

УДК 546.262.3-31 : 546.264-31 : 542.941 : 542.971.2

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ — КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКИСЛОВ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Липидус А. Л., Савельев М. М.

Рассмотрены результаты работ по синтезу углеводородов из окислов углерода и водорода в присутствии металлокомплексных катализаторов. Обсуждены особенности активации CO и CO₂ комплексами переходных металлов и механизмы восстановления окислов углерода водородом.

Библиография — 114 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	925
II. Восстановление окиси углерода в присутствии комплексов переходных металлов	925
III. Восстановление двуокиси углерода	938

I. ВВЕДЕНИЕ

Синтез углеводородов из окислов углерода и водорода в настоящее время вновь приобретает важное практическое значение как метод получения моторных топлив и ценных химических продуктов на основе угля [1—3]. К недостаткам существующих процессов синтеза следует отнести их недостаточно высокую производительность, отсутствие катализаторов направленного синтеза индивидуальных углеводородов и их узких фракций, значительную энергоемкость, а также технологические трудности, обусловленные необходимостью отвода значительных количеств тепла вследствие сильной экзотермичности реакции [4]. Как в нашей стране, так и за рубежом интенсивно ведутся поиски металлокомплексных катализаторов синтеза, обладающих высокой активностью и селективностью в мягких условиях [4, 5].

Синтез углеводородов из окислов углерода и водорода на металлокомплексных катализаторах — сравнительно молодая область металлокомплексного катализа. Первые работы в этом направлении появились лишь в 1976 г. Число публикаций, непосредственно относящихся к синтезу углеводородов из CO и H₂ в присутствии комплексов переходных металлов, невелико — не превышает нескольких десятков работ, в которых моделируются отдельные стадии процессов, а также предлагаются механизмы реакций. В ряде обзорных работ рассмотрены активация CO [6, 7] и CO₂ [7—9] комплексами переходных металлов, восстановление CO [6, 7] и CO₂ [7, 9] до органических соединений, а также синтез углеводородов из CO и H₂ в присутствии металлокомплексных катализаторов [6, 7].

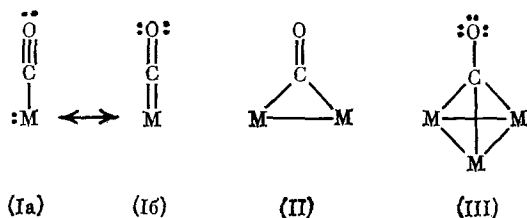
В настоящем обзоре рассмотрены способы активации окиси углерода и ее реакции в присутствии комплексов переходных металлов, в том числе и синтез углеводородов из CO и H₂, а также обсуждена проблема активации CO₂ комплексами переходных металлов. Активация водорода комплексами переходных металлов рассмотрена в монографии [10].

II. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Способы координации окиси углерода переходными металлами

Рассмотрение различных способов координации молекулы CO переходными металлами позволяет судить о степени активации карбонильного лиганда и, таким образом, наметить пути восстановления окиси угле-

рода до углеводородов или других органических соединений. Эти способы представлены ниже [7]:



Известно [11], что в карбонилах металлов осуществляется одновременный переход электронов с σ -орбитали группы CO к атому металла и от металла на π -орбиталь CO. Переход электронов с d -орбиталей M на π -орбитали CO влечет за собой понижение порядка C—O-связи и повышение порядка связи металл—углерод; это подтверждается данными ИК-спектров. Частоты валентных колебаний в свободной окиси углерода лежат в области 2146—2170 см^{-1} , а соответствующие частоты колебаний концевых CO-групп карбониллов металлов (структура (I)) имеют более низкие значения (2000—2100 см^{-1}) [11]. С некоторым приближением снижение частоты валентных колебаний отражает уменьшение силовой постоянной C—O-связи, а также порядка связи. Повышение электронной плотности на атоме переходного металла приводит к увеличению обратной подачи электронов на π -орбитали CO и к снижению порядка C—O-связи. Например, для изоэлектронных и изоструктурных комплексов $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ частоты валентных колебаний CO-группы составляют 2096, 2000 и 1859 см^{-1} соответственно [12]. Таким образом, в ряду Mn, Cr, V увеличивается вклад резонансной структуры (Ib). Однако для концевых CO-групп карбониллов металлов снижение порядка связи незначительно, и не обнаружено заметного изменения длины C—O-связи [13].

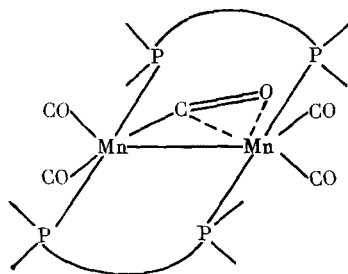
Для мостиковых карбонильных групп (структура (II)) частоты валентных колебаний лежат в области 1850—1700 см^{-1} , и порядок C—O-связи равен двум, а в некоторых случаях и менее. Несмотря на внешнюю аналогию мостиковых карбонильных групп с органическими карбонильными соединениями (кетоны, альдегиды и т. д.), характер C—O-связи в них значительно отличается. Во-первых, атом переходного металла менее электроотрицателен, чем атом углерода, что приводит к большей поляризации M—C-связи по сравнению с C—C. Во-вторых, угол MCM значительно меньше, чем у углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, и составляет, например, 83° для $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и 77° для $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [14, 15]. Кроме того, связь металл—металл экранирует атом углерода мостикового карбонильного лиганда. По указанным выше причинам мостиковая карбонильная группа менее активна по отношению к нуклеофильной атаке на атом углерода по сравнению с карбонильной группой органических соединений.

Мостиковые карбонильные группы, связанные с тремя атомами металла (структура (III)), неадекватно описываются с использованием метода валентных связей. Однако очевидно, что в данном случае достигается значительное снижение порядка C—O-связи, поскольку частоты валентных колебаний в μ^3 -CO лежат в области 1600 см^{-1} . Наряду с этим, мостиковые карбонильные группы, связанные с тремя атомами металла, характеризуются большими длинами C—O-связей. Например, в $\text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$ расстояние C—O для концевых групп составляет $1,155 \pm 0,015$ Å, а для мостиковых $1,201 \pm 0,022$ Å [16].

Таким образом, в зависимости от природы комплекса и от способа координации карбонильного лиганда последний имеет различную реакционную способность, что определяется перераспределением электронной плотности в системе M_nCO .

Сравнительно недавно был обнаружен весьма необычный способ координации группы CO. Комплекс $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{dppe})_2$ (где dppe — бис(ди-

фенилфосфино)этан) [17] координирует молекулу CO по приведенной ниже схеме:

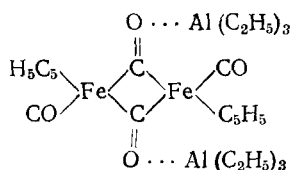


В данном случае карбонильный лиганд имеет σ -связь с одним атомом Mn и π -связь с другим, что приводит к неожиданно низкой частоте валентных колебаний CO (1645 см^{-1}).

2. Реакционная способность карбонильного лиганда

При координации молекулы CO с двумя или более атомами переходного металла, как указывалось выше, значительно понижается порядок C—O-связи. Таким образом, мостиковые карбонильные группы в большей степени активируются переходным металлом по сравнению с концевыми [18]. Подобный способ координации CO реализуется в карбонильных кластерах и имеет много общего с диссоциативной адсорбцией CO на поверхности металлов, в том числе, и входящих в состав гетерогенных катализаторов. Можно полагать, что мостиковые карбонильные лиганды, связанные с тремя атомами углерода, активированы в наибольшей степени. Однако до настоящего времени не было получено убедительных доказательств, подтверждающих их повышенную реакционную способность.

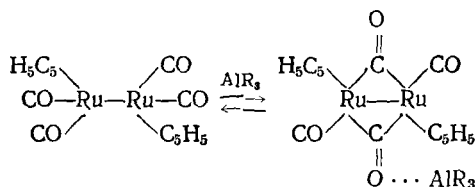
Значительное повышение реакционной способности карбонильного лиганда достигается при его взаимодействии с кислотами Льюиса [19, 20]. Подобное взаимодействие характерно для наиболее сильных кислот Льюиса — производных В и Al. Впервые возможность присоединения кислоты Льюиса по атому кислорода карбонильного лиганда была обнаружена Шривером с сотр. [21, 22] для мостиковых CO-групп в комплексе $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$, который образует аддукт с двумя молекулами $Al(C_2H_5)_3$:



Строение аддукта установлено методом рентгеноструктурного анализа [21]. Его образование приводит к сильному снижению частот валентных колебаний мостиковых CO-групп, участвующих во взаимодействии с атомом Al, и к некоторому повышению частот валентных колебаний концевых карбонильных лигандов. Снижение частот валентных колебаний CO-групп, связанных с Al, вызвано ослаблением связей C—O вследствие смещения электронной плотности к молекуле акцептора, что приводит к снижению электронной плотности на атоме переходного металла и, следовательно, к увеличению частот валентных колебаний концевых CO-групп.

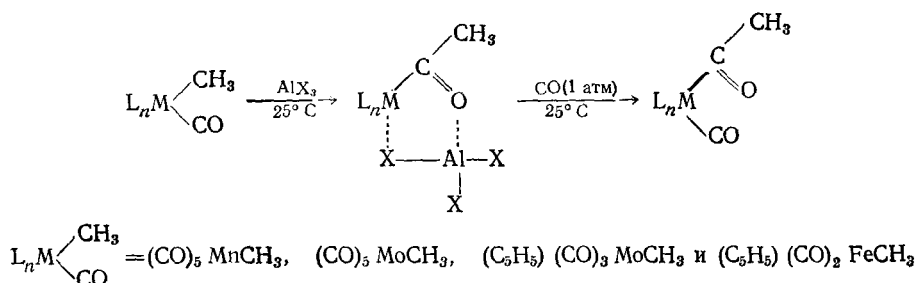
Исследование взаимодействия комплексов, содержащих как мостиковые, так и концевые CO-группы, с кислотами Льюиса показало, что мостиковые CO-группы более основны. Основность атома кислорода CO-групп растет в ряду: концевые группы < двухкратно-мостиковые < трехкратно-мостиковые [19]. Различие в основности может быть использо-

вано для смещения равновесия и перевода концевых групп в мостиковые; например, [23]:



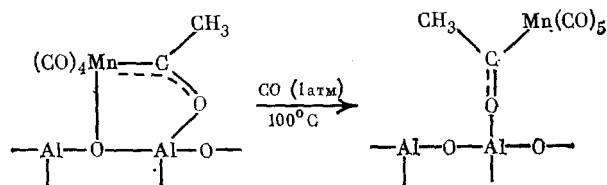
Таким образом, воздействие кислоты Льюиса приводит к изменению структурных параметров карбонильного лиганда и перераспределению электронной плотности, что благоприятствует нуклеофильной атаке на атом углерода координированной молекулы CO.

Авторы работ [24, 25] показали, что кислоты Льюиса BX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и AlX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{изо-C}_4\text{H}_9$) катализируют внедрение CO по $\text{M}-\text{C}$ -связи:



При этом скорость внедрения CO увеличивается на несколько порядков. В некоторых случаях данная реакция не протекает в отсутствие кислоты Льюиса при давлении CO, равном 1 атм, и 25°C . Например, для $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$ внедрение CO по $\text{Fe}-\text{C}$ -связи происходит лишь при 136 атм CO и 125°C в отсутствие AlX_3 . Структура промежуточно образующихся ацильных комплексов, связанных с кислотами Льюиса, была установлена методом рентгеноструктурного анализа [25].

Весьма интересен тот факт, что данную реакцию катализирует и Al_2O_3 [26]. Оказалось, что при нанесении $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ из пентана на пленку Al_2O_3 , прокаленную при 500 или 1000°C , происходит внедрение CO по $\text{Mn}-\text{C}$ -связи при 25°C . На основании анализа ИК-спектров авторы [26] предлагают следующую структуру аддукта:

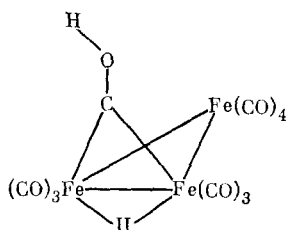


В отличие от аддуктов с молекулярными кислотами Льюиса ($\text{AlX}_3, \text{BX}_3$), в этом случае последующее присоединение молекулы CO происходит при более высоких температурах (100°C).

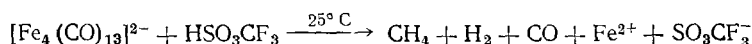
Таким образом, из приведенных выше данных можно сделать вывод, что воздействие кислоты Льюиса существенно активирует карбонильный лиганд по отношению к нуклеофильной атаке на атом углерода. Внедрение CO по $\text{Mn}-\text{C}$ -связи на поверхности Al_2O_3 имеет принципиальное значение, поскольку непосредственно связано с механизмом реакции Фишера — Тропша на гетерогенных катализаторах.

Недавно появились сообщения об активации карбонильного лиганда протонными кислотами. Показано [27], что обработка $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$

раствором HSO_3F в безводном CD_2Cl_2 приводит к образованию соединения $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$, которое по данным ПМР имеет весьма необычную структуру и содержит протонированный карбонильный лиганд:



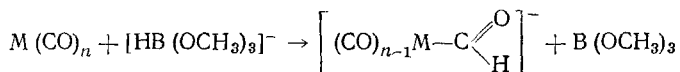
Затем этой же группе исследователей удалось показать [28, 29], что активированный подобным образом карбонильный лиганд в мягких условиях способен восстанавливаться до CH_4 :



Выход CH_4 составил 0,56 моля на моль кластера за 3 дня. Присутствие воды, даже в следовых количествах, значительно снижает скорость реакции.

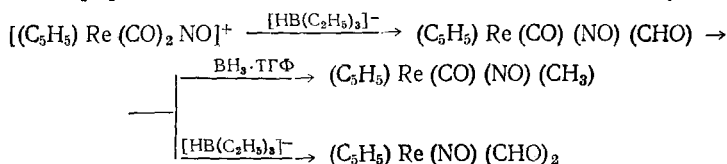
3. Восстановление карбонильного лиганда

Впервые возможность восстановления карбонильного лиганда до формильного была показана в 1976 г. [30]. Оказалось, что при воздействии $\text{Na}[\text{HB}(\text{OCH}_3)_3]$ на различные карбонильные комплексы в тетрагидрофуране (ТГФ) при 25° С образуются формильные производные:

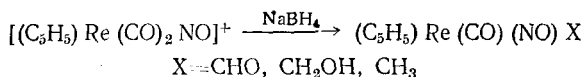


Образование формильного лиганда было обнаружено методами ПМР, ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии. При восстановлении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ формильный комплекс был выделен в виде $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeCHO}]$ с выходом 39%.

В последующие годы появился ряд сообщений [31—44] о синтезе формильных комплексов. Было показано [31, 32], что восстановление $[(C_5H_5)Re(CO)_2NO]BF_4$ с помощью $Li[HB(C_2H_5)_3]$ в ТГФ при 0—25°С приводит к образованию моно- и диформильных комплексов, а VH_3 восстанавливает формильный лиганд до метильного в тех же условиях:



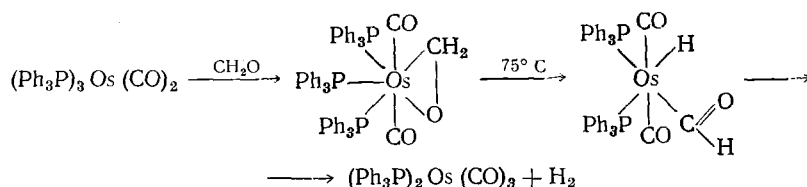
Другой группе исследователей [33, 34] удалось зафиксировать образование гидроксиметильного комплекса при восстановлении карбонильного лиганда NaBH_4 в ТГФ при 0—25°С:



В зависимости от условий проведения реакции можно выделить формильный, гидроксиметильный или метильный комплексы.

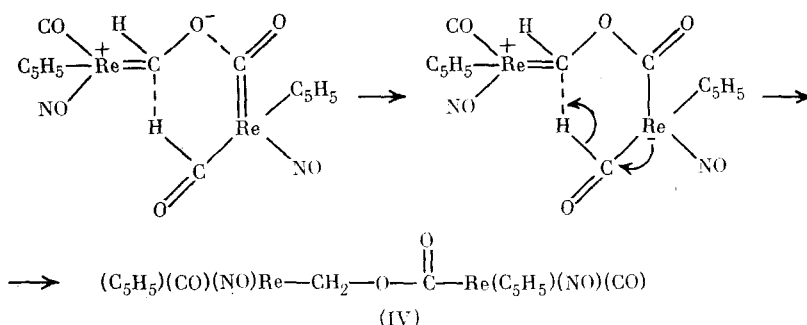
Действие $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ на $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ или $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ приводит к восстановлению одного из карбонильных лигандов до формильного [35, 36] и образованию кластерных анионов $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CHO}]^-$ или $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\cdot\text{CHO}]^-$. Последний анион разлагается с получением гидридного комплекса $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{H}]^-$.

Синтезирован осмиевый комплекс [37], содержащий координированный формальдегид, который представляет собой таутомер гидроксиметиленового лиганда $-\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix} :$

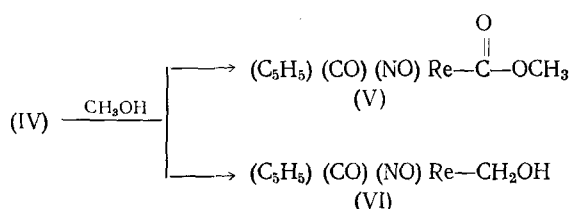


При нагревании этот комплекс разлагается с выделением H_2 и образованием $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Os}(\text{CO})_3$.

Исследования [38—40] показали, что формильные комплексы являются донорами гидрид-иона. Например, при взаимодействии $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{PhO})_3\text{PFe}(\text{CO})_3\text{CHO}]$ с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ образуется формильный комплекс Re: в случае ацетона получается изопропиловый спирт, в случае алкилгалогенидов — алканы. Перенос гидрид-иона возможен не только на другой комплекс переходного металла. Описано также диспропорционирование формильных комплексов [41, 42] с переносом гидрид-иона на формильный лиганд по схеме:

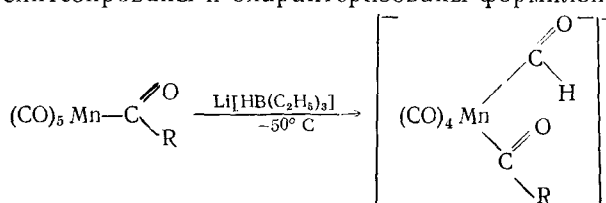


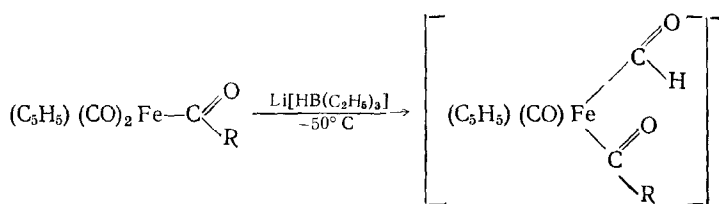
Металлоэфир (IV) выделен и охарактеризован методами ПМР и ИК-спектроскопии. Метанолиз (IV) приводит к образованию метилового эфира металлкарбоновой кислоты (V) и гидроксиметильному комплексу (VI):



Из $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ и $\text{ReMn}(\text{CO})_{10}$ или $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ при 25°C впервые удалось получить биядерные формильные комплексы [43] типа: $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{MM}'(\text{CO})_4\text{CHO}]$, где $\text{M}=\text{M}'=\text{Re}$ или $\text{M}=\text{Re}$, $\text{M}'=\text{Mn}$. Действие избытка $\text{K}[\text{HB}(\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ на эти комплексы приводит к образованию формальдегида и метанола с выходами 21 и 38% соответственно. Mn и Fe, содержащие ацильный лиганд [45]:

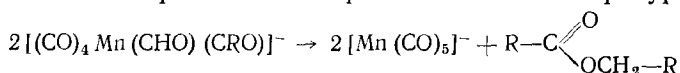
Недавно синтезированы и охарактеризованы формильные комплексы





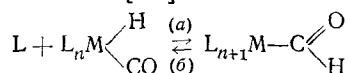
R=Ph, CH₂OCH₃, COOCH₃, CF₃, CH₃

Указанные комплексы разлагаются при комнатной температуре по схеме:



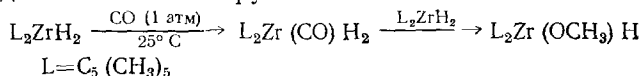
Предполагается, что при разложении этих комплексов происходит перенос гидрид-иона с формильного лиганда на ацильный [45].

Таким образом, в настоящее время надежно доказано существование формильных комплексов переходных металлов. Установлено, что восстановление карбонильного лиганда активным донором гидрид-иона приводит к формильному лиганду, а в некоторых случаях происходит восстановление формильного лиганда с образованием гидроксиметильной или метильной группировок. Изучение свойств формильных комплексов показало, что они способны переносить гидрид-ион на карбонильный [38—40], формильный [41, 42] или ацильный [45] лиганды, а также на кетоны и галогенные алкилы [38—40]. Следует отметить, что в указанных выше случаях предполагается, что формильный лиганд образуется при действии донора гидрид-иона (BH₃, NaBH₄, Li[HB(C₂H₅)₃] и т. д.), т. е. за счет нуклеофильной атаки гидрид-иона на карбонильный лиганд. Имеется лишь одно сообщение [46] о синтезе формильного комплекса путем внедрения группы СО по связи Rh—H (реакция (а)). Кроме того, все синтезированные до сих пор формильные комплексы координационно насыщены, и, таким образом, реакция (б) затруднена, хотя при повышенных температурах происходит отщепление лиганда и образование карбонилгидридного комплекса [35]:

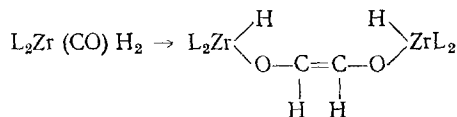


С другой стороны, существует много примеров внедрения СО по связи переходный металл — углерод с образованием ацильных комплексов [47]. По-видимому, образование формильных комплексов из гидрокарбониллов термодинамически менее выгодно, чем образование ацильных комплексов из алкилкарбониллов.

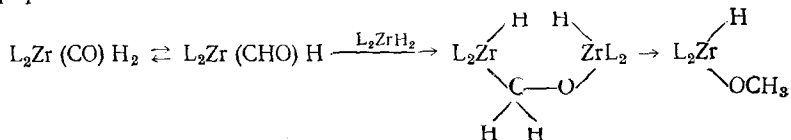
В 1976 г. авторы работы [48] сообщили о восстановлении карбонильного лиганда до метоксильной группы:



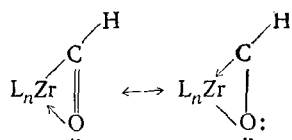
Гидролиз полученного комплекса приводит к образованию метанола. В отсутствие избытка L₂ZrH₂ карбонилгидридный комплекс L₂Zr(CO)H₂ димеризуется по схеме:



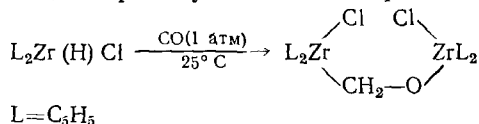
Авторы [48] предложили механизм реакции с промежуточным образованием формильного комплекса:



Последующие исследования этой реакции привели авторов [49] к выводу, что образующийся при внедрении CO по Zr—H-связи формильный комплекс может стабилизироваться вследствие образования π -связи, аналогично стабилизации ацильного лиганда [50].

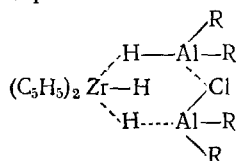


При взаимодействии CO с галогенид-гидридом циркония также образуется бинадерный комплекс, гидролизующийся с образованием CH_3OH [51]:



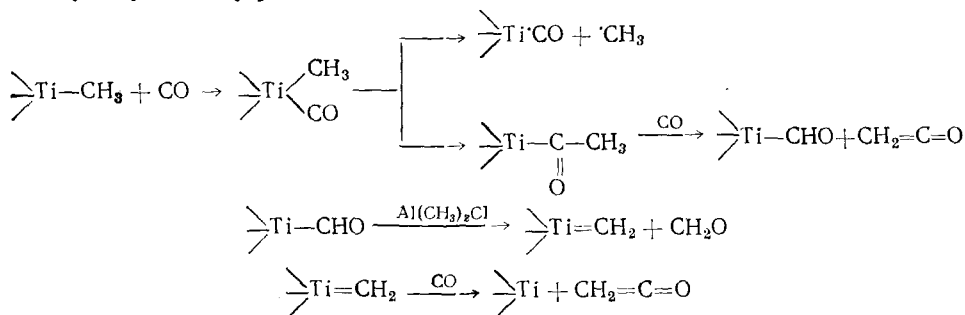
Таким образом, гидридные комплексы циркония в мягких условиях восстанавливают окись углерода. В данном случае постулируется образование координационно-ненасыщенного формильного комплекса $\text{L}_2\text{Zr}(\text{CHO})\text{H}$ при реакции внедрения CO по Zr—H-связи. Стабилизация этого комплекса достигается дополнительным π -связыванием формильного лиганда.

В присутствии HAlR_2 ($\text{R} = \text{изо-C}_4\text{H}_9$) и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ удалось восстановить CO до линейных спиртов [52]. Реакция протекает при 25°C и давлении 1—4 атм. CO в бензоле. Предположено образование в ходе реакции гидридного комплекса циркония:



Вследствие взаимодействия этого комплекса с CO и последующего гидролиза образуется смесь нормальных спиртов с молярным соотношением $\text{C}_1 : \text{C}_2 : \text{C}_3 : \text{C}_4 = 1 : 0,12 : 0,15 : 0,03$. Избыток HAlR_2 тормозит реакцию, однако можно провести до 10 циклов добавления HAlR_2 без заметного снижения активности. Использование ^{13}CO приводит к образованию $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

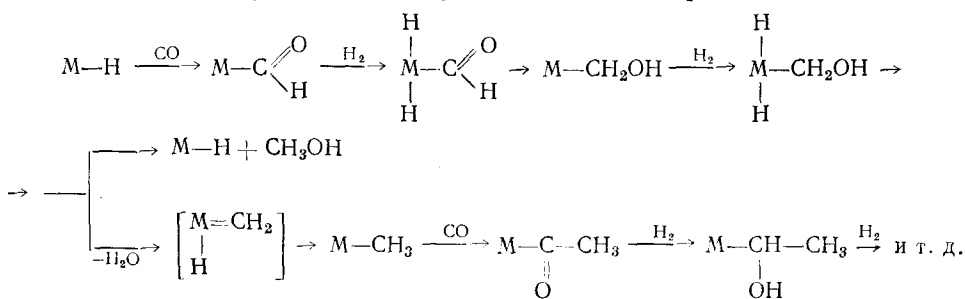
Ениколопан с сотр. [53] обнаружили, что $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ в присутствии $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ катализирует восстановление CO при $20\text{--}50^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении до формальдегида и кетена. Введение в эту каталитическую систему LiAlH_4 увеличивает ее активность (за 1 ч при 50°C и 1 атм CO образуется 3 моля CH_2O на 1 г-атом Ti). Авторы [53] предлагают следующую схему реакции:



Изучение модельных реакций восстановления карбонильного лиганда, а также получение комплексов, содержащих формильный, гидроксиметильный и метильный лиганды, при восстановлении координированной

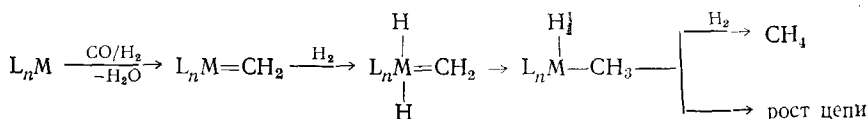
молекулы СО позволило предложить ряд механизмов процесса гидрирования СО, катализируемого комплексами переходных металлов.

В работе [54] предложен следующий механизм процесса:

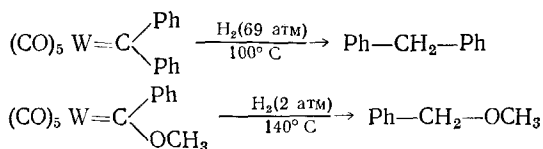


Авторы не смогли экспериментально подтвердить свою схему, поскольку основная часть работ по изучению реакций восстановления СО была опубликована позднее.

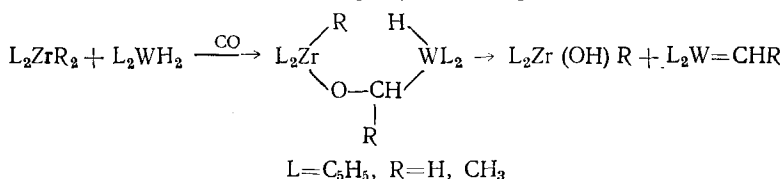
В 1976 г. авторы работы [30] предположили, что восстановление карбонильного лиганда должно приводить к образованию карбенового комплекса:



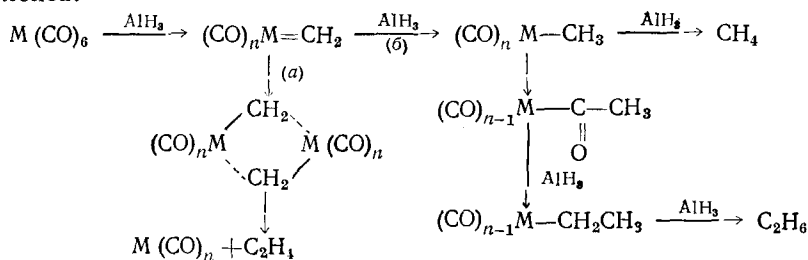
Было показано, что карбеновые комплексы восстанавливаются с образованием алканов:



Последующие исследования [55, 56] подтвердили, что при восстановлении карбонильного лиганда образуются карбеновые комплексы:

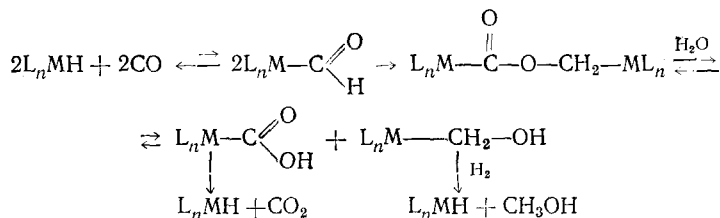


Обработка $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{W}(\text{CO})_6$ в тетрагидрофуране гидридом алюминия при 22°C приводит к быстрому выделению углеводородов C_1-C_3 [57]. Содержание этилена в продуктах реакции для карбониллов Cr, Mo и W составляет 95%. В ходе реакции восстанавливается не более двух карбонильных групп комплекса, и раствор остается гомогенным. Активность LiAlH_4 несколько меньше, а BH_3 не активен. Авторы [57] предложили схему, включающую образование карбенового комплекса:



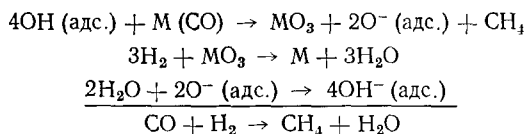
Селективное образование C_2H_4 объясняется преимущественным протеканием процесса по маршруту (а). Возможно, активация карбонильного лиганда происходит при двойной координации СО-группы $M-CO \dots AlH_3$.

Предложен также механизм восстановления СО, включающий стадию диспропорционирования формильных комплексов [41]:

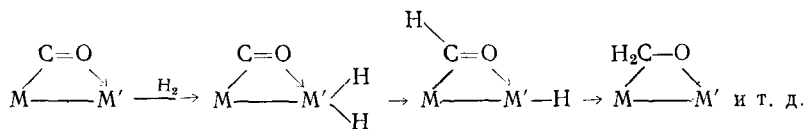


Авторы работы обнаружили [58], что разложение карбониллов ($Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Os_6(CO)_{16}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$) на поверхности Al_2O_3 , SiO_2 или MgO при температурах 250–400°С в атмосфере аргона приводит к образованию алканов C_1-C_3 и CO_2 . Селективность образования CH_4 составляет 59–100% в зависимости от природы комплекса. При проведении реакции в атмосфере СО образуется 5–13 молей CH_4 и 40–90 молей CO_2 на моль комплекса. Авторы полагают, что карбонильный лиганд вначале реагирует с H_2O или поверхностными ОН-группами окисла с образованием CO_2 , после чего происходит восстановление карбонильного лиганда водородом.

Более подробное исследование этой реакции показало [59], что углеводороды образуются как из полиядерных, так и из моноядерных карбониллов, причем для последних ($Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ и $Fe(CO)_5$) достигается максимальный выход CH_4 на г-атом металла. Авторы [59] приходят к выводу, что для синтеза углеводородов в данном случае не требуется катализатора кластерного типа, и предлагают схему образования метана, в которой необычна роль H_2 :



Из рассмотрения приведенных выше схем, а также механизмов модельных реакций восстановления карбонильного лиганда можно сделать вывод, что процесс может протекать с участием моноядерного комплекса, а не кластера. С другой стороны, автор работ [18, 60] предположил, что наиболее легко реакция восстановления СО протекает на кластерных катализаторах, поскольку в последних возможно образование активных интермедиатов типа $M-CO-M'$, где M, M' — атомы переходных металлов.



До сих пор не получено экспериментальных подтверждений существования таких структур, хотя они известны для комплексов переходных металлов, содержащих молекулы с тройными связями N_2 , C_2H_2 [60]. По мнению автора [18, 60], образование интермедиатов типа $M-CO-M'$ и их гидрирование, возможно, энергетически более выгодно по сравнению с восстановлением молекулы СО, координированной на одном атоме переходного металла. К сожалению, как возможность образования таких структур в карбонильных кластерах, так и возможность гидрирования СО с промежуточным образованием таких структур к настоящему времени строго не доказаны [60–62].

Отметим, что, как указывалось выше, двойная координация молекулы окиси углерода ($M-CO \dots M'$) осуществляется в аддуктах карбониллов металлов с кислотами Льюиса. Предполагается также образование биядерных комплексов типа $L_nZr-CO-ZrL_n$ (где L — лиганд) при восстановлении карбонильного лиганда до $-OCH_3$.

Таким образом, из рассмотрения приведенных выше схем восстановления CO с участием комплексов переходных металлов можно сделать вывод, что наиболее активная каталитическая система для активации CO реализуется в случае двойной координации окиси углерода типа $M-CO \dots M'$ или $M-CO-M'$.

4. Синтез углеводородов из CO и H_2

В 1976 г. Мьюертис с сотр. [63] впервые показали, что синтез углеводородов из CO и H_2 могут катализировать комплексы переходных металлов. В присутствии $Ir_4(CO)_{12}$ или $Os_3(CO)_{12}$ в толуоле при $140^\circ C$ и атмосферном давлении смеси $CO : H_2 = 1 : 4$ образуется CH_4 . Однако скорость реакции мала — степень конверсии CO составляла 1% за 3—5 дней. Добавки Ph_3P или $(CH_3O)_3P$ незначительно увеличивали активность катализатора.

Некаталитическое восстановление карбонильного лиганда происходит в присутствии гидридных комплексов ниобия [64, 65]. Обработка $(C_5H_5)_2Nb(CO)H$ водородом при $140^\circ C$ и 1 атм в органических растворителях приводит к образованию CH_4 [64]. Однако при этом восстанавливается только карбонильный лиганд, что было доказано с использованием $(C_5H_5)_2Nb(^{13}CO)H$. Введение в систему смеси CO и H_2 не привело к увеличению выхода CH_4 . Гидридный комплекс $(C_5H_5)_2NbH_2$ восстанавливает карбонильный лиганд в $Cr(CO)_6$ при $45^\circ C$ в бензоле и 1 атм H_2 [65]; при этом образуются CH_4 и C_2H_6 (10% на 1 г-атом Nb). Выход не увеличивается при введении в систему CO , а в конце реакции образуются Cr_2O_3 и $(C_5H_5)_2Nb(CO)H$.

Другой пример некаталитического восстановления CO водородом до CH_4 — реакция $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ с H_2 при $150^\circ C$ в толуоле [66]. При использовании D_2 образуется CD_4 . Авторы [66] не приводят количественных данных о выходе CH_4 , но указывают, что реакция не каталитическая и введение CO в систему не приводит к увеличению выхода CH_4 . После окончания реакции был выделен кластер состава $Ti_6O_8(C_5H_5)_6$, и определена его структура. По-видимому, образование $Ti_6O_8(C_5H_5)_6$ вызвано взаимодействием комплекса титана с водой, образующейся в ходе синтеза CH_4 из CO и H_2 .

Наиболее активна при атмосферном давлении каталитическая система, предложенная в работе [67]. Она включает карбонилы Ir , Rh или Ru и кислоты Льюиса $AlCl_3$, $AlBr_3$, BBr_3 [67, 69]. При проведении реакции в расплаве кислоты Льюиса без растворителя при соотношении $CO : H_2 = 1 : 3$, $180^\circ C$ и 1 атм образуются алканы C_1-C_4 . При этом комплексы располагаются в следующий ряд активности: $Ir_4(CO)_{12} \approx Rh_6(CO)_{16} \approx Rh_4(CO)_{12} > Ru_3(CO)_{12} \gg H_2PtCl_6 > PdCl_2$. Не проявили активности комплексы: $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Re_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $NiCl_2$, $Co_4(CO)_{12}$. Следует отметить, что ряд активности комплексных катализаторов существенно отличается от ряда активности нанесенных гетерогенных катализаторов в реакции метанирования [70]. Каталитическая активность $Ir_4(CO)_{12}$ такова, что в реакцию вступают 5 молей CO на 1 моль комплекса за 1 ч. В ходе реакции система остается гомогенной, и не наблюдается образования металлического иридия. Кроме того, кинетические расчеты, основанные на данных по активности гетерогенных иридиевых катализаторов, показали, что даже если бы весь иридий из исходного катализатора $Ir_4(CO)_{12}$ восстановился до металла и каждый атом металла являлся бы активным центром реакции метанирования, то рассчитанная скорость реакции была бы на несколько порядков ниже по сравнению с наблюдаемой скоростью реакции в системе $Ir_4(CO)_{12}-AlCl_3$ [67]. Введение в данную каталитическую си-

ТАБЛИЦА 1

Величины конверсии окиси углерода (K_{CO} , моль CO /г-атом M) и состав продуктов реакции (об.%) при синтезе алканов из CO и H_2 в присутствии комплексов переходных металлов

Комплекс	K_{CO}	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{-}C_4H_{10}$	$n\text{-}C_4H_{10}$
$Rh_4(CO)_{12}$	22	47	8	14	30	1
$[Rh(CO)_2Cl]_2$	22	47	8	14	29	2
$Na_2[Rh_{12}(CO)_{30}]$	22	46	9	15	29	1
$(Ph_3P)_5RhCl$	21	50	6	13	30	1
$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	3	37	13	12	35	3
$Ir_4(CO)_{12}$	12	73	9	8	9	1
$Ru_3(CO)_{12}$	7	50	5	9	35	1
$Os_3(CO)_{12}$	6	33	11	12	43	1
$NiCl_2$	3	33	16	13	36	2

Примечания: 150°, 10 ч, $CO:H_2=1:4$, мольное отношение $M:AlBr_3:Al:CO=1:200:40:25$; не проявили активности катализаторы: $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $(Ph_3P)_2PdCl_2$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $TiCl_4$.

стему металлического алюминия привело к резкому увеличению выходов углеводородов в тех же условиях [71—73]. При этом наблюдается значительное изменение состава продуктов реакции и рост конверсии CO [72].

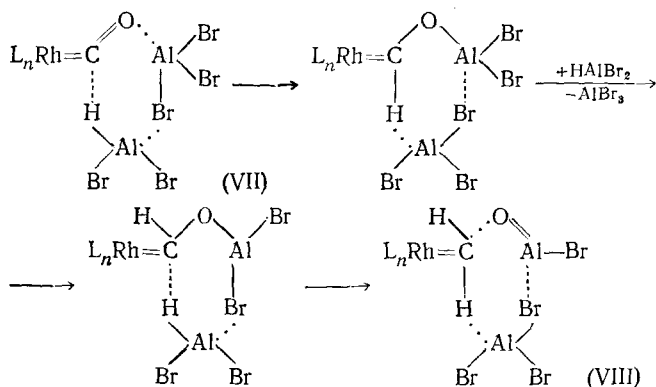
Аналогично введение в систему «комплекс переходного металла — $AlBr_3$ » металлического Al привело к резкому увеличению выходов углеводородов при использовании карбониллов Ir , Ru и, в особенности Os и Ni в тех же условиях [74]. Примененные металлы-комплексобразователи по активности расположились в ряд: $Rh > Ir > Ru > Os > Ni$ (табл. 1). Этот ряд активности отличается от аналогичного ряда для систем $M_nL_m-AlCl_3$, приведенного выше. Состав продуктов реакции зависит от природы катализатора; в присутствии $Ir_4(CO)_{12}$ основным продуктом является CH_4 , в то время как для $Rh_4(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ и $Os_3(CO)_{12}$ наряду с CH_4 образуются значительные количества C_4H_{10} и меньше C_2H_6 и C_3H_8 . При этом конверсия CO в углеводороды за время опыта достигает 89% или 22 моля CO на 1 г-атом Rh . Для наиболее активных систем на основе комплексов родия исследовано влияние строения родиевого комплекса на свойства системы $Rh_nL_m-AlBr_3-Al$ [72] (табл. 1). Оказалось, что как моноядерные комплексы, так и кластеры проявляют практически одинаковую активность в пересчете на г-атом Rh .

Методом ИК-спектроскопии было показано [74], что в ходе синтеза из CO и H_2 исходные родиевые комплексы превращаются в моноядерный анион типа $[Rh(CO)_2Br_2]^-$. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что синтез алканов из CO и H_2 в присутствии каталитической системы $Rh_nL_m-AlBr_3-Al$ протекает на моноядерном комплексе родия.

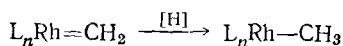
Исследование влияния количества металлического алюминия в системе $Rh_4(CO)_{12}-AlBr_3-Al$ [72] показало, что рост отношения $Al:AlBr_3$ увеличивает значение K_{CO} и содержание C_4H_{10} в продуктах синтеза; одновременно резко снижается количество CO_2 . Авторы [74] предположили образование $HAIBr_2$ из H_2 , $AlBr_3$ и Al в ходе синтеза алканов из CO и H_2 . Наличие $HAIBr_2$ было подтверждено реакцией восстановления ацетона до изопропилового спирта. Оказалось, что при растворении системы $AlBr_3-Al$ в ТГФ после обработки ее смесью $CO:H_2=1:4$ при 150°С образовывались растворы, восстанавливающие ацетон. Аналогично протекала реакция с растворами, заведомо содержащими $HAIBr_2$, полученный из $LiAlH_4$ и $AlBr_3$. Кроме того, количество образовавшегося изопропилового спирта и, следовательно, $HAIBr_2$, прямо пропорционально содержанию Al в системе $Rh_4(CO)_{12}-AlBr_3-Al$. Таким образом, увеличение содержания Al в системе $Rh_4(CO)_{12}-AlBr_3-Al$ приводит к росту K_{CO} и одновременно к увеличению количества $HAIBr_2$, образующегося в ходе синтеза.

На основании полученных данных авторы [74] предложили следующую схему механизма синтеза углеводородов из CO и H_2 в присутствии

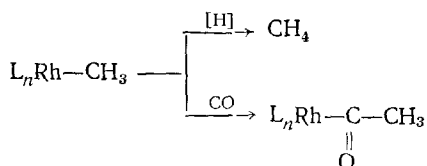
каталитической системы «комплекс родия — AlBr_3 — Al »:



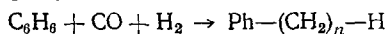
Образовавшийся карбеновый комплекс, входящий в интермедиат (VIII), затем может восстановиться до метильного:



Этот комплекс при дальнейшем гидрировании дает алкан, либо происходит внедрение CO по $\text{Rh}-\text{C}$ -связи, и образующийся ацильный комплекс восстанавливается по приведенной выше схеме до этильного комплекса Rh:

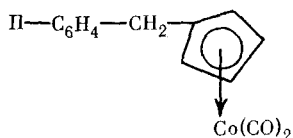


Авторы работы [75] обнаружили, что в присутствии каталитической системы $\text{W}(\text{CO})_6-\text{AlCl}_3$ при 200°C и давлении смеси CO и H_2 , равном 120 атм, из бензола образуются алкилбензолы:



Длина алифатической цепи алкилбензолов соответствует распределению Шульца — Флори, характерному для гетерогенных катализаторов синтеза Фишера — Тропша [76]. Молярное отношение продуктов: PhCH_3 : PhC_2H_5 : PhC_3H_7 : PhC_4H_9 : $\text{PhC}_5\text{H}_{11}$ = 25 : 39 : 1 : 0,1 : 0,1 [75].

Для синтеза углеводородов из CO и H_2 предложен катализатор, содержащий карбонильный комплекс кобальта, привитый к полимеру (П) [77]:



При $190-200^\circ\text{C}$ и давлении смеси $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 3$, равном 30 атм, с использованием в качестве растворителя *n*-октана получена смесь углеводородов состава C_1-C_{20} . Содержание углеводородов в продуктах синтеза равномерно убывает с ростом их молекулярной массы. Катализатор отличается довольно низкой активностью: расходуется $1 \cdot 10^{-5}$ моль CO на 1 г-атом Co за 1 ч. Более активной оказалась каталитическая система, содержащая $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и никелевую соль карбоновой кислоты с 8—10 атомами углерода, растворенная в углеводородном растворителе [78]. При 330°C и давлении смеси ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$), равном 8 атм, наблюдалось образование углеводородов C_1-C_4 (91% CH_4 , 6% C_2H_6 , 2% C_3H_8 и 1% C_4H_{10}). За 8 ч конверсия CO составила 62%; образовалась газовая смесь, содержащая 31 об.% углеводорода.

В присутствии ацетилацетоната кобальта и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, растворенных в алкилтерфениле, наблюдали образование углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_6$ из смеси $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ при 190°C и 1 атм [79]. Скорость образования углеводородов составляла $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{C}/\text{ч} \cdot \text{г Co}$.

Описано [80] применение $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ в качестве катализаторов синтеза Фишера — Тропша с использованием в качестве растворителя ТГФ или *n*-гептана. При 300°C и давлении смеси ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), равном 200 атм, за 20 ч получена смесь углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_{30}$ ($\text{C}_{10}\text{—C}_{20}$ — 1,9 и $\text{C}_{20}\text{—C}_{30}$ — 0,6 моля на моль катализатора). Однако исследование кинетики реакции и ИК-спектров реакционной смеси в условиях синтеза показали [81, 82], что истинным катализатором синтеза углеводородов в данном случае служит металлический рутений, образовавшийся из $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. По-видимому, к сообщениям о металлокомплексном катализе реакции Фишера — Тропша при температурах выше 200°C следует относиться с известной долей осторожности, поскольку большинство комплексов переходных металлов в этих условиях нестабильно.

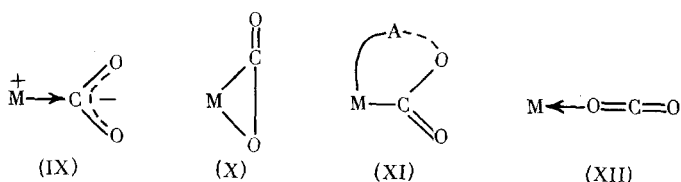
Промежуточное положение между гомогенными металлокомплексными системами и гетерогенными катализаторами реакции Фишера — Тропша занимают слоистые соединения графита с переходными металлами. Показано, что при $300\text{—}350^\circ\text{C}$ слоистые соединения графита с переходными металлами IV—VIII групп и калием катализируют синтез углеводородов состава $\text{C}_1\text{—C}_5$ из смеси CO и H_2 при 1 атм [83, 84]; основной продукт синтеза — CH_4 . Недавно появилось сообщение [85] об активности слоистых соединений графита с FeCl_2 в синтезе углеводородов из CO и H_2 . Данный катализатор активен в синтезе углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_4$ из CO и H_2 при $300\text{—}500^\circ\text{C}$ и 1—20 атм; основной продукт синтеза — CH_4 (70—90%).

Таким образом, обзор литературы, посвященной применению в реакции Фишера — Тропша металлокомплексных катализаторов, позволяет сделать вывод о принципиальной возможности разработки гомогенных систем, превосходящих по активности традиционные гетерогенные катализаторы. Данная проблема привлекает многих исследователей как в нашей стране, так и за рубежом, о чем свидетельствует постоянный рост числа публикаций, посвященных применению металлокомплексных катализаторов для восстановления CO до углеводородов. Развитие исследований в данной области позволяет надеяться на то, что в ближайшем будущем будут достигнуты существенные успехи.

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

1. Способы координации двуокиси углерода переходными металлами

Активация двуокиси углерода комплексами переходных металлов непосредственно связана со способом образования связи CO_2 с переходным металлом. Координационная химия CO_2 — относительно новая область химии металлорганических соединений. Впервые комплекс, содержащий молекулу CO_2 , был синтезирован Вольпиным и Коломниковым в 1969 г. [86]. Однако к настоящему времени получено лишь несколько комплексов с CO_2 , структура которых надежно установлена. В принципе, связь CO_2 с металлом может осуществляться по следующим схемам [8, 9]:

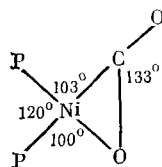


Взаимодействие атома углерода молекулы CO_2 , обладающей люисовской кислотностью, с переходным металлом (структура (IX)) воз-

можно с металлами в низших степенях окисления, которые имеют повышенную электронную плотность. Подобную же структуру имеют аддукты комплексов переходных металлов с кислотами Льюиса, содержащие связь «металл — кислота Льюиса» [20]. Например, взаимодействие $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ с BF_3 приводит к аддукту с донорно-акцепторной связью $\text{Ir}—\text{BF}_3$ [87].

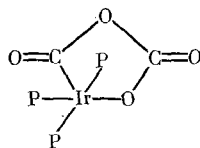
Комплексы переходных металлов в низших степенях окисления, содержащие CO_2 , могут иметь структуру (X), которая предусматривает взаимодействие металла с π -связью в CO_2 . Третий тип координации возможен при наличии в координационной сфере комплекса или вне ее центра льюисовской кислотности (структура (XI), где А — центр льюисовской кислотности), который взаимодействует с одним из атомов кислорода координированной CO_2 . Обычно такое взаимодействие приводит к необратимой координации CO_2 в виде карбоната, ацетата и т. д. Структура (XII) иллюстрирует взаимодействие переходного металла в высших степенях окисления, обладающего дефицитом электронов, со слабоосновным атомом кислорода в CO_2 . Такое взаимодействие переходного металла и CO_2 наименее вероятно.

К настоящему времени приведены рентгеноструктурные исследования всего лишь нескольких комплексов, содержащих CO_2 в качестве лиганда. Впервые структура комплекса, содержащего CO_2 , была изучена в [88]. Оказалось, что фрагмент P_2NiCO_2 комплекса $[\text{L}_2\text{NiCO}_2] \cdot 0,75\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, где $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, расположен в одной плоскости:



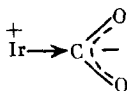
а CO_2 связана с атомом никеля π -связью (см. структуру (X)). Некоординированная $\text{C}—\text{O}$ -связь имеет длину 1,17 Å, что мало отличается от длины $\text{C}—\text{O}$ -связи в свободной молекуле CO_2 (1,16 Å), в то время как координированная $\text{C}—\text{O}$ -связь имеет длину 1,22 Å, что значительно меньше, чем длина одинарной $\text{C}—\text{O}$ -связи (1,45 Å); угол OCO составляет 133°. Двухатомный углерод непосредственно связан в данном комплексе и легко удаляется при пропускании аргона через раствор комплекса в толуоле при 25° С; исходный комплекс вновь образуется при насыщении раствора CO_2 .

Методом рентгеноструктурного анализа установлена также структура комплекса $\text{L}_3\text{Ir}(\text{CO}_2)_2\text{Cl}$, где $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ [89]. Иридий имеет октаэдрическую координацию, в комплексе идентифицированы связи $\text{Ir}—\text{C}$ и $\text{Ir}—\text{O}$ и хелатирующий пятичленный цикл, образованный двумя молекулами CO_2 .



Таким образом, в данном случае осуществляется координация CO_2 на переходном металле и льюисовском кислотном центре (см. структуру (XI)). Полагают [89], что комплекс образуется при электрофильной атаке атома углерода группы CO_2 на атом иридия с последующей аналогичной электрофильной атакой второй молекулы CO_2 на атом кислорода координированной CO_2 и замыканием металлорганического цикла. Замена лигандов $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ на хелатирующие лиганды $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{dmpre})$ в указанном выше комплексе затрудняет координацию двух молекул CO_2 . В результате образуется комплекс состава $(\text{dmpre})_2\text{Ir}(\text{CO}_2)_2\text{Cl}$, для которого предложен следующий способ координации CO_2 (см. струк-

туру (IX)) [90]:



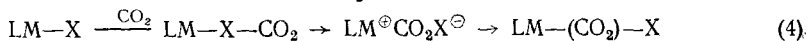
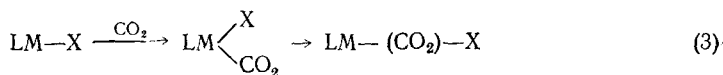
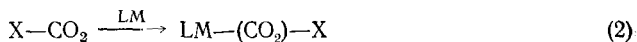
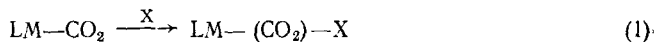
Недавно была исследована структура комплекса $[\text{Co}(\text{pr-Salen}) \cdot \text{K}(\text{CO}_2)\text{ТГФ}]_n$, где *pr-Salen* — это *N,N'*-бис-(7-пропилсалицилиден)этилендиамин [91]. В этом полимерном комплексе CO_2 координируется с Co по атому углерода, один атом кислорода связан с двумя атомами калия, а другой — с одним атомом калия. Таким образом, в данном случае CO_2 связана с переходным металлом по атому углерода и дополнительно координирована по центру льюисовской кислотности (K^+) атомами кислорода. Длины связей C—O в координированной молекуле CO_2 составляют 1,22 и 1,24 Å, а угол ОСО равен 135° .

Необычным образом осуществляется координация CO_2 в кластере $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO}_2)\text{Os}_6(\text{CO})_{17}]^-$ [92]. Атом углерода лиганда CO_2 связан с кластером Os_6 , а два атома кислорода — с кластером Os_3 . Длина C—O-связей в мостиковом лиганде CO_2 составляют 1,28 и 1,36 Å. Авторы [92] полагают, что фрагмент $\text{Os}_6\text{—C}$ можно рассматривать как координированный карбен, а координация двух атомов кислорода CO_2 -лиганда кластером Os_3 подобна координации карбоксилатного лиганда.

Таким образом, с помощью рентгеноструктурного анализа надежно установлено строение только четырех комплексов, содержащих координированную молекулу CO_2 , причем координация CO_2 в комплексе осуществляется по схемам (IX)—(XI). Координация переходным металлом двуокиси углерода приводит к изменению ее конфигурации. Во всех случаях угол ОСО лиганда CO_2 значительно отличается от 180° , характерного для свободной молекулы CO_2 . В некоторых случаях существенно увеличивается длина C—O-связи. Очевидно, что столь существенные изменения в структуре молекулы CO_2 , а также перераспределение электронной плотности, вызванное взаимодействием с переходным металлом, связаны с активацией двуокиси углерода. Так как CO_2 довольно лабильный лиганд, в большинстве случаев для получения комплексов переходных металлов и CO_2 необходимо исходить из координационно-ненасыщенных комплексов.

2. Восстановление двуокиси углерода в присутствии комплексов переходных металлов

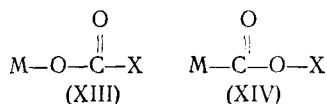
Процессы внедрения двуокиси углерода по связям M—H или M—C, по-видимому, являются промежуточными в каталитических циклах, приводящих к восстановлению CO_2 . К сожалению, работы, посвященные изучению механизмов этих процессов, отсутствуют. В связи с этим для данных реакций можно предложить следующие схемы [8, 9]:



где LM — комплекс переходного металла, X—H или алкил. В реакцию включаются три реагента: комплекс переходного металла, лиганд (H или R) и CO_2 . Два из них могут вначале прореагировать между собой, а затем — с третьим реагентом. Схема (1) соответствует атаке свободного лиганда на координированную двуокись углерода. Схема (2) приводит к продукту внедрения через образование аддукта CO_2 с лигандом и стабилизации его на переходном металле. Обе эти схемы предполагают наличие в реакционной смеси свободного лиганда. При образовании свя-

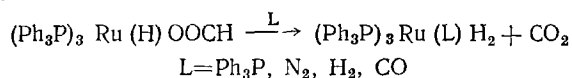
зи металл — лиганд (M—H или M—R) молекула CO₂ может либо координироваться на координационно-ненасыщенном металлическом центре с последующей миграцией лиганда на связанную CO₂ (схема (3)), либо непосредственно атаковать связанный лиганд с промежуточным образованием ионной пары (схема (4)).

Существуют два возможных варианта структуры продукта внедрения в зависимости от полярности M—X-связи [8, 9]



При этом образуются формиатные комплексы (XIII) или металлкарбоновые кислоты или их эфиры (XIV). Первая из этих реакций может быть основой каталитического восстановления CO₂ водородом с образованием муравьиной кислоты, метанола и других продуктов. В большинстве известных реакций внедрения CO₂ по M—H- или M—C-связи образуются формиатные комплексы. Внедрение CO₂ по связи переходный металл — водород впервые наблюдали на примере комплекса кобальта (Ph₃P)₃Co(N₂)H [93]; при 25°С и 1 атм CO₂ в бензоле происходит образование формиатного комплекса кобальта (Ph₃P)₃CoOOCN. Подобный формиатный комплекс был получен и из (Ph₃P)₃CoH₃ [94]. Наличие в комплексе формиатной группы подтверждено действием иодистого метила, приводящего к образованию метилформиата. Кроме того, обработка комплексов концентрированной серной кислотой приводит к выделению CO, в то время как комплексы двуокиси углерода в этих условиях выделяют CO₂.

Следует отметить, что реакции с серной кислотой или иодистым метилом служат своеобразными тестами и помогают отличать формиатные комплексы от комплексов с CO₂, имеющих весьма сходные ИК-спектры. Как и в случае комплексов переходных металлов с CO₂, структура формиатных комплексов надежно установлена методом рентгеноструктурного анализа только в единичных случаях. Описана структура комплекса рутения (Ph₃P)₃Ru(H)OOCN [95]. В кристаллическом виде данное соединение содержит формиатную группу, в которой водород находится в *транс*-положении по отношению к формиатной группе. Этот комплекс был получен при взаимодействии CO₂ с раствором (Ph₃P)₄RuH₂ в толуоле при 25°С и 1 атм [96] либо с растворами (Ph₃P)₃RuH₄ и (Ph₃P)₃Ru·(N₂)H₂ [97]. Реакции указанного комплекса в растворе весьма необычны для формиатных комплексов и скорее соответствуют гидридному комплексу рутения с CO₂ вида (Ph₃P)₃Ru(CO₂)H₂. Например, реакции с Ph₃P, N₂, H₂ или CO сопровождаются элиминированием CO₂ в мягких условиях [97]:



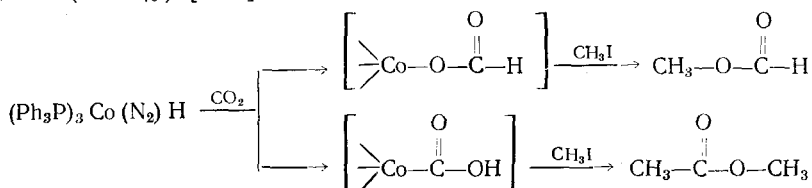
С помощью изучения ПМР-спектров раствора формиатного комплекса рутения [Ph(CH₃)₂P]₄Ru(OOCN)⁺ подтверждено предположение об образовании в растворе гидридного комплекса Ru с CO₂ [98].

Формиатный комплекс железа L₂Fe(OOCN)₂, где L = Ph(C₂H₅)₂P или Ph₂(C₂H₅)P, образуется при облучении видимым светом твердых комплексов L₃FeH₄ или L₃Fe(N₂)H₂ в атмосфере CO₂ [99]; без облучения не наблюдается образования формиатного комплекса. Авторы [99] полагают, что реакция индуцируется фотохимической диссоциацией лигандов H₂ или N₂.

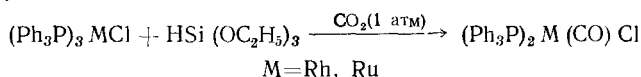
Во всех случаях образования формиатных комплексов предполагается, что первой стадией реакции является координация CO₂ на атоме переходного металла, для чего необходимо наличие координационно-ненасыщенного комплекса с повышенной электронной плотностью на атоме переходного металла. Поэтому формиатные комплексы так же, как и комплексы, содержащие CO₂, могут быть получены лишь тогда, когда в

$$\text{H}-\text{M}-\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \text{M}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}=\text{H}$$

Наряду с образованием форматных комплексов при внедрении CO_2 по М—Н-связи возможно также образование металлкарбоновой кислоты. При взаимодействии CO_2 с $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$ и последующем метилировании (CH_3I) продуктов реакции образуется как метилформат, так и метилацетат ($\sim 17\%$) [100]:

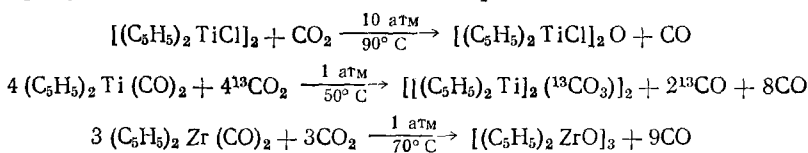


Известны примеры превращения формиатных комплексов в карбонил-гидридные. Например, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{OOC}\text{H})\text{H}$ при нагревании превращается в $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2$ [95]. В присутствии гидридов кремния или алюминия и комплексов рутения и родия в бензоле CO_2 восстанавливается до CO [101]:

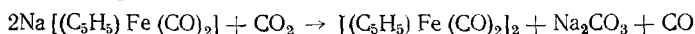

$$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[100^\circ\text{C}]{40\text{ atm}} (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ph}_3\text{P}$$

942

В работе [104] описано диспропорционирование и деоксигенирование CO_2 в присутствии комплексов титана и циркония:



Диспропорционирование CO_2 в присутствии карбонилметаллат-анионов исследовано в [105]



Использование $^{13}\text{CO}_2$ позволило показать, что диспропорционирование CO_2 идет по схеме:

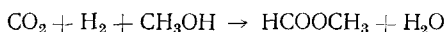


Авторы [105] полагают, что на первой стадии реакции происходит координация двух молекул CO_2 на исходном комплексе $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ с последующим образованием Na_2CO_3 и $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$; последний быстро реагирует с избытком аниона $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ с образованием димера.

Приведенные выше примеры некаталитического восстановления CO_2 до формиатного лиганда или до CO можно рассматривать как модели отдельных стадий каталитических процессов с участием CO_2 . Следует отметить, что восстановление двуокиси углерода до CO или HCOOH термодинамически невыгодно при низких температурах и давлениях. Поэтому оно протекает лишь в том случае, если продукт может быть прочно связан переходным металлом.

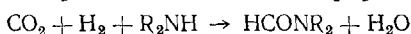
3. Каталитическое восстановление двуокиси углерода

Каталитические реакции на основе CO_2 — малоизученная область органической химии. Несколько работ посвящено синтезу алкилформиатов или формамидов из CO_2 , H_2 , спирта или амина [106, 107]. В работе [100] показано, что из CO_2 , H_2 и CH_3OH образуется метилформиат при 60 атм и 100°C :



Поскольку реакция образования HCOOH из CO_2 и H_2 в мягких условиях термодинамически невыгодна, авторы для смещения равновесия добавляли в реакционную смесь алкилирующие агенты (CH_3I и раствор BF_3 в CH_3OH). Наибольшую каталитическую активность проявили $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrH}_3$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}$. Впоследствии японские исследователи получили алкилформиаты из CO_2 , H_2 и спиртов (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) при 50 атм и 140°C в присутствии $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RuH}_2$ и добавок аминов ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ и др.) [107]. Выход алкилформиата достигал 50 молей на моль катализатора. При давлении смеси CO_2 и H_2 , равном 50 атм, и комнатной температуре в присутствии $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ наблюдали образование HCOOH в количестве до 40 молей на моль катализатора. Добавка в реакционную смесь воды существенно увеличивает выход HCOOH [108]. Было показано [109], что карбонилметаллат-анионы $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ также катализируют синтез алкилформиатов из CO_2 , H_2 и спирта.

Вторичные амины вступают во взаимодействие с CO_2 и H_2 при 50—60 атм и 100 — 125°C с образованием диалкилформамидов [9]:



Наиболее активными катализаторами являются $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}$, в присутствии которых выход достигает 800—1200 молей диметилформамида на моль катализатора.

В протонных средах комплексы V, Ti, Mo и W катализируют восстановление CO_2 амальгамами цинка и алюминия до HCOOH , HCOH ,

ТАБЛИЦА 2

Величины конверсии двуокиси углерода (K_{CO_2} , моль CO_2 /г-атом Rh) и состав продуктов реакции (об.%) при синтезе алканов из CO_2 и H_2 в присутствии комплексов родия

$L_n\text{Rh}_m$	K_{CO_2}	Продукты реакции, об%					
		CO	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	изо- C_4H_{10}	н- C_4H_{10}
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	9	0	64	9	5	21	1
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	8	0	68	7	4	20	1
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	6	0	73	8	4	15	0
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	6	0	73	11	4	12	0
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2	14	60	9	5	12	0
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	8	98	1	0,5	0,5	0	0

Примечания: время реакции 20 ч, остальные условия те же, что и в табл. 1. В последней строке приведены данные, полученные в отсутствие металлического Al.

CH_3OH и в некоторых случаях до CH_4 при давлении CO_2 , равном 1—5 атм, и 20°С [110, 111]; выходы составляют несколько молей на моль катализатора.

При 150°С и 1 атм система $L_n\text{Rh}_m\text{—AlBr}_3$ (где $L_n\text{Rh}_m = \text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ или $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$) катализирует восстановление CO_2 водородом до CO [112]. Выход CO составил от 9 до 11 молей CO на 1 г-атом родия. Кроме того, в газовой фазе были обнаружены следы алканов $\text{C}_1\text{—C}_3$, а растворение твердой фазы в ТГФ привело к растворам, ИК-спектры которых (полосы поглощения при 1981, 2059 см^{-1}) соответствуют анионам $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2]^-$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. В отсутствие комплекса родия или H_2 восстановления CO_2 не происходило. Авторы [112] полагают, что в данном случае происходит образование гидридсодержащего комплекса родия с CO_2 , причем AlBr_3 , по-видимому, активирует координированную молекулу CO_2 . Введение металлического Al в данную систему привело к резкому увеличению выходов углеводородов в тех же условиях (см. табл. 2) [73].

Увеличение содержания Al в системе $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}\text{—AlBr}_3\text{—Al}$ приводит к аналогичным результатам, что и в случае синтеза алканов из CO и H_2 в присутствии той же системы [73]. В диапазоне отношений Al : AlBr_3 от 0 до 0,1 возрастает содержание алканов $\text{C}_1\text{—C}_4$ и резко снижается концентрация CO в продуктах синтеза. В отсутствие металлического алюминия CO_2 восстанавливается лишь до CO, при этом выходы алканов низки (см. табл. 2). Введение Al ускоряет восстановление CO до алканов [72], что в свою очередь приводит к уменьшению концентрации CO в продуктах синтеза.

На каталитические свойства системы $L_n\text{Rh}_m\text{—AlBr}_3\text{—Al}$ существенное воздействие оказывает строение соединения родия (см. табл. 2) [73]. Состав продуктов реакции для всех изученных комплексов родия весьма близок, однако отличен от смесей, полученных в присутствии RhCl_3 . Таким образом, наличие в молекуле исходного комплекса лигандов (CO, Ph_3P), как и в случае восстановления CO (см. табл. 1) приводит к реализации систем, имеющих более высокую каталитическую активность в реакции восстановления CO_2 , чем у системы $\text{RhCl}_3\text{—AlBr}_3\text{—Al}$.

В работе [113] описан синтез углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_2$ и диметилового эфира из CO_2 и H_2 при 1 атм и 300—400°С в присутствии слоистых соединений графита с переходным металлом (Mo, W, Co, Ni, Pd, Pt, Fe) и щелочным металлом (K, Na).

Из CO_2 и H_2 в присутствии SnCl_4 был получен метанол при 200°С и давлении 100 атм (смесь CO_2 : $\text{H}_2 = 1 : 3$) [114]. Выход метанола составлял 8,2% при конверсии CO_2 , равной 8,8%. Наряду с синтезом метанола авторы [114] наблюдали образование незначительных количеств CO при 200—300°С.

Этими несколькими примерами ограничивается число каталитических реакций восстановления CO_2 в присутствии комплексов переходных металлов. В большинстве случаев пока не установлены механизмы взаимо-

действия CO_2 с переходным металлом и активации координированной молекулы двуокиси углерода.

На основе рассмотренных материалов можно заключить, что разработка металлокомплексных катализаторов синтеза углеводородов из окислов углерода и водорода носит пока чисто лабораторный характер. Полученные системы не могут служить основой для создания практически важных катализаторов. С другой стороны, механизмы процессов с участием комплексов переходных металлов и в присутствии гетерогенных контактов в ряде случаев имеют много общего. Поэтому исследование металлокомплексных катализаторов восстановления окислов углерода может оказаться полезным как для разработки новых, так и для усовершенствования промышленных катализаторов синтеза углеводородов из смесей окислов углерода и водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов П. Я. Топливо-энергетический потенциал Земли. М.: Изд-во ВИНТИ, 1976, с. 5.
2. Харни Б. М., Миллз Д. А. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1980, № 2, с. 79.
3. Калечиц И. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, с. 493.
4. Липидус А. Л., Пирожков С. Д. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ, т. 7, М.: ВИНТИ, 1980, с. 58.
5. Фронинг К. Д., Кельбел Г., Ралек М., Роттиг В., Шнур Ф., Шульц Г. В кн.: Химические вещества из угля/Под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия, 1980, с. 389.
6. Masters C. Adv. Organomet. Chem., 1979, v. 17, p. 61.
7. Eisenberg R., Hendriksen D. E. Adv. Catalysis, 1979, v. 28, p. 79.
8. Коломников И. С., Григорян М. Х. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 603.
9. Липидус А. Л., Ян Юн Бин. Там же, 1981, т. 50, с. 111.
10. Коффи Р. С. В кн.: Аспекты гомогенного катализа/Под ред. Р. Уго, М.: Мир, 1973, с. 7.
11. Соколик Р. А. В кн.: Методы элементоорганической химии. Типы металлорганических соединений переходных металлов, кн. 1/Под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кошешкова, М.: Наука, 1975, с. 19.
12. Abel E. W., Stone F. G. Quart. Rev. Chem. Soc., 1969, v. 23, p. 325.
13. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, т. 3. М.: Мир, 1969, с. 124.
14. Summer F. A., Klug H. P., Alexander L. E. Acta Crystallogr., 1964, v. 17, p. 732.
15. Abel E. W., Stone F. G. Quart. Rev. Chem. Soc., 1970, v. 24, p. 498.
16. Corey E. R., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1202.
17. Cotton R., Commons C. J. Chem. Commun., 1975, p. 363.
18. Muetterties E. L. Bull. Soc. Chim. Belg., 1976, v. 85, p. 451.
19. Shriver D. F. J. Organomet. Chem., 1975, v. 94, p. 259.
20. Локин Б. В., Гинзбург А. Г., Назарова Е. Б. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 223.
21. Kim N. E., Schriver D. F. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5173.
22. Kim N. E., Schriver D. F., Nelson N. J. Inorg. Chim. Acta, 1973, v. 7, p. 393.
23. Kristoff J. S., Schriver D. F. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 499.
24. Butts S. R., Holt E. M., Strauss S. H., Alcock N. W., Stimson R. E., Schriver D. F. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5864.
25. Butts S. R., Strauss S. H., Holt E. M., Stimson R. E., Alcock N. W., Schriver D. F. Ibid., 1980, v. 102, p. 5093.
26. Correa F., Nakamura R., Stimson R. E., Burwell R. L., Schriver D. F. Ibid., 1980, v. 102, p. 5112.
27. Hodali H. A., Schriver D. F., Ammlung S. K. Ibid., 1978, v. 100, p. 5239.
28. Whitmire K., Schriver D. F. Ibid., 1980, v. 102, p. 1456.
29. Whitmire K., Schriver D. F. Ibid., 1981, v. 103, p. 6754.
30. Casey C. P., Neumann S. M. Ibid., 1976, v. 98, p. 5395.
31. Casey C. P., Andrews M. A., Rinz J. F. Ibid., 1979, v. 101, p. 741.
32. Tam W., Wong W. K., Gladysz J. G. Ibid., 1979, v. 101, p. 1589.
33. Sweet J. R., Graham W. A. G. J. Organomet. Chem., 1979, v. 173, p. C9.
34. Sweet J. R., Graham W. A. G. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2811.
35. Pruett R. L., Schoening R. C., Vidal J. L., Fiato R. A. J. Organomet. Chem., 1979, v. 182, № 4, p. C57.
36. Steinmet G. R., Geoffroy G. L. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1278.
37. Brown K. L., Clark G. R., Headford C. E. L., Marsden K., Roper W. R. Ibid., 1979, v. 101, p. 503.
38. Casey C. P., Neumann S. M. Ibid., 1978, v. 100, p. 2544.
39. Casey C. P., Neumann S. M. Adv. Chem. Ser., 1979, v. 173, p. 131.
40. Casey C. P., Neumann S. M., Andrews M. A., McAlister D. R. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 625.
41. Casey C. P., Neumann S. M., Andrews M. A., McAlister D. R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3371.

42. Casey C. P., Neumann S. M., Andrews M. A., McAlister D. R., Rinz J. E. Ibid., 1980, v. 102, p. 1927.
43. Gladysz J. G., Tam W. Ibid., 1978, v. 100, p. 2545.
44. Smith G., Cole-Hamilton D. J. Chem. Commun., 1982, p. 490.
45. Gladysz J. G., Tam W. Tetrahedron Letters, 1978, p. 319.
46. Wayland B. B., Woods B. A., Pierce R. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 302.
47. Wojcicki A. Adv. Organomet. Chem., 1974, v. 12, p. 32.
48. Manriquez J. M., McAlister D. R., Sanner R. D., Bercow J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6733.
49. Manriquez J. M., McAlister D. R., Sanner R. D., Bercow J. E. Ibid., 1978, v. 100, p. 2716.
50. Fachinetti G., Floriani C., Morchetti F., Merlino S. Chem. Commun., 1976, p. 522.
51. Fachinetti G., Floriani C., Roselli A., Pucci S. Ibid., 1978, p. 269.
52. Shoer L. I., Schwartz J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5831.
53. Григорян Э. А., Голумян Х. Р., Дьячковский Ф. С., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 649.
54. Henrici-Olive G., Olive C. J. Mol. Catal., 1977/78, v. 3, p. 443.
55. Wolczanski P. T., Threlkel R. S., Bercow J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 218.
56. Marsella J. A., Folting K., Huffman J. C., Caulton K. G. Ibid., 1981, v. 103, p. 5596.
57. Masters C., Woude C., Doorn J. A. Ibid., 1979, v. 101, p. 1633.
58. Smith A. K., Theolier A., Basset J. M., Ugo R., Commerenc D., Chauvin J. Ibid., 1978, v. 100, p. 2590.
59. Brenner A., Hucul D. A. Ibid., 1980, v. 102, p. 2484.
60. Muetterties E. L. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 941.
61. Muetterties E. L., Stein J. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 479.
62. Шулов А. Е. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 26.
63. Thomas M. G., Beier B. F., Muetterties E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1296.
64. Labinger J. A., Wong K. S., Scheidt W. R. Ibid., 1978, v. 100, p. 3254.
65. Wong K. S., Labinger J. A. Ibid., 1980, v. 102, p. 3652.
66. Huffman J. C., Stone J. G., Krusell W. C., Caulton K. J. Ibid., 1977, v. 99, p. 5829.
67. Demitras G. C., Muetterties E. L. Ibid., 1977, v. 99, p. 2796.
68. Wang H. K., Choi H. W., Muetterties E. L. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 2661.
69. Choi H. W., Muetterties E. L. Ibid., 1981, v. 20, p. 2664.
70. Vannice M. M. J. Catal., 1975, v. 37, p. 462.
71. Лапидус А. Л., Савельев М. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1470.
72. Лапидус А. Л., Савельев М. М. Там же, 1980, с. 335.
73. Лапидус А. Л., Савельев М. М., Кондратьев Л. Т. Химия тв. топлива, 1981, № 1, с. 23.
74. Лапидус А. Л., Савельев М. М., Кондратьев Л. Т., Ястребова Е. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1564.
75. Henrici-Olive G., Olive C. Angew. Chem. Int. Ed., 1979, v. 18, p. 77.
76. Henrici-Olive G., Olive C. Ibid., 1976, v. 15, p. 136.
77. Perkins P., Volhardt K. P. C. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3985.
78. Франц. пат. 2374280 (1978); С. А., 1979, v. 90, 171340.
79. Blanchard M., Vanhove D., Petit F., Mortreux A. Chem. Commun., 1980, p. 908.
80. Пат. Великобритании 1546795 (1976); РЖХим, 1979, 24Н7.
81. Brady J. S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7419.
82. Doyle M. J., Kouwenhoven A. P., Schaap C. A., Van Ort B. J. Organomet. Chem., 1979, v. 174, p. C55.
83. Пат. США 3842121 (1973); РЖХим., 1975, 20Л190.
84. Машинский В. И., Постников В. А., Новиков Ю. Н., Лапидус А. Л., Вольпин М. Е., Эйдус Я. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2018.
85. Kikuchi K., Ino T., Morita I. J. Catal., 1979, v. 57, p. 27.
86. Вольпин М. Е., Коломников И. С., Лобеева Т. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2084.
87. Scott R. N., Schriver D. F., Lehman D. D. Inorg. Chim. Acta, 1970, v. 4, p. 73.
88. Aresta M., Nobile C. F., Albano V. G., Forini E., Manassero M. Chem. Commun., 1975, p. 636.
89. Herskovitz T., Guggenberger L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1615.
90. Herskovitz T. Ibid., 1977, v. 99, p. 2391.
91. Fachinetti G., Floriani C., Zanazzi P. F. Ibid., 1978, v. 100, p. 7405.
92. Eady C. R., Guy J. J., Johnson F. G., Lewis J., Malatesta M. C. Chem. Commun., 1976, p. 602.
93. Misono A., Ushida G., Hidai M., Kuse T. Ibid., 1968, p. 981.
94. Yamamoto A., Kitazume S., Lyong Sun Pu, Ikeda S. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 371.
95. Kolomnikov I. S., Gusev A. I., Aleksandrov G. C., Lobeeva T. S., Struchkov Yu. T., Vol'pin M. E. J. Organomet. Chem., 1973, v. 59, p. 349.
96. Kotiya S., Yamamoto A. Ibid., 1972, v. 46, p. C58.
97. Коломников И. С., Белопотанова Т. С., Вольпин М. Е. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1993.
98. Asworth T. V., Singleton E. Chem. Commun., 1976, p. 204.
99. Bianco V. D., Doronzo S., Rossi M. J. Organomet. Chem., 1972, v. 35, p. 337.
100. Коломников И. С., Степовска Г., Тырлик С., Вольпин М. Е. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1652.

101. Svoboda P., Belopotapova T. S., Hetflejs J. J. Organomet. Chem., 1974, v. 65, p. C37.
102. Борисов А. П., Махаев В. Д., Семенов К. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1914.
103. Koinuma H., Yoshida Y., Hirai H. Chem. Letters, 1975, № 12, p. 1223.
104. Fachinetti G., Floriani C., Cheisi-Villa A., Guastini C. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1767.
105. Evans G. O., Walter W. F., Mills D. R., Streit C. A. J. Organomet. Chem., 1978, v. 144, p. C34.
106. Коломников И. С., Лобеева Т. С., Вольпин М. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2329.
107. Inoue Y., Sasaki Y., Hashimoto H. Chem. Commun., 1975, p. 718.
108. Inoue Y., Izumida H., Sasaki Y., Hashimoto H. Chem. Letters, 1976, p. 863.
109. Evans G. O., Newell C. J. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 31, p. L387.
110. Садкова Р. Г., Сальникова Е. Н., Хрущ А. П., Хидекель М. Л., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 1613.
111. Лысяк Т. В., Харитонов Ю. Я., Коломников И. С. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2562.
112. Липидус А. Л., Савельев М. М., Кондратьев Л. Т., Ястребова Е. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 474.
113. Пат. США 3842113 (1973); РЖХим., 1975, 20Л191.
114. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Корякин А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2769.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва