

УДК 541.128+541.49

## КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КАТАЛИЗЕ

Моисеев И. И.

На примере катализических превращений углеводородов, кислот, карбонильных соединений, оксида углерода и метанола проанализированы пути формирования карбеновых комплексов в катализе.

Библиография — 85 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

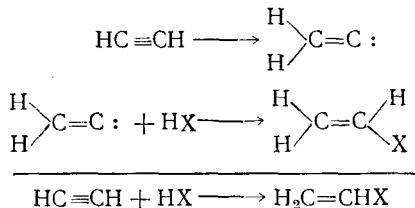
I. Введение . . . . .	1175
II. Алкины . . . . .	1175
III. Алкены . . . . .	1178
IV. Алканы и их производные. Активация связей C—H, C—C и C—Cl . . . . .	1182
V. Спирты . . . . .	1187
VI. Оксид углерода . . . . .	1190
VII. Карбонильные соединения, карбоновые кислоты . . . . .	1194

## I. ВВЕДЕНИЕ

При обсуждении роли координационных соединений, содержащих карбеновые лиганды, в катализе [1—10] основное внимание обычно уделяется взаимодействию карбенового комплекса с субстратом; вопросы, относящиеся к возникновению таких комплексов, рассматриваются в значительно меньшей степени. Настоящий обзор посвящен главным образом рассмотрению реакций, в том числе модельных, ведущих к формированию карбеновых частиц и их комплексов в условиях катализических превращений представителей основных классов органических соединений, наиболее часто используемых в промышленной и лабораторной синтетической практике.

## II. АЛКИНЫ

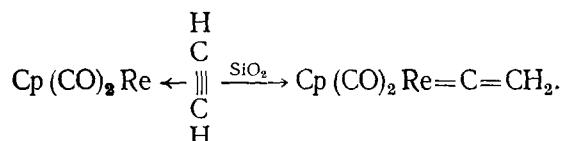
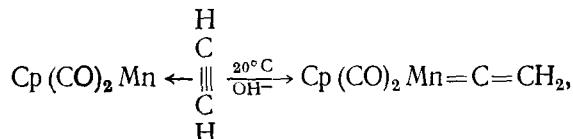
Гипотеза о промежуточном участии карбеновой частицы в катализических процессах впервые была высказана Нефом [11]. Согласно этой гипотезе, реакции присоединения к ацетилену, например галогеноводородов, включают в себя изомеризацию ацетиленов в так называемый «изо-ацетилен», представляющий собой свободный винилиден, и реакцию последнего с галогеноводородом:



Неф не расшифровывал роль катализатора, обычно солей  $\text{Hg}^{2+}$ , в этих реакциях. Позднее этой гипотезе были противопоставлены другие, согласно которым взаимодействие ацетиленов с галогеноводородами проходит через промежуточное образование  $\pi$ -комплекса  $\text{Hg}^{2+}$  с молекулой ацетиленов [12, 13], а также комплекса нуклеофила с ацетиленом [14], так называемого «обратного  $\pi$ -комплекса», в котором связь атакующего

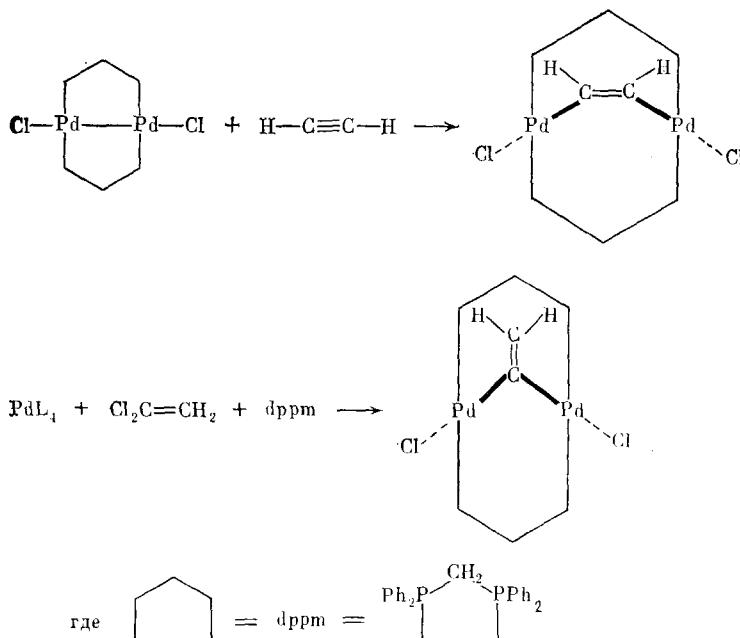
агента с ненасыщенным лигандом осуществляется только за счет дативного взаимодействия.

Следует отметить, однако, что в случаях, когда центральный атом — хороший донор электронов, ацетиленовые  $\pi$ -комpleксы и ацетилениды способны превращаться в винилиденовые производные [15—17]:



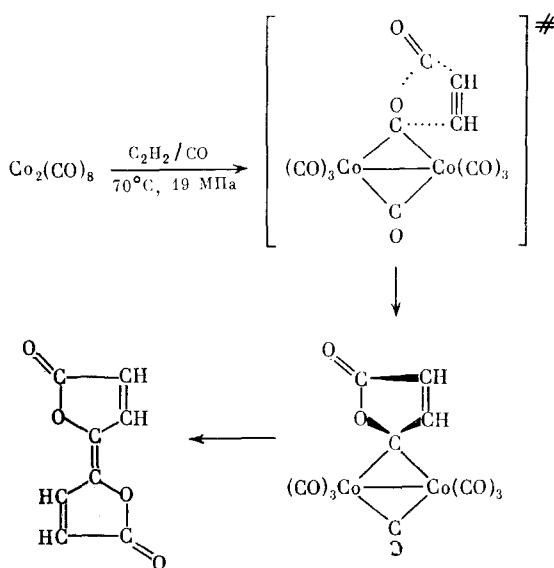
Таким образом, благодаря стабилизации винилиденового лиганда во внутренней координационной сфере комплекса переходного металла становится возможным превращение, которое в случае свободных ацетилена и винилидена требует затраты энергии около 167 кДж/моль [18]. Квантовохимический анализ взаимодействия иона  $\text{Cu}^{1+}$  с ацетиленом и винилиденом указывает на более прочное связывание последнего с центральным атомом [19]. Относительная устойчивость комплексов рассматриваемых типов в значительной мере должна определяться природой центрального атома. Не исключено, что со временем будут найдены реакции присоединения к алкинам, протекающие с участием карбеновых комплексов в качестве ключевых промежуточных соединений.

Реакции алкинов в присутствии полиядерных систем осложнены возможностью образования, помимо симметричного  $\pi$ -комплекса и комплекса с 1,1-винилиденовым лигандом, комплексов с 1,2-винилиденом [20]. Так, для  $\text{Pd}_2(\mu\text{-Q})_2\text{Cl}_2$ , где  $\text{Q}$  — бис-(дифенилфосфино)метан, получены производные, содержащие в качестве мостиковой группы винилиденовые лиганды обоих типов [21]:

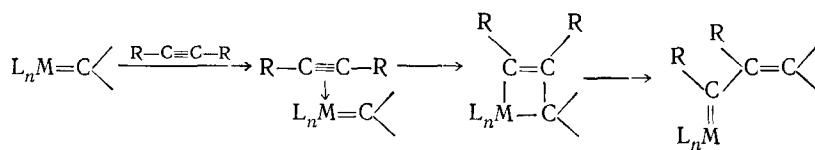


Известен ряд процессов циклизации алкинов, протекающих через промежуточные комплексы с мостиковыми карбеновыми лигандами [21].

Схема 1



Считают, что полимеризация алкинов под действием карбеновых комплексов переходных металлов протекает через циклоприсоединение алкина к карбеновому комплексу с образованием металлоцикlobутена и превращение последнего в комплекс с новым карбеновым лигандом [22]:

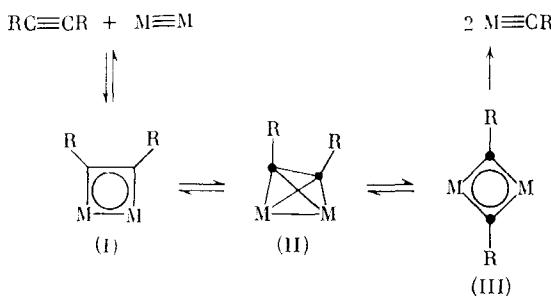


$L_nM = WCl_2[P(CH_3)_3]_2$ .

При взаимодействии алкинов с алкоголятами дивольфрама (3+), содержащими связь  $W \equiv W$ , получены карбиновые комплексы [23]



Связь  $W \equiv C$ , по-видимому, настолько прочна, что энергия, выделяющаяся при ее образовании, компенсирует затраты на разрыв связи  $C \equiv C$  (~830 кДж/моль) и реакция протекает в бензole при 25°C. Предполагают, что в этой реакции алкин вначале присоединяется по кратной связи  $W \equiv W$  с образованием диметаллоцикlobутадиена (I). Последний изомеризуется в комплекс (II), причем в образовании связей между атомами металла и органическим лигандом участвуют как электроны  $\pi$ -связей исходного лиганда, так и электроны  $\pi$ -связей исходного комплекса. Изомеризация этого комплекса в симметричный диметаллоцикlobутадиен (III) и диссоциация последнего приводят к образованию наблюдавшегося карбинового комплекса.

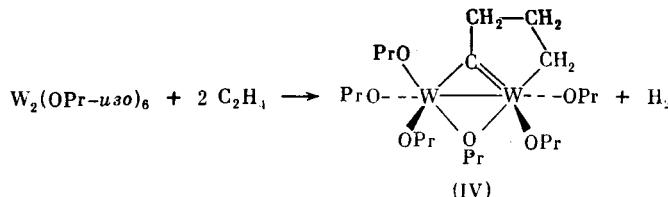


Выделенные карбиноевые комплексы катализируют диспропорционирование алкинов.

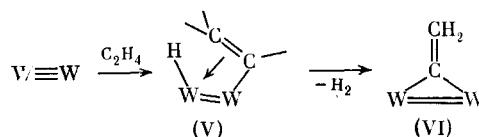
### III. АЛКЕНЫ

При реакции гексаалкооксидов дивольфрама с алкинами в результате окислительного присоединения степень окисления атома металла повышается. Вероятно, окисление металла — одна из движущих сил расщепления алкина и образования карбиноового комплекса. В аналогичной реакции с алкеном окислительное состояние атома металла изменилось бы в меньшей степени, чем, очевидно, и объясняется тот факт, что взаимодействие алкенов с гексаалкооксидивольфрамом не приводит к карбеноевым аналогам карбиноевых комплексов.

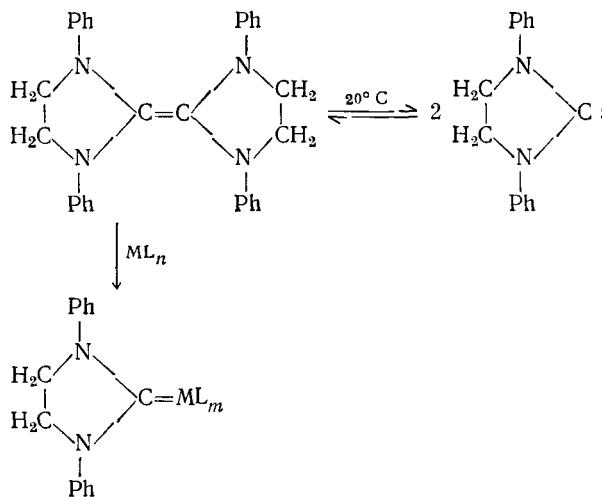
При взаимодействии  $W_2(OR\text{-изо})_6$  с этиленом образуется комплекс (IV) с 5-членным металлоциклом [24]:



Движущей силой этого процесса также является окисление атомов металла исходного соединения вольфрама алкеном. Считают, что данный процесс включает промежуточное образование комплексов с винильным (V) и винилиденовым (VI) лигандами:

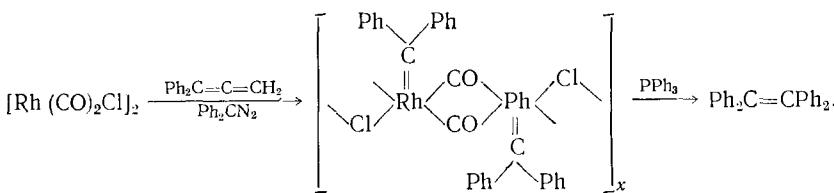


В мягких условиях расщепление связи  $C=C$  с образованием карбеноевых комплексов наблюдается сравнительно редко. Так, на основе электронообогащенных непредельных соединений, способных отчасти распадаться на свободные карбены даже при  $20^\circ\text{C}$ , удалось получить ряд комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{Pt}(\text{II})$ ,  $\text{Au}(\text{I})$ ,  $\text{Rh}(\text{I})$ ,  $\text{Cr}(0)$  и  $\text{Re}(0)$  [25—27]:

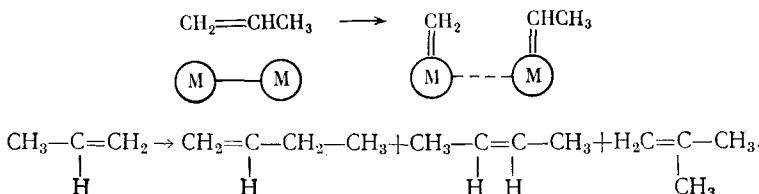


При взаимодействии комплекса  $\text{Rh}(\text{I})$  с 1,1-дифенилалленом (*o*-ксилол, 4 ч), вероятно, расщепляющимся в координационной сфере центрального атома на дифенилкарбеновый и винилиденовый лиганды, был получен полимерный комплекс родия с дифенилкарбеном. Тот же комплекс был синтезирован обработкой исходного комплекса родия дифенилди-

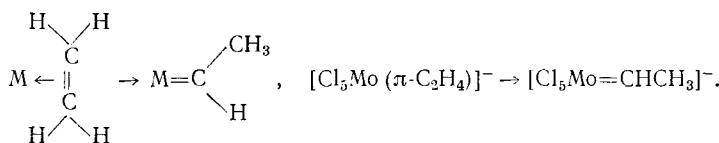
азометаном. Действием  $\text{PPh}_3$  на выделенный карбеновый комплекс был получен тетрафенилэтилен [28]:



Расщепление низших алканов с образованием карбеновых комплексов переходных металлов является достаточно общим явлением, по-видимому, лишь в сравнительно жестких условиях. Так, сопоставление поведения смесей  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{H}_2$  и  $\text{CO}/\text{H}_2$ , при взаимодействии которых с металлами весьма вероятно образование карбеновых интермедиатов, с поведением смеси  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3/\text{H}_2$  показало, что во всех случаях распределение продуктов подчиняется одному и тому же закону. Это наблюдение привело к выводу, что на  $\text{Ru}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Rh}$  и  $\text{Os}$ , нанесенных на силикагель, при 1 атм и  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  алканы диссоциируют с образованием карбеновых лигандов, и возникающие комплексы катализируют гомологизацию олефинов [29]:



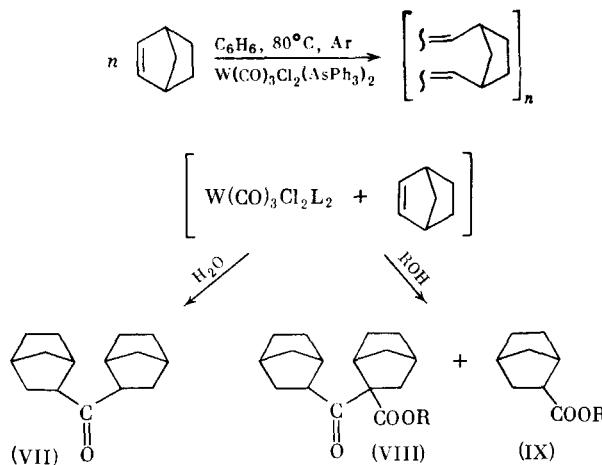
Другой возможный общий путь формирования карбеновых комплексов из олеиновых предполагает внутрисферную изомеризацию  $\pi$ -координированного олефина в карбеновый лиганд. Квантовохимический анализ показал, что такая изомеризация, энергетически невыгодная в случае комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$ , вполне реальна для комплексов  $\text{Mo}(\text{IV})$  [30]:



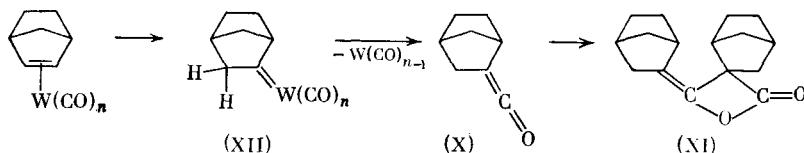
Гипотеза о взаимных переходах алкил- или диалкилкарбен $\rightleftharpoons$ алкан неоднократно обсуждалась в литературе. До появления первых рентгеноструктурных работ, посвященных изучению соли Цейзе [31], высказывалось мнение [32], что этот первый известный алкановый  $\pi$ -комплекс представляет собой в действительности комплекс с метилкарбеном. Позже оказалось, однако, что такая точка зрения неверна, и даже изомеризация алканов в растворах солей палладия и платины протекает по маршрутам, не включающим промежуточное образование карбеновых комплексов [33]. Тем не менее, не исключено, что в карбонильных комплексах  $\text{Mo}(0)$  и  $\text{W}(0)$  возможно превращение алкена или алкадиена в карбеновый лиганд. На это указывают результаты, полученные при исследовании взаимодействия дифенилкарбенпентакарбонилвольфрама с сопряженными диенами [34]. Метатезис низших олефинов при контакте с фотовосстановленными молибден-силикатными катализаторами, содержащими ионы  $\text{Mo}(\text{IV})$ , протекает, как полагают, по цепному механизму с участием карбеновых интермедиатов, возникающих в результате изомеризации  $\pi$ -координированного алкена путем внутримолекулярного 1,2-сдвига атома  $\text{H}$  [35].

Химические доказательства реализации подобных механизмов впервые были получены в ходе изучения взаимодействия норборнена с ком-

плексом вольфрама (II) [36—38]

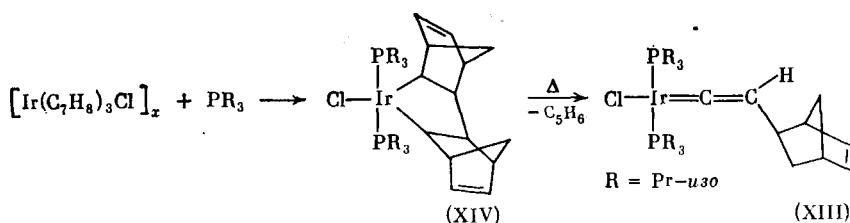


Состав наблюдаемых продуктов алкоголиза и гидролиза реакционной смеси [соединения (VII), (VIII) и (IX)] однозначно указывает на изомеризацию координированного норборнена в соответствующий карбеновый лиганд, который при взаимодействии с координированным  $\text{CO}$  превращается в кетен (X), дающий димер (XI) [36—38]:



Кетон (VII) и эфир кетокарбоновой кислоты (VIII) возникают при реакции (XI) с водой или спиртом, а образование (IX) объясняется присоединением спирта к кетену (X). В продуктах взаимодействия реакционной смеси с бензальдегидом был найден 2-норборнилиденфенилметан, что указывает на существование в смеси карбенового комплекса (XII).

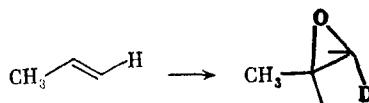
Не исключено, что обнаруженный в [38] 1,2-сдвиг атома  $\text{H}$ , приводящий к изомеризации  $\pi$ -координированного алкена в соответствующий координированный карбен, является довольно общим путем генерирования карбеновых интермедиатов. Другой путь, по-видимому, специфичный для норборнадиена, наблюдался в ходе исследования поведения комплексов иридия с этим диеном [39]. Было обнаружено, что при взаимодействии полимерного *трист*-(норборнадиен)иридийхлорида с триизопропилфосфином в бензole при  $50^\circ\text{C}$  легко образуется плоскоквадратный винилиденовый комплекс (XIII). При более низких температурах появляется полициклический продукт (XIV), предшественник конечного винилиденового комплекса:



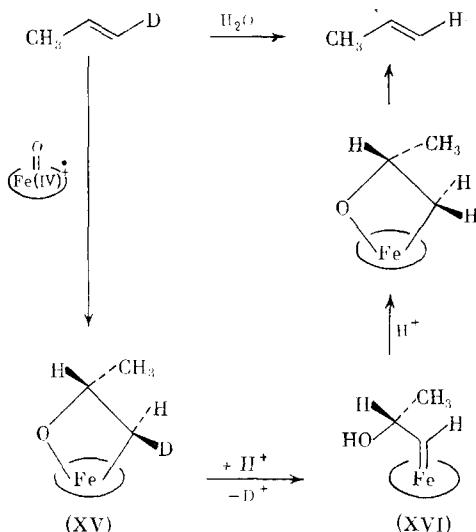
По-видимому, в первом акте этой реакции в процессе вытеснения триалкилфосфином норборнадиеновых лигандов последние вступают в реакцию окислительного присоединения к центральному атому, завершающуюся образованием промежуточного комплекса (XIV), содержащего

замещенное иридоцикlopентановое кольцо. Этому процессу, вероятно, благоприятствует повышение электронной плотности на атоме ирида — в следствие первичного присоединения сильного донорного лиганда — триизопропилфосфина. Термическое элиминирование цикlopентадиена из XIV должно было бы привести к появлению интермедиата с иридоцикlopентеновым фрагментом. Однако это промежуточное соединение, вероятно, уже в процессе образования изомеризуется в более устойчивый винилиденовый комплекс (XIII).

При эпоксидировании пропилена в среде  $D_2O$ , содержащей цитохром Р-450, наблюдается регио- и стереоспецифичное замещение атома H, находящегося в *транс*-положении к  $CH_3$ -группе, на атом D [40]:

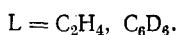
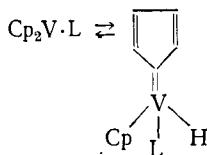


В этих же условиях наблюдается H/D-обмен между пропиленом и растворителем. Предполагают, что взаимодействие алкена с активным центром цитохрома  $[Fe^{4+}=O]$  протекает через интермедиат (XV), содержащий четырехчленный металлоцикл. Депротонирование (XV) приводит к получению карбенового комплекса (XVI):



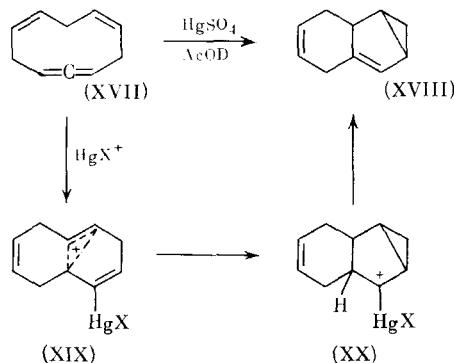
Осуществление стадии протонирования и депротонирования обеспечивает изотопный обмен. Синхронный разрыв связей Fe—O и Fe—C в комплексе типа (XV), сопровождающийся элиминированием эпоксида, приводит к образованию продукта окисления алкена.

Изотопный обмен между этиленом и дейтеробензолом в присутствии *бис*(цикlopентадиенил)ванадия происходит по механизму, включающему превращение цикlopентадиенильного комплекса в комплекс, содержащий цикlopентадиенилиденовый лиганд и гидрид [41]:



Обратимым внедрением и элиминированием лиганда L по связи V—H и объясняется наблюдаемый дейтерообмен.

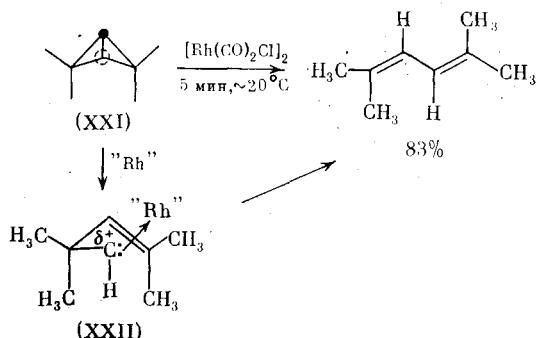
Циклизация производного аллена (XVII) в (XVIII) под действием



сульфата ртути в уксусной кислоте включает в себя, как полагают [42], атаку катионом ртути алленовой группировки. Затем, после миграции кратных связей, происходит образование ртутьорганического производного (XIX) с делокализованным положительным зарядом. Этот неклассический катион стабилизируется, превращаясь в карбеновый комплекс (XX), в котором карбеновый атом С несет положительный заряд. Отщепление катиона  $\text{HgX}^+$ , сопровождающееся 1,2-сдвигом атома H, приводит к образованию наблюдаемого продукта (XVIII) [42].

#### IV. АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ. АКТИВАЦИЯ СВЯЗЕЙ С—Н, С—С и С—Сl

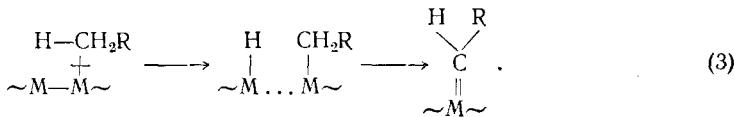
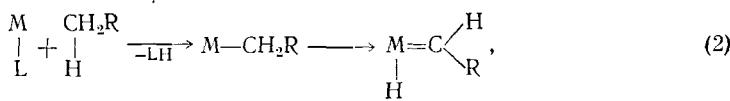
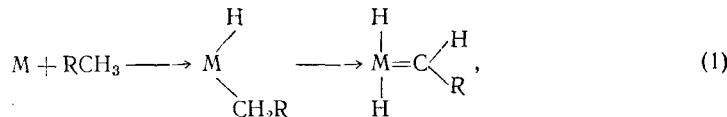
Разрыв связей С—С в реакциях алканов с комплексами металлов в мягких условиях — явление редкое. Однако если соединение содержит напряженные циклы, расщепление таких связей существенно облегчено. Известны примеры изомеризации производных циклопропана, бицикло-бутанов и родственных углеводородов под действием соединений серебра, платины, палладия, родия и др. Считают, что такие реакции могут протекать через карбеновые интермедиаты. Например, 2,2,4,4-тетраметилбицикло[1.1.0]бутан (XXI) изомеризуется под действием димерного карбонилхлорида родия в 1,1,4,4-тетраметилбутадиен.



По-видимому, на первой стадии происходит окислительное присоединение исходного углеводорода (XXI) к атому Rh(I) с разрывом наиболее слабой (общей для обоих циклов) связи С—С и образуется соединение, содержащее две  $\sigma$ -связи Rh—С. Этот комплекс в результате разрыва одной из связей Rh—С и одной из соседних связей С—С превращается в карбен-олефиновый комплекс (XXII), изомеризация которого приводит к конечному продукту [43].

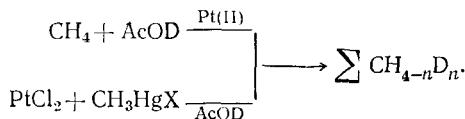
Протекание реакций Н/D-обмена алканов, катализируемых металлами или их координационными соединениями [44, 45], часто описывают в рамках схем, включающих окислительное присоединение алкана к атому металла [реакция (1)] или замещение лиганда L на алкил в ко-

ординационной сфере комплекса [реакция (2)] с последующим элиминированием  $\alpha$ -атома Н и образованием карбенового производного:

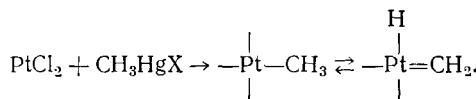


Вероятно, по сравнению с реакцией (1), энергетически гораздо выгоднее окислительное присоединение алкана к металлу или полиядерному соединению с разрывом связи металл—металл [реакция (3)].

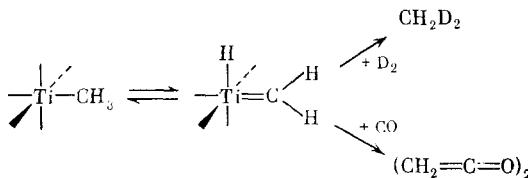
При алкилировании  $\text{PtCl}_2$  производными метилплатины в присутствии дейтероуксусной кислоты обнаружен [46] тот же набор дейтерометанов, что и в опытах по обмену между  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOD}$  в растворах, содержащих хлоридные комплексы Pt(II):



Этот факт рассматривают как подтверждение промежуточного образования комплексов метилплатины при  $\text{H/D}$ -обмене  $\text{CH}_4$  с  $\text{CH}_3\text{COOD}$ . Одновременное появление в реакционной среде не только монодейтерированных продуктов, но и продуктов множественного обмена указывает на существование равновесия между метильным и карбеновым производными платины:



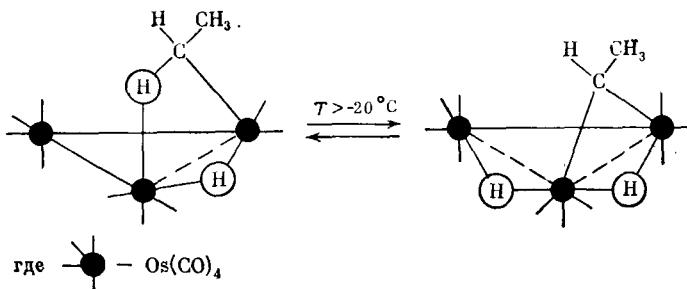
По-видимому, взаимные превращения алкильного и карбенгидридного комплексов достаточно широко распространены в химии органических производных переходных металлов. Так, одновременное образование всех дейтеропроизводных метана с преимущественным содержанием ди- и тридейтерометанов при взаимодействии с дейтерием системы  $\text{TiCl}_4 + \text{AlClMe}_2$  указывает [45] на установление равновесия:



Среди продуктов взаимодействия оксида углерода со смесью  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{AlClMe}_2$  обнаружены формальдегид и димер кетена. Образование кетена хорошо согласуется с предположением о существовании в условиях опытов карбеновых комплексов титана [47].

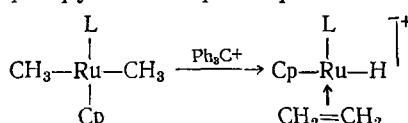
Не только метильные, но и другие алкильные производные проявляют тенденцию к  $\alpha$ -элиминированию атома Н и образованию комплекса, содержащего одновременно карбеновую группировку и координированный гидрид [1—6, 48]. Анализ спектров ПМР растворов  $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{C}_2\text{H}_5$  показал, что выше  $-20^\circ\text{C}$  этот комплекс, содержащий этильную группу,

превращается в метилкарбеновый комплекс [49]:



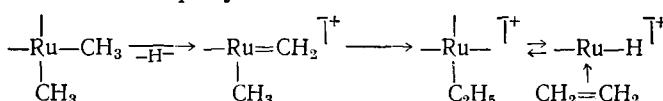
Процессу  $\alpha$ -элиминирования благоприятствует то, что в исходном комплексе один из  $\alpha$ -атомов Н координированного этильного радикала сближен с атомом Os и как бы подготовлен к перемещению в положение мостикового гидридного иона.

В препаративной практике широко используют прием, при котором координированная алкильная группа в результате отщепления гидрид-иона превращается в карбеновый лиганд. В качестве акцептора Н<sup>+</sup> применяют карбкатионы и другие электрофилы. Вероятно, подобные процессы реализуются и в катализе, например в условиях окислительного дегидрирования углеводородов, где акцептировать Н<sup>+</sup> может соответствующий окислитель. Такого рода процессы, возможно, ответственны за возникновение новых связей углерод — углерод. На это указывает, в частности, модельная реакция диметильного комплекса рутения с трифенилкарбкатионом (акцептор гидрид-иона), в результате которой из двух метильных групп формируется координированный этилен [50]:



Cp =  $\eta^5$ -цикlopентадиенил.

По-видимому, возникший после отщепления гидрид-иона комплекс, содержащий одновременно координированную метильную группу и карбеновый лиганд, изомеризуется в комплекс с этильной группой в результате внедрения координированного карбена по связи рутений — метил. Отщепление  $\beta$ -атома Н от этильной группы приводит к образованию наблюдавшегося конечного продукта:



Кластеры палладия с идеализированной формулой  $\text{Pd}_{56}\text{Phen}_m\text{O}_n\text{X}_l$  ( $m=60$ ,  $n=0$ ,  $\text{X}=\text{OAc}$ ,  $l=180$ ;  $m=80$ ,  $n=60$ ,  $\text{X}=\text{PF}_6$ ,  $l=60$ ) [51, 52] катализируют окислительное ацетоксилирование алkenов и арилалканов. Анализ молекулярных моделей (рис. 1) показывает, что из 252 атомов палладия внешнего слоя компактного металлического ядра этих соединений лишь 30—40 стерически доступны молекулам субстрата. С этим заключением согласуются данные по определению числа активных мест в кластере методом ингибиции [53]. Из молекулярных моделей следует также, что активные центры таких кластеров содержат три атома палладия. Это позволяет при обсуждении механизма взаимодействия субстрата с кластером для упрощения из всех атомов палладия учитывать только три. При ацетоксилировании толуола наряду с бензилацетатом образуются заметные количества бензилидендиацетата [54]. Поскольку в условиях эксперимента бензилацетат не окисляется в бензилидендиацетат, это указывает на то, что молекула толуола при реализации маршрута, ответственного за образование бензилидендиацетата, не покидает поверхности кластера, пока от нее не отщепятся два

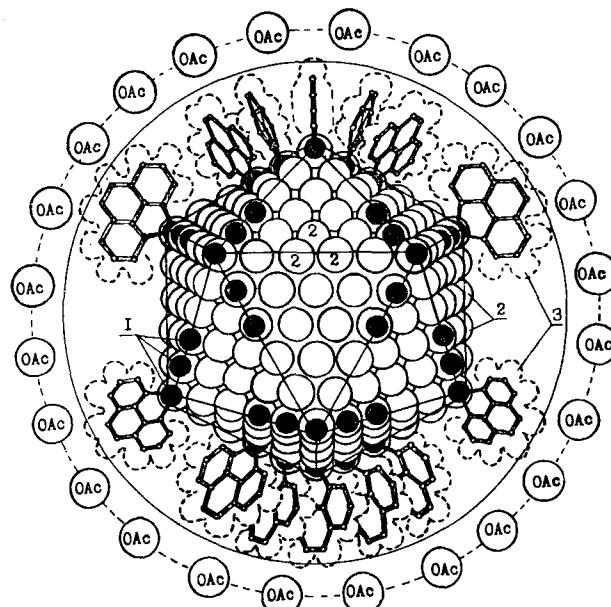
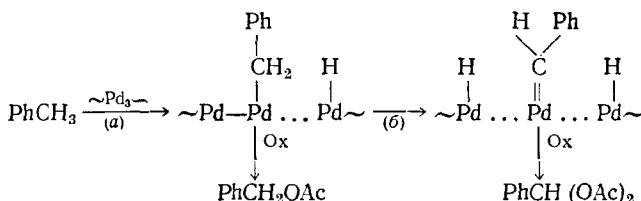


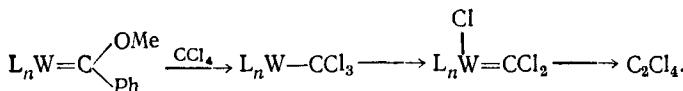
Рис. 1. Идеализированная схема строения гигантского кластера  $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ . 1 — атомы Pd на ребрах икосаэдра, доступные для координации молекул фенантролина; 2 — атомы Pd, доступные для координации субстрата; 3 — координированные молекулы фенантролина [51, 52]

атома водорода. Этому условию отвечает схема, включающая окислительное присоединение толуола к триплету из атомов палладия (стадия (a)), а также отщепление атома H от координированного фенилметильного радикала с образованием координированного фенилкарбена (стадия (b)).



Продукты реакции, как и при ацетоксилировании алkenов, появляются в результате переноса электронов от координированных органических лигандов и атомов H к окислителю (Ox).

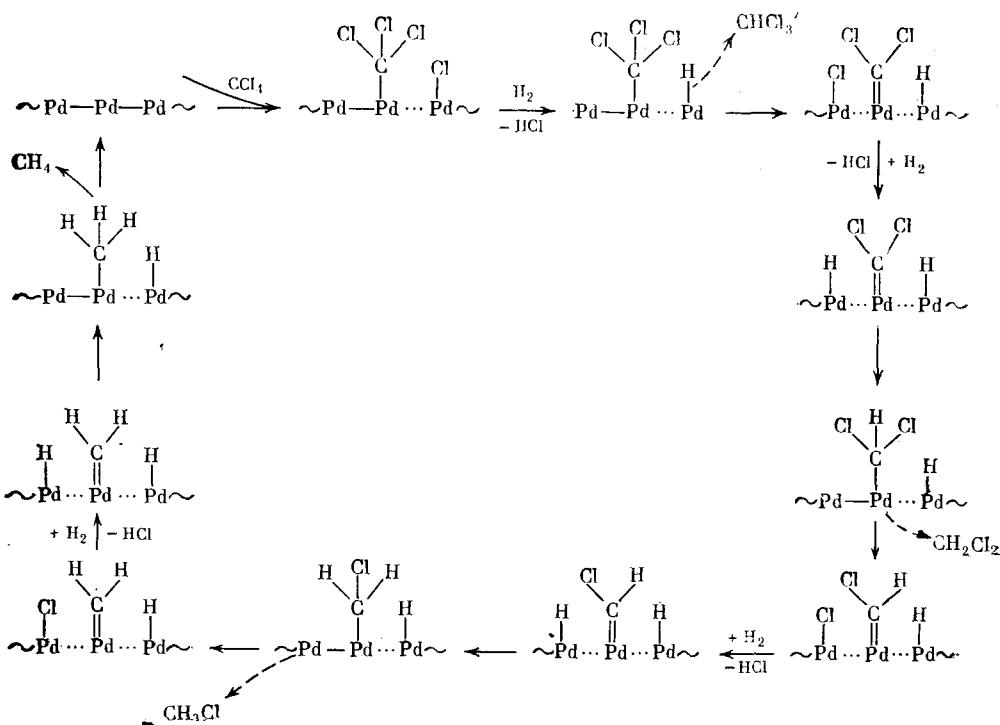
Родственные  $\alpha$ -элиминированию процессы реализуются, по-видимому, в ходе превращения галогеналканов под действием соединений переходных металлов. Так, среди продуктов реакции  $\text{CCl}_4$  с пентакарбонилфенилметоксикиарбеновольфрамом, помимо  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$ , найден тетрахлорэтилен, появление которого можно объяснить образованием трихлорметильного производного вольфрама и превращением его путем  $\alpha$ -элиминирования атома хлора от группы  $\text{CCl}_3$  в дихлоркарбеновый комплекс [55]. Последний и является источником тетрахлорэтилена:



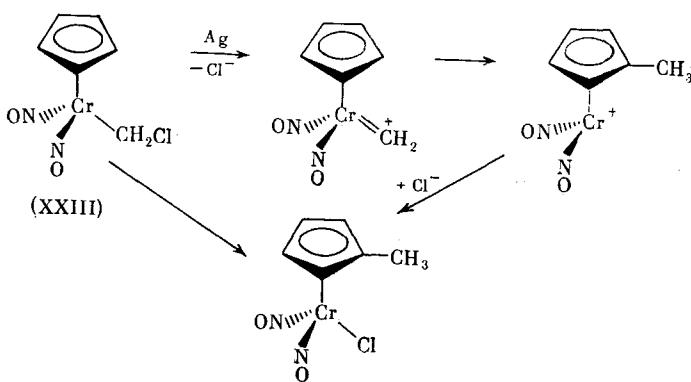
При взаимодействии  $\text{CCl}_4$  с водородом на палладиевых катализаторах, полученных восстановлением соединений палладия(II) в присутствии спиртов, в качестве продуктов параллельно накапливаются  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{CH}_4$  [56]. Одновременно образование этих продуктов указывает на то, что молекула субстрата способна, не покидая поверхности катализаторов, замещать на H более одного атома Cl. Так же, как и в случае окислительного ацетоксилирования толуола, наблюдаемые факты можно объяснить в рамках схемы, включающей окислительное присоединение  $\text{CCl}_4$  к двум атомам «триплета», состоящего из атомов Pd, с чередованием стадий замещения атомов Cl на атомы H.

и  $\alpha$ -элиминирования атомов Cl с образованием карбенового лиганда. Присоединение к последнему атомов H приводит к регенерации координированной галогенметильной группы. Наблюдаемые продукты реакции, согласно этой схеме, возникают в результате восстановительного элиминирования метильного или галогенметильного радикала и атомов H или Cl. Выход продуктов реакции определяется соотношением скоростей стадий восстановительного и  $\alpha$ -элиминирования:

Схема 2

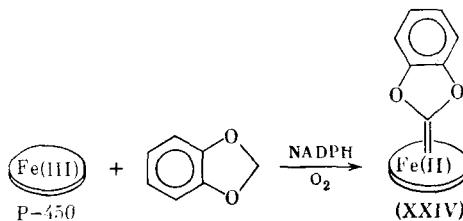


Отщеплением иона  $\text{Cl}^-$  от хлорметильной группы, связанной с атомом хрома, и промежуточным образованием карбенового комплекса хрома объясняют катализируемую серебром миграцию  $\text{CH}_2$ -группы хлорметильного фрагмента в циклопентадиенильное ядро комплекса (ХХIII) [57]:

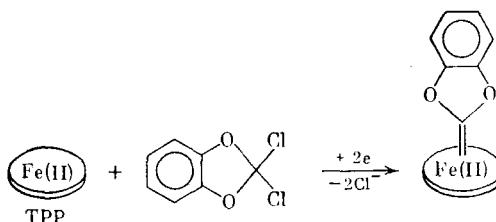


Формирование карбеновых комплексов из соединений, содержащих связи C—H и C—Hal, играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в живых организмах [58]. Так, счита-

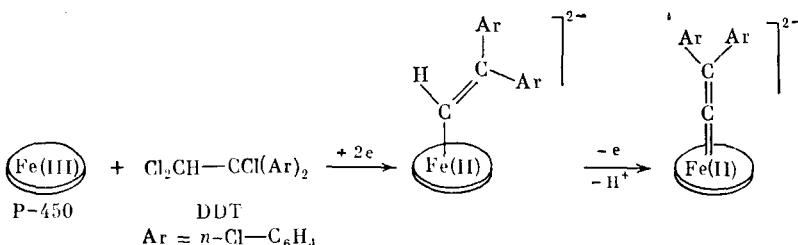
ют, что в процессе окислительного метаболизма 1,3-бензодиоксола, мощного синергиста инсектицидов, образуется комплекс, в котором атом железа цитохрома P-450 связан с карбеновым лигандом, возникающим после удаления двух атомов Н метиленовой группы 1,3-бензодиоксола [58]:



Аналог комплекса (XXIV) был получен из тетрафенилпорфирина (TPP) и 2,2-дихлоро-1,3-бензодиоксола:



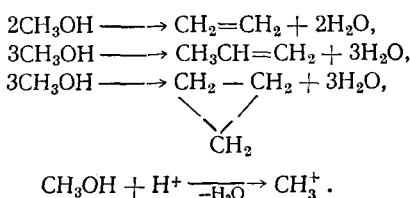
Полагают, что карбеновые комплексы возникают также в процессе восстановительного метаболизма ряда ингаляционных анестетиков под действием цитохрома P-450. При взаимодействии инсектицида 2,2-бис-(*n*-хлорфенил)-1,1,2-трихлорэтана (ДДТ) с аналогом цитохрома P-450, тетрафенилпорфиринатом железа(II), получен весьма устойчивый диарилвинилиденовый комплекс [58]:



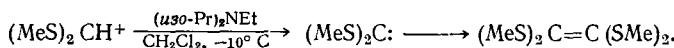
Имеются данные, указывающие на взаимные превращения  $\sigma$ -алкильных и карбеновых комплексов железа в окислении или восстановлении ряда субстратов цитохромом P-450 [59—61].

## V. СПИРТЫ

В последние годы широкий интерес вызывают превращения метанола на высокотемпературных цеолитных катализаторах типа ZSM-5 [62]. При 300—500° С наблюдается образование из метанола смеси углеводородов — алканов, алkenов, аренов и др. Наибольший практический интерес представляют реакции селективного превращения метанола, например:

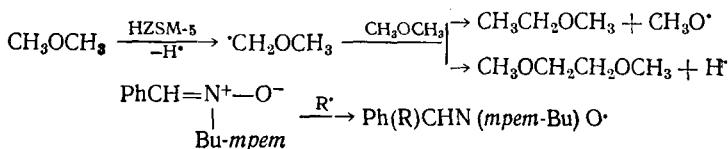


Нетрудно видеть, что образование органических продуктов может происходить по схемам, включающим отщепление элементов воды от метанола и в результате реакции возникающего при этом карбена. Однако в условиях кислотного катализа следует прежде всего ожидать протонирования спирта и протекания реакций иона аллоксония с образованием диметилового эфира, триметилоксоневого иона и т. п. В схемах, иллюстрирующих результаты кислотно-катализируемых превращений метанола, часто фигурирует метильный катион, который, однако, следует рассматривать лишь как фрагмент соответствующих более сложных структур [63] или фрагмент переходного состояния. Фактически карбкатион  $\text{CH}_3^+$ , являющийся комплексом протона с метиленом [63], или его сольваты типа ионов метоксония ( $\text{CH}_3\dot{\text{O}}\text{H}_2$ ), триметилоксония ( $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$  и им подобных могли бы явиться донорами метилена, однако связь протона с  $\text{CH}_2$  достаточно прочна [64] (сродство метилена к протону  $\sim 8,65$  эВ). Следовательно, для генерации карбена из  $\text{CH}_3^+$  необходимо иметь достаточно сильное основание, во всяком случае более сильное, чем вода, сродство которой к протону оценивается в 7,3—8,2 эВ. Действительно, при термолизе ( $350^\circ\text{C}$ ) гексафторстибата или тетрафторбората триметилоксония не наблюдается образования углеводородов [65, 66]. Этот результат легко понять, если учесть низкую способность упомянутых анионов к акцептированию протонов. Отметим, что образование карбенов при отщеплении протонов от карбкатионов более сильными основаниями хорошо известно. Так, катион  $(\text{MeS})_2\text{CH}^+$  при реакции с третичными аминами дает тетраэтилмеркаптоэтилен, ожидаемый продукт димеризации диметилмеркаптокарбена [67]:

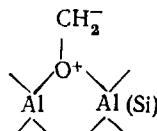


В условиях превращений метанола на цеолитах в качестве основания, присоединяющего протон от триметилоксония, который представляется собой наиболее вероятную форму существования  $\text{CH}_3^+$  при дегидратации  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , могут выступать, по-видимому, депротонированные бренстедовские центры. Следовательно, продукты, наблюдаемые в условиях дегидратации метанола, могли бы образоваться в результате генерации интермедиатов карбенового типа ( $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{O}}(\text{CH}_3)_2$ ) и их последующих превращений. С этим выводом согласуется образование в идентичных условиях на катализаторе HZSM-5 одного и того же набора продуктов как из метанола, так и из диазометана — заведомого источника карбена [65].

Вместе с тем имеются свидетельства того, что синтез углеводородов из метанола является более сложным процессом. Так, при дегидратации диметилового эфира на катализаторе HZSM-5 при  $240^\circ\text{C}$  в присутствии «ловушки» свободных радикалов наблюдался характерный спектр ЭПР стабильного N-оксильного радикала [68]. Этот факт можно было бы рассматривать как следствие участия в процессе свободных радикалов, например,



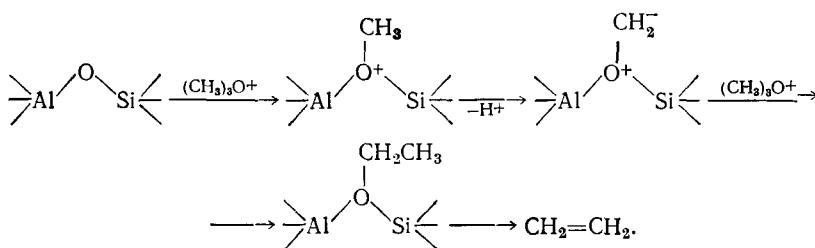
или по более сложной схеме с участием триметилоксония, илидного комплекса карбена с диметиловым эфиром ( $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{Me}_2$ ), а также поверхностных комплексов карбена типа



и др. Против участия свободных радикалов в дегидратации метанола свидетельствует, однако, поведение диметилового эфира в условиях термомолиза пероксида бензоила как источника свободных радикалов. Среди продуктов реакции не был обнаружен ни метилэтиловый эфир (возможный источник этилена при кислотно-катализируемой дегидратации  $\text{MeOH}$ ), ни углеводороды. Образующийся 1,2-диметоксиэтан также не дает углеводородов [69].

С этими данными согласуются результаты опытов [70], в которых исследовалось влияние такой «ловушки» радикалов, как  $\text{NO}$ , на дегидратацию диметилового эфира над HZSM-5. Оказалось, что добавки 1—3%  $\text{NO}$  не влияют ни на активность катализатора, ни на выход даже такого продукта, как метан. Вместе с тем кислород дезактивирует катализатор, вероятно, окисляя илид  $-\text{CH}_2-\text{O}^+(\text{CH}_3)_2$  в формальдегид, добавление которого, как показали специальные опыты, снижает активность контакта.

Полагают, что при взаимодействии триметилоксония с HZSM-5 происходит перенос  $\text{CH}_3^+$  на атом О алюмосиликата, а также последующее депротонирование с образованием илида, который подвергается алкилированию вторым ионом триметилоксония [71]. Возникающая при этом этильная группа становится источником этилена:



Кинетические данные указывают, однако, на более сложный характер реального процесса. Так, с ростом объемных скоростей (500—5000  $\text{cm}^3/(\text{мин} \cdot \text{г})$ ) при давлении 1—100 мм рт. ст., 400°С) выход этилена при дегидратации метанола падает, и преимущественно образуется пропилен [69], что противоречит схемам, в которых его появление приписывают атаке карбена на этилен. Вопрос о детальном механизме рассматриваемой реакции достаточно сложен и требует, по-видимому, учета строения цеолитов и взаимодействия их поверхности с возникающими углеродсодержащими интермедиатами. Квантовохимический анализ показывает, что координированные метоксильные группы в значительной мере подготовлены к элиминированию карбена благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи между одним из атомов Н группы  $\text{CH}_3$  и соседним основным атомом кислорода фрагмента  $\text{AlO}_4$ , связанного с этой метильной группой [63]. Реакция такого карбенодонорного интермедиата со свободной или координированной молекулой метанола может привести к образованию наблюдаемых продуктов. Не исключено, что решающую роль в образовании углеводородов могут играть сближенные между собой участки поверхности, на которых стабилизированы подобные интермедиаты, а также частицы  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  и др.

Недавно синтезирован [73] палладий-молибденовый кластер (XXV) (рис. 2), в спиртовых растворах которого медленно протекает дегидратация алифатических и арилалифатических спиртов [74]. В продуктах реакции дегидратации метанола отсутствует диметиловый эфир, а при дегидратации этанола не образуются ни диэтиловый эфир, ни этилен. Это указывает, что отщепление воды не катализируется ни протонами, ни кислотами Льюиса. При дегидратации бензилового спирта образуются приблизительно эквимольные количества *транс*-стильбена и воды. Наблюдаемые факты можно интерпретировать в предположении об отщеплении атома Н и гидроксила от одного и того же атома углерода молекулы спирта с образованием стабилизированного за счет координа-

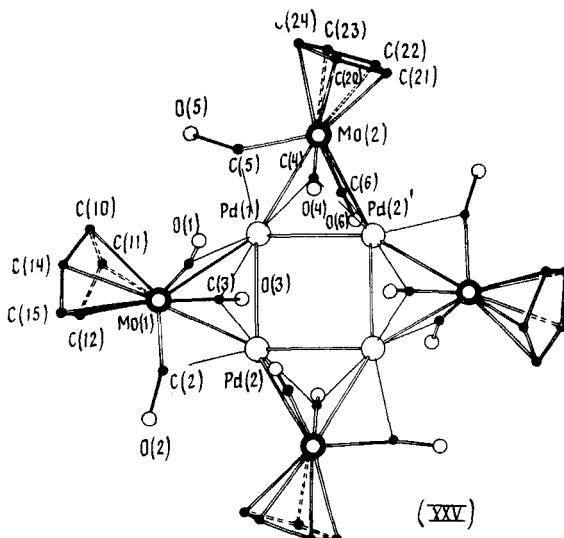
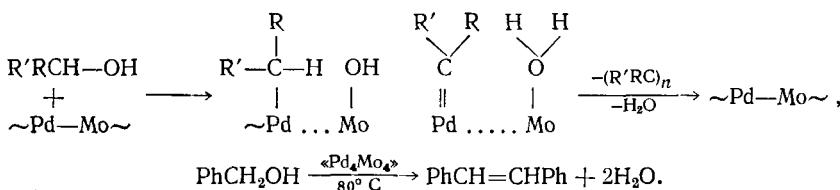


Рис. 2. Структура аниона палладий-молибденового кластера состава  $\text{Na}_2[\text{Pd}_4(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_4] \cdot 2\text{ГФ}$  [70]

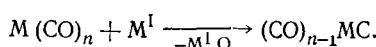
ции карбенового лиганда. Заметим, что гомоядерные палладиевые кластеры, например  $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$ , и моноядерные карбонильные комплексы молибдена не катализируют эту реакцию. Вероятно, для катализа существенно необходимым является наличие связи  $\text{Pd}-\text{Mo}$ , имеющейся в комплексе (XXV). Возможно, что спирт, внедряясь по этой связи группировкой  $\text{Pd}_4\text{Mo}_4$ , алкилирует атом  $\text{Pd}$  и окисляет  $\text{Mo}$ , к которому присоединяется гидроксильная группа. После переноса протона от координированного алкила к координированному гидроксилу на реакционном центре возникает молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , связанная с атомом  $\text{Mo}$ , и карбеновый лиганд, координированный на атоме  $\text{Pd}$ .



Эlimинирование этих лигандов и реставрация связи палладий — молибден завершает катализитический цикл.

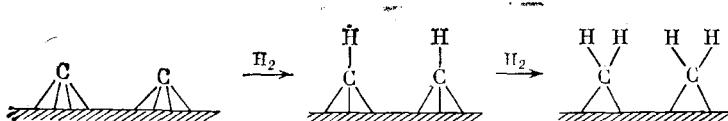
## VI. ОКСИД УГЛЕРОДА

Гипотеза о промежуточном образовании карбеновых комплексов широко используется при обсуждении механизма гидрирования оксида углерода (процесс Фишера — Тропша) как на твердых катализаторах, так и в растворе [75]. Считают, что в процессах восстановления участвуют как координированные (адсорбированные) карбонильные группы, так и карбидный углерод, т. е. фактически координированные атомы С. Таким образом, в самом общем случае в основе восстановления СО лежит реакция:



Предполагают, что  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}$  в дальнейшем реагирует с СО или  $\text{H}_2$ , в результате чего катализатор регенерируется. В зависимости от природы

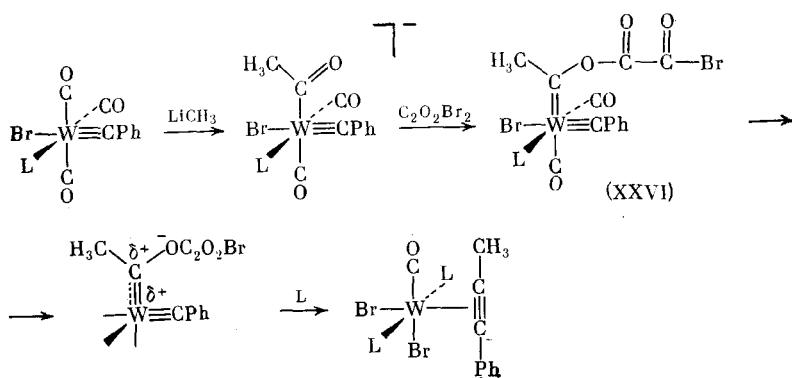
контакта, по-видимому, осуществляются схемы с участием водорода и  $M(CO)_n$  или  $(CO)_{n-1}MC$ , или обоих соединений вместе. Считается, однако, что в любой из этих реакций происходит промежуточное образование карбеновых частиц. Таким образом, карбеновые комплексы играют ключевую роль в стадиях инициирования этого цепного по своей кинетической природе процесса (первичные превращения координированного карбонила, превращения карбидного атома в карбиновую и карбеновую группировки), в стадиях роста цепей, в реакциях ацильных производных металлов и др. [73]. Например, восстановление карбидных комплексов при гетерогенном катализе изображают схемой, включающей промежуточное образование карбиновых и карбеновых соединений (не детализируя природу групп, связанных с атомом C)



Карбеновые комплексы являются источником алkenов и алканов. Из карбиновых комплексов, казалось бы, могли образоваться алкины, однако синтез ацетилена в газовой фазе по реакции

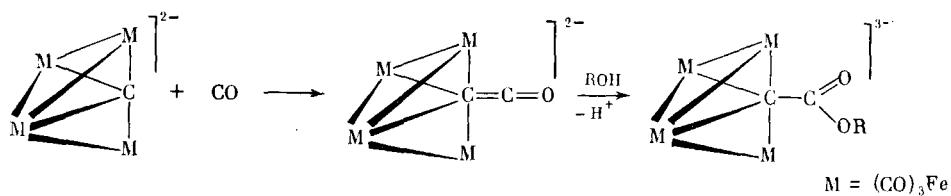


термодинамически довольно маловероятен ( $\Delta G_{298}^0 = +26,5$  кДж/моль) и в мягких условиях неосуществим. Имеется лишь одно сообщение [76] о синтезе ацетилена из CO и  $H_2$  при 1 атм и  $100^\circ C$  в присутствии слоистых соединений графита с  $FeCl_3$  (состава  $C_9FeCl_3$ ), активированных нафталидом калия. Природа процессов, протекающих в этой системе, неясна. Отметим, однако, что синтез ацетилена из CO и  $H_2$  будет, вероятно, возможен, если удастся осуществить его сопряжение с каким-либо экзоэргоническим процессом. Так, например, в модельной реакции, в которой восстановителем вместо  $H_2$  служит  $LiMe$ , а один из атомов кислорода карбонильной группы удаляется с помощью оксолилбромида, карбиновая группировка  $PhC\equiv$  включается в состав конечного алкина  $PhC\equiv CMe$  [77]:

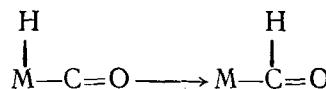


При этом не только образуется фенилацетилен, но и протекает экзоэргонический процесс — частичный гидролиз оксолилбромида. Существенно важно, что и этот синтез протекает через промежуточное образование карбен-карбинового комплекса (XXVI).

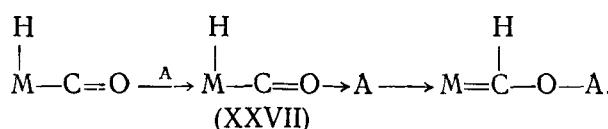
Другой путь превращений карбидных комплексов предполагает промежуточное образование кетенидов — аналогов винилиденовых производных переходных металлов, например по схеме [78]



Ключевую роль в процессе восстановления координированных групп CO играют оксикарбеновые группировки. Миграция координированного атома H к координированному CO



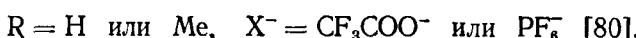
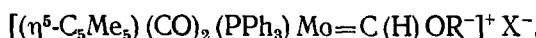
несколько неблагоприятна термодинамически и затруднена кинетически [79]. Для этого процесса  $\Delta G_{298}^0 > 0$  и  $E_a > 167$  кДж. Анализ [79] экспериментальных данных показывает, что во всех случаях изомеризация карбонилгидридного комплекса в формильное производное происходит только тогда, когда в системе имеется протонная или апротонная кислота A, способная образовать аддукт с карбонилгидридным комплексом (XXVII):



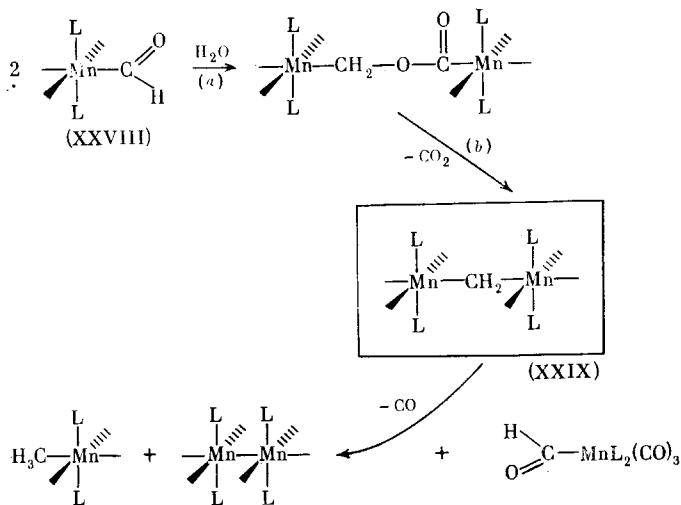
В качестве электрофила A, помимо протона, могут выступать катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также комплексы практически всех переходных металлов. По-видимому, в аддукте (XXVII) из-за повышения эффективного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы облегчено перемещение координированного гидрида от металла к углероду. Конечный продукт представляет собой оксикарбеновый комплекс, в котором атом H заменен на электрофил A. Вероятно, чем выше стабильность такого оксикарбенового комплекса, тем сильнее действуют термодинамические факторы, благоприятствующие рассматриваемому перемещению атома H. Присоединение к этому оксикарбеновому комплексу двух атомов водорода приводит к образованию комплекса с оксиметильным лигандом  $\text{Me}_2\text{O}$ , при взаимодействии которого с синтез-газом могут быть получены метанол, кислородсодержащие продукты с более длинной цепью и др.

Заметим, что в формильном производном молибдена  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2 \cdot (\text{PPh}_3)\text{MoCHO}$  частота колебаний  $\nu_{\text{CO}}$  формильной группы составляет всего  $1602 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на преобладание структуры со связью

$\text{Mo}=\text{C}(\text{H})\text{O}^-$ , Действительно, этот и родственные комплексы легко протонируются или метилируются, образуя катионные оксикарбеновые комплексы состава

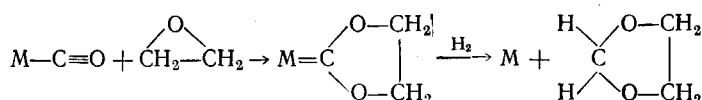


Имеются, однако примеры, указывающие на то, что превращение группы CHO в CH<sub>3</sub> может осуществляться и более сложным путем [81], чем об этом говорилось выше



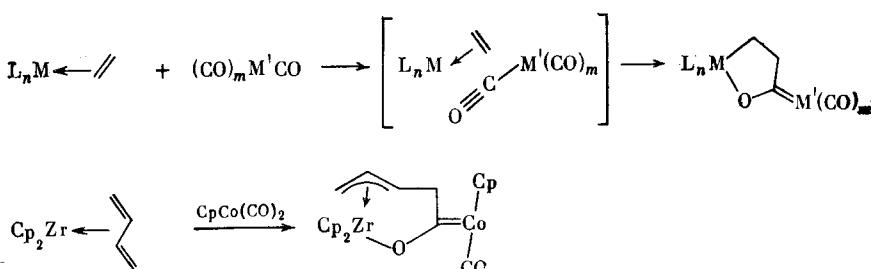
Действительно, восстановление формильного комплекса марганца (XXVIII) включает окислительно-восстановительное диспропорционирование с участием молекулы воды [стадия (a)], элиминирование  $\text{CO}_2$  из комплекса с мостиковой сложноэфирной группировкой [стадия (b)] и, наконец, образование биядерного комплекса (XXIX) с мостиковым карбеном. Восстановление этого метиленового производного третьей молекулой формильного комплекса (XXVIII) приводит к метильному производному и к димерному производному со связью  $\text{Mn}—\text{Mn}$ .

В рассматриваемых в литературе схемах обычно не учитываются взаимодействия карбонильных комплексов с другими присутствующими в системе реагентами кроме  $\text{H}_2$  и гидридных комплексов. Вероятно, включение в число возможных реагентов кислородсодержащих соединений существенно расширит наши представления о возможных путях восстановления  $\text{CO}$ . Так, показано [82], что карбонильные комплексы  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Re}$  способны реагировать с окисью этилена, образуя диоксокарбеновые комплексы, потенциальные источники циклического ацетала формальдегида:



$\text{M} = \text{CpFe}(\text{CO})_2^+, \text{CpRu}(\text{CO})_2, \text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})^-, \text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}, \text{Ru}_3(\text{CO})_{11}, \text{Re}_2(\text{CO})_9$ .

Подобным образом конденсация  $\pi$ -координированного алкена или диена с координированным карбонилом приводит к карбеновым комплексам [83], гидрогенолиз которых может стать источником получения кислородсодержащих соединений в синтезе Фишера — Тропша:

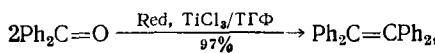


Реакции этого типа можно ожидать для элементов IV группы, способных образовывать, по-видимому, достаточно прочные связи с атомом кислорода координированной карбонильной группы. Вероятно, такая

«двойная» координация CO благоприятствует циклоприсоединению оксида углерода и координированных алкена или алкадиена, описанному в приведенной схеме.

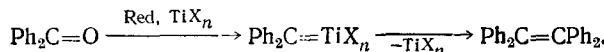
## VII. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Сведения о реакциях, в которых карбонильное соединение выступает в качестве донора карбенового лиганда, крайне ограничены. Это неудивительно, если учесть прочность связи C=O и необходимость в использовании очень мощного восстановителя для связывания атома O, удаляемого из этой группы. К числу такого рода превращений, где можно предполагать промежуточное образование карбеновых комплексов, следует отнести восстановление бензофенона в тетрафенилэтилен [84]:

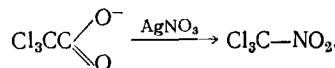


Red = Zn, LiAlH<sub>4</sub>, Li, K.

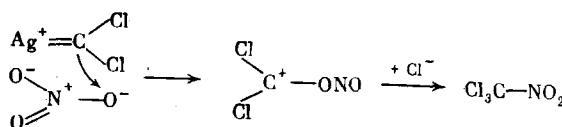
Очевидно, что присутствующий в системе комплекс титана выполняет иные функции, чем используемые восстановители. Не исключено, что атом Ti вначале координирует молекулы кетона, а затем — после удаления атомов O под действием восстановителя — образует комплекс с дифенилкарбеном, превращения которого приводят к получению тетрафенилэтилена:



Термолиз анионов тригалогензамещенных карбоновых кислот — один из старейших методов генерирования карбенов [85]. Однако влияние переходных металлов на этот процесс, а также на реакции возникающих в системе дигалогенкарбенов изучено слабо. Одна из немногих известных реакций — синтез хлорпикрина [85] при термолизе трихлорацетата в присутствии азотнокислого серебра:



Не исключено, что возникающий в системе дихлоркарбен стабилизируется за счет координации с ионом серебра, а затем атакует в качестве довольно сильного электрофила нитрат-ион по схеме



Из примеров, приведенных в этом обзоре, следует, что принципиально можно ожидать возникновения карбеновых комплексов элементов практически всех групп периодической системы при их реакциях с важнейшими представителями органических субстратов. Вероятно, промежуточное образование карбеновых комплексов должны облегчать структурные факторы, благоприятствующие прочности связи металл — лиганд. Выявление этих факторов составляет задачу теоретической химии и несомненно играет важную роль в выяснении механизма многих катализитических процессов и прогнозировании активности комплексов-катализаторов. Не будет преувеличением сказать, что карбены и координационные соединения, содержащие их в качестве лигандов, следует считать столь же важными и широко распространенными интермедиатами, какими традиционно считаются карбкатионы и C-центрированные свободные радикалы. Генетическая связь, существующая между упомянутыми промежуточными частицами и их комплексами, обусловливает взаимные превращения этих интермедиатов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Долгоплоск Б. А.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1146.
- Долгоплоск Б. А.//Там же. 1981. Т. 22. С. 807.
- Долгоплоск Б. А./Кинетика и катализ. Т. 13. М.: ВИНИТИ, 1984. С. 70. (Итога науки и техники).
- Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Коршак Ю. В. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19. С. 2464.
- Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А., Коршак Ю. В. и др./Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. С. 513.
- Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И./Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 306.
- Regits M., Maas G. Diazo compounds: properties and synthesis. N. Y.: Acad. Press, 1986. 75 с.
- Doyle M. P./Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 919.
- Brookhart M., Studabaker W. B. Ibid. 1987. V. 87. P. 411.
- Taube R., Sayfert K./Rev. Inorg. Chem. 1986. V. 8. P. 31.
- Ньюленд Ю. А., Фогт Р. Р. Химия ацетилена. М.: Изд-во иностр. лит., 1947. 325 с.
- Флид Р. М., Моисеев И. И., Калмыкова Е. М./Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 904.
- Моисеев И. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1958.
- Шилов Е. А./Проблемы механизма органических реакций. Киев: Изд-во АН УССР, 1954. С. 14.
- Antonova A. B., Kolobova N. E., Petrovsky P. V. et al./J. Organometal. Chem. 1977. V. 137. P. 55.
- Kolobova N. E., Ivanov L. L., Zhvanko O. S. et al./Ibid. 1984. V. 265. P. 271.
- Hohn A., Otto H., Dziallas M., Wernen H./J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987. P. 852.
- Dykstra C. E., Shaefer H. F./Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 1378.
- Vitkovskaja N. M., Bernshtein V. G., Schmidt F. K./React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 167.
- Shaw B. L./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1629.
- Dickson R. S., Frazer P. J./Adv. Organometal. Chem. 1974. V. 12. P. 812.
- Mayr A., Lee K. S., Kjelsberg M. A., Engen D. V./J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6079.
- Listemann M. L., Schrock R. R./Organometallics. 1985. V. 4. P. 74.
- Chisholm M. H., Hampden-Smith M./J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5871.
- Cardin D. J., Doyle M. J., Lappert M. F./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 907.
- Cetinkaya B., Dixneuf P., Lappert M. F./Ibid. 1973. P. 206.
- Cardin D. J., Cetinkaya B., Lappert M. F./J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 515.
- Hong P., Nishii N., Sonogashira K., Nagihara N./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 993.
- Leconte M., Theoller A., Rojas D., Basset J. M./J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1141.
- Гриценко О. В., Митков М. И., Багатурьянц А. А., Казанский В. Б./IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу: Тез. докл.: Черноголовка, 1984. Т. 1. С. 78.
- Бокий Г. Б., Кукина Г. А./Кристаллография. М.: Наука, 1957. Т. 2. С. 400.
- Chatt J. Cationic polymerisation and related complexes/Ed. Plesh P. H. Cambridge: Heffer and Sons, 1953. P. 40.
- Моисеев И. И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 240 с.
- Колесников С. П., Охрименко Н. И., Нефедов О. М./Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1193.
- Елев И. В., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б./Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 409.
- Bensze L., Kraut-Vass A., Prokai L./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 911.
- Bensze L., Prokai L./J. Organometal. Chem. 1985. V. 294. P. C5.
- Bensze L., Kraut-Vass A./Ibid. 1985. V. 280. P. C14.
- Dziallas M., Werner H./Ibid. 1987. V. 333. P. C29.
- Groves J. T., Avaria-Neisser G. V., Fish K. M. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3837.
- Григорян Э. А./Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 347.
- Thies R. W., Hong P. K., Buswell R./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 1091.
- Gassman P. G., Atkins T. J., Williams F. J./J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1812.
- Гольдшлегер Н. Ф., Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А./Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2174.
- Шилов А. Е., Штейнман А. А./Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1129.
- Григорян Э. А., Гюлумян Х. Р., Дьячковский Ф. С., Муллагалиев И. Р./Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1977. Т. 4. С. 6.
- Григорян Э. А., Гюлумян Х. Р./Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1980. Т. 8. С. 74.
- Яковлев В. А., Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А./Журн. металлоорг. химии. 1989. Т. 2. С. 93.
- Gree-Uchijama M., Shapley J. R., St. George G. M./J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1316.
- Kletzin H., Werner H., Serhadli O., Ziegler M. L./Angew. Chem. 1983. В. 95. S. 49.
- Варгафтик М. Н., Загородников В. П., Столяров И. П. и др./Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. С. 896.

52. *Vargaftik M. N., Zagorodnikov V. P., Stolarov I. P. et al.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 937.
53. Загородников В. П., Варгафтик М. Н.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 851.
54. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Нефедов О. М., Мусеев И. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2427.
55. Колесников С. П., Митенина Т. Л., Нефедов О. М.//Там же. 1981. С. 2303.
56. Досаева Г. С., Величко С. М., Трепер Ю. А., Мусеев И. И.//IV Всесоюз. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлороганических продуктов». Тез. докл. Баку, 1985. Ч. 1. С. 179.
57. Hubbard J. L., McVicar W. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6422.
58. Setsune J.-I., Dolphin D.//Can. J. Chem. 1987. V. 65. P. 459.
59. Mansuy D.//Pure Appl. Chem. 1987. V. 59. P. 759.
60. Brothers P. J., Collman J. P.//Accout Chem. Res. 1986. V. 19. P. 209.
61. Artand I., Gregoire N., Battioni J.-P., Dupre D., Mansuy D. J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 110. P. 8714.
62. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1921.
63. Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 27. С. 47.
64. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону: Справочник/Под ред. В. И. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
65. Olah G. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 9.
66. Sommer J. Ibid. 1986. P. 1497.
67. Olofson R. A., Walinsky S. W., Marino J. P., Jernow J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 6554.
68. Rooney J., Clarke J. K. A., Darcy R. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 425.
69. Hunter R., Hutchings G. J., Pickl W.//Ibid. 1987. P. 843.
70. Hunter R., Hutchings G. J., Pickl W.//Ibid. 1987. P. 1369.
71. Hellring S. D., Schwitt K. D., Chang C. D.//Ibid. 1987. P. 1320.
72. Dessau R. M.//J. Catal. 1986. V. 99. P. 111.
73. Стромнова Т. А., Бусыгина И. Н., Кацер С. Б. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 890.
74. Стромнова Т. А., Бусыгина И. Н., Кацер С. Б. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1435.
75. Катализ в С<sub>1</sub>-химии/Под ред. В. Кейма. Пер. с англ. под ред. И. И. Мусеева. Л.: Химия, 1987.
76. Jones W., Schlogl R., Thomas J. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 464.
77. McDermott G. A., Mayr A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 580.
78. Beno M. A., Williams J. M., Tachikawa M., Muetterties E. L.//Ibid. 1981. V. 103. P. 1485.
79. Мусеев И. И.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1982. Т. 27. С. 309.
80. Asdar A., Lapinte C.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 327. P. C33.
81. Berke H., Weller G.//Angew. Chem. 1982. V. 94. S. 135.
82. Missler G. L., Kim S., Angelici R. G., Jacobson R. A.//Inorg. Chem. 1987. B. 26. S. 1690.
83. Erker G., Lecht R., Petersen J. L., Bönnemann H.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 1962.
84. New pathways for organic synthesis/Eds. H. M. Colquhoun et al. 1985. N. Y.; L.: Pergamon Press, 1985. 431 P.
85. Кирмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966. 320 с.

Институт нефтехимического синтеза АН СССР.  
Москва