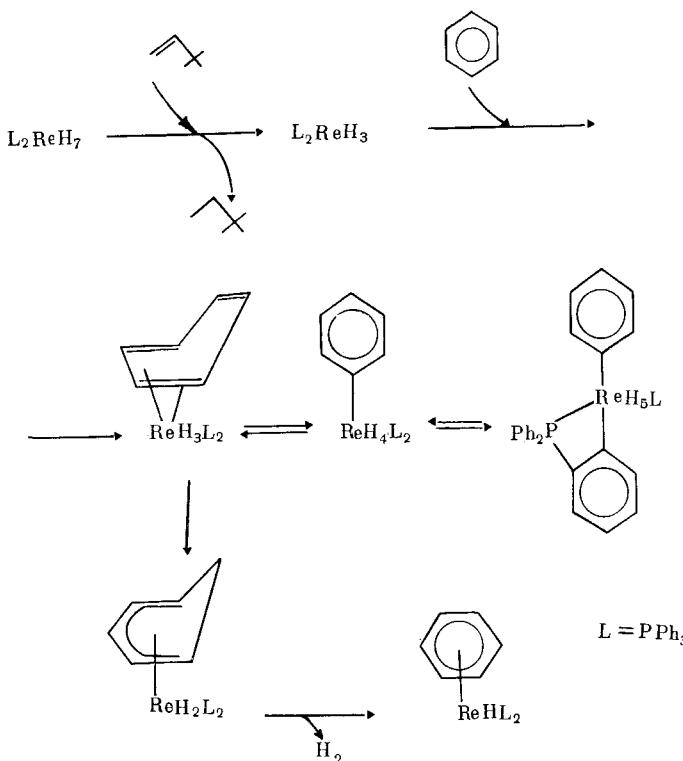
Используя активирующее действие олефинов на ПК рения, авторы работ [25, 26] провели ряд необычных реакций. В качестве акцептора водорода они использовали 3,3-диметилбутен-1 (*трет*-бутилэтилен, ТБЭ), который, как было показано в работе [30], является наиболее удобным дегидрирующим агентом в подобных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

В присутствии ТБЭ гептагидрид рения реагирует с бензолом при кипячении, давая  $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)\text{ReH}_2(\text{PPh}_3)_2$ . В ходе реакции выделяется 1 моль  $\text{H}_2$  и образуется 1,1 моля 2,2-диметилбутана. При использовании бензола- $d_6$  образуется комплекс рения, содержащий дейтерированные циклогексадиенильное кольцо (на 50%), гидридные лиганда (на 25%) и трифенилfosфиновые лиганда (дейтерированные в орто-положения на 10—15%). Выделяющийся водород практически не содержит дейтерия. Нагревание полученного продукта в вакууме дает  $\eta^6$ -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



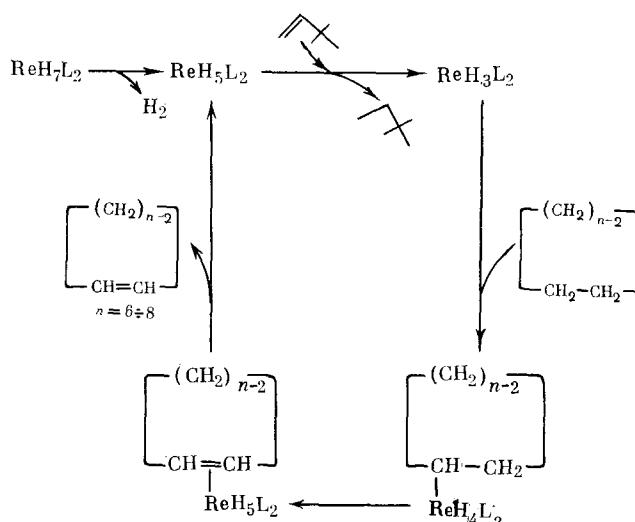
В результате реакции  $ReH_7L_2$  ( $L = PPh_3, PEt_2Ph$ ) с циклопентаном образуется  $CpReH_2L_2$ . Реакция заканчивается за 10 мин, причем весь водород (как из гидрида рения, так и из циклопентана) идет на гидрирование ТБЭ [33].

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 катализитическом режиме. Природа  $PR_3$ -лигандов в  $ReH_7L_2$  оказывает определяющее влияние на ход катализитического 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 циклоалканов, не обнаружено. Гептагидриды рения с более электронодонорными триарилфосфиновыми лигандами в катализитическом процессе менее активны, в отличие от некатализитической реакции. Можно предположить, что электронодонорные заместители в фенильных группах лиганда способствуют протеканию орто-металлирования и тем самым дезактивации промежуточно образующихся катализически активных частиц. Электроноакцепторные заместители затрудняют протекание этой реакции и, следовательно, способствуют повышению выхода продуктов. Катализитический процесс описывается схемой 6.

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

Схема 6



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

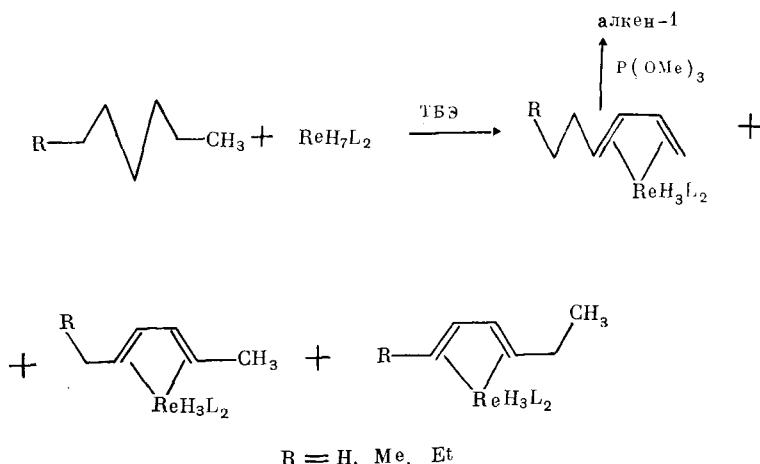
В присутствии ТБЭ гептагидриды рения способны дегидрировать и нормальные алканы [35]. Нагревание  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  с избытком ТБЭ в пентане в запаянной трубке ( $80^\circ\text{C}$ , 30 мин) приводит к пентадиеновому комплексу  $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{L}_2$ . Выход этого комплекса увеличивается при переходе от  $\text{L}=\text{PPh}_3$  к  $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}-n)_3$ . При увеличении концентрации гептагидрида рения выход комплекса  $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{L}_2$  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 trimetilfosfита на  $\text{ReH}_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{L}_2$  образуется пентен-1 с высоким выходом и селективностью, а при действии триэтил- или трифенилфосфита — смесь пентана и пентена-1 [38]. Действие бензилизонтрила<sup>1</sup> 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 катализитических циклов	Продукты реакции, %			
	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$		метиленциклогексан	Циклогексены		
					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
$\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr}-i\text{so})_3]_2$	100	1/4	3	64	10	16	9
	100	1	3,5	55	12	18	15
	150	65	10	1	13	24	62

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

которых триметилфосфитом приводит к алканам-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 катализического дегидрирования, при взаимодействии  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  с *n*-алканами потеря олефинов из координационной сферы комплекса протекает в незначительной степени, что не позволяет проводить реакцию в катализическом 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 термически<sup>2</sup>, чем комплексы с триарилфосфинами, что позволило подробнее изучить некоторые стадии активации С—Н-связей ПК рения [39, 40]. При 60—80°C  $\text{ReH}_7(\text{PCy}_3)_2$  реагирует с бензолом- $d_6$ , причем дейтерий замещает не только гидридные лиганды, но и атомы водорода у C(2)- и C(3)-углеродных атомов циклогексильных колец. Региоселективность изотопного обмена указывает на внутримолекулярный механизм процесса. Более высокая скорость изотопного обмена у C(3)-атома согласуется с механизмом внутримолекулярного металлизирования, для которого должно наблюдаться предпочтительное образование менее напряженного пятичленного цикла по сравнению с четырехчленным. Аценафтилен  $\text{C}_{12}\text{H}_8$  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  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  с дейтерием, взаимодействий его с аценафтиленом, олефинами и другими соединениями показало, что все эти реакции протекают через стадию образования промежуточной частицы  $\text{ReH}_5\text{L}_2$ .

<sup>2</sup> 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 вакуме при 40°C и разлагается при 102°C [41]. Превращение  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  в  $\text{Re}_2\text{H}_8\text{L}_4$  при нагревании в растворе замедляется при переходе от трифенилфосфинового лиганды к более электронодонорным лигандам  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  и  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  [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]. Фотолиз полученного соединения приводит к сопряженному гидрированию-дегидрированию координированного олефина, в результате чего образуется циклопентан и смесь комплексов  $\text{CpReH}_2\text{L}_2$  и  $\text{CpReH}_3\text{L}$ .

При фотохимическом взаимодействии  $\text{ReH}_5\text{L}_3$  с циклопентадиеном получен в основном тетрагидридный комплекс  $\text{CpReH}_4\text{L}$  ( $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$ ), а при термическом — дигидрид  $\text{CpReH}_2\text{L}_2$  ( $\text{L}=\text{PPh}_3$ ) [25]. С циклооктатетраеном при облучении  $\text{ReH}_5\text{L}_3$  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  $\text{ReH}_5\text{L}_2$  как при фотохимической активации  $\text{ReH}_5\text{L}_3$ , так и при термической активации  $\text{ReH}_7\text{L}_2$ . 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  $\text{ReH}_5\text{L}_3$  в циклопентане в присутствии ТБЭ с малым выходом образуется комплекс  $\text{CpReH}_2\text{L}_2$ , а в отсутствие ТБЭ — лишь димерный комплекс  $\text{Re}_2\text{H}_6\text{L}_5$  — продукт взаимодействия  $\text{ReH}_5\text{L}_3$  с  $\text{ReH}_5\text{L}_2$  [47]. Если же облучение  $\text{ReH}_5\text{L}_3$  ( $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) в присутствии ТБЭ проводить в бензоле под давлением азота, то получается смесь продуктов. Один из них —  $\eta^6$ -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].

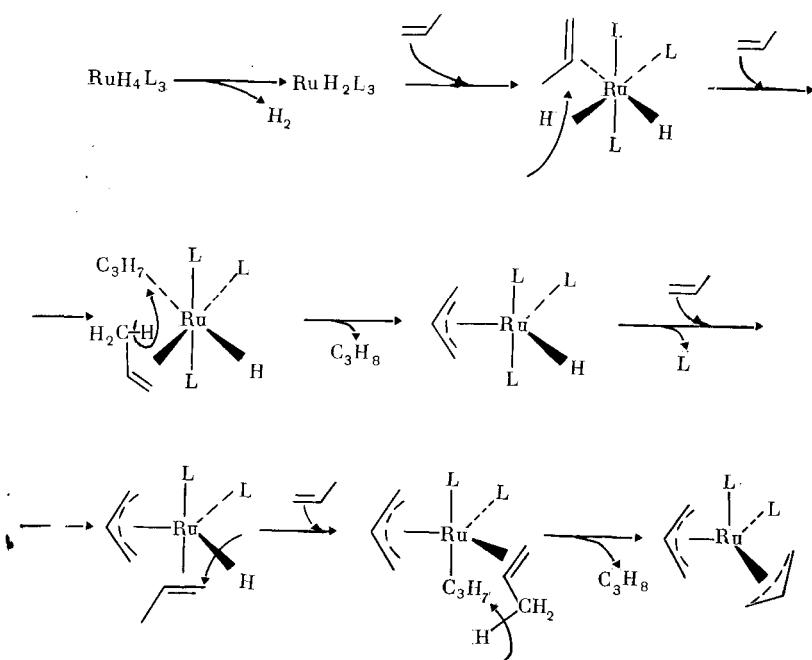
#### 4. Полигидридные комплексы металлов подгруппы железа

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  $\eta^2$ -олефиновый комплекс железа [48].

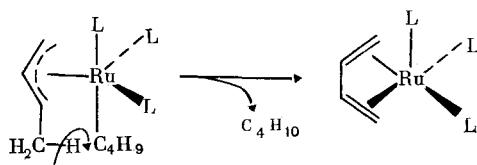
Тетрагидрид рутения  $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$  в твердом виде катализирует гидрирование этилена, однако при комнатной температуре реакция идет очень медленно (10 каталитических циклов за неделю [49]), если же проводить реакцию в толуоле, то она завершается за 10 мин, при этом образуется  $\text{RuH}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o})(\text{PPh}_3)_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

Схема 7



комплекс образуется и при реакции тетрагидрида рутения с бутадиеном-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-метилаллильного лиганда:



Растворы  $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$  в толуоле катализируют при  $25^\circ\text{C}$  изомеризацию алканов-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 следует 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 соответствует использованию всех гидридных лигандов  $\text{RuH}_4\text{L}_3$  и, по мнению автора [54], указывает на образование комплекса нульвалентного рутения с олефином. Скорость изомеризации в 250 раз превышает скорость гидрирования. На второй стадии реакции образуются лишь следы пентана, но если реакционную смесь оставить на сутки или более, то образуется еще 1 моль пентана на 1 моль катализатора. Катализатор при этом теряет активность, которая, однако, восстанавливается при действии водорода. Видимо, катализическая активность теряется в результате медленно протекающей реакции орто-металлирования.

Последующие исследования [51] не подтвердили данных о получении алкановых комплексов в реакциях с пентенами. Продуктом реакции  $\text{RuH}_4\text{L}_3$  с пентеном-1 при стехиометрическом соотношении реагентов является  $\text{RuH}_2\text{L}_4$ . При взаимодействии с избытком пентена-1 получен

диеновый комплекс  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{L}_3$ , который образуется, по-видимому, подобно бутадиеновому комплексу из бутена-1. Это предположение согла-суется с данными об образовании 2 моля пентана на моль катализатора и объясняет выделение 1 моля  $\text{H}_2$  на начальной стадии реакции.

Комплекс  $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$  реагирует с несопряженным хелатирующим циклооктадиеном-1,5 (толуол,  $100^\circ\text{C}$ , 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  $\text{RuH}_4\text{L}_3$  не взаимодействует даже при  $100^\circ\text{C}$  [51].

Комплексы  $\text{RuH}_4\text{L}_3$  [ $\text{L}=\text{P}(\text{Pr-изо}), \text{PCy}_3, \text{P}(\text{NEt}_2)_3$ ] в темноте при комнатной температуре активируют С—Н-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. Триизопропилфосфин дейтерируется на 70—76%, трициклогексилфосфин — на 25%, гексаэтилтриаминофосфин — на 40%. Механизм процесса включает стадии отщепления фосфинового лиганда, координации арена и последующей активации С—Н-связей бензола и фосфиновых лигандов. Аналогичные реакции протекают и в толуоле, но значительно медленнее. В реакции с дейтеротолуолом повышение температуры до  $110^\circ\text{C}$  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 С—Н-связей в аренах, чем изученные ранее ПК 5d-металлов (тантала, рения, иридия) [12].

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

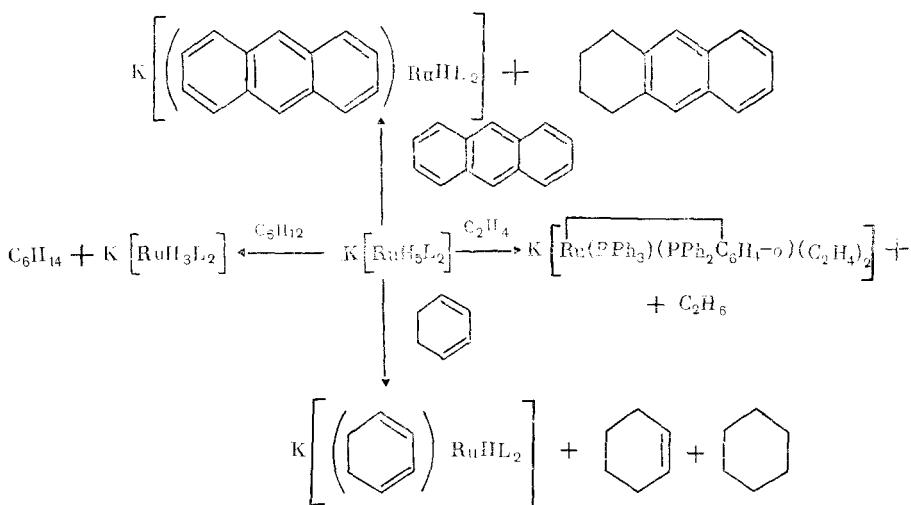
Анионный комплекс рутения  $\text{K}[\text{RuH}_5(\text{PPh}_3)_2]$  при комнатной температуре гидрирует алкены (этилен, гексен-1), диены (циклогексадиен-1,3) и антрацен (схема 8). В реакции с гексеном-1 участвуют 2 гидридных лиганда, с циклогексадиеном-1,3—4, а с этиленом — 6 гидридных лигандов, один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

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

С избытком циклопентена  $\text{RuH}_6(\text{PCy}_3)_2$  в пентане при комнатной температуре дает смесь продуктов  $\text{RuH}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_6)$  и  $\text{RuH}(\text{PCy}_3)_2\text{Cp}$ . В присутствии ТБЭ количественно образуется  $\text{RuH}(\text{PCy}_3)_2\text{Cp}$ . При  $120^\circ\text{C}$  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 колефинам, чем их рутениевые аналоги [61]. При взаимодействии  $\text{OsH}_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$  с 4 молями циклооктадиена-1,5 (COD) (толуол,  $10^\circ\text{C}$ , 65 ч) после обработки этанолом получаются циклооктен (выход 50%), 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,

Схема 8



смесь различных октенов (продуктов изомеризации) и неохарактеризованный олефиновый комплекс осмия. В присутствии водорода имеет место катализическое 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  $\text{OsH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  в бензоле- $d_6$  приводит к изотопному обмену. За 1 ч облучения исходный тетрагидрид на 90% превращается в дейтерид  $\text{OsD}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  [62].

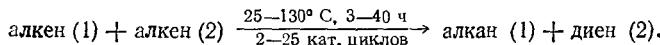
Отмечается, что гексагидриды  $\text{OsH}_6\text{L}_2$  в присутствии ТБЭ дегидрируют насыщенные углеводороды [63].

## 5. Комплексы иридия

Подобно другим ПК металлов с нечетным числом валентных электронов (см. раздел 1)  $\text{IrH}_5\text{L}_2$  катализирует дейтерообмен между газообразным дейтерием и ароматическими углеводородами [14, 15].

Пентагидриды иридия  $\text{IrH}_5\text{L}_2$  взаимодействуют с алканами подобно тетрагидридам рутения: с этиленом при 45°C в бензоле дают этан и комплексы с металлизированными фосфинами, а с пропеном —  $\pi$ -аллильные комплексы  $\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{L}_2$  [64].

В реакциях с линейнымиmonoолефинами  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $n > 3$ ) 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  $\text{IrH}_5\text{L}_2$  с *цикло*-бутеном-2 при 60°C получены бутадиеновые комплексы  $\text{IrH}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{L}_2$ ; с пентеном-1, гексеном-1, гексеном-2 выделить какие-либо гидридные или олефиновые комплексы не удалось. В ходе реакций наблюдается падение катализической активности  $\text{IrH}_5\text{L}_2$ . В зависимости от природы лигандов L катализическая активность пентагидридов иридия уменьшается в ряду:  $\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr-изо})_3]_2 \gg \text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2 > \text{IrH}_5(\text{PMe}_3)_2 \gg \text{IrH}_5(\text{PCy}_3)_2$  [64]. Механизм реакции диспропорционирования, вероятно, подобен приведенному

выше механизму взаимодействия тетрагидрида рутения с олефинами (см. схему 7). Возможность проведения реакции в катализитическом 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  $35^{\circ}\text{C}$   $\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr-изо})_3]_2$  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 *цик*-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  $\pi$ -комплекса наблюдалась также в реакции этилена с пентаметилцикlopентадиенильным комплексом иридия  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)]$  [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  $80^{\circ}\text{C}$  за 7 дней проходят  $\sim 13$  катализитических циклов, а за 53 дня  $\sim 40$  циклов. Основным продуктом реакции является  $\text{CH}_3\text{D}$ . 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 катализитической активностью в реакциях каталитического дегидрирования циклоалканов до циклоалканов, чем ПК рения или рутения. Нагревание  $\text{IrH}_5[\text{P}(\text{Pr-изо})_3]_2$  с избытком ТБЭ в циклооктане при  $150^{\circ}\text{C}$  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].

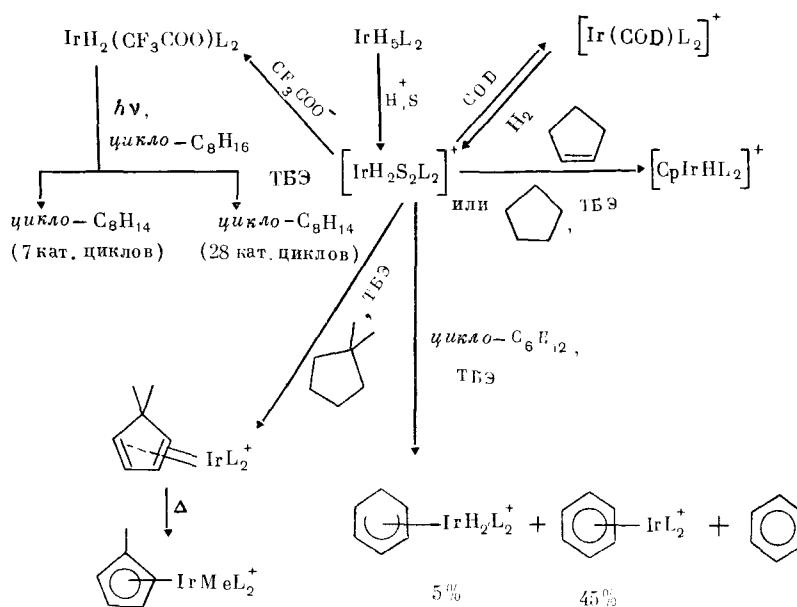
При дегидрировании метилциклогексана под действием  $\text{IrH}_5(\text{PPr}_3^i)_2$  основным первичным продуктом реакции является метиленциклогексан, который в условиях реакции постепенно изомеризуется, давая более термодинамически устойчивый 1-метилциклогексен (см. таблицу). Пентагидриды иридия способны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

Методом конкурентных реакций определена реакционная способность исследуемой системы по отношению к различным типам С—Н-связей:  $\text{CH}_2$  (в циклогексане):  $\text{CH}_3$  (в метилциклогексане):  $\text{CH}_3$  (в *н*-гексане) = = 1 : 8 : 60. Несмотря на то, что первичные С—Н-связи значительно прочнее вторичных и третичных, при использовании  $\text{IrH}_5\text{L}_2$  предпочтительно атакуются именно метильные группы, вероятно, под влиянием стерических факторов. Таким образом, ПК иридия являются катализаторами

селективной катализитической 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  $\text{CF}_3\text{COOH}$  [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 метилен и др.), анион кислоты, молекулы  $\text{H}_2$  и т. д., способные вступать в реакции активации С—Н-связей. Эти соединения, как и рассматриваемые ниже производные  $\text{Cp}^*\text{IrH}_4$ , 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 (цикlopентан, циклогептан, циклооктан) в дихлорэтане 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.

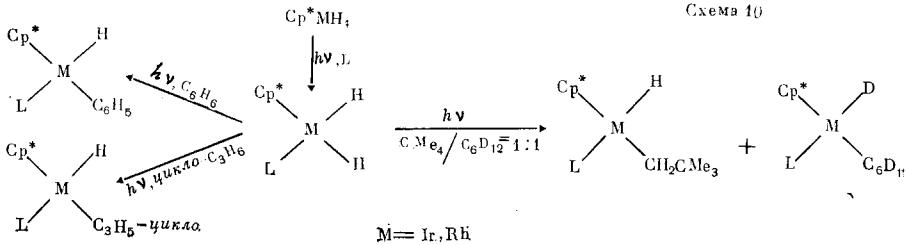
Схема 9



Облучение полигидридного комплекса  $\text{Cp}^*\text{IrH}_4$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) в присутствии триметилfosфина приводит к дигидридному комплексу  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)\text{H}_2$ , способному photoхимически взаимодействовать с самыми разнообразными углеводородами — алканами, циклоалканами, алкенами, аренами — с образованием продуктов внедрения в связь С—Н (схема 10) [76—78].

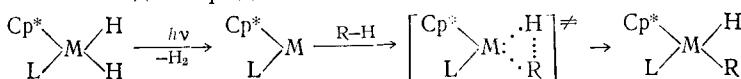
Аналогичными свойствами обладает и родиевый аналог,  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{H}_2$ . Продукт взаимодействия комплекса родия с циклопропаном выделен в виде бромпроизводного, которое охарактеризовано методом РСА [78]. Изучение селективности рассматриваемых иридиевых и родиевых комплексов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

Схема 10

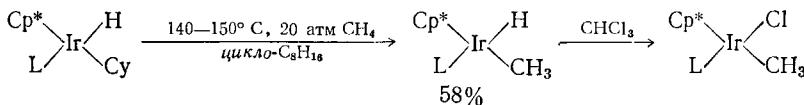


насыщенных углеводородов показало, что внедрение происходит преимущественно по первичным C—H-связям. Вторичные C—H-связи менее активны, а продуктов внедрения в третичные C—H-связи не обнаружено.

Облучение иридиевого комплекса в смеси неопентана и циклогексана-д<sub>12</sub> приводит к образованию неопентилгидридного и циклогексилдегидридного комплексов. Эти данные, наряду с изучением селективности реакции внедрения, привели авторов к выводу о том, что реакция проходит по механизму прямого внедрения в C—H-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 РЕАКЦИОННУЮЮ 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-комpleксы 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 C—H-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 C—H-связи олефинов может протекать по механизму окислительного присоединения, причем образование π-комплекса в этом случае является конкурирующим процессом. Активация C—H-связей аренов или алканов полигидридами металлов также протекает через стадию окислительного присоединения углеводорода к металлокомплексу. Относительная реакционная способность C—H-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  $\text{Cr}^*\text{IrH}_4$  [78, 79]<sup>3</sup>.

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,  $\text{IrH}_5\text{L}_2$  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 —  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  — 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 катализического 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 катализические 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 смешено в сторону образования алкана. Сопряженная реакция гидрирования ТБЭ

<sup>3</sup> В последние годы синтезирован ряд неизвестных ранее ПК переходных металлов с циклопентадиенильными и алкилциклопентадиенильными лигандами —  $\text{CrM}\text{H}_m\text{L}_n$  ( $\text{M} = \text{Ta, W, Re, Ir}$ ), 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 процесса<sup>4</sup> показана на примере гомогенного катализитического дегидрирования циклооктана комплексом ирида при облучении [75].

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

Результаты исследования катализируемого ПК изотопного обмена дейтерия с аренами показали, что соединения 5d-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 ирида с алканами [35, 64] и алкенами [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  $PCy_3$ ,  $P(Ph-изо)_3$  ( $\theta = 160 \div 180^\circ$  [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 — trimетилфосфин, пентаметилцикlopентадиенильный анион. Однако не всегда использованием этих лигандов обеспечивается достижение наилучшего результата. Так, наивысшая активность в катализитическом дегидрировании циклоалканов наблюдалась для комплекса ирида с триизопропилфосфином, а не с trimетилфосфином [57]. Видимо, соотношение скоростей целевого и побочного процессов зависит не только от электронных, но и от пространственных свойств лигандов, а также от природы металла-комплексообразователя. 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.

<sup>4</sup> 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  $\text{ReH}_7\text{L}_2$  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 С—Н-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., Shteynman 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., Семененко К. Н.//Координат. химия. 1980. Т. 6. С. 1139.
8. *Hlatsky 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. *Ito T., Tosaka H., Yoshida S. et al.*//Organometallics. 1986. V. 5. P. 735.
21. Пивоваров А. П., Иоффе Л. М., Гак Ю. В., Бородыко 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 металлоорганической 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., Demichelis 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. *Bianko 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.*//*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. *Arliguiue T., Chaudret B.*//*Chem. Commun.* 1986. P. 985.
61. *Bell B., Chatt J., Lejgh 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. *Калинкин М. И., Парнес З. Н., Маркосян С. М. и др.*//Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 645.
70. *Маркосян С. М., Калинкин 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., Семененко К. Н.*//Координат. 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.