

УДК 541.127 : 542.941 : 547.538.241

## ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Рубежов А. З.*

Суммирован и обобщен материал по дибензилиденацетоновым комплексам переходных металлов. Рассмотрены методы их синтеза, физико-химические и химические свойства, а также применение в качестве реагентов и катализаторов.

Библиография — 162 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2078
II. Дибензилиденацетон как лиганд . . . . .	2078
III. Строение комплексов ДБА с переходными металлами . . . . .	2081
IV. Способы получения комплексов ДБА с переходными металлами . . . . .	2085
V. Химические свойства комплексов ДБА с переходными металлами . . . . .	2088
VI. Применение ДБА-комплексов платиновых металлов в качестве гомогенных катализаторов . . . . .	2095

### I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных металлов с дибензилиденацетоном (ДБА) (в первую очередь это относится к комплексам палладия и платины) сразу же после их получения [1, 2] привлекли внимание как металлооргаников, так и химиков-синтетиков, благодаря высокой реакционной способности, легкости получения и той дискуссии, которая развернулась относительно их строения и продолжалась до 1974 г., когда методом рентгеноструктурного анализа оно было надежно установлено. В настоящее время ДБА-комплексы палладия и платины прочно вошли в арсенал химиков как удобные исходные вещества для синтеза трудно доступных другими методами органических производных этих металлов, а также как гомогенные катализаторы самых различных превращений (аллилирование, нуклеофильное присоединение, алкилирование, кросс-сочетание и т. п.).

Цель настоящего обзора — обобщить имеющийся материал по синтезу ДБА-комплексов, в частности платиновых металлов, выявить особенности образования комплексов определенного строения (мономерные ДБА-производные, димерные комплексы, сольваты димеров) в зависимости от применяемых условий синтеза и реагентов, очертить синтетические возможности этого класса соединений, проявляющего высокую реакционную способность, суммировать весьма разобщенную информацию об использовании ДБА-комплексов палладия и платины в качестве катализаторов. Однако прежде чем сделать это, необходимо рассмотреть некоторые свойства свободного дибензилиденацетона, характеризующие его как потенциальный лиганд.

### II. ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОН КАК ЛИГАНД

Для оценки ДБА как лиганда в комплексах с переходными металлами необходимо знать его конформационные свойства и электронное строение, так как эти факторы являются определяющими при координации. При оценке второго фактора достаточно иметь данные о природе граничных орбиталей, т. е. высших занятых (ВЗМО) и низших вакант-

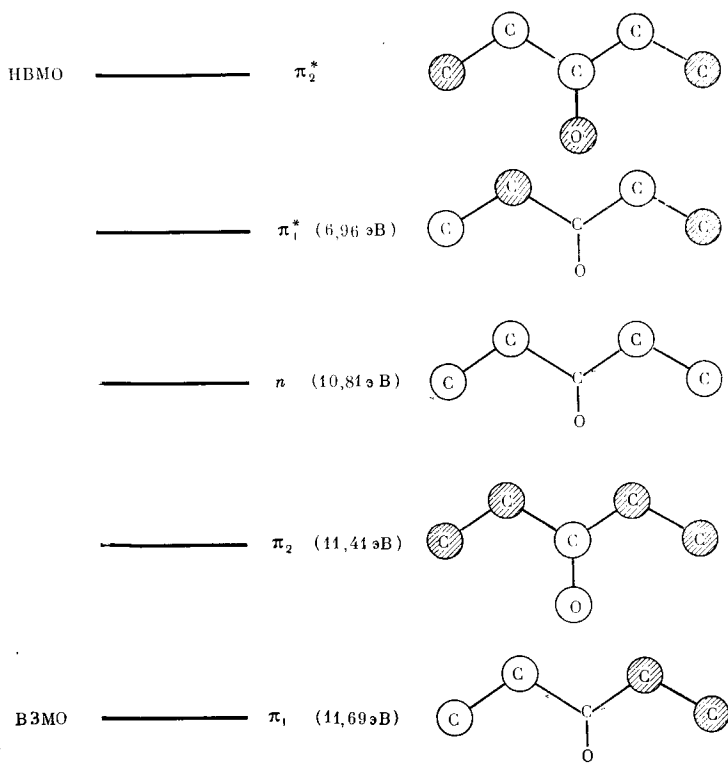


Рис. 1. Граничные МО дивинилкетона

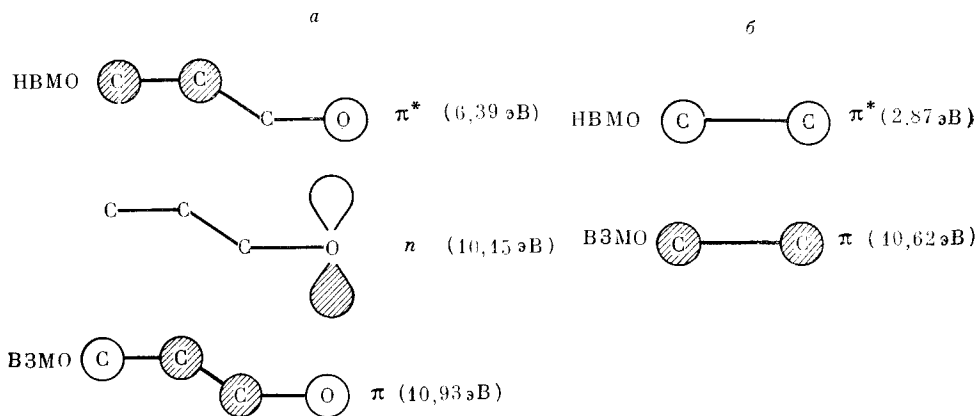


Рис. 2. Граничные МО акролеина (а) и этилена (б)

ных (НВМО) молекулярных орбиталей молекулы ДБА. Подобная оценка проведена в работе [3]; в качестве модельной молекулы был рассмотрен простейший аналог ДБА — дивинилкетон  $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}=\text{CH}_2$  в *s*-*цис*, *s*-*цис*-конформации. На рис. 1 приведены энергии граничных орбиталей молекулы дивинилкетона [3]. Для сравнения на рис. 2 представлены аналогичные данные для акролеина  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  [3] и этилена<sup>1</sup>. Видно, что ВЗМО дивинилкетона — это  $P_v$ -орбиталь кислорода, которая является несвязывающей АО кислорода карбонильной группы (заряд на кислороде,  $q_o=0,82$ , хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами [6]). Ее энергия (10,81 эВ) близка к энергии соответствующей МО акролеина (10,15 эВ), однако симметрия этих орбиталей

<sup>1</sup> В качестве энергии ВЗМО этилена взят потенциал ионизации  $I=10,62$  эВ [4]; энергия НВМО рассчитана из данных УФ-спектров (энергия  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода  $61000 \text{ см}^{-1}$ ) [5].

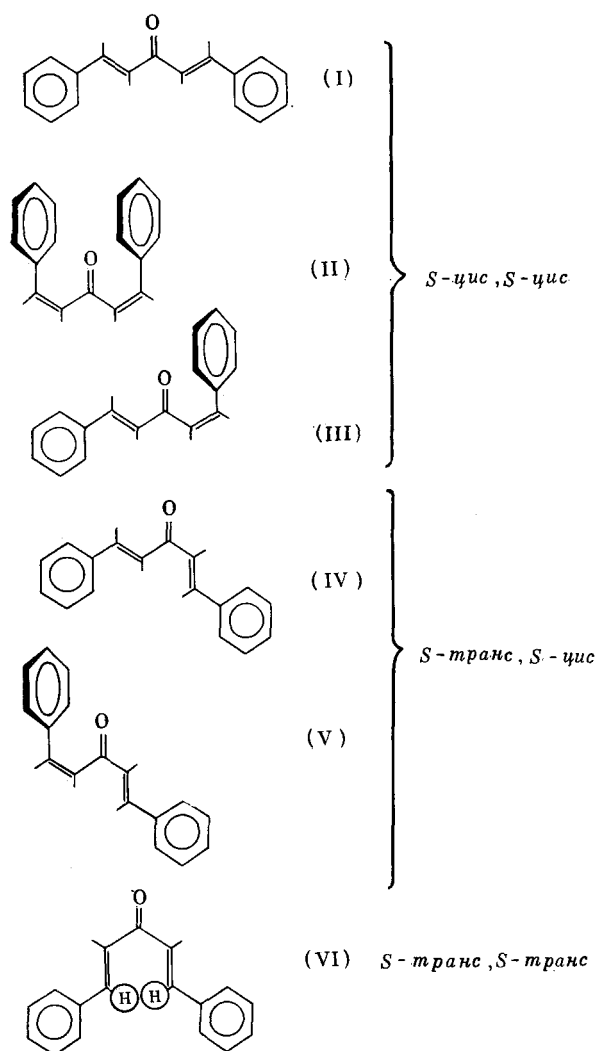


Рис. 3. Возможные конформации ДБА

разная; в молекуле акролеина несвязывающая АО кислорода карбонильной группы ориентирована вдоль оси  $x$ , т. е. это  $p_x$ -орбиталь.

Следующая занятая МО в молекуле дивинилкетона (также и акролеина) —  $\pi$ -связывающая МО связи  $C=C$  с энергией 11,69 эВ (у акролеина 11,76 эВ); соответствующие им разрыхляющие  $\pi^*$ -МО имеют энергии 6,96 эВ для дивинилкетона и 6,39 эВ для акролеина. Для этилена энергия  $\pi$ -МО равна 10,62 эВ, что сравнимо с энергией соответствующих МО дивинилкетона и акролеина; энергия низшей  $\pi^*$ -МО этилена 2,87 эВ, что значительно отличается от энергии соответствующих орбиталей дивинилкетона. Следовательно, образование обратной донорно-акцепторной связи металл—лиганд типа  $d \rightarrow \pi^*$ , особенно с металлами в низких степенях окисления, для которых вышешие занятые  $d$ -орбитали имеют энергии в области 8 эВ [7], в случае обоих  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений (акролеина и дивинилкетона) энергетически более выгодно, чем в случае этилена. Этот вывод хорошо согласуется с данными [8] об увеличении стабильности олефиновых  $\pi$ -комплексов переходных металлов в низких степенях окисления при введении акцепторных заместителей в молекулу олефина.

Наиболее удобными донорными орбиталями в молекуле дивинилкетона являются  $n$ - и  $\pi$ -орбитали, причем вторые выгоднее, несмотря на то, что их энергия несколько ниже ( $\Delta E = 0,9$  эВ). Поэтому, как правило,

двойная связь в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединениях много легче координируется, чем карбонильная группа. Тем не менее, возможна и бидентатная координация, когда  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон может образовывать хелатные или мостиковые комплексы [3, 8]. Так, что *a priori*, для ДБА не исключена возможность координации как по  $n \rightarrow d^{-2}$ , так и по  $\pi \rightarrow d$ -типу. Как будет показано ниже, реализуются обе возможности.

Рассмотрим теперь конформационные свойства ДБА. В принципе возможны [9, 10] следующие варианты плоского расположения  $C=C$  и  $C=O$ -связей относительно друг друга в сочетании с различной конфигурацией этиленовых связей (рис. 3): три *s-цис,s-цис*-конформации (I), (II) (III), две *s-транс,s-цис*-конформации (IV) и (V) и *s-транс,s-транс*-конформация (VI). Однако модели Стюарта — Бриглеба и диаграммы Ван-дер-Ваальса с радиусом по Стюарту — Бриглебу показывают, что плоская *s-транс,s-транс*-структура (VI) невозможна из-за отталкивания  $\beta$ - и  $\beta'$ -атомов водорода (перекрывание составляет 1,2 Å); полностью плоскими и, следовательно, энергетически более выгодными являются структуры (I) и (IV)<sup>3</sup> (небольшое перекрывание  $\alpha$ - и  $\beta'$ -атомов водорода 0,21 Å в структуре (IV) можно не принимать во внимание) [12]. В структурах (II), (III) и (V) стерические препятствия выводят один или оба фенильных радикала из плоскости двойных связей. Данные УФ- [12, 13], ЯМР- [14] и ИК-спектров [9] также говорят в пользу существования в растворе молекул ДБА только с *транс*-конфигурацией обеих этиленовых связей. Об этом же свидетельствуют данные по дипольным моментам [15]. Таким образом, конформационные свойства ДБА в растворе характеризуют его как олефин, в котором обе двойные связи в силу своей различной симметрии вряд ли смогут координироваться с одним и тем же атомом металла. Таким образом, координация ДБА в виде 1,4-диена менее выгодна, и практически остаются две возможности — ДБА выступает как мостиковый лиганд в биядерных комплексах, либо ДБА является обычным монодентатным олефином с несколько лучшими возможностями по сравнению с этиленом для образования обратной донорно-акцепторной связи. Каким образом реализуются эти предполагаемые возможности, будет показано ниже.

### III. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДБА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Как указывалось выше, ДБА в комплексах с металлом может выступать и как  $n$ -, и как  $\pi$ -донорный лиганд, причем в последнем случае, вследствие своих конформационных свойств, ДБА менее склонен образовывать диеновые комплексы хелатного типа, а предпочтительнее ведет себя как моно- или бидентатный  $\pi$ -олефиновый лиганд.

Имеющиеся в настоящее время рентгеноструктурные данные свидетельствуют о реализации всех возможных способов связывания ДБА с переходными металлами.

Рассмотрим, однако, сначала спектральные (УФ, ИК и ЯМР) свойства ДБА-комплексов.

В табл. 1 сравниваются УФ-спектры некоординированного ДБА и комплексов  $Pd(ДБА)_2$ ,  $Pt(ДБА)_2$ ,  $Pd_2(ДБА)_3 \cdot CHCl_3$ , а также трибензилдипацетилacetона (ТБАА) и  $Pd_3(ТБАА)_3 \cdot CHCl_3$ .

Хорошо видно, что полосы  $n \rightarrow \pi^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов ДБА не меняют при координации ни своего положения, ни интенсивности. По мнению авторов [16, 17], это свидетельствует о том, что карбонильная группа ДБА в координации не участвует.

В табл. 2 приведены сравнительные данные по ИК-спектрам ДБА,  $Pd(ДБА)_2$ ,  $Pt(ДБА)_2$ ,  $Pd_2(ДБА)_3 \cdot CHCl_3$ ,  $Pd_3[(C_6D_5CH=CH)_2CO]_3 \cdot CHCl_3$ , ТБАА и  $Pd_3(ТБАА)_3 \cdot CHCl_3$ .

<sup>2</sup> Именно  $n \rightarrow d$ -координация предполагалась для ДБА в его комплексах с  $Pd(0)$  и  $Pt(0)$  [2]; см. также [3].

<sup>3</sup> В работе [11] показано, однако, что измерения молярных констант Керра ДБА могут быть согласованы с его *s-цис,s-цис*-конформацией только при условии, что фенильные группы повернуты на 26,5° вокруг 1,4-осей.

Таблица 1

УФ-Спектры ДБА и ТБАА, а также их комплексов с палладием и платиной ( $\lambda$  в нм) [16, 17]

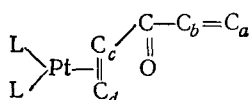
ДБА	ТБАА	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2$	$\text{Pt}(\text{ДБА})_2$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{Pd}_3(\text{ТБАА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	Отнесения
233 ср.	231 ср.	235 ср.	235 ср.	236 ср.	234 ср.	$\pi \rightarrow \pi^*$
325 с.	320 с.	336 с.	336 с.	300 пл. 321 с.	320 с.	$n \rightarrow \pi^*$
374	—	378	—	—	—	ПЗ
520 сл.	—	538 ср.	568 ср.	—	—	$d \rightarrow d$

Таблица 2

ИК-Спектры ДБА, ТБАА и их комплексов с палладием и платиной, ( $\lambda$  в  $\text{см}^{-1}$ ) [16, 17]

ДБА	ТБАА	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2$	$\text{Pt}(\text{ДБА})_2$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{Pd}_2[(\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}]_3 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{Pd}_3(\text{ТБАА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	Отнесения
1667 ср. пл.	1667 ср. пл.	—	—	—	—	—	—
1651 с.	1650 с.	1656	1652	—	—	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1627 ср.	1628 ср.	1613	1624	1620, 1614 с.	1620, 1615 с.	1620, 1614 с.	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{алиф}}$
1591 с.	1591 с. пл.	—	1593	1600 с.	1591 ср.	1590 ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{аром}}$
1574 с.	1575 с.	1579	1579	1574 ср.	1550 ср.	1575 ср.	—
—	—	1544	1527	—	—	—	—
983 с.	981 с.	—	—	975 сл.	977 сл.	981 сл.	$\sigma(\text{CH})_{\text{транс}}$

Таблица 3

Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  ДБА и комплексов  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{ДБА})$  [21]

L	$\text{C}_a$	$\text{C}_b$	$\text{C}_c$	$\text{C}_d$	$J(\text{Pt}-\text{C}_c)$	$J(\text{Pt}-\text{C}_d)$
$\text{PEt}_3$	124,6	134,8	49,7	61,0	235	180
$\text{AsEt}_3$	123,0	135,8	46,3	58,0	275	185
ДБА (некорд.)	135,4	142,7	135,4	142,7	—	—

Выводы, сделанные разными авторами на основании ИК-спектров, весьма противоречивы. Данные табл. 3 могут свидетельствовать в пользу координации как по карбонильной группе, так и по двойным  $\text{C}=\text{C}$ -связям ДБА.

Рассмотрим данные ЯМР-спектроскопии ДБА и его комплексов. Еще в работе [2] было отмечено сходство спектральных характеристик ПМР-спектров для некоординированного ДБА и его комплексов типа  $\text{M}(\text{ДБА})_2$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ). Для соединений типа  $\text{M}_2(\text{ДБА})_3$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ) рядом авторов [18, 19] отмечалось смещение сигналов олефиновых протонов ДБА в слабое поле при координации с атомом металла. В комплексах типа  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{ДБА})$  в координации с платиной, по данным ПМР-спектров, задействована лишь одна из двух  $\text{C}=\text{C}$ -связей ДБА [20]. Это было подтверждено также методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [21] комплексов  $\text{L}_2\text{Pd}(\text{ДБА})$  ( $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PEt}_3, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{AsPh}_3, \text{AsEt}_3$ ) (см. табл. 3).

Таким образом, на основании ЯМР-спектральных данных, можно сделать вывод о координации ДБА по  $\pi \rightarrow d$ -типу, и рассматривать ДБА-комплексы  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  как  $\pi$ -олефиновые производные этих металлов.

Окончательно вопрос о строении ДБА-соединений палладия, платины и родия был решен методом рентгеноструктурного анализа.

Дибензилиденацетон образует несколько типов комплексов —  $\text{M}(\text{ДБА})_2$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ),  $\text{M}(\text{ДБА})_3$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ),  $\text{M}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{M}=\text{Pd},$

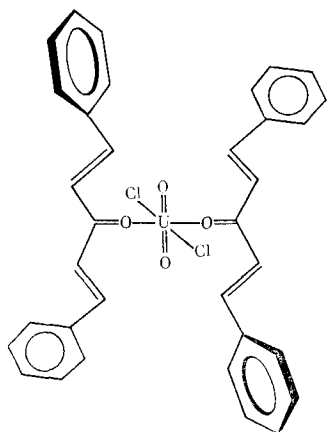


Рис. 4. Кристаллическое строение  $\text{UO}_2(\text{ДБА})_2\text{Cl}_2$

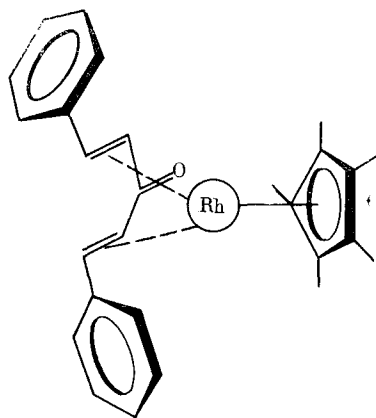


Рис. 5. Кристаллическое строение  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Rh}(\text{ДБА})$

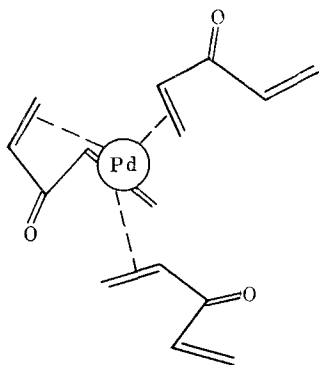


Рис. 6. Кристаллическое строение  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$

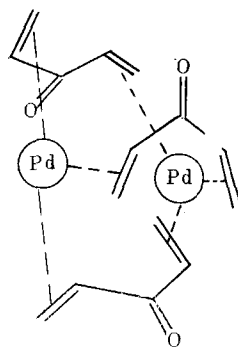


Рис. 7. Кристаллическое строение  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\text{Pt}$ ),  $\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{ДБА})_2$  ( $\text{M}=\text{U}$ ) и  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{M}(\text{ДБА})$  ( $\text{M}=\text{Rh}$ ). Для всех типов за исключением  $\text{M}(\text{ДБА})_2$  выполнены рентгеноструктурные исследования.

В соединениях уранила ДБА координирован с атомом урана через атомы кислорода карбонильных групп (рис. 4) [22–24]; лиганд находится в *s-цис,s-цис*-конформации, изменение длин связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{CH}=\text{CH}$  в ДБА вследствие координации несущественно. Фенильные кольца находятся в плоскости, образованной системой

$\text{—CH}=\text{CH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}=\text{CH—}$ , т. е. ДБА находится в плоской *цис,цис*-форме (I), которая является наиболее энергетически выгодной для некоординированного дибензилиденацетона.

В комплексе родия (рис. 5) ДБА выступает как  $\eta^4$ -диеноновый лиганд [25, 26]. Координированный ДБА имеет *s-транс,s-транс*-симметричную конфигурацию (VI), которая, как уже говорилось, невозможна для некоординированного лиганда из-за внутримолекулярного взаимодействия  $\text{H} \dots \text{H}$  между  $\text{C}(3)\text{H}$  и  $\text{C}(5)\text{H}$ ; в свободном ДБА это расстояние 1,2 Å, в комплексе родия 1,89 Å. Молекула ДБА в комплексе существенно напряжена, что является, по-видимому, причиной высокой каталитической активности комплекса  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{ДБА})$ . *трис*-(Дибензилиденацетон)палладий (рис. 6) является *трис*-олефиновым комплексом  $\text{Pd}(0)$  [27]. Каждый из трех пентадиеновых лигандов координирован только одной связью  $\text{C}=\text{C}$ , молекула ДБА находится в наиболее выгодной *s-цис,s-транс*-конформации (IV), относительно небольшие измене-

ния длин связей в ДБА при координации отражают слабую связь металл—лиганд в этих комплексах.

В сольватированных *трис*-дибензилиденацетоновых комплексах  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$ , в зависимости от природы растворителя  $\text{Solv}$ , три лиганда различным образом связаны с атомами палладия [28, 29]. При  $\text{Solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$  две молекулы ДБА находятся в *s-цис, s-транс*-конформации, а третья — в *s-цис, s-цис*-форме (рис. 7). При  $\text{Solv} = \text{CHCl}_3$  все три ДБА-лиганда находятся в *s-цис, s-транс*-конформации. Авторы работ [28, 29] считают, что факторы, определяющие конформационные свойства ДБА-лигандов в комплексах  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  включают, кроме внутримолекулярных контактов в самом ДБА, также межлигандные взаимодействия, и, в сумме, должны приводить к оптимально прочной  $\pi$ -связи между металлом и олефиновым фрагментом ДБА. С этих позиций наиболее благоприятной является *s-цис, s-цис*-конформация ДБА, в которой оба  $\text{C}=\text{C}$ -фрагмента ориентированы приблизительно в тригональных плоскостях двух атомов Pd. Однако в этом случае не обеспечивается достаточное разделение двух металлических центров. С последней точки зрения более удобна *s-цис, s-транс*-конформация.

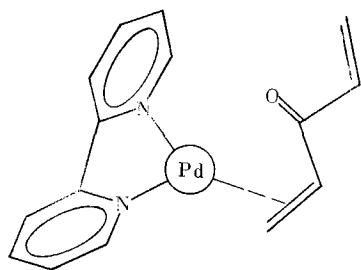


Рис. 8. Кристаллическое строение  $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$

В «монометаллических» комплексах, естественно, фактор взаимодействия между атомами металлов не проявляется, но *s-цис, s-транс*-конформация обычно также имеет место вследствие межлигандных взаимодействий ДБА—ДБА. Однако в

комплексе  $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$ , в котором и эти взаимодействия отсутствуют, по данным [30] ДБА-лиганд находится в *s-цис, s-цис*-конформации (*W*-конформация) (рис. 8).

Таким образом, полученные экспериментальные данные по строению ДБА-комплексов в кристаллах достаточно хорошо согласуются с предварительными оценками, рассмотренными выше. Строение комплексов в растворах изучено методом ЯМР-спектроскопии [31–33].

Было найдено [33], что молекула  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  содержит, так же как и в кристаллическом состоянии, три ДБА-лиганда в *s-цис, s-транс*-конформации. Аналогичным образом, ПМР-спектр  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  показал, что один ДБА-лиганд находится в *s-цис, s-цис*-форме, что также согласуется с рентгеноструктурными данными [29].

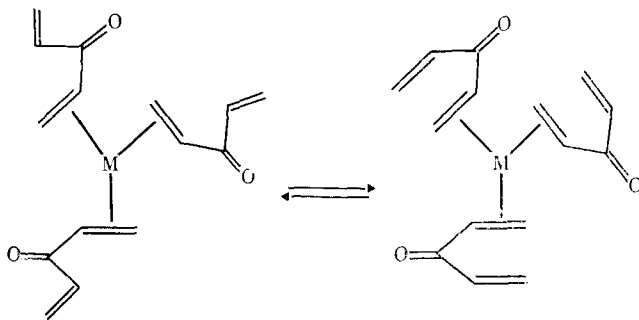
Была найдена линейная корреляция между значениями  $J(\text{AB})$  и  $\delta(\text{H})$  олефиновых протонов ДБА-лигандов. Таким образом, спин-спиновое взаимодействие определяется теми же факторами, что и химический сдвиг. По мнению авторов работы [31], таким фактором является способность лиганда образовывать обратную донорно-акцепторную связь (« $\pi$ -back-donation»») с металлом. В свою очередь, способность олефиновых лигандов к «back-donation» зависит от двух факторов — геометрии олефина (*цис*- или *транс*-) и расстояния между атомами металла и двойной связью.

По данным МО расчетов для олефиновых комплексов никеля [34], при расположении металла и  $\text{C}=\text{C}$ -связи в одной плоскости, *транс*-олефины более способны к «back-donation», чем *цис*-олефины. В то же время, в том случае, когда все три ДБА-лиганда находятся в *s-цис, s-транс*-форме (сольват с  $\text{CHCl}_3$ ) средние расстояния между Pd и связью  $\text{C}=\text{C}$  (2,19–2,22 Å) короче, чем в случае сольвата с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в котором один лиганд находится в *s-цис, s-цис*-конформации. По-видимому, взаимодействие этих двух тенденций и определяет строение комплекса в растворе.

В аналогичном комплексе платины  $\text{Pt}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ , для которого отсутствует рентгеноструктурное исследование, в растворе в  $\text{CDCl}_3$ , по данным ПМР [32], два ДБА-лиганда находятся в *s-цис, s-транс*-конфор-

мации, а один — в *s-цис,s-цис*-форме, так же, как и в работе [31], обсуждается связь между  $I(\text{Pt}-\text{H})$  и способностью ДБА к «*back-donation*».

В работе [23] исследованы ПМР-спектры  $\text{M}(\text{ДБА})_3$ -комплексов ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ), которые должны быть более динамичны в растворе по сравнению с биядерными соединениями  $\text{M}_2(\text{ДБА})_3$  [27]. При  $-60^\circ\text{C}$  в  $\text{CDCl}_3$  все три координированных ДБА-лиганда находятся *s-цис,s-транс*-конформации, причем с атомом металла связан *s-транс*-фрагмент лиганда. При повышении температуры имеет место равновесие:



При этом в случае  $\text{Pt}$ -комплекса содержание равновесной формы с *s-транс,s-транс*-ДБА-лигандом может быть достаточно велико. Авторы объясняют это более эффективным обратным донорно-акцепторным взаимодействием («*back-donation*») в  $\text{Pt}$ -производном по сравнению с  $\text{Pd}$ -комплексом.

Таким образом, ДБА-комплексы  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  как в кристаллическом состоянии, так и в растворах имеют одинаковое строение. Конформационные и энергетические особенности ДБА как потенциального лиганда, рассмотренные выше, практически полностью проявляются в его комплексах с платиновыми металлами. В этих производных ДБА выступает как олефин с электроноакцепторным заместителем, и рассмотренные соединения могут быть отнесены к  $\pi$ -олефиновым комплексам платиновых металлов в низких степенях окисления [35].

#### IV. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДБА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Для препаративных целей применяют один метод синтеза ДБА-комплексов переходных металлов — взаимодействие избытка ДБА с солями металлов в присутствии оснований [1, 2, 16, 18, 21, 28, 35—39]. Реакции, как правило, проводят в спиртовой или водно-спиртовой среде; в качестве оснований применяют ацетат или карбонат натрия.

Второй способ — замещение других лигандов на ДБА [39] не имеет препаративного значения и применяется лишь для определения сравнительной стабильности комплексов палладия с ДБА и ТБАА<sup>4</sup>.

Впервые  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  был получен [1] добавлением ацетата натрия к нагретому до  $60^\circ\text{C}$  метанольному раствору смеси  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  и ДБА ( $\text{ДБА}/\text{Pd} \geq 3$ ). При охлаждении до комнатной температуры был выделен коричневатый-черный кристаллический комплекс состава  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ , довольно стабильный на воздухе в твердом состоянии, но медленно разлагающийся в растворах с выделением металлического палладия. Комплекс слабо растворим в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  и бензоле с образованием глубоко окрашенных растворов.

Позднее  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  был получен [37] добавлением горячего водного раствора  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  к спиртовому раствору трехкратного избытка ДБА и восьмикратного избытка  $\text{NaOAc}$  в спирте в атмосфере азота. Однако продукты, как отмечено в работе [28], различались своими ИК-спектрами. Было установлено, что, если комплекс, полученный по методу [37],

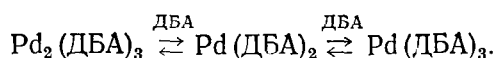
<sup>4</sup> ТБАА,  $\text{PhCH}=\text{CHCOC}(\text{COCH}=\text{CHPh})=\text{CHPh}$  (т. пл.  $112-113^\circ\text{C}$ ) по данным ИК-, УФ- и ЯМР-спектров имеет *s-цис,s-транс*-конформацию [39].



перекристаллизовать из  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , то образующийся продукт имеет ИК-спектр, аналогичный спектру образца, полученного по методу [11]. Подробное исследование последнего показало [18, 21], что при перекристаллизации его из  $\text{CHCl}_3$  или какого-либо другого органического растворителя образуются комплексы состава  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$ , где  $\text{Solv}$  — молекула применяемого растворителя. Была предложена очень удобная препаративная методика для получения комплексов  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  [18] добавлением хлористого палладия к горячему ( $\sim 50^\circ \text{C}$ ) метанольному раствору смеси ДБА и  $\text{AcONa}$  (соотношение  $\text{Pd}/\text{ДБА}/\text{AcONa} = 6/20/50$ ). После перемешивания реакционной смеси в течение 4 ч при  $40^\circ \text{C}$  образуется красно-пурпурный осадок с т. пл.  $135^\circ \text{C}$ , который по составу отвечает формуле  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ . По-видимому, с этим комплексом имели дело авторы [1, 2]. При растворении его в горячем хлороформе образуется темно-фиолетовый раствор, из которого при добавлении эфира выделяются пурпурные игловидные кристаллы с т. пл.  $122-124^\circ \text{C}$ , которые имеют состав  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ . Если комплекс  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  растворить в бензоле, толуоле или хлористом метиле [28], то при кристаллизации выделяются соответствующие сольваты  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$ , где  $\text{Solv} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{MeC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Интересно, что комплексы с  $n, n'$ -диметоксидибензилиденацетоном [18, 21] и  $n, n'$ -диизопропилдибензилиденацетоном [25] не содержат молекул растворителя и имеют состав  $\text{Pd}_2\text{L}_3$ , где  $\text{L}$  — соответствующее производное ДБА. Отмечено взаимопревращение комплексов  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$  при перекристаллизации из соответствующего растворителя [18]. Однако при синтезах  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$  рекомендуют [28] пользоваться хлороформом, так как при кристаллизации из этого растворителя выход продукта максимален ( $\sim 80\%$ ). Упомянутый выше комплекс палладия с  $n, n'$ -диизопропилдибензилиденацетоном получен растворением первоначально образующегося  $\text{PdL}_2$  в ТГФ с последующим добавлением метанола. Интересно отметить, что при синтезе *трис*-(диизопропилдибензилиденацетон)дипалладия был применен [36] «обратный» порядок смешения реагентов: безводный ацетат натрия добавляли к горячей смеси ДБА и  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  в метаноле; выход конечного продукта составил  $75\%$ .

ТБАА реагирует с  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{AcONa}$  в вышеописанных условиях [18] с образованием после перекристаллизации из  $\text{CHCl}_3$  пурпурного игловидного комплекса  $\text{Pd}_3(\text{ТБАА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ , выход  $84\%$  [39]. Так же, как и в случае ДБА, первоначально образуется осадок, который при кристаллизации из  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или бензола дает соответствующий сольват  $\text{Pd}_3(\text{ТБАА})_3 \cdot \text{Solv}$ . К сожалению, состав первоначально выделившегося осадка не определялся. Аналогично комплексам  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$  комплексы с ТБАА взаимопревращаются друг в друга при перекристаллизации из соответствующего растворителя<sup>5</sup>. При проведении реакции  $\text{PdCl}_2$  и ТБАА в циклогексанол вместо метанола наблюдалось окисление циклогексанона в циклогексанон с выходом  $81\%$  в расчете на взятый в реакцию хлористый палладий [39].

Известен также другой комплекс палладия с ДБА. Это мооядерный *трис*-(дибензилиденацетон)палладий.  $\text{Pd}(\text{ДБА})_3$ , который может быть получен двумя способами — добавлением четырехкратного избытка ДБА к бензольному раствору комплекса  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$  [38] или взаимодействием  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  с ДБА в водном спирте в отсутствие ацетата натрия [37]. В первом случае образуется смесь комплекса  $\text{Pd}(\text{ДБА})_3$  и свободного ДБА. Элементный анализ комплекса указывает на присутствие одной молекулы бензола на одну молекулу соединения. В растворах  $\text{Pd}(\text{ДБА})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  легко диссоциирует, давая  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ . Таким образом, с учетом данных работы [28], можно сделать вывод о существовании серии ДБА-комплексов палладия, существующих в равновесии друг с другом:



<sup>5</sup> Следовательно, схема, приведенная в работе [18], справедлива и для комплексов с ТБАА.

Аналогичный мооядерный *трис*-дибензилиденацетоновый комплекс получен и для платины [2]. Его синтезируют кипячением в метаноле  $K_2PtCl_4$  с трехкратным избытком ДБА в присутствии ацетата натрия и, обязательно, воздуха или кислорода. Роль последнего не выяснена; по данным элементного анализа полученный продукт не содержит «лишнего» кислорода. Авторы работы [36] отмечают, что при проведении реакции  $K_2PtCl_4$  с ДБА в отсутствие кислорода образуется комплекс  $Pt(ДБА)_2$ ; однако, в более поздней своей работе [37] эти же авторы, приводя методики получения  $Pt(ДБА)_n$  ( $n=2, 3$ ), ничего не упоминают о решающем влиянии кислорода или воздуха. При сравнении способов синтеза  $Pt(ДБА)_2$  и  $Pt(ДБА)_3$  видно, что последний комплекс образуется при более длительном взаимодействии (4 ч вместо 10 мин) и при больших соотношениях ДБА/ $Pt$  и  $AcONa/Pt$  (17/1,2 и 30/1,2, вместо 10/3,6 и 35/3,6 соответственно). Кроме того, при 40°С образуется  $Pt(ДБА)_3$ , а в кипящем этаноле (~80°С) —  $Pt(ДБА)_2$ . Оба комплекса очень сильно различаются по цвету:  $Pt(ДБА)_2$  имеет пурпурно-черную окраску,  $Pt(ДБА)_3$  — канареечно-желтую. Отмечена [2] полная диссоциация *трис*-комплекса на  $Pt(ДБА)_2$  и свободный ДБА при растворении в органических растворителях; об этом свидетельствуют данные криоскопического определения молекулярного веса в бензоле. По данным [19] комплекс  $Pt(ДБА)_2$  при растворении в таких растворителях, как  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ , толуол и т. п., образует сольваты  $Pt_2(ДБА)_3 \cdot Solv$ . Данные были подтверждены [36] на примере комплекса платины с *n,n'*-диизопропилдибензилиденацетоном. При добавлении водного раствора  $K_2PtCl_4$  к кипящему этанольному раствору  $NaOAc$  и *n,n'*-диизопропилдибензилиденацетона (соотношение  $K_2PtCl_4/NaOAc/диизопропил-ДБА = 7,2/73,0/15,7$ ) и последующем кипячении в течение 1 ч выделен черный комплекс состава  $PtL_2$  ( $L = n,n'$ -диизопропилдибензилиденацетон), который в ТГФ образует темно-пурпурный раствор. После упаривания и добавления метанола из раствора медленно выкристаллизовывались фиолетово-черные кристаллы состава  $Pt_2L_3$ . Комплекс, полученный в работе [16], является, по-видимому, сольватом  $Pt_2(ДБА)_3 \cdot CH_2Cl_2$ , а не  $Pt(ДБА)_2$  [19], так как он был получен кристаллизацией сырого  $Pt(ДБА)_2$  из хлористого метилена. В этой же работе [16] получены смешанные комплексы  $L_2Pt(ДБА)$  ( $L = PPh_3$ ) взаимодействием  $L_4Pt$  с ДБА в толуоле, что является еще одним примером получения ДБА-комплексов замещением лигандов. Отмечено [16], что трифенилфосфин легко вытесняется из  $Pt(PPh_3)_4$  и другими  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными олефинами; так были получены комплексы  $(Ph_3P)_2PtL'$ , где  $L'$  — 4-фенилбутен-3-он-2 или 1,3-дифенилпропен-2-он-1. Спектральные свойства этих комплексов аналогичны свойствам комплексов с ДБА. В связи с этим интересно отметить, что 4-фенилбутен-3-он-2 (бензилиденацетон) образует комплексы с  $Fe(0)$ , для которых установлено  $\eta^2$ -олефиновое или  $\eta^{1-4}$ -гетеродиеновое строение [17, 40–47], в зависимости от природы остальных лигандов, связанных с атомом железа. Образование  $\eta^2$ -олефиновых комплексов отмечено также [48, 49] при взаимодействии 4-метилпентен-3-он-2 с производными  $Pt(II)$  —  $K_2PtCl_4$  и  $(C_2H_5)_2Pt_2Cl_4$ ; в случае  $Pd(II)$  образуются  $\pi$ -аллильные комплексы [50, 51].

Таким образом, комплексы ДБА с палладием и платиной, для которых первоначально был предложен состав  $M(ДБА)_2$ , на самом деле имеют более сложное строение  $M_2(ДБА)_3 \cdot Solv$ ; для палладия и платины известен также еще один тип ДБА-комплексов —  $M(ДБА)_3$ . И, наконец, для родия [25] и урана [22] описаны ДБА-комплексы, в которых на один атом металла приходится соответственно одна и две молекулы лиганда. Родиевое производное  $Me_5C_5Rh(ДБА)$  получено [25] взаимодействием ди- $\mu$ -хлоро-*бис*-(пентаметилциклопентадиенилродия) с ДБА в спирте в присутствии  $Na_2CO_3$ , т. е. обычным методом синтеза ДБА-комплексов переходных металлов. Комплекс с ураном  $UO_2Cl_2(ДБА)_2$  выделен [22] при фотодимеризации ДБА в присутствии уранилхлорида  $UO_2Cl_2$ . Давно известно, что  $UO_2Cl_2$  [52] и  $SnCl_4$  [53] способствуют димеризации ДБА в 1,3-дифенил-2,4-дигиннамоилциклобутан, в то время

как фотодимеризация в отсутствие солей металлов приводит к 1,2-дифенил-3,4-дигиннамоилциклобутану [54]. Взаимодействие ДБА с солями металлов отмечено и в других работах [55–59]. Например, семикарбазон *транс,транс*-ДБА под действием алкоксидов щелочных металлов [55] циклизуется с образованием *цис*- и *транс*-1,2-дифенилциклопентенов-3. Пятичленные алициклы образуются при взаимодействии ДБА с солями Os(IV) в присутствии Zn-пыли [56]; в результате восстановительной димеризации с количественным выходом образуется 1-стирил-2-циннамоил-3,4-дифенилциклопентанол. При электрохимическом восстановлении ДБА или при действии таких восстановителей, как амальгамы Mg, Zn, также происходит восстановительная димеризация, однако указанный выше циклопентанол образуется с незначительным выходом [57–59]. Подобные реакции восстановительной димеризации в системе Os(IV)–Zn характерны и для других  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов [56].

## V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДБА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Для ДБА-комплексов переходных металлов характерны два типа реакций — замещение лигандов без изменения степени окисления центрального атома металла и окислительное присоединение, протекающее, как правило, с замещением ДБА-лигандов. Наиболее подробно изучена реакционная способность соединений палладия, благодаря их большей доступности и стабильности. Здесь следует отметить, что кинетическая и термодинамическая стабильность ДБА-комплексов Pd и Pt диаметрально противоположны. По-видимому, ДБА-лиганд является наиболее лабильным из известных  $\pi$ -лигандов [60], так как легко вытесняется даже такими лигандами, как ацетилены; в то же время термодинамическая стабильность комплексов переходных металлов с ДБА сравнима с устойчивостью таких прочных комплексов, как  $\pi$ -аллильные. Например, энергия диссоциации связи Pt–ДБА равна 273 кДж·моль<sup>-1</sup> [61], что больше, чем соответствующая энергия связи Pd– $\pi$ -аллил в *бис*- $\pi$ -аллилпалладийхлориде (237 кДж·моль<sup>-1</sup>).

### 1. Реакции замещения лигандов

Уже в первых работах [1, 2], посвященных химии ДБА-комплексов, отмечалась повышенная способность координированного ДБА вытесняться различными лигандами. Глубина протекания реакции зависит от природы атома металла и свойств замещающего лиганда. Мягкое основание — трифенилфосфин — реагирует с *трис*-(дибензилиденацетон)дипалладием, вытесняя все лиганды и образуя *тетракис*-(трифенилфосфин)палладий [18, 21]; более жесткое основание — бипиридил, *bipy* (даже в большом избытке) при реакции с Pd<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub> в ацетоне вытесняет только две молекулы ДБА, причем образуется нестабильный комплекс (*bipy*)Pd(ДБА) [18, 21]. Аналогично реагируют пиридин (Py) и *о*-фенантролин (phen). В случае платинового комплекса Pt<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub> полное вытеснение ДБА происходит только при действии более сильного  $\pi$ -акцептора AsPh<sub>3</sub> (соотношение реагентов AsPh<sub>3</sub>:Pt<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub>=4) [18]; действие избытка R<sub>3</sub>P (R=Me, Et, Ph) или AsPh<sub>3</sub>, взятого в недостатке [AsPh<sub>3</sub>:Pt<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub>=2] приводит к продуктам неполного замещения — L<sub>2</sub>Pd(ДБА) (L=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>) [16]. Эти данные свидетельствуют о большей стабильности комплексов ДБА с платиной, а также о том, что прочность связи металл–ДБА увеличивается по мере замещения. Возможно, что это связано со стабилизирующим влиянием *n*-донорных лигандов; однако, по данным термогравиметрического исследования [18, 21], ступенчатое отщепление ДБА-лигандов из палладиевого комплекса происходит и в отсутствие посторонних лигандов.

Наиболее интересны с практической точки зрения реакции ДБА-комплексов с олефинами, так как это единственный в настоящее время спо-

Стабильность олефиновых  $\pi$ -комплексов палладия (олефин) $\text{PdL}_n$  [66]

Олефин	$e$	L					
		bipy	phen	tmeda *	$\text{P(OPh)}_3$	$\text{P(OMe)}_3$	$\text{PPh}_3$
Малеиновый ангидрид	2,25	++	++	++	++	++	—
Диметилфумарат	1,49	++	++	++	++	++	—
Дивинилсульфон	1,33	++	+	+	+	+	—
Диметилмалеат	1,27	++	++	+	—	—	—
Акрилонитрил	1,20	++	++	—	—	—	—

Примечание. ++ — комплекс стабилен и может быть выделен; + — комплекс образуется, но разлагается при выделении; — — комплекс не образуется

\* tmeda — тетраметилэтилендиамин.

соб получения олефиновых  $\pi$ -комплексов  $\text{Pd}(0)$  типа  $\text{L}_2\text{Pd}(\text{олефин})$  [62]).

#### а) Реакции с олефинами

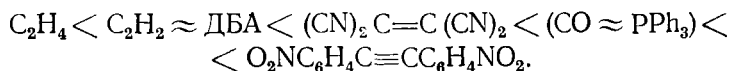
В отсутствие  $n$ -донорных лигандов  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_2$  реагирует с олефинами, однако образующиеся олефиновые комплексы не были выделены, так как они разлагались в условиях реакции (ацетон, комнатная температура) до металлического палладия и свободного ДБА [18, 63, 64]. Стабильные олефиновые комплексы палладия состава (олефин) $\text{PdL}_n$  образовывались, если в реакционной смеси присутствовали одновременно олефин и такие лиганды, как bipy, phen,  $\text{P(OR)}_3$  [18, 63–65]. Отмечено, что стабильность образующихся комплексов определяется как природой олефина, так и основностью лиганда L. Только олефины с электроноакцепторными заместителями образуют стабильные комплексы; чем меньше  $\pi$ -акцепторная способность олефина, тем больше должны быть  $\sigma$ -донорные свойства лигандов для образования устойчивых комплексов. В работах [18, 64] приводится таблица, иллюстрирующая влияние природы олефина и лиганда L на устойчивость комплексов палладия типа (олефин) $\text{PdL}_n$ .

Величина  $e$ , приведенная в табл. 4, взята из работы [66]; она характеризует электронные свойства группировки, связанной с винильным радикалом. Для электронодонорных заместителей величина  $e < 0$ , для электроноакцепторных  $e > 0$ . За стандарт принят стирол (заместитель — фенил), для которого  $e = -1$ .

Стабильные комплексы образуются только с олефинами, для которых  $e \geq 1,20$ . Олефины с  $e < 1,20$  [бутилакрилат (1,06), метакрилонитрил (0,81), акриловая кислота (0,77), метилвинилкетон (0,68), этилакрилат (0,22)] не дают стабильных олефиновых комплексов даже при  $\text{L} = \text{bipy}$ ; во всех случаях образуются соединения  $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$ . Далее, из табл. 4 следует, что стабильные комплексы образуются с такими хорошими  $\sigma$ -донорными и слабыми  $\pi$ -акцепторными лигандами как bipy и phen; менее сильные  $\sigma$ -доноры — tmeda и  $\text{P(OR)}_3$  образуют комплексы только с очень сильным  $\pi$ -акцептором — малеиновым ангидридом. Слабый  $\sigma$ -донор  $\text{PPh}_3$  не образует стабильных смешанных комплексов с любыми олефинами, приведенными в табл. 4; во всех случаях образуется  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n$ .

Реакции олефинов с Pt-комплексами ДБА протекают аналогично [16, 66], но так как платина обладает большей нуклеофильной способностью по сравнению с палладием [67], стабильные олефиновые комплексы образуются уже с фосфинами и арсинами. Таким образом были получены следующие комплексы [39]:  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{олефин})$  (олефин — 4-фенилбутен-3-он-2 или 1,3-дифенилпропен-2-он-1),  $(\text{PET}_3)_2\text{Pt} \cdot (\text{CF}_2 = \text{CF}_2)$ ,  $(\text{AsPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2)$ . Аналогичные комплексы образуются при реакции  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{ДБА})$  с олефинами [39]. Таким образом, ДБА вытесняется из своих комплексов таким олефином, как тетрахлорэтилен, который, как известно [68, 69], способен вытеснять стильбен и дифенил-

ацетилен из комплексов  $(PPh_3)_2Pt$  (олефин). По-видимому, в ряду, характеризующем легкость замещения лигандов [60], ДБА займет место рядом с ацетиленами:



*n*-Хиноны реагируют с  $Pd_2(ДБА)_3$  в присутствии нейтральных лигандов аналогично олефинам с образованием комплексов типа  $L_2Pd$  (хинон) [28], которые могут быть получены также реакциями  $PdL_4$  с соответствующими хинонами [70]. Однако метод получения  $\pi$ -хиноновых комплексов палладия через ДБА-комплексы более удобен и дает продукты более высокой степени чистоты и с большими выходами.

Таким образом, реакция олефинов и ДБА-комплексов палладия в присутствии нейтральных лигандов приводит к хорошо известным ранее [67] производным  $Pd(0)$ ; их стабильность определяется тонким электронным балансом между донорными и акцепторными свойствами нейтральных лигандов и олефинов. Совсем недавно, комбинируя электронодонорные и электроноакцепторные олефины, группа японских авторов синтезировала [71, 72] смешанные олефиновые комплексы  $Pd(0)$  взаимодействием  $Pd_2(ДБА)_3$  с электроноакцепторным олефином в присутствии избытка электронодонорного олефина или диена. В качестве акцепторных олефинов использовались малеиновый ангидрид, диметилфурмарат и тетрацианэтилен, в качестве донорных — циклооктадиен, норборнадиен, норборнен и циклопентен.

Таким способом были получены новые трехкоординационные комплексы  $Pd(0)$ . До настоящего времени было известно лишь два чистых олефиновых  $\pi$ -комплекса  $Pd(0) - (COD)_2Pd$  ( $COD$  — циклоокта-1,5-диен) [73–76] и  $(CH_2=CH_2)_3Pd$  [73–75]; метод синтеза смешанных олефиновых производных, предложенный в [71, 72], открывает дальнейшие перспективы для получения этих практически важных соединений. Стабилизация нульвалентного палладия комбинацией электронодонорных и электроноакцепторных олефинов играет, по-видимому, важную роль в катализируемых палладием реакциях циклотримеризации между диметилацетилендикарбоксилатом (электроноакцептор) и норборнадиеном или норборненом (электронодоноры) [77].

### б) Реакция с ацетиленами

Другим очень интересным аспектом реакционной способности ДБА-комплексов палладия и платины является их взаимодействие с ацетиленами. В процессе исследований этих реакций было получено много принципиально важных результатов, имеющих общее значение для химии металлоорганических соединений переходных металлов.

Способность ДБА-комплексов палладия и платины вступать в реакции с алкинами была отмечена уже в ранних работах [16, 20, 39, 64], посвященных, главным образом, исследованию взаимодействия с олефинами.

Отмечалось [16], что реакция  $(PEt_3)_2Pt(ДБА)$  с гексафторбутином в толуоле протекает при комнатной температуре за 48 ч с количественным образованием известного комплекса  $(PEt_3)_2Pt(CF_3C \equiv CCF_3)$ . Тот же самый продукт образуется при взаимодействии  $(ДБА)_2Pt$  с избытком гексафторбутина в присутствии триэтилфосфина [18, 20] или при реакции *тетракис*-(триэтилфосфин) платины с  $CF_3C \equiv CCF_3$  [75].

Взаимодействие ацетиленов с ДБА-производными палладия изучено более подробно. Реакция  $Pd_2(ДБА)_3$  с диметилацетилендикарбоксилатом (*dmad*) в отсутствие фосфорсодержащих или каких-либо других стабилизирующих лигандов приводит к образованию полимерного палладиациклопентадиенового комплекса, который был выделен и охарактеризован ПМР-спектром [64].

Аналогичный металладиеновый комплекс платины — платинациклопента-2,4-диен образуется [76] при взаимодействии *dmad* с ДБА-произ-

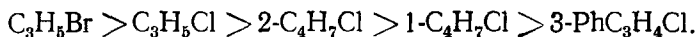
водными платины  $\text{Pt}(\text{ДБА})_2$  или  $\text{Pt}(\text{ДБА})_3$ . Он не выделен в индивидуальном виде, но охарактеризован ПМР-спектром и превращением в бис-трифенилфосфиновый аддукт  $\{(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}[\text{C}(\text{COOMe})_4]\}_n$ . Предполагается [76], что эти металациклопентадиеновые комплексы являются интермедиатами циклотримеризации ацетиленов, катализируемой соединениями  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pt}(0)$ .

Результаты взаимодействия  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  с  $\text{dmd}$  в присутствии  $\pi$ -донорных лигандов в существенной степени зависят от природы используемого лиганда [64, 77]. В случае  $\text{PPh}_3$  первоначально образуется бис-трифенилфосфиновый комплекс  $\text{Pd}(0)$  с  $\text{dmd}$ ; этот комплекс реагирует со второй молекулой  $\text{dmd}$ , образуя палладиациклопентадиен, фосфит  $\text{P}(\text{OPh})_3$  с  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  и  $\text{dmd}$  на первой стадии также дает бис-(трифенилфосфит) ( $\text{dmd}$ )палладий(0), однако последний не превращается в палладиациклопентадиен при действии избытка алкина. В то же время, при обработке полимерного палладиациклопентадиена трифенилфосфитом образуется ожидаемый бис-(трифенилфосфит)палладиациклопентадиен. Бидентатные  $\pi$ -донорные лиганды ( $\text{bipy}$ ,  $\text{phen}$ ,  $\text{tmeda}$ ,  $\text{dmg}$ ,  $\text{bte}$ ,  $\text{badn}$ )<sup>6</sup> реагируют с  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  в присутствии  $\text{dmd}$ , минуя стадию  $\pi$ -ацетиленового комплекса, с образованием сразу же соответствующего палладиациклопентадиена. Интересно в связи с этим, что реакция  $\text{bipy}$ ,  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  и малеинового ангидрида протекает с промежуточным образованием  $\pi$ -олефинового комплекса, который далее превращается в палладиациклопентадиен. Таким образом, можно сделать вывод, что стабильность промежуточного  $\pi$ -ацетиленового комплекса зависит от природы  $\pi$ -донорного лиганда следующим образом:  $\text{bipy} \approx \text{phen} \ll \ll \text{PPh}_3 < \text{P}(\text{OPh})_3$ . В этом ряду слева направо заметно увеличивается  $\pi$ -акцепторная способность лигандов, что и должно стабилизировать  $\pi$ -ацетиленовые производные  $\text{Pd}(0)$  [78].

Упомянутый ранее комплекс палладия с ТБАА реагирует с  $\text{dmd}$  в присутствии  $\text{bipy}$  с образованием бипиридилного комплекса палладиациклопентадиена [39].

#### в) Получение комплексов енильного типа

Способность ДБА-производных  $\text{Pd}$  образовывать  $\pi$ -аллильные комплексы окислительным присоединением аллильных субстратов, отмеченная в ранних работах японских авторов [1], является характерным свойством нульвалентных соединений палладия. В зависимости от способа проведения реакции, можно получать  $\mu$ -мостиковые бис- $\pi$ -аллилпалладийгалогениды или катионные  $\pi$ -аллильные комплексы. Например, взаимодействие  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  с металлилхлоридом в бензоле приводит к ди- $\mu$ -хлор-бис-( $\pi$ -металлилпалладию) [1]; аналогично реагируют аллилбромид, аллилхлорид, кротилхлорид и циннамилхлорид. Скорость окислительного присоединения изменяется в следующем порядке [64]:



Например, реакция в случае аллилхлорида проходит за 5 мин, в случае циннамилхлорида требуется 30 мин.

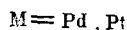
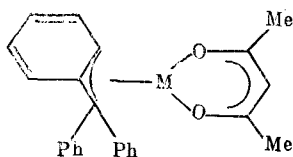
Если в реакцию с аллилгалогенидами вводить комплекс  $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$  или реакцию с  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  проводить в присутствии  $\text{bipy}$ , то образуются катионные  $\pi$ -аллильные комплексы палладия [64]. Аналогично реагируют аллилгалогениды с трибензилиденацетоновым комплексом палладия  $(\text{ТБАА})_3\text{Pd}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  [39]. Однако все эти реакции не представляют практического интереса для синтеза  $\pi$ -аллильных комплексов палладия. К сожалению, получить таким способом труднодоступные  $\pi$ -аллилгалогенидные соединения платины не удастся. Взаимодействие ДБА-комплексов  $\text{Pt}$  с аллилгалогенидами протекает в присутствии донорных лигандов и дает мало интересные в практическом отношении катионные  $\pi$ -аллильные соединения платины.

<sup>6</sup>  $\text{dmg}$  — диметилглиоксим;  $\text{bte}$  — 1,2-бис-(метилтио)этан;  $\text{badn}$  — биацетилдианил.

Аналогично аллилгалогенидам реагируют с  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ , аллилокси-фосфониевые и аллилизотиурониевые соли; в присутствии донорных лигандов с высокими выходами образуются катионные  $\pi$ -аллильные комплексы палладия [79].

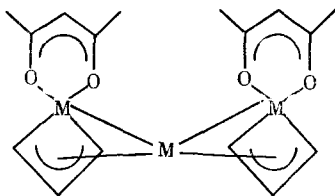
Во всех цитированных выше работах этого раздела [1, 39, 64, 79]  $\pi$ -аллильные комплексы образовались из соединений, уже содержащих аллильную систему (аллилгалогениды, аллилоксиамидофосфонаты, аллилизотиурониевые соли и т. п.), т. е. факт получения  $\pi$ -аллильных соединений не являлся неожиданным. Скорее наоборот, учитывая, ярко выраженную склонность палладия к образованию комплексов  $\pi$ -аллильного типа [80], выделение  $\pi$ -аллилпроизводных в этих реакциях было закономерным результатом.

С этой точки зрения ярким контрастом служит серия работ по взаимодействию ДБА-комплексов палладия и платины с трифенилметилхлоридом [81–83] и триарилциклопропенилийбромидом [84–86]. Несмотря на то, что способность бензильной группы связываться с атомом переходного металла по  $\eta^3$ -типу известна [87–92], образование  $\pi$ -аллильного лиганда из трифенилметильных предшественников не было установлено с достаточной степенью вероятности [93]. Комплексы типа  $\{\text{M}[\text{CPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})]\text{Cl}\}_n$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{OMe}$ ) получены при взаимодействии дибензилиденацетоновых производных палладия или платины с замещенными трифенилхлорметанами [82]. Для этих соединений на основании дальних ИК-спектров [ $\nu(\text{M}-\text{Cl})=288 \text{ см}^{-1}$ ] и определения молекулярного веса была предложена димерная структура с  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ -мостиковым фрагментом. Рентгеноструктурное исследование ацетилацетонатных производных показало [83], что соединения  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  изоструктурны, и что  $\text{CPh}_2$ -лиганд  $\eta^3$ -координирован с атомом металла, т. е. в кристаллическом состоянии комплексы имеют следующее строение:



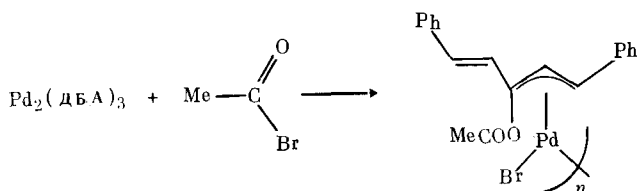
Значение работ [81–83] заключается в том, что полученные в них результаты позволили правильно описать строение аналогичных комплексов никеля, полученных еще в 1966 г. [93].

Интересные структурные типы  $\eta^3$ -комплексов описаны в работах [84–86]. Взаимодействие ДБА-комплексов палладия и платины с фенилзамещенными циклопропенилийбромидом привело к образованию плохо растворимых комплексов типа  $[\text{M}_2(\text{C}_3\text{R}^1\text{R}^2)_2\text{Br}]$ , которые вступают в реакции, типичные для комплексов с мостиковыми  $\text{M}_2\text{Cl}_2$ -фрагментами [86]. Рентгеноструктурное исследование было проведено для  $\text{Pd}_2[\text{C}_3\text{Ph}(\text{n}-\text{MeOC}_6\text{H}_4)_2]_2(\text{acac})_2$ . Структура может быть описана [85] как две палладиациклобутенильные «единицы»  $\{(\text{acac})\text{Pd}(\text{C}_3\text{R}^1\text{R}^2)_2\}$ , каждая из которых связана с третьим атомом палладия по  $\eta^3$ -типу:



Таким образом, в процессе реакции произошел разрыв связи С—С в циклопропенилиевом кольце; в случае несимметрично замещенного фенилди-(4-метоксифенил)циклопропенилбромид преимущественно разрывается связь  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ .

Еще один необычный  $\eta^3$ -комплекс получен [94] при взаимодействии  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  с ацетилбромидом:



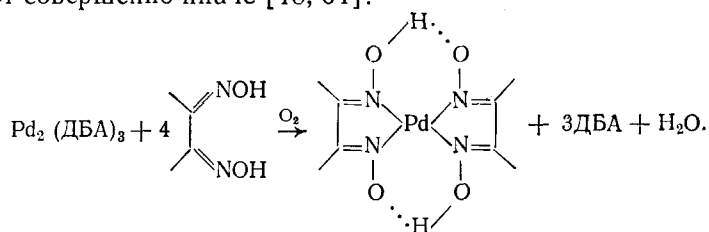
При обработке этого комплекса водным  $\text{NaOH}$  регенерируется исходный  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ ; взаимодействие с  $\beta$ -дикетонатами таллия или циклооктадиеном-1,5 в присутствии  $\text{AgPF}_6$  приводит к продуктам расщепления  $\mu$ -бромидных мостиков и образованию мономерных  $[(\text{PhCH}=\text{CHC}(\text{OCOMe})\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})\text{Pd}(\text{acac})]$  или  $\{[\text{PhCH}=\text{CHC}(\text{OCOMe})\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph}]\text{Pd}(\text{COD})\}\text{PF}_6$ .

Образование  $\pi$ -аллильного лиганда может быть представлено как атака  $\text{MeCO}^+$  по атому кислорода карбонильной группы ДБА; сходный процесс образования аллильных комплексов железа при взаимодействии  $\text{MeCO}^+\text{BF}_4^-$  с  $\text{Fe}[\text{RCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^1](\text{CO})_4$  описан в работе [95].

## 2. Прочие реакции ДБА-комплексов палладия и платины

Некоторые из реакций, которые обсуждаются в этой главе, упоминались ранее. Это процессы полного вытеснения ДБА фосфинами [16, 28], частичного замещения бипиридилем и фенантролином [18, 21], а также фосфинами и арсинами [16]. Ниже будут рассмотрены превращения ДБА-производных, главным образом, палладия, также протекающие с полным или частичным вытеснением ДБА и приводящие к образованию различных комплексов палладия, синтез которых другими способами в ряде случаев затруднителен или невозможен. Общей чертой реакций, рассматриваемых ниже, является окисление атома металла (в частности, палладия) с образованием производных  $\text{Pd}(\text{II})$ , т. е. эти процессы являются, по существу, реакциями окислительного присоединения к низковалентному комплексу палладия. Однако специфика ДБА-комплексов и в данном случае привела к неожиданным результатам. Известно, например, что окисление трифенилфосфиновых комплексов нульвалентных никеля, палладия и платины кислородом приводит к образованию пероксопроизводных этих металлов [96]. Дибензилиденацетоновое производное палладия в этих условиях не образует пероксокомплексов; окисление  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  кислородом в присутствии  $\text{bipy}$  привело к (бипиридил)дигидроксопалладию [18, 64] и формальдегиду. Образование формальдегида в этой реакции предполагает промежуточное образование (бипиридил)пероксопалладия, который восстанавливается метанолом в дигидроксокомплекс. Интересно, что окисление  $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$  действием 7%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  в метаноле также приводит к (бипиридил)дигидроксопалладию [64].

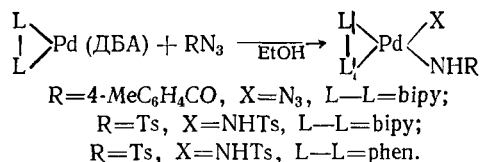
Окисление  $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$  кислородом в присутствии диметилглиоксима протекает совершенно иначе [18, 64]:





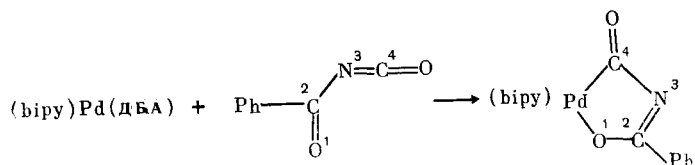
Весь кислород количественно расходуется на превращение оксимного водорода в воду; аналогичные реакции наблюдаются в случае ацетил-ацетона и 8-гидроксихинолина [64].

Взаимодействие  $(L-L)Pd(ДБА)$  ( $L-L=bipy, phen$ ) с ароил- или тозилзидами протекает с вытеснением ДБА-лигандов и образованием амидных производных палладия(II) [97]:



В качестве побочного продукта образуются комплексы типа  $(L-L)Pd(N_3)_2$ , идентифицированные методом ИК-спектроскопии. При проведении реакции в метаноле вместо этанола количество побочного продукта увеличивается.

Бензоилизоцианат реагирует с  $(bipy)Pd(ДБА)$  совершенно по другому маршруту — образуется металлооксазолиновый цикл за счет 1,4-присоединения  $Pd(0)$  к гетеродиеновой системе [98]:



Аналогичный палладиотиазолиновый комплекс образуется при взаимодействии  $(bipy)Pd(ДБА)$  с тиобензоилизоцианатом [98]. Это же соединение получено с количественным выходом при реакции  $(bipy)Pd(ДБА)$  с 2-фенилтиазолин-4,5-дионом [98]. В ходе реакции энергично выделяется CO; авторы [98] предположили, что первоначально образуется палладиатиазиновое производное, которое элиминирует окись углерода и превращается в палладиатиазолиновый комплекс. Однако в этих же условиях биацетиланильное производное дибензилиденацетонпалладия реагирует с фенилтиазолин-4,5-дионом без элиминирования CO. В результате палладиатиазолиновый комплекс выделен с выходом 76%. Этот комплекс не элиминирует CO даже при нагревании.

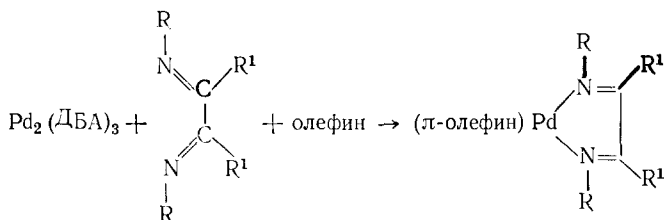
В серии работ [100–106] дибензилиденацетоновые комплексы были использованы для получения различных  $\sigma$ -производных палладия и платины<sup>7</sup>. О синтезе  $\sigma$ -фенильных комплексов палладия с пространственно затрудненными феноксильными группами по методу Реутова–Соколова (см. [108]); получение  $\sigma$ -палладированных комплексов с использованием  $Pd(ДБА)$ , описано в работах [109–115].

Во всех перечисленных выше реакциях этого раздела имело место окислительное присоединение различных субстратов к  $Pd(0)$  с образованием производных  $Pd(II)$ . Имеются две работы, в которых ДБА-соединения  $Pd(0)$  реагируют либо без изменения формальной степени окисления палладия [114], либо с образованием производных формально одновалентного палладия [115].

Авторы [114] при получении комплексов палладия с 1,4-диазабутadiенами использовали в качестве исходных соединений  $Pd_2(ДБА)_3$ ,  $Pd_2(ТБАА)_3$  и синтезированный ими  $Pd_2(ТТАА)_3$  (ТТАА — тритолуилиденацетонацетон). Однако им не удалось выделить ожидаемые комплексы типа  $(1,4\text{-диазабутадиен})Pd(ДБА)$ , так как они оказались слишком нестабильны. По мнению авторов [114] причина нестабильности подобных соединений заключается в несбалансированности электронодонорных и электроноакцепторных свойств 1,4-диазабутадиена и ДБА. В то время как первый является сильным  $\sigma$ -донором,  $\pi$ -акцепторных

<sup>7</sup> Более подробно см. обзор [107].

свойств ДБА явно недостаточно для того, чтобы уменьшить электронную плотность на атоме металла. Для стабилизации комплексов необходимо либо использовать менее основные диазабутADIены, либо применять лиганды более  $\pi$ -акцепторные, чем дибензилиденацетон. Следовательно, принцип подбора лигандов должен быть приблизительно такой же, как при синтезе  $\pi$ -олефиновых комплексов Pd(0), исходя из Pd<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub> (см. выше). Действительно, введение сильных электроноакцепторных заместителей в молекулу 1,4-дифенилдиазабутадиена привело к образованию стабильного соединения Pd(0). С другой стороны, использование в качестве сореагентов электроноакцепторных олефинов [тетрацианэтилен (TCNE), малеиновый ангидрид (МА), диметилфурмарат (DMF) и диэтилфурмарат (DEF)] позволило получить олефин-диазабутадиеновые комплексы Pd(0) с более основными диазабутадиенами:



R=*mpem*-Bu, R<sup>1</sup>=H, олефин=TCNE; R=*mpem*-Bu, R<sup>1</sup>=H, олефин=МА;  
R=*изо*-Pr, R<sup>1</sup>=H, олефин=МА; R=*цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>1</sup>=H, олефин=МА;  
R=*цикло*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=Me, олефин=DMF; R=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=H, олефин=DMF  
R=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=H, олефин=DEF; R=*mpem*-Bu, R<sup>1</sup>=H, олефин=DMF  
R=*mpem*-Bu, R<sup>1</sup>=H, олефин=DEF; R=*изо*-Pr<sub>2</sub>CH, R<sup>1</sup>=H, олефин=DMF

Если сравнить эти данные с данными табл. 4, то можно сделать вывод, что по своим  $\sigma$ -донорным свойствам все использованные диазабутадиены превосходят такие сильные  $\sigma$ -доноры, как триметил- и трифенилфосфиты, и напоминают тетраметилэтилендиамин.

Взаимодействие Pd<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub> с избытком MeNC приводит к образованию стабильных в отсутствие воздуха растворов, которые при действии иода дают производные Pd(II) — (MeNC)<sub>2</sub>PdI<sub>2</sub>. Сделан вывод, что система Pd<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub>/MeNC является синтетическим эквивалентом частиц Pd(MeNC)<sub>x</sub>. Действительно, взаимодействие Pd<sub>2</sub>(ДБА)<sub>3</sub> и метилизоцианида с [(MeNC)<sub>4</sub>Pd](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> дает с хорошим выходом димерные комплексы Pd(I) [115].

Аналогичные димеры, содержащие связи Pd—Pd, Pd—Pt и Pd—Mn, получены в работах [116, 117].

## VI. ПРИМЕНЕНИЕ ДБА-КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В последнее время ДБА-комплексы, особенно комплексы палладия, интенсивно изучаются в качестве катализаторов самых различных реакций. В табл. 5 сделана попытка систематизировать эти работы.

Из примеров, приведенных в таблице, можно сделать заключение о том, что катализ ДБА-комплексами палладия, по существу, мало чем отличается от катализа другими комплексами Pd(0) [160, 161], однако легкая доступность ДБА-производных и простота работы с ними делают использование этих катализаторов более предпочтительным.

\* \* \*

Основное количество работ по химии и установлению строения ДБА-комплексов переходных металлов выполнено в период 1971—1974 гг., дальнейшие публикации относились, главным образом, к использованию этих соединений как реагентов, катализаторов и т. п. В настоящее время ДБА-производные палладия и платины прочно вошли в

## Использование дибензилиденацетонных комплексов палладия в качестве катализаторов


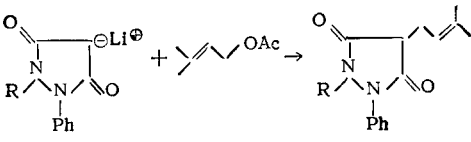
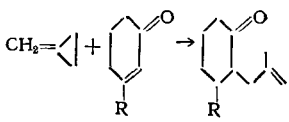
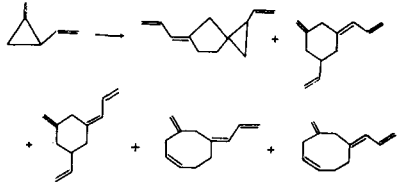
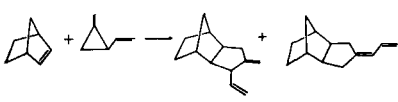
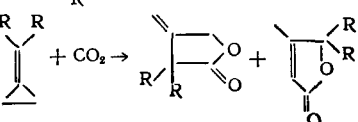
Процесс	Катализатор	Ссылки
	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	[118]
$\text{PhC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{PhCH}=\text{CH}_2$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{PhC}\equiv\text{CH}$	[119, 120]
$\text{R}^1\text{CH}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CHR}^3\text{OAc} + \text{Nu}^- \rightarrow \text{R}^1\text{CH}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CHR}^3\text{Nu} +$ $+ \text{R}^1(\text{Nu})\text{CH}(\text{R}^2)=\text{CHR}^3; \text{Nu}^-=\text{CH}(\text{COOMe})_2, \text{C}_6\text{H}_5^-$	$\text{Pd} (\text{ДБА})_2 \cdot \text{DPPE}$	[121]
$\text{RC}(\text{OLi})=\text{CHR}^1 + \text{OAc} \rightarrow \text{RC}(\text{O})\text{CH}(\text{R}^1)$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{DPPE}$	[122]
	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3$	[123]
$\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{C}(\text{O})\text{R}^2 + \text{CH}_2=\text{CH}\text{OZ} \rightarrow \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}\text{C}(\text{O})\text{R}^2)\text{CH}_2\text{OZ}$ $\text{Z}=\text{Me}, \text{PhCH}_2, \text{Ac}, \text{Ph}$	$\text{Pd} (\text{ДБА})_2 \cdot \text{DIOP}$	[124]
$\text{R}^1\text{CH}=\text{CH}\text{OR}^2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOR} \rightarrow \text{R}^1\text{CH}=\text{CH}\text{CH}(\text{COOR})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{L}$ $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{DPPE}$	[125]
	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$	[126]
	$\text{Pd} (\text{ДБА})_2 \cdot \text{PR}_3$	[127]
	$\text{Pd} (\text{ДБА})_2 \cdot \text{PR}_3$	[127]
$\text{PhCH}(\text{Me})\text{Br} \rightarrow \text{PhCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	$\text{R}_4\text{N} [\text{Pd} (\text{OH}) (\text{ДБА})_2]$	[128]
$\text{ArCH}_2\text{X} + \text{CO} \rightarrow \text{ArMe} + \text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$	$\text{Pd} (\text{ДБА})_2$	[129]
$\text{RCH}=\text{CH}\text{C}(\text{O})\text{COOR}' \xrightarrow{-\text{CO}_2} \text{RCH}=\text{CH}\text{C}(\text{O})\text{R}'$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{PR}_3$	[130]
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3$	[131]
$\text{R}-\text{C}(\text{N})=\text{C}(\text{R}') + \text{CO} \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{NCO})=\text{C}(\text{R}')\text{H}$	$\text{Pd} (\text{ДБА})_2$	[132]
	$\text{Pd} (\text{ДБА})_2 \cdot \text{PR}_3$	[133]

Таблица 5 (продолжение)

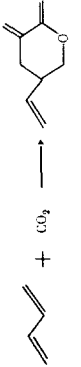
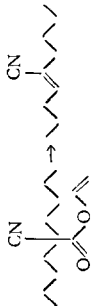
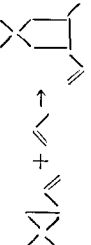
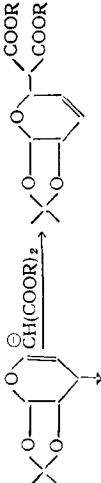
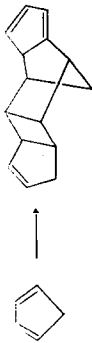
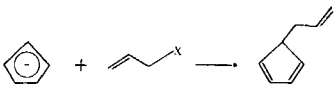
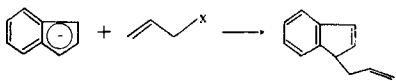
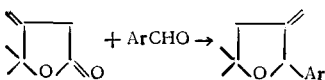
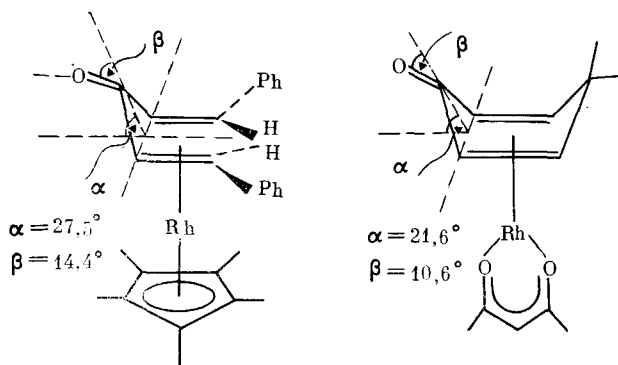
Процесс	Катализатор	Ссылки
	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[134]
$\text{RhCH=CH}_2 + \text{CO} + \text{MeOH} \rightarrow \text{PhCHCOOMe}$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[135]
$\text{CH}_2=\text{CH} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}(\text{OR})$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[136]
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{PR}_3$	[137]
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}(\text{OR})$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{PR}_3$	[137]
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{DCH}_2\text{CH}(\text{OD})$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{PR}_3$	[137]
$\text{R}'\text{CH}=\text{CH} + \text{ArN}_3\text{X} \rightarrow \text{R}'\text{CH}=\text{CHAr}$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2$	[138—140]
$\text{R}'\text{CH}=\text{CH} + \text{ArNac} \rightarrow \text{R}'\text{CH}=\text{CHAr} + \text{Ar}'\text{N}=\text{SiMe}_3$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2$	[141]
$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH} + \text{ArN}_3\text{BF}_4 \rightarrow \text{Ar}'\text{CH}=\text{CH} + \text{Ar}'\text{N}=\text{SiMe}_3$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{MeCN}$	[142]
$\text{ArCl} + \text{R}_4\text{Si}_2 \rightarrow \text{ArSiR}_3$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[143, 144]
$\text{CH}_2=\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{PPh}_3$	[145]
	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{PPh}_3$	[146]
$\text{RCH}=\text{C}=\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{RCH}=\text{CHCOOMe}$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{DPPE}$	[147]
	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{PR}_3$	[148]
	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{DPPE}$	[149]
$\text{RCONH}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCONH}_2$	$\text{Pd}(\text{ДБА})_2 \cdot \text{DPPE}$	[150]
$\text{PhCH}=\text{CH} + \text{PhTiX}_3 \rightarrow \text{PhCH}=\text{CHPh} + \text{Me}_3\text{Si}$	$\text{Pb}_2(\text{ДБА})_3$	[151]
$\text{R}^1\text{CH}=\text{CH} + \text{R}^2\text{CH}(\text{COOMe})_2 \rightarrow \text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{diphos}$	[152]
$\text{R}^1\text{CH}=\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R}^1\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[153]
	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[154]

Таблица 5 (окончание)

Процесс	Катализатор	Ссылка
$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{COOMe} \\ \text{R} \diagdown \text{C} \equiv \text{CH} \end{array} + \text{HCOONH}_4 \rightarrow \begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{C} = \text{CH}_2 \\ \text{R} \diagdown \end{array}$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{PR}_3$	[155]
$\text{R}^* \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{R}) \text{OCOMe} \xrightarrow[\text{MeOH}]{\text{CO}} \begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{C} = \text{C} \text{R}^* \\ \text{R}^1 \diagdown \end{array} \text{COOMe}$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{PPh}_3$	[156]
	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3$	[157]
		
	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3$	[158]
$\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C} \equiv \text{C} \xrightarrow{\text{HCOOH}/\text{NEt}_3} \text{алкены-1}$	$\text{Pd}_2 (\text{ДБА})_3 \cdot \text{PBu}_3$	[159]

арсенал препаративной металлорганической химии как высокореакционноспособные исходные соединения, пригодные для синтеза самых разнообразных классов Pd- и Pt-органических соединений. Однако молекула ДБА в металлорганической химии может представлять интерес не только в качестве олефинового или диенового лиганда как такового, но и как модельный структурный фрагмент ряда более сложных органических молекул других классов. Так, в работе [162] указано, что в качестве своеобразных «замкнутых» аналогов ДБА-комплексов типа (ДБА) $\text{RhC}_5\text{Me}_5$  [26] могут рассматриваться комплексы металлов с семихиноидными  $\pi$ -лигандами типа:



Правомерность такой аналогии подтверждена наблюдающимся значительным сходством углов  $\alpha$  и  $\beta$ , характеризующих конформационные изменения диеновой системы в результате  $\pi$ -координации двойных связей с атомом переходного металла [162].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Takahashi Y., Ito Ts., Sakai S., Ishii Y. // Chem. Commun. 1970. P. 1065.
2. Moseley K., Maitlis P. M. // Ibid. 1971. P. 982.
3. Koerner von Gustorf E., Grevels F. W., Krüger C. et al. // Z. Naturforsch. 1972. B. 276b. S. 392.
4. Iarr R. G., Parizer R. J. // Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 711.

5. Murrel J. The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules L.: Methuen; N. Y.: Wiley, 1963.
6. Paspaleev E., Kojucharova A.//Monatsh. Chem. 1969. B. 100. S. 1213.
7. Koerner von Gustorf E., Henry M. C., McAdoo D. J.//Lieb. Ann. Chem. 1967. B. 707. S. 190.
- ✓ 8. Херберхольд М. π-Комплексы металлов. Комплексы с моноолефиновыми лигандами. М.: Мир, 1975. С. 273.
9. Арбузов Б. А., Юлдашева Л. К., Анонимова И. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1485.
10. Hoshi T., Kawashima T., Okubo J. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 1147.
11. Bramley R., Le Fevre R. J.//J. Chem. Soc. 1962. P. 56.
12. Катаева Л. М., Катаев Е. Г., Моннафиров Т. Г.//Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 226.
13. Арбузов Б. А., Юлдашева Л. К., Анонимова И. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1258.
14. Tanaka H., Yamada K., Kawazura H.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1978. P. 231.
15. Bentley J. B., Everard K. B., Maraden R. J. B., Sulton L. E.//J. Chem. Soc. 1949. P. 2957.
16. Cherwinski W. J., Johnson B. F. G., Lewis J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1405.
17. Johnson B. F. G., Lewis J., Stephenson G. R., Vichi E. J. S.//Ibid. 1978. P. 369.
18. Ishii Y.//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1974. V. 239. P. 114.
19. Mann B. E., Sonoda A., Maitlis P. M.//цит. по J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 169.
20. Cherwinski W. J., Johnson B. F. G., Lewis J.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 52. P. C61.
21. Ukai T., Kawazura H., Ishii Y.//Ibid. 1974. V. 65. P. 253.
22. Alcock N. W., Herron N., Kemp T. J., Shoppee C. W.//Chem. Commun. 1975. P. 785.
23. Alcock N. W., Meester P., Komp T. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1979. P. 921.
24. Alcock N. W., Meester P.//Acta Cryst. 1979. V. B35. P. 609.
25. Lee H. B., Maitlis P. M.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 57. P. C87.
26. Ibers J. A., Maitlis P. M.//Ibid. 1974. V. 73. P. 389.
27. Mazza M. C., Pierpont C. G.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2955.
28. Mazza M. C., Pierpont C. G.//Chem. Commun. 1973. P. 207.
29. Pierpont C. G., Mazza M. C.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1891.
30. Pierpont C. G., Buchanan R. M., Downs H. H.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 124. P. 103.
31. Kawazura H., Tanaka H., Yamada K. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 3466.
32. Tanaka H., Kawazura H.//Ibid. 1979. V. 52. P. 2815.
33. Tanaka H., Kawazura H.//Ibid. 1980. V. 53. P. 1743.
34. Rosch N., Hoffmann R.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2656.
35. Malatesta L., Angoletta M.//J. Chem. Soc. 1957. P. 1186.
36. Keasey A., Mann B. E., Yates A., Maitlis P. M.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 152. P. 117.
37. Moseley K., Maitlis P. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 169.
38. Mazza M. C., Pierpont C. G.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2955.
39. Ishii Y., Hasegawa S., Kimura S., Itoh K.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 73. P. 411.
40. Howell J. A. S., Johnson B. F. G., Josly P. L.//Ibid. 1972. V. 39. P. 329.
41. Barton D. H. R., Gunatilaka A. A. L., Makanishi T. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 821.
42. Scholes G., Graham C. R., Brookhart M.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5665.
43. Paquette J. A., Photis J. M., Ewing G. D.//Ibid. 1975. V. 97. P. 3358.
44. Brookhart M., Nelson G. O., Scholes G., Watson R. A.//Chem. Commun. 1976. P. 195.
45. Cardacci G., Conzetti G.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 90. P. 49.
46. Vessieres A., Dixneuf P.//Tetrahedron Lett. 1974. P. 1499.
47. Vessieres A., Dixneuf P.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 108. P. C5.
48. Gillard R. D., Heaton B. T., Pilbrow M. F.//J. Chem. Soc. A. 1970. P. 353.
49. Heaton B. T., McCaffrey D. J. A.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 43. P. 437.
50. Parshall G. W., Wilkinson G.//Inorg. Chem. 1962. V. 4. P. 987.
51. Fong C. W., Kitching W.//Austral. J. Chem. 1969. V. 22. P. 477.
52. Practorius P., Korn F.//Ber. 1910. B. 43. S. 2744.
53. Stobbe H., Färber E.//Ibid. 1925. B. 58. S. 1548.
54. Shoppee C. W., Wang Y.-S., Sternhell S., Brophy G. C.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 1880.
55. Shoppee C. W., Henderson G. N.//Chem. Commun. 1974. P. 561.
56. Rubezhov A. Z.//Tetrahedron Lett. 1977. P. 2189.
57. Boyer M.//Compt. rend. C. 1966. V. 263. P. 1072.
58. Gasals P. F.//Bull. Soc. chim. France. 1963. P. 253.
59. Gasals P. F.//Ibid. 1963. P. 264.
60. Rubezhov A. Z., Gubin S. P.//Adv. Organometal. Chem. 1972. V. 10. P. 347.
61. Ashcroft S. J., Maddock A., Beech G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 462.
- ✓ 62. Херберхольд М. π-Комплексы металлов. Комплексы с моноолефиновыми лигандами. М.: Мир, 1975. С. 136.
63. Ito Ts., Takahashi Y., Ishii Y.//Chem. Commun. 1972. P. 629.
64. Ito Ts., Hasegawa S., Takahashi Y., Ishii Y.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 73. P. 401.

65. Tsuji J.//Ibid. 1986. V. 300. P. 281.
66. Randrup J. B., Immergut E. H.//Polymer Handbook. N. Y.: Intersci., 1966. P. 11.
67. Maitlis P. M.//The Organic Chemistry of Palladium. V. 1. N. Y.; L.: Acad. Press, 1971.
68. Blamd W. J., Kemmitt R. D. W.//J. Chem. Soc. A. 1968. P. 1278.
69. Cook C. D., Wang K. Y.//Inorg. Chem. 1971. V. 13. P. 2696.
70. Takahashi S., Hagiwara N.//J. Chem. Soc. Jap. (Pure Chem. Sect.). 1967. V. 88. P. 1306.
71. Itoh K., Ueda F., Ishii Y.//Intern. Conf. Organometal. Chem., Kyoto. 1977. 4A07. P. 62.
72. Itoh K., Ueda F., Hirai K., Ishii Y.//Chem. Lett. 1977. P. 877.
73. Green M., Howard J. A. K., Spencer J. L., Stone F. G. A.//Chem. Commun. 1975. P. 3.
74. Green M., Howard J. A. K., Spencer J. L., Stone F. G. A.//Ibid. 1975. P. 449.
75. Bennet M. A., Robertson G. B., Whip P. O., Yoshida T.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3797.
76. Moseley K., Maitlis P. M.//Chem. Commun. 1971. P. 1604.
77. Ito Ts., Hasegawa S., Takahashi Y., Ishii Y.//Ibid. 1972. P. 629.
78. Рубежов А. З.//Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы. М.: Наука, 1978. С. 566.
79. Grenouillet P., Neibecker D., Tkatchenko I.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 3189.
80. Рубежов А. З. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХЭОС АН СССР, 1967.
81. Sonoda A., Mann B. E., Maitlis P. M.//Chem. Commun. 1975. P. 208.
82. Mann B. E., Keasey A., Sonoda A., Maitlis P. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 338.
83. Sonoda A., Bailey P. M., Maitlis P. M.//Ibid. 1979. P. 346.
84. Keasley A., Bailey P. M., Maitlis P. M.//Chem. Commun. 1977. P. 178.
85. Bailey P. M., Keasey A., Maitlis P. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. P. 1825.
86. Keasey A., Maitlis P. M.//Ibid. 1978. P. 1830.
87. King R. B., Fronzaglia A.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 709.
88. Cotton F. A., Laprade M. D.//Ibid. 1968. V. 90. P. 5418.
89. Cotton F. A., Marks T. J.//Ibid. 1969. V. 91. P. 1339.
90. Stevens R. R., Shier G. D.//J. Organometal. Chem. 1970. V. 21. P. 495.
91. Roberts J. S., Klabunde K. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2509.
92. Muetterties E. L., Hirsekorn F. J.//Ibid. 1974. V. 96. P. 7920.
93. Wilke G., Schott H.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1966. V. 5. P. 583.
94. Sonoda A., Mann B. E., Maitlis P. M.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 96. P. C16.
95. Nesmeyanov A. N., Rybin L. V., Gubenko N. T. et al.//Ibid. 1974. V. 71. P. 271.
96. Otsuka S., Nakamura A., Tatsuno Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6994.
97. Cenin S., Pizzotti M., Porta F., La Monica G.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 88. P. 237.
98. Hasegawa S., Itoh K., Ishii Y. Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2675.
99. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Reutov O. A.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 97. P. 299.
100. Троицкая Л. Л., Грандберг А. И., Соколов В. И., Реутов О. А.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. С. 367.
101. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Reutov O. A.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 111. P. C13.
102. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A.//Ibid. 1975. V. 93. P. C11.
103. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Musaev A. A., Reutov O. A.//Ibid. 1982. V. 225. P. 57.
104. Башилов В. В., Маскаева Э. В., Мусаев А. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1597.
105. Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Реутов О. А.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. С. 371.
106. Bashilov V. V., Maskaeva E. V., Petrovskii P. V., Sokolov V. I.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 292. P. 89.
107. Башилов В. В., Соколов В. И., Реутов О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2069.
108. Milaeva E. R., Rubzhov A. Z., Prokofiev A. I. et al.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 188. P. C43.
109. Clark P. W., Dyke S. F.//Ibid. 1985. V. 281. P. 389.
110. Clark P. W., Dyke S. F.//Ibid. 1984. V. 276. P. 421.
111. Abicht H.-P.//Ibid. 1986. V. 311. P. 57.
112. McCrindle R., Stephenson D. K., McAlecs A. J., Wilson J. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 641.
113. Park S., Hedden D., Rheingold A. L., Roundhill D. M.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 1305.
114. Covell K. J., Stufkens D. J., Vrieze K.//Inorg. chim. acta. 1980. V. 47. P. 67.
115. Boehm J. R., Doonan D. J., Balch A. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4845.
116. Espinet P., Fornies J., Fortuno C., et al.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 317. P. 105.
117. Hoskins B. F., Steen R. J., Turney T. W.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 1831.
118. Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Попова Н. О. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 475.
119. Миньков А. И., Еременко Н. К., Ефимов О. А., Пономаренко А. Н.//А. с. 932692 СССР/Б. И. 1983. № 28.
120. Миньков А. И., Ефимов О. А., Капшутарь О. В., Еременко Н. К.//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1090.
121. Fiaud J. C., Malleron J. L.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 4437.
122. Fiaud J. C., Malleron J. L.//Chem. Commun. 1981. P. 1159.

123. Пат. 2108125 Англия//*Organometal. Comp.* 1983. V. 43. № 339.
124. Fiaud J. C., Hibon de Gournay A., Zarcheveque M., Kogan H. B.//*J. Organometal. Chem.* 1978. V. 154. P. 175.
125. Tsuji J., Shimizu I., Minami I., Ohashi Y.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 4809.
126. Balavoine G., Eskenazi C., Guillemot M.//*Chem. Commun.* 1979. P. 1109.
127. Binger P., Germer A.//*Chem. Ber.* 1981. B. 114. S. 3325.
128. Galomb V., Alper H.//*Chem. Commun.* 1983. P. 88.
129. Alper H., Hashem K., Heveling J.//*Organometallics.* 1982. V. 1. P. 775.
130. Пат. 133548. Европа//*Organometal. Comp.* 1985. V. 46. № 2660.
131. Пат. 4347232. США//*Ibid.* 1982. V. 41. № 3643.
132. Alper H., Mahatantila C. P.//*Organometallics.* 1982. V. 1. P. 70.
133. Inoue Y., Hibi T., Satake M., Hashimoto H.//*Chem. Commun.* 1979. P. 982.
134. Пат. 3317013. ФРГ//*Organometal. Comp.* 1985. V. 46. № 368.
135. Пат. 74866 (1983). Европа//*Ibid.* 1983. V. 42. № 3278.
136. Пат. 2459075 (1981). Франция//*Ibid.* 1981. V. 39. № 1025.
137. Inoue Y., Ohtsuka Y., Hashimoto H.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1984. V. 57. P. 3345.
138. Kikukawa K., Matsuda T.//*Chem. Lett.* 1977. P. 159.
139. Kikukawa K., Nagira K., Terao N. et al.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1979. V. 52. P. 2609.
140. Kikukawa K., Nagira K., Wada F., Matsuda T.//*Tetrahedron.* 1981. V. 37. P. 31.
141. Kikukawa K., Naritomi M., He G.-X. et al.//*J. Org. Chem.* 1985. V. 50. P. 299.
142. Kikukawa K., Ikenaga K., Nono K. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1984. V. 270. P. 277.
143. Пат. 57858 Европа//*Organometal. Comp.* 1982. V. 41. № 2324.
144. Пат. 4363925 США//*Ibid.* 1983. V. 42. № 1831.
145. Пат. 3403793 ФРГ//*Ibid.* 1985. V. 47. № 2625.
146. Minami I., Yuhara M., Shimizu I., Tsuji J.//*Chem. Commun.* 1986. P. 118.
147. Ahmar M., Cazes B., Gore J.//*Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 3795.
148. Shimizu I., Ohashi Y., Tsuji J.//*Ibid.* P. 3825.
149. RajanBabu T. V.//*J. Org. Chem.* 1985. V. 50. P. 3642.
150. Inoue Y., Taguchi M., Hashimoto H.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. V. 58. P. 2721.
151. Касаткин А. Н., Кулак А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 2527.
152. Balme G., Fournet G., Gore J.//*Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 3855.
153. Behr A., Kanne U.//*J. Organometal. Chem.* 1986. V. 309. P. 215.
154. Behr A., Keim W.//*Angew. Chem.* 1985. B. 97. S. 326.
155. Tsuj J., Sugiura T., Yuhara M., Minami I.//*Chem. Commun.* 1986. P. 922.
156. Tsuji J., Sugiura T., Minami I.//*Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 731.
157. Fiaud J.-C., Denner B., Malleron J.-L.//*J. Organometal. Chem.* 1985. V. 291. P. 393.
158. Inoue Y., Ajika S., Toyofuka M. et al.//*J. Mol. Catal.* 1985. V. 32. P. 91.
159. Tsuji J., Minami I., Shimizu I.//*Synthesis.* 1986. P. 623.
160. Maiflis P. M.//*The Organic Chemistry of Palladium.* V. 2. N. Y.; L.: Acad. press, 1971. 216 p.
161. Itoh K. *Fundamental Res. Organomet. Chem. Proc. China-Jap.—US Trilateral Semin. Pekin, June 1980.* N. Y.: Beijing, 1982. P. 149.
162. Nikanorov V. A., Rozenberg V. I., Yanovsky A. I. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1986. V. 307. P. 363.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва