

**Н. И. Коротких*, В. Ш. Саберов, Н. В. Глиняная, К. А. Маричев,
А. В. Киселев, А. В. Книшевицкий, Г. Ф. Раенко, О. П. Швайка**

КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КАРБЕНАМИ И КАРБЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

В обзоре обсуждаются проблемы эффективности катализа ряда органических реакций карбенами и их комплексами переходных металлов – одного из развивающихся направлений в современной органической химии. Среди превращений, катализируемых карбенами, уделено внимание перспективным для практики реакциям переэтерификации и бензоиновой конденсации, среди превращений, катализируемых карбеновыми комплексами металлов, – реакциям восстановления кратных связей и восстановительного дегалогенирования галогенароматических соединений, имеющих значение для органического синтеза и утилизации экотоксикантов.

Ключевые слова: карбеновые комплексы, карбены, бензоиновая конденсация, восстановление кетонов и галогенаренов, катализ, переэтерификация.

Синтез в 1960-х гг. первых карбеновых комплексов металлов, благодаря работам Фишера, Ванцлика, Лапперта, Офеле и Шрока [1], открыл новые возможности для изучения каталитического действия органических производных металлов. Индивидуальные карбены были получены существенно позже, на рубеже 1990-х гг. [2–4], но катализ стабильными карбенами ещё ранее стали осуществлять в экспериментах *in situ*, когда карбены генерировали непосредственно в реакционной среде [2]. Синтез стабильных карбенов дал мощный толчок развитию этого направления катализа, поскольку стало понятно, что, по крайней мере, некоторые структуры этого типа в определённых условиях могут существовать достаточно долго. Таким образом, сформировались два новых направления: катализ индивидуальными карбенами и катализ карбеновыми комплексами переходных металлов.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КАРБЕНАХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ С МЕТАЛЛАМИ

В карбенах общей формулы RR^1C : реакционным центром выступает ненасыщенный атом двухвалентного углерода, от свойств которого зависит каталитическое действие. Свойства его определяются в значительной степени электронной природой, а также стерическим влиянием групп R и R^1 .

В комплексах металлов общей формулы L_nMX_m атом металла M является реакционным центром, а карбен L – лигандом, оказывающим существенное влияние на электронное состояние атома металла и, как следствие, на каталитическую активность комплекса. В составе комплекса могут быть и другие некарбеновые лиганды X (чаще всего галогенид-, карбоксилат-, алкоксид-анионы). Особым типом карбеновых комплексов являются комплексы металлов в нулевой степени окисления L_nM . В этом случае атом металла участвует в формировании лишь донорно-акцепторных связей с лигандом.

Как известно, карбены могут существовать в двух электронных состояниях [4]. В синглетном одна из трёх гибридных sp^2 -орбиталей атома углерода несёт несвязанную электронную пару, обуславливая нуклеофильную функцию, а свободная p -орбиталь ответственна за электрофильные свойства. Синглетные карбены являются обычно амбифильными соединениями. В триплетных карбенах атом углерода помимо двух sp -гибридизованных орбиталей имеет две p -орбитали, содержащие неспаренные электроны.



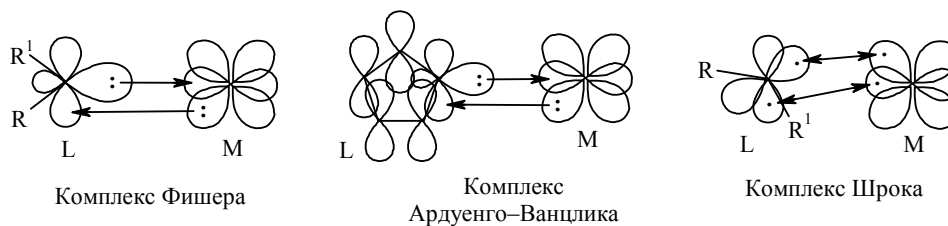
В гетерозамещённых и ароматических синглетных карбенах вакантная орбиталь участвует в сопряжении, поэтому такие карбены являются преимущественно нуклеофильными. Все синтезированные и используемые в настоящее время стабильные карбены относятся к нуклеофильным. Основность наиболее изученных из них (соединения **1–6**) заключена в интервале pK_a от 21 в $CDCl_3$ до 28 в $DMCO-d_6$ [5]. Для них следует ожидать проявления нуклеофильного катализа.

	1	2	3	4	5	6
pK_a	23.0	24.0	21.3	23.6	27.9*	27.1*
РА, ккал/моль	266.4	263.0	258.8	–	267.3	268.9
Растворитель	$DMCO-d_6$	$DMCO-d_6$	C_6D_6	C_6D_6	$DMCO$	$DMCO$

РА – сродство к протону (proton affinity).

* Расчетные данные в $DMCO$.

Карбеновые комплексы переходных металлов разделяют на три типа [6, 7].



1) Комплексы Фишера, в которых взаимодействие между металлом и лигандом реализуется в двух противоположных направлениях: от занятой орбитали карбена к вакантной орбитали металла (прямое донорное действие) и от занятой орбитали металла к вакантной орбитали карбена (обратное донорное действие), обеспечивая существенную степень двосвязности между карбеновым центром и атомом металла. Подобные комплексы характерны для карбенов, у которых существенно выражена амбифильность.

2) В комплексах Ардуенго–Ванцлика *p*-орбиталь карбенового атома углерода вовлечена в ароматическое сопряжение, и обратное донорное действие существенно ослабляется или почти не реализуется. Связи С–М в таких соединениях близки к одинарным.

3) В третьем типе комплексов – комплексах Широка – взаимодействие С–М осуществляется между неспаренными электронами металла и атома карбенового углерода в триплетном состоянии, а связи С–М близки к ковалентным.

Карбены и карбеновые комплексы переходных металлов показывают широкий спектр каталитической активности. Весьма важными превращениями, интенсивно изучаемыми в последнее время, являются катализируемые карбенами реакции переэтерификации, перегруппировки, полимеризации, окисления и восстановления, бензоиновая конденсация и катализируемые карбеновыми комплексами конденсации Соногаширы, Мизороки–Хека, Бухвальда–Хартвига, Стилла, Негиши, Корью–Кумады, реакция Штеттера, кросс-сочетание Сузуки–Мияуры, метатезис олефинов [8]. В настоящей работе рассматриваются прежде всего те аспекты катализа стабильными карбенами и карбеновыми комплексами, которые связаны с их эффективностью в реакциях переэтерификации и бензоиновой конденсации, в реакциях восстановления кратных связей спиртами и восстановительного дегалогенирования (гидродегалогенирования) галогенароматических соединений. Указанные превращения в настоящее время приобретают практическое значение. Так, например, реакция переэтерификации позволяет получать биодизельное топливо, гидродегалогенирование галогенаренов – решать проблему детоксикации галогенароматических отходов производства, реакции бензоиновой конденсации и восстановления кратных связей важны в органическом синтезе, в частности синтезе фармпрепаратов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАРБЕНОВ

До сих пор в известных работах по карбеновому катализу редко применялись непосредственно индивидуальные карбены. Чаще они генерировались *in situ*, и их выход не контролировался. Иногда в таких экспериментах вообще сомнительно образование свободных карбенов. Тем не менее все эти случаи в литературе относят к катализу карбенами.

Ввиду отсутствия в большинстве работ кинетических данных по катализу реакций стабильными карбенами и карбеновыми комплексами, для оценки эффективности катализа используются показатели TON (turnover number) и TOF (turnover frequency) [7]. TON – число циклов каталитического превращения, равное отношению числа молей продукта к числу молей катализатора, представляет собой показатель активности катализатора; TOF соответствует значению TON за определенный период времени, обычно 1 ч (измеряется в ч⁻¹), представляет собой показатель производительности катализатора. Иногда целесообразно использовать также показатель относительного TON (RTON, relative turnover number), когда одно из значений TON ряда принимается за единицу в расчёте на один карбеновый реакционный центр. Недостатком всех этих показателей является представление процесса при различных степенях превращения. Тем не менее весьма полезным является получение максимальных значений TON и TOF и сравнительных значений этих величин в равных условиях эксперимента или в сравнении с эталоном. В обоих случаях показатели TON и TOF характеризуют эффективность катализатора.

Реакция переэтерификации

Реакция переэтерификации – мягкий и эффективный метод синтеза сложных эфиров, используется в промышленности для получения биодизельных топлив и парфюмерных добавок. Для катализа реакции обычно применяются как кислотные, так и основные катализаторы.

В последнее десятилетие для катализа переэтерификации предложены также стабильные карбены. В реакции обычно требуется применение значительных количеств (до 4–5 моль. % катализаторов, например карбенов типа **7** или **8**), которые позволяют получить высокие выходы продуктов реакции. Однако эффективность катализа относительно невысока. Так, параметры TON и TOF при превращении метилбензоата в этилбензоат в избытке этанола составляют 17–19 и 1 ч⁻¹ соответственно [9, 10].



7 R = Alk, циклогексил, адамантил, 2,4,6-Me₃C₆H₂ (Mes), 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ (Dipp)

Дополнительное использование молекулярных сит позволяет проводить реакцию даже со стехиометрическими количествами реагентов, а значения TON и TOF возрастают до 20–60 и 30–220 ч⁻¹ соответственно [11, 12]. Вторичные спирты реагируют почти так же эффективно, как первичные, а третичные – существенно медленнее (для реакции адамантанола с этилацетатом получены значения TON 2.7, TOF 0.02 ч⁻¹) [13]. Весьма эффективна каталитическая переэтерификация виниловых эфиров (TON до 200 и TOF до 2300 ч⁻¹), однако из-за необходимости винилирования эфиров жирных кислот её нельзя применить для технологической переработки масел в биодизель [12].

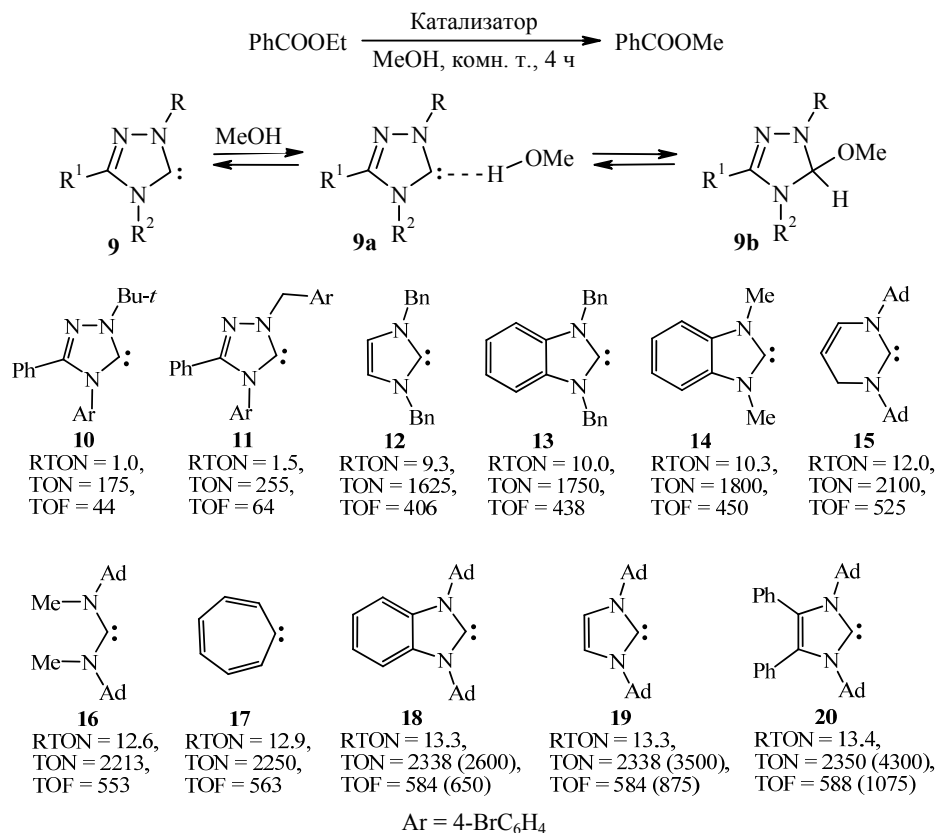
В недавней работе китайских авторов [14] показано, что конденсированный карбен – пиридо[1,2-*a*][1,2,4]триазол-5-илиден **8** – ускоряет реакцию переэтерификации 1-метилвинилацетата бензиловым спиртом, однако показатели TON и TOF невысоки (19 и 6 ч⁻¹ соответственно).

Для сравнения отметим, что малоэффективными катализаторами также являются третичные амины и метоксид натрия (TON 7–17, TOF 8–22 ч⁻¹), хотя последний как дешевый реагент (наряду с едким натром) применяется в промышленности при повышенных температурах для производства биодизельного топлива [12].

Переэтерификация успешно используется для получения хиральных эфиров [15]. Однако асимметрический синтез требует существенного повышения эффективности катализа, чтобы устранить потери дорогих хиральных катализаторов.

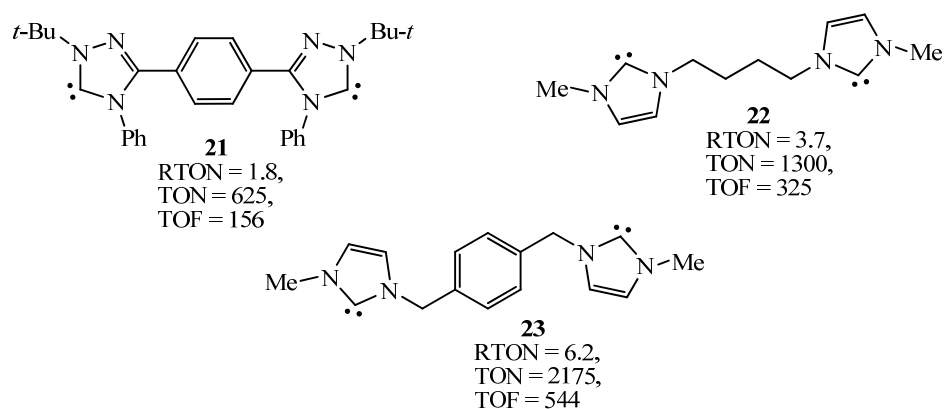
В наших работах [16, 17] изучено применение карбеновых катализаторов в превращении этилбензоата в метилбензоат в метаноле при комнатной температуре. В ходе реакции, присоединяя метанол, карбены (например структура **9**) способны переходить в Н-связанные комплексы **9a** или метоксиазолины **9b**. Используемые в обсуждаемых работах монокарбены **10–20** приведены на схеме ниже в порядке увеличения значений TON и TOF. В этом же направлении изменяется и RTON. Карбен **10** применяли в виде

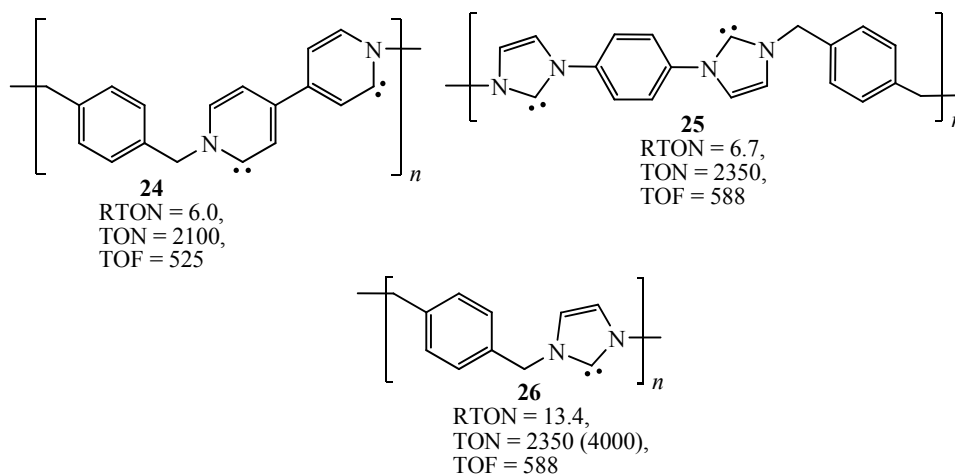
индивидуального соединения, остальные генерировали *in situ* из соответствующих солей.



Условия реакции: PhCOOEt–MeOH, 1:10, 0.04 моль. % катализатора (в скобках приводятся значения, полученные при использовании 0.01 моль. % катализатора)

Иное распределение соединений по эффективности характерно для поликарбенов **21–26**. Карбен **21** применяли в виде индивидуального соединения, остальные генерировали *in situ* из соответствующих солей. В описываемой выше реакции переэтерификации при использовании 0.04 моль. % катализатора для структуры **26** обнаружен существенно более высокий показатель RTON по сравнению с аналогами **24**, **25**, которые проявляют эффективность, близкую к бискарбену **23**.





По значениям TON указанные карбены располагаются в следующий ряд: **10<11<21<22<12<13<14<24≈15<23<16<17<18≈19≈20≈25≈26**.

Однако по значению RTON (в расчёте на одно карбеногетероциклическое ядро) картина несколько изменяется: **10<11<21<22<24<23<25<12<13<14<15<16<17<18≈19<20≈26**.

Наименее эффективен триаколилиден **10** (TON 175, TOF 44 ч⁻¹; значение RTON в описываемом ряду принято за единицу), существенно эффективнее схожий по структуре бискарбен **21**, RTON которого (1.8) уступает бисимидазол-2-илидену **22** (3.7). Несмотря на относительно невысокий уровень эффективности, применение больших количеств катализаторов **10** и **21** (5 моль. %) обеспечивает почти количественные выходы метилбензоата при комнатной температуре [16].

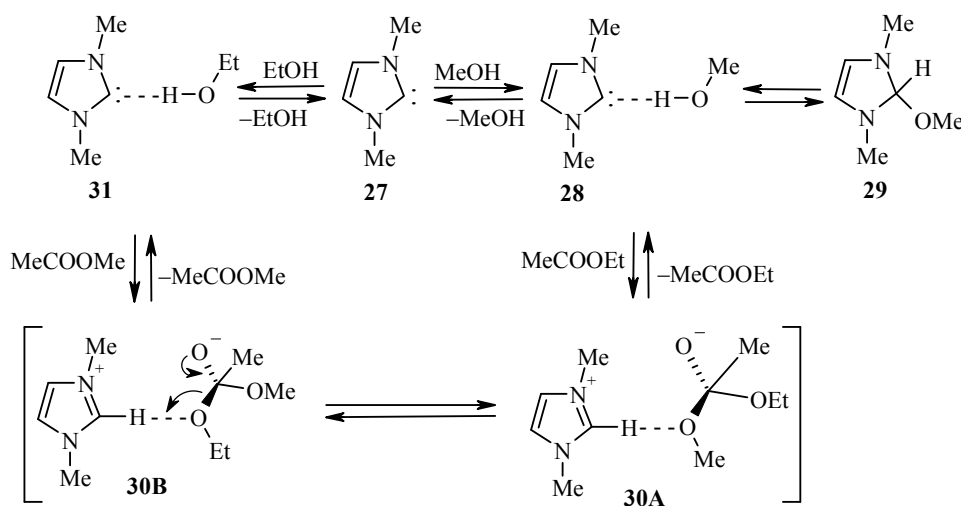
Далее в ряду идут поликарбен **24**, бискарбен **23** и поликарбен **25**, которые дают почти двойной прирост в эффективности (RTON 6.0, 6.2, 6.7) по сравнению со структурой **22**, близкие по эффективности имидазол-2-илиден **12** и бензимидазол-2-илидены **13**, **14** (RTON 9.3, 10.0, 10.3), которые оказались примерно в 1.5 раза эффективнее, чем карбены **23–25**. Ещё более высокую эффективность проявили карбены **15–20** (RTON 12.0–13.4) и полимерный карбен **26** (RTON 13.4). Значения TON при пониженных нагрузках высокоактивных карбенов **18–20** и полимерного катализатора **26** (0.01 моль. %) равны 2600, 3500, 4300 и 4000 ч⁻¹ соответственно. Насколько можно судить при сравнении с литературными данными, для структур **20** и **26** наблюдается наивысшая эффективность карбеновых катализаторов, показатели TON для которых почти в 20 раз выше по сравнению с лучшими карбеновыми катализаторами (соединения **7** (R = Me, Et, Mes), **8**), известными в литературе.

Следует подчеркнуть, что бискарбеновый катализатор **21** превосходит по эффективности в расчёте на один карбеновый центр аналогичный монокарбен **10**, а бискарбены и поликарбены **22**, **23**, **25** существенно (в 1.4–2.5 раза) уступают по эффективности монокарбену **12** [16, 17]. Возможное объяснение повышения каталитической эффективности бис[1,2,4]триазол-5-илидена **21** – сопряжение между карбеновыми центрами в молекуле. Отсутствие таковой в карбенах **22**, **23**, **25** ведёт к понижению эффективности катализа. Исключением является только полимер **26**, для которого эффективность имидазол-2-илиденового катализа поднимается выше уровня родственных моноядерных карбенов **12–14** [16]. Детальные причины эффекта пока не

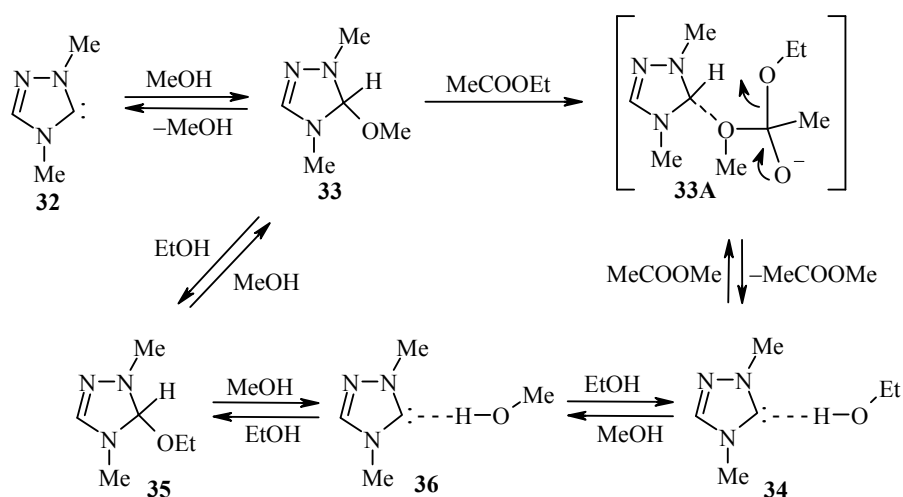
ясны. Отметим также повышенную эффективность катализа адамантил-содержащими карбенами **15**, **16**, **18–20**, среди которых по показателям TON особенно выделяются структуры **18–20**. Из сравнения эффективности катализа карбенами **12–14** и **22**, **23**, **26** видно, что однозначной зависимости эффективности катализа от основности систем, определяемой по значениям сродства к протону в вакууме, не отмечается.

Отметим, что применение индивидуального карбена **18** вместо его генерации *in situ* из соли при концентрации 0.01 моль. % позволяет увеличить выход метилбензоата с 26 до 61.5% и достичь ещё более высоких значений TON и TOF (6150, 1538 ч⁻¹), чем для катализаторов **19**, **20**, **26**. Значительное увеличение эффективности катализа при использовании индивидуальных карбенов свидетельствует о неполноте процессов образования карбенов *in situ*. Вместе с тем применение индивидуальных карбенов **10**, **21** существенно менее эффективно, чем применение генерируемых *in situ* карбенов других типов.

Предполагаемый механизм реакции переэтерификации в присутствии карбенов (например соединения **27**) включает участие одной из форм – метоксиазолиновой или Н-комплексной. Для имидазол-2-илиденов Н-комплексы **28** [16] предпочтительнее азолинов **29** (например, в случае моно- и бискарбенов **11**, **22** разница в энергиях ΔE составляет 0.8–6.5 ккал/моль) и реакция со сложным эфиром развивается, вероятно, с участием этих форм [18]. Важным в процессе является переход от метоксизамещённого интермедиата **28** к этоксизамещённому интермедиату **31**, что далее после обмена спиртами ведёт к регенерации интермедиата **28** и возобновлению процесса. Промежуточными формами на пути от аддукта **28** к аддукту **31** предполагаются комплексы **30A, B**.



Бензимидазол-2-илидены **13**, **14**, **18** и [1,2,4]триазол-5-илидены **10**, **11** дают со спиртами преимущественно азолины [19], причём триазолилиден **10** образует азолин более стабильный на $\Delta E = 3.3$ ккал/моль, а бензимидазол-2-илидены **13**, **14** – на 8.5 и 6.2 ккал/моль, чем соответствующие Н-комплексы. В случае [1,2,4]триазол-5-илиденов переэтерификация происходит при участии азолиновой формы **33**, бензимидазол-2-илидены реагируют с эфирами по сходному пути.



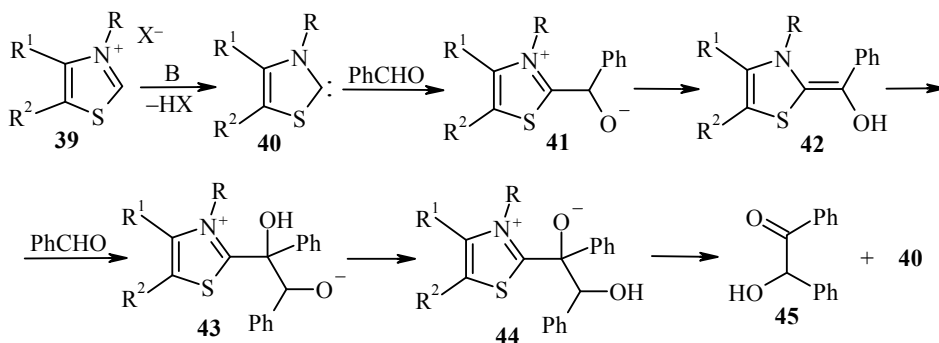
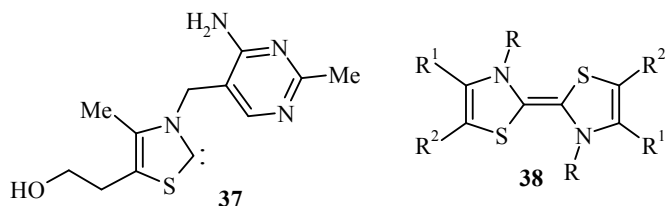
Приведённые результаты расчётов хорошо согласуются со структурами продуктов взаимодействия с метанолом имидазол-2-илиденов (Н-комплексы) и [1,2,4]триазол-5-илиденов (алкоксиазолины), доказанными методом РСА [18, 19].

Таким образом, карбены проявляют высокий каталитический эффект в реакции переэтерификации, позволяющий проводить процесс с высокими выходами в мягких условиях (при комнатной температуре) с небольшим расходом катализатора (0.03–0.04 моль. %). Например, переэтерификация подсолнечного масла с одним из наиболее эффективных катализаторов **26** (0.03 моль. % на одну сложноэфирную функцию) в мягких условиях (4 ч, 20 °С) даёт высокий выход (88%) легко перегоняющегося биодизельного топлива, состоящего в основном из метиловых эфиров линолевой (77%) и олеиновой кислот (23%). Значения TON и TOF в этом процессе составляют 2667 и 667 ч⁻¹ соответственно [16]. Использование карбенов в производстве биодизельного топлива зависит от решения вопроса о дешёвой (например мембранной) осушке масел.

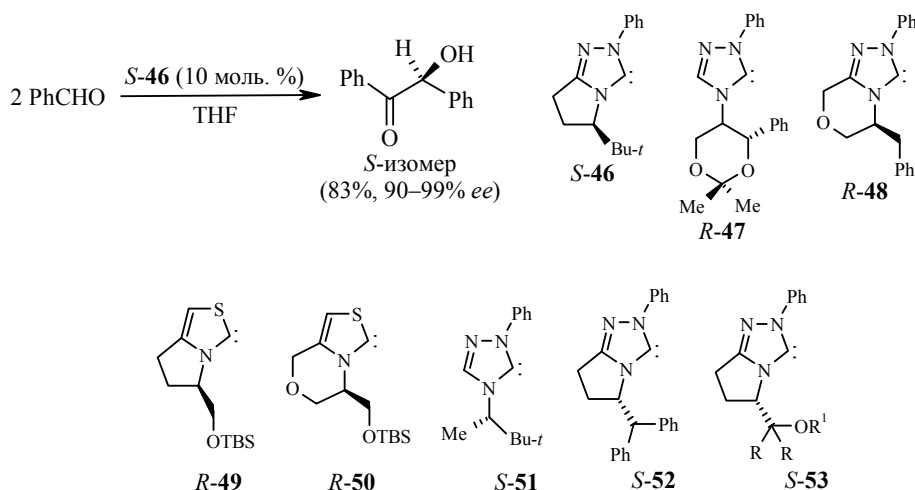
Бензоиновая конденсация

Бреслау еще в конце 1950-х гг. экспериментально показал [20, 21], что тиамин и тиазолиевые соли в щелочной среде способны катализировать бензоиновую конденсацию. Он впервые высказал гипотезу, что действующим началом реакции является тиазолилиден **37** как эффективный нуклеофильный карбеновый катализатор, образующийся в щелочной среде *in situ* из четвертичной соли. Эта гипотеза получила позже подтверждение и оказалась весьма плодотворной, особенно после открытия стабильных карбенов. На этой основе описан предполагаемый путь катализа бензоиновой конденсации тиаминном и родственными соединениями **39**. Взаимодействие протекает по пути похожему на катализ цианид-ионами этой реакции через интермедиаты **41–43** с образованием цвиттер-иона **44**, распад которого приводит к бензоину **45** и регенерации катализатора **40**.

Реакцию успешно катализируют также димеры карбенов, например аза-тиафульвалены **38**.



Реакция в присутствии 10 моль. % карбенового катализатора даёт хорошие выходы бензоинов, а применение хиральных катализаторов ведёт к продуктам реакции с асимметричными атомами углерода. В качестве хиральных катализаторов предложены, в частности триаколилилены **46–48**, **51–53** и тиазолилилены **49**, **50** [22], генерируемые *in situ*.



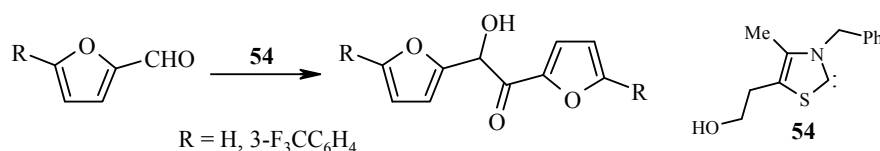
В ряде случаев энантиомерные избытки, получаемые для бензоинов, достигают 90–99% при высоких выходах этих продуктов [23]. Внутримолекулярные варианты бензоиновой конденсации дают возможность синтезировать циклические α -гидроксикетоны. Многочисленные результаты, полученные в этой области, подробно изложены в обзоре [24]. В большинстве случаев необходимо применение больших количеств катализаторов (они редко бывают ниже 5 моль. %), что означает низкую эффективность катализа реакции (TON 8–13, TOF < 1 ч⁻¹).

В недавней работе Эндерса [25] проведено асимметрическое превращение гетероциклических альдегидов с трифторметилкетонами, при этом получены ацилоины с высокими выходами (69–96%), а энантиомерный избыток находится в пределах 39–85%. Однако, эффективность катализа и здесь невелика

(TON < 10, TOF < 1 ч⁻¹). Асимметрическая реакция бензальдегида проводилась в присутствии катализаторов типа **51** и **52** в присутствии 10 моль. % соответствующих солей и гексаметилдисилазанида калия (KHMDs) или аминов в качестве оснований [26].

Выходы бензоина достигают в некоторых случаях 90–93%, однако не все эксперименты дают удовлетворительные результаты. Так, в присутствии третичных аминов (триэтиламина и диизопропилэтиламина) выходы бензоина составляли 0–5%. Лишь применение KHMDs и такого высокоосновного амина как 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен позволяет получать хорошие результаты с борфторидными солями 1,2,4-триазиолиевого и тиазолиевого типа. Энантиомерные избытки достигают 95% [26].

Фуруины с высокими выходами (66–96%) получены при катализе индивидуальным карбеном Эндерса (1,3,4-трифенил-1,2,4-триазол-5-илиденом), его метоксиазиолоиновой формой и карбеном **54**, генерируемым *in situ* (все 5 моль. %) [27]. При использовании указанных катализаторов в реакции 5-(3-трифторметилфенил)фурфурола в равных условиях выходы фуруина составили 98, 89 и 86% (TON 19.6, 17.8 и 17.2 ч⁻¹ соответственно).



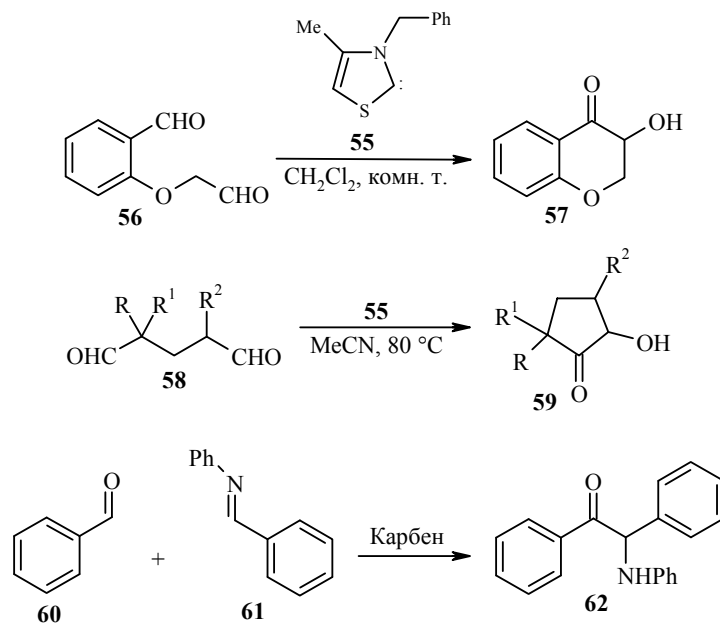
Чистый карбен Эндерса может применяться и в меньших дозах (1 моль. %), если проводить реакцию без растворителя. Реакция с фурфуролом при этом протекает экзотермически, повышается также эффективность процесса: выход фуруина составляет 78%, TON 78, TOF 156 ч⁻¹ [27].

Сопоставлена каталитическая эффективность двух карбенов ряда имидазола и бензимидазола с адамантильными заместителями в структуре (соединения **18**, **20**) в реакции бензоиновой конденсации фурфурола и бензальдегида [28]. Генерируемый *in situ* карбен **18** позволяет достичь значений TON 10.8 и TOF 0.3 ч⁻¹ даже при проведении реакции в растворе (концентрация 5 моль. %), в случае карбена **20** значения TON и TOF несколько выше (15.4 и 1 ч⁻¹). При использовании индивидуального карбена **18** значения TON и TOF заметно возрастают (62 и 3.8 ч⁻¹, концентрация катализатора 1 моль. %). Применение индивидуального карбена **18** при концентрации 0.5 моль. % без растворителя обеспечивает значение TON 120 ч⁻¹, являющееся, вероятно, наивысшим значением TON для данной реакции на сегодня.

Пиридо[1,2-*a*][1,2,4]триазол-5-илиден **8** [14] также проявляет каталитические свойства в конденсации бензальдегида, причём показатели TON и TOF достигают 47 и 3 ч⁻¹ соответственно при использовании 2 моль. % генерируемого *in situ* катализатора в растворе тетрагидрофурана.

Катализ карбенами внутримолекулярной бензоиновой конденсации используется для получения гетеро- и карбоциклических соединений. Так, при циклизации формилметилсалицилового альдегида (**56**) в присутствии карбена **55** получен 3-гидрокси-2,3-дигидрохромон (**57**) [29, 30]. Диальдегиды **58** циклизуются в гидроксипентаноны **59**.

Аналогичную межмолекулярную реакцию азабензоиновой конденсации бензальдегида (**60**) и бензальанилина (**61**), ведущую к аминкетону **62**, также катализируют карбенами [31, 32].



Недавно осуществлена попытка повысить эффективность катализа конденсации бензальдегида путём генерации карбенов *in situ* из прекурсоров – имидазолиевых и бисимидазолиевых солей – под действием гидроксида натрия (20 моль. %) в кипящем растворе тетрагидрофурана с добавкой 10% воды [33]. По данным авторов, в этом случае в течение 20–90 мин при концентрации катализатора 0.5 моль. % образуется бензоин с высоким выходом, а при концентрации катализатора 0.05 моль. % – с умеренным выходом (до 50–60%). Значения TON и TOF достигают при этом больших значений (1100–1240 и 533–1005 ч⁻¹ соответственно). Однако подтверждений этих данных в литературе пока нет. Повторение авторами обзора эксперимента по конденсации бензальдегида в присутствии 0.5 моль. % перхлоратной соли – прекурсора бискарбена **22** – позволило получить только 1% продукта реакции после 45 мин реакции и 18% после 15 ч реакции в условиях работы [33]. Значения TON и TOF при этом составили 36 и 2.4 ч⁻¹.

Проведение реакции бензальдегида в присутствии 1,3-димезитилимидазол-2-илидена (IMes) в ионной фосфониевой жидкости (тетрадецилтригексилфосфоний декааноате или хлориде) даёт бензоин с выходом 40% [34].

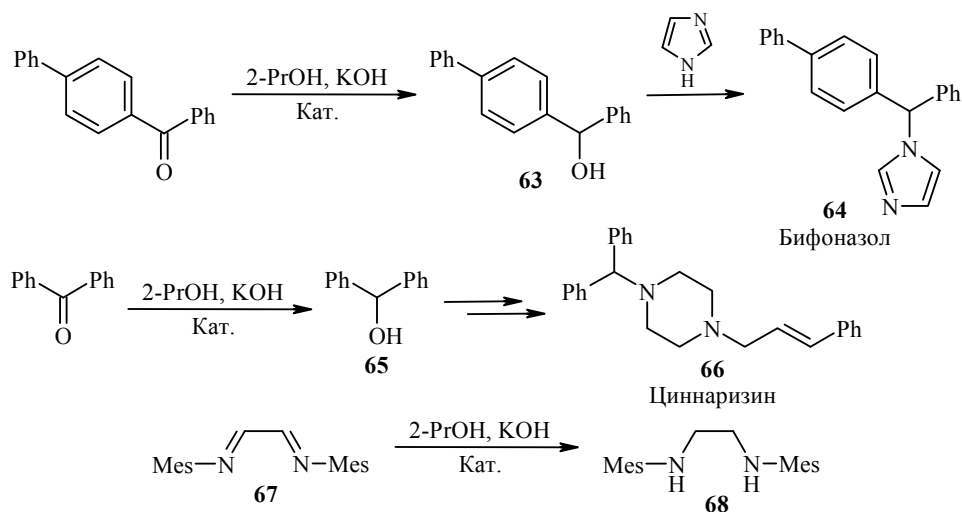
Как видно из приведенных данных, эффективность катализа бензойной конденсации карбенами является невысокой. Максимальные значения достигнутых показателей TON и TOF – 120 и 156 ч⁻¹ соответственно.

КАТАЛИЗ КАРБЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

По сравнению с карбенами данный вид катализаторов является более изученным. Это обусловлено как применением в них различных видов металлов, которые являются каталитическими центрами, так и различных карбеновых лигандов, число которых с каждым годом растёт. В настоящем разделе очерчены типы карбенокомплексных катализаторов и направления катализа, касающиеся реакций восстановления кратных гетероатомных связей, окисления спиртов, замещения галогенов на водород в ароматическом ядре.

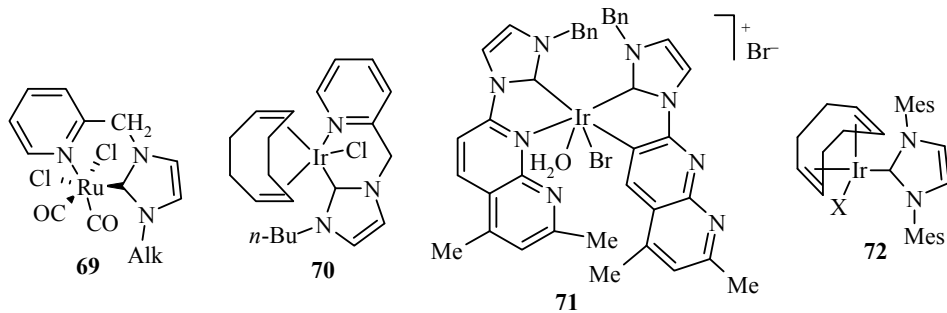
Восстановление кратных связей спиртами

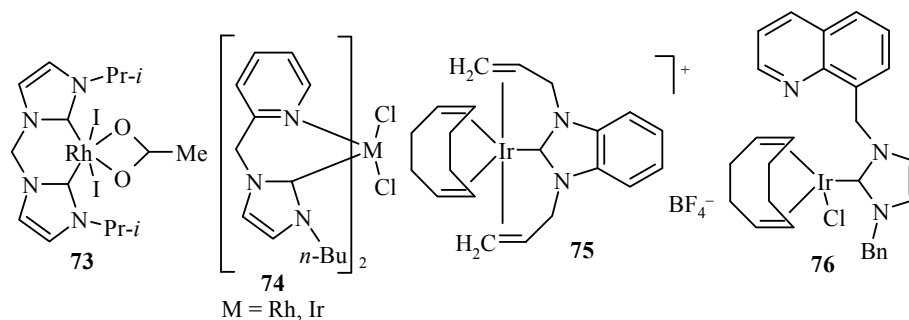
Одним из наиболее перспективных направлений катализа реакций восстановления связей C=O, C=N, C=C является восстановление спиртами в присутствии щелочей. Обычно процесс проводят в кипящих низших спиртах в присутствии малых количеств катализаторов, что позволяет переводить альдегиды и кетоны в первичные и вторичные спирты, имины в амины, олефины в производные алканов. Реакция может быть полезна в химической и химико-фармацевтической промышленности, в частности для получения таких препаратов, технологии которых включают стадии получения вторичных спиртов (например соединение **63** – для производства Бифоназола **64**, дифенилкарбинол **65** – для производства Циннаризина **66**) [35]. Весьма перспективным может быть синтез замещённых диаминов **68** из соответствующих дииминов **67** подобный восстановлению моноиминов [36].



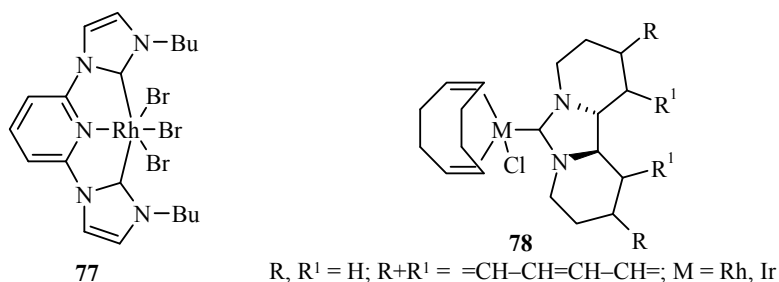
Восстановителем в реакции выступает алкоксид-ион, содержащий в α -положении атом водорода, номинально являющийся источником гидрид-ионов.

Хорошо известен катализ реакции карбеновыми комплексами родия(I–III), иридия(I–III) и рутения(I–III) [37–56]. По эффективности катализа выделяются комплексы типа **69** [37], **70** [42], **71** [49], **72** [46], **73** [37], **74** [42] и **75** [41], которые ускоряют реакции восстановления альдегидов и кетонов изопропанолом при 80 °С в щелочной среде примерно одинаково. Так, при восстановлении ацетофенона с указанными катализаторами достигаются значения TON 890–1000, TOF 220–960 ч⁻¹, для восстановления *n*-метилбензальдегида с катализатором **73** получены значения TON 1000 и TOF 1300 ч⁻¹, а для 2-нафталальдегида – 1000 и 3000 ч⁻¹ соответственно [40].





Восстановление ароматических кетонов, которые менее активны в реакции, в присутствии катализаторов **69–74** не изучалось. Ионизированный катализатор **77** при восстановлении циклогексанона позволяет достичь значений TOF до 6000 ч^{-1} [41]. Близкий результат даёт катализатор **76**: для ацетофенона TON 1800, TOF 5400 ч^{-1} , для *n*-хлорацетофенона TON 1900, TOF 11400 ч^{-1} , для бензофенона – TON 1800, TOF 1800 ч^{-1} [50]. Комплекс **77** катализирует реакцию восстановления бензофенона с наибольшим показателем TON (10580), однако TOF в этом случае существенно меньше (441 ч^{-1}) [39]. Продолжительность процесса в присутствии этого катализатора остаётся значительной (до 24 ч), но выходы весьма высокие (85–86%).

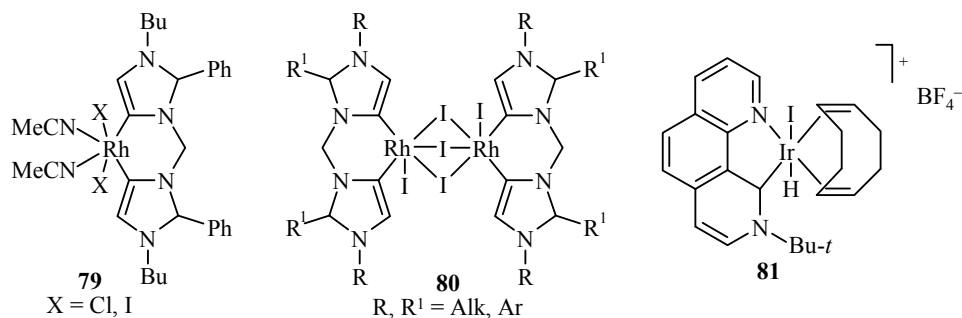


Существенным недостатком катализаторов **69–77** является их малая доступность из-за дороговизны сырья (производные родия, иридия и рутения).

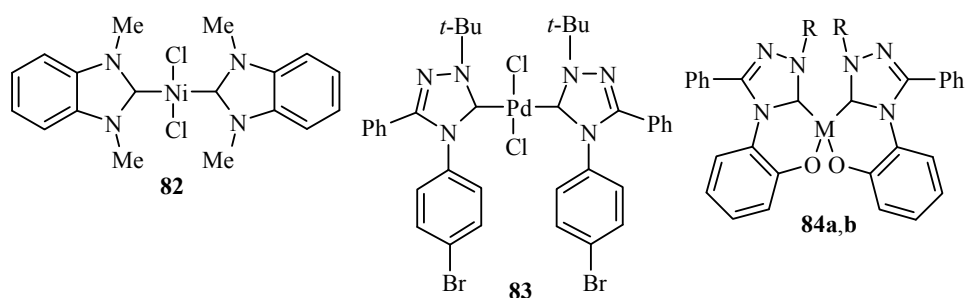
Хиральные катализаторы **78** применены для получения оптически активного 1-фенилэтанола, однако энантиомерные выходы продукта низки (7–24% *ee*) [57].

Катализаторы на основе родия **79**, **80**, содержащие нестандартные цвиттер-ионные имидазолий-4-идные фрагменты, показывают умеренную эффективность в реакции восстановления бензофенона (TON до 330, TOF до 200 ч^{-1}) [58].

Кроме восстановления ацетофенонов комплекс **81** катализирует аналогичное превращение непредельных альдегидов и кетонов, причём восстанавливается и олефиновая, и карбонильная группы. Эффективность катализа последней реакции сопоставима с таковой для обычных кетонов [59].

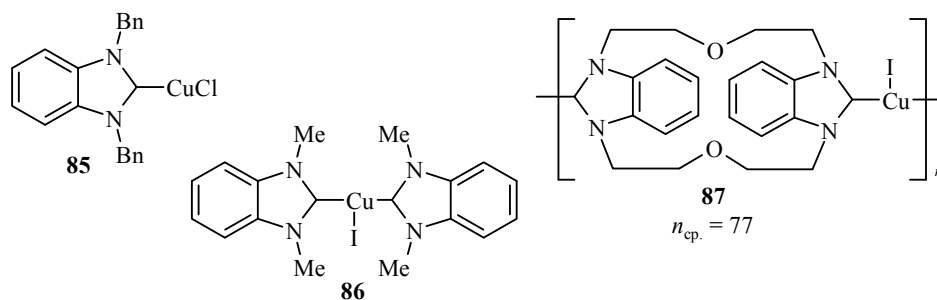


Изучение каталитической эффективности карбенов и ряда карбеновых комплексов меди(I), никеля и палладия в реакции восстановления диарил-кетонов (фенил-4-дифенилкетона и бензофенона) спиртами в щелочной среде показало, что индивидуальные карбены малоэффективны в этой реакции (TON 9.7, TOF 0.75 ч⁻¹ против TON 0.65, TOF 0.05 ч⁻¹ в расчёте на каталитическое действие только гидроксида калия) [60, 61]. Заметно большую активность обнаруживают бискарбеновый комплекс никеля **82** (TON 560, TOF 160 ч⁻¹). Комплекс палладия **83** весьма активен в начале реакции (TON 750, TOF 3000 ч⁻¹), однако далее катализатор дезактивируется. Большую эффективность проявляют хелатные никелевый и палладиевый комплексы **84a,b** (TON 4500–7000, TOF 1500–3500 ч⁻¹).

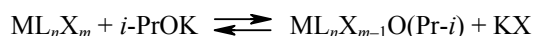


84 a M = Ni, R = 1-Ad; **b** M = Pd, R = *t*-Bu

Эффективность монокарбенового комплекса меди(I) **85** в реакции восстановления дифенил-4-ил фенил кетона (TON 5300, TOF 883 ч⁻¹) близка к таковой для хелатного никелевого комплекса **84a** [60, 61]. Наибольшую эффективность проявляют бискарбеновый комплекс **86** (значения TON 50000, TOF 20000 ч⁻¹) и полимерный краун-карбеновый комплекс меди **87** (*M* 43800) (в реакциях восстановления дифенил-4-ил фенил кетона и бензофенона TON 80000–85000, TOF 28330–32000 ч⁻¹). Повышенный каталитический эффект полимерного комплекса **87** по сравнению с бискарбеновым комплексом **86** обусловлен, вероятно, кооперативным действием карбенометаллических звеньев этой наномолекулы (длина молекулы ~150 нм).

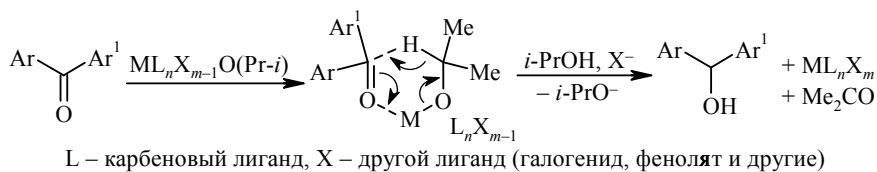


Предполагаемая схема катализа реакции восстановления кетонов изопропанолом в присутствии гидроксида калия представлена ниже. Вначале, по-видимому, происходит обмен галогенид-иона на алкоксид-анион с образованием комплексного алкоксида металла [60].

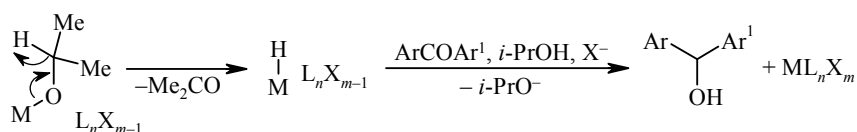


Далее, по аналогии с восстановлением по Меервейну–Понндорфу–Верлею, осуществляется взаимодействие карбонильного соединения с вакантной *d*-орбиталью металла и перенос гидрид-иона с алкоксида-иона на карбониль-

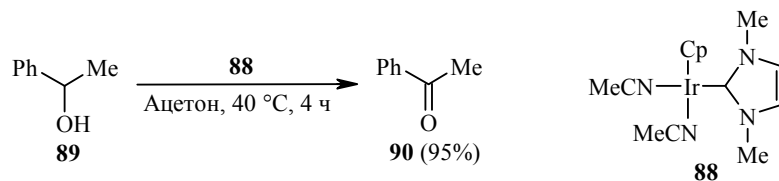
ный атом углерода в циклическом переходном состоянии. Аналогично в хелатных комплексах **84a,b** может происходить вытеснение фенолят-иона из координационной сферы металла с последующим восстановлением структуры хелата после выделения ацетона [60].



Возможен также путь, предложенный ранее [62], в котором в качестве интермедиата выступает гидрид металла, который восстанавливает кратную связь. Такой ход реакции подтверждается в ряде случаев выделением гидридов переходных металлов и их выраженными восстановительными свойствами [8].



Окисление спиртов поOppenauэру. Обратной реакцией восстановлению кетонов спиртами является окисление спиртов поOppenauэру. Установлено, что превращение эффективно катализируется иридиевым карбеновым комплексом **88**, давая высокий выход кетона **90** (95%) (TON 950, TOF 237 ч⁻¹) [63].



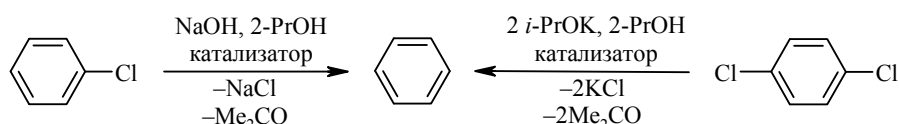
Как видно из приведённого материала, среди большого количества данных по катализу реакций восстановления кратных связей и различий в структуре объектов восстановления, весьма перспективны результаты по применению карбеновых комплексов меди(I) **86**, **87**, для которых достигаются высокие показатели TON и TOF (50000–85000, 20000–32000 ч⁻¹) в реакции восстановления бензофенона и его аналогов. Таким образом, становится возможным избежать применения комплексов дорогих металлов (родия, иридия, рутения) в промышленных процессах [60, 61].

Реакция гидродегалогенирования галогенаренов

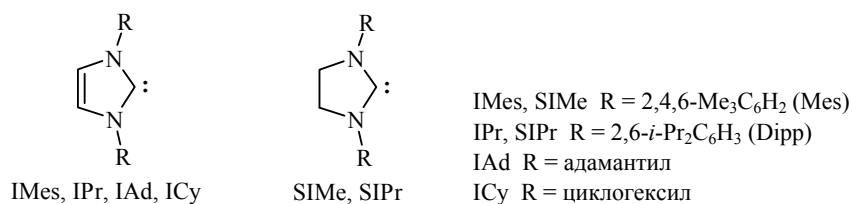
Разработка методов дегалогенирования галогенаренов тесно связана с проблемой утилизации отходов их производства. Галогенароматические соединения вошли в широкую промышленную практику в 1950-е гг. и со временем стали широко применяемыми пестицидами, фармпрепаратами, пластификаторами, термодобавками. Но на сегодняшний день выявлено вредное действие большинства галогенароматических соединений, среди которых особенно выделяются диоксины, родственные полихлордибензофураны (фураны), ДДТ, гексахлорбензол, полихлорбифенилы. Все эти соединения Стокгольмской конвенцией от 22 мая 2001 г. внесены в перечень 12 наиболее опасных "стойких органических загрязнителей" [64].

Другая опасность исходит от постоянных источников генерации галогенароматических соединений (мусоросжигающие и коксохимические предприятия). Поэтому проблема дегалогенирования является в настоящее время весьма актуальной.

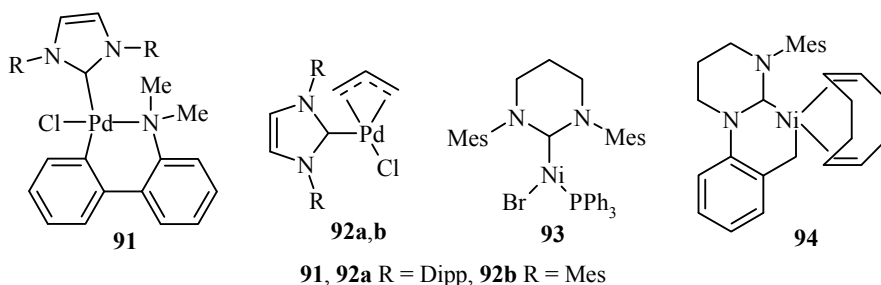
Обычно реакция дегалогенирования галогенаренов проводится в спиртах под действием гидроксидов или алкоксидов металлов. В равновесных процессах в изопропанол указанные реагенты образуют изопропоксиды металлов, которые осуществляют восстановление.



Наилучшими катализаторами реакции на сегодня являются карбеновые комплексы палладия. Применение *in situ* генерированного катализатора на основе Pd(dba)₂ и карбена 1,3-димезитилимидазолин-2-илидена (SIMe, S-saturated) даёт возможность получать высокие выходы продукта дегалогенирования моногалогенбензолов при температуре 100 °С в диоксане (TON до 50, TOF до 50 ч⁻¹) [65]. Катализаторы типа L₂Pd, полученные на основе карбенов **7** и их насыщенных аналогов (IMes, IPr, IAd, ICy, SIPr), дают худшие результаты (TON до 28, TOF до 28 ч⁻¹).



Хелатный комплекс **91** обеспечивает умеренную эффективность в реакциях дегалогенирования монохлорбензолов при комнатной температуре [66] (TON 100, TOF 200 ч⁻¹). Несколько выше активность соединения **92a**, но уже по отношению и к дизамещённым субстратам, например *n*-дихлорбензолу при 60 °С (TON 200, TOF 110 ч⁻¹) [67]. Применение микроволнового излучения при 120 °С даёт наивысшую скорость реакции и почти количественный выход достигается в течение 2 мин (TON 3800, TOF 114000 ч⁻¹ для реакции *n*-дихлорбензола).

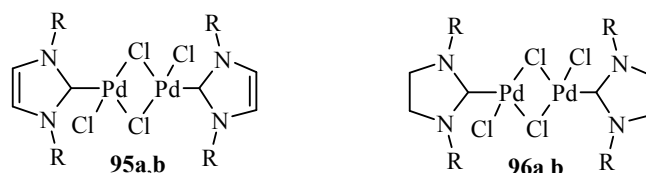


Для дегалогенирования также применяли комплекс никеля **93**, который получен из Ni(PPh₃)₂Br₂ действием соответствующим карбеном [68]. Его каталитическая эффективность в реакции дебромирования *n*-бромфторбензола невелика (TON 22 и TOF 44 ч⁻¹), а в реакции дехлорирования *n*-хлорфторбензола ещё ниже (TON 15 и TOF 4 ч⁻¹). Прямое действие на комплекс

никеля(0) Ni(COD)₂ карбеном приводит к соединению **94**, которое, однако, разрушается при нагревании в толуоле, высвобождая никель [68].

Катализаторы, которые получают на основе ацетилацетоната никеля, восстанавливаемого алкоксидами до состояния никель(0), и гетероциклического карбена IMes, использовали для дефторирования фторбензолов [69]. Для этого генерировали комплексы типа IMes₂Ni и IMesNi. Выяснилось, что первый из них менее эффективный, чем второй. При дефторировании 1-фторнафталина изопропоксидом натрия в кипящем тетрагидрофуране при 100 °С выход продукта реакции при катализе комплексом IMesNi был 57%, при катализе комплексом IMes₂Ni – 36%. Применяя изопентоксид натрия при 100 °С, удаётся достичь наивысших показателей TON и TOF (31 и 10 ч⁻¹ соответственно для катализатора IMesNi). Наблюдается следующий ряд эффективности комплексов в данной реакции (TON, TOF, ч⁻¹): IMesNi (31, 10) > IPrNi (29, 10) > SIMesNi (23, 8) > SIPrNi (18, 6). Загрузки катализаторов довольно велики – 3 моль. %.

Применяя катализатор (IPrPdCl₂)₂ **95a**, в реакции дегалогенирования полихлорбифенилов при 80 °С в изопропанолe [70] при действии едкого натра достигаются высокие показатели TON и TOF (10000 и 417 ч⁻¹ соответственно). Ещё более высокий результат получен при дегалогенировании *o*-дихлорбензола в указанных условиях, но под действием *трет*-бутоксидка калия (TON 25000, TOF 1040 ч⁻¹). На примере реакции 1,2,4,5-тетрахлорбензола с *трет*-бутоксидом калия показано, что целый ряд катализаторов **92,95–96 a,b** проявляют высокую эффективность, а катализатор **95a** наиболее эффективный из них. Так, при действии *трет*-бутоксидка калия на 1,2,4,5-тетрахлорбензол и концентрации 0.02 моль. % палладия указанные катализаторы располагаются в следующий ряд по эффективности в расчёте на один атом хлора (TON, TOF, ч⁻¹): **95a** (19700, 821) > **92b** (17250, 719) > **96a** (16700, 696) > **92a** (16550, 690) > **95b** (14750, 615) > **96b** (12100, 504).



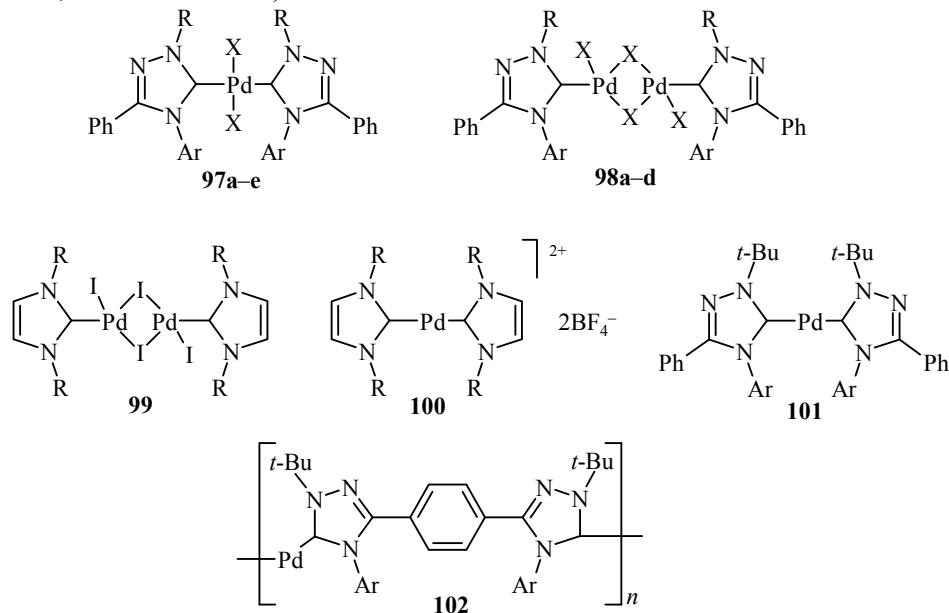
95, 96 a R = Dipp, **b** R = Mes

Проведено сопоставление эффективности ряда 1,2,4-триазол-5-илиденовых и имидазол-2-илиденовых комплексов палладия **97–102** в реакции гидродегалогенирования *n*-дихлорбензола *трет*-бутоксидом калия, *трет*-бутоксидом натрия и гидроксидом натрия в изопропанолe при 80 °С*.

Как видно из приведённых ниже данных, реакция восстановительного дехлорирования *n*-дихлорбензола протекает с большинством используемых карбеновых комплексов достаточно эффективно. Но с *трет*-бутоксидом калия и триазолилиденовыми комплексами **97a–e**, **98a–c** она идёт медленнее (максимальные значения TON и TOF достигают 1400–1440 и 176–180 ч⁻¹ соответственно для стерически экранированных комплексов **97d** и **98c**).

* Здесь и далее до конца раздела обсуждаются результаты и приводятся данные работы: В. Ш. Саберов, Н. И. Коротких, Н. В. Глиняная, А. В. Киселев, Т. М. Пехтерева, Г. Ф. Раенко, А. Ф. Попов, О. П. Швайка, *Доп. НАН України*, в печати (2013).

Описанный выше комплекс имидазол-2-илидена **95a** почти на порядок более эффективен в данной реакции по сравнению с соединениями ряда **97**, **98**: TON до 17600, TOF до 1560 ч⁻¹. С заменой в нем хлорид-иона на иодид (комплекс **99**) эффективность катализа дополнительно возрастает (TON до 44000, TOF до 1830 ч⁻¹).



97 a Ar = 4-BrC₆H₄, R = *t*-Bu, X = Cl; **b** Ar = 4-BrC₆H₄, R = *t*-Bu, X = I;
c Ar = 4-MeC₆H₄, R = *t*-Bu, X = I; **d** Ar = Mes, R = Ad, X = I; **e** Ar = Dipp, R = *t*-Bu, X = I;
98 a-d Ar = Dipp; **a** R = *t*-Bu, X = I; **b** R = *t*-Bu, X = Cl; **c** R = Ad, X = Cl; **d** R = Ad, X = I;
99, **100** R = Dipp; **101** Ar = 4-BrC₆H₄; **102** Ar = Ph

Оба комплекса палладия(0) **101**, **102** оказались малоэффективными (TON 160–320, TOF 20–40 ч⁻¹).

При использовании в качестве реагента *трет*-бутоксид калия наблюдается следующий ряд эффективности комплексов (TON, TOF, ч⁻¹): **102** (160, 20) < **97b** (220, 28) < **101** (320, 40) ≈ **97c** (320, 40) < **97a** (500, 62) < **97e** (760, 96) < **98b** (1160, 146) < **98a** (1320, 166) < **97d** (1400, 176) < **98c** (1440, 180) < **95a** (17600, 734) < **99** (44000, 1830).

Замена реагента на *трет*-бутоксид натрия даёт близкий уровень эффективности для имидазол-2-илиденового комплекса **99** (TON 20000–46000, TOF 834–1916 ч⁻¹) и ведёт к значительному росту (почти на порядок) показателей эффективности триазолилиденовых комплексов **97d**, **98b,c** (TON 7200–15400, TOF 300–2230 ч⁻¹), которые превышают эффективность комплекса **95a** (показатели получены в равных условиях – TON 6400, TOF 266 ч⁻¹).

При использовании в качестве реагента *трет*-бутоксид натрия наблюдается следующий ряд эффективности комплексов (TON, TOF, ч⁻¹): **95a** (6400, 266) < **98b** (7200, 300) < **98d** (10600, 440) < **98c** (15400, 2230) < **99** (46000, 1916).

Установлено также, что эффективность катализа комплексом **98c** возрастает при действии *трет*-бутоксид калия в присутствии 1 моль. % *трет*-бутоксид лития более чем в 5 раз (TON 8000, TOF 334 ч⁻¹), а эффективность комплекса **99** – почти в 1.5 раза (TON 60000, TOF 2500 ч⁻¹).

Возрастание каталитической эффективности в присутствии *трет*-бутоксид натрия или лития может быть связано с образованием более устойчивых

комплексов катализатора с изопропоксидом натрия или лития (образующимися равновесно из *трет*-бутоксидов натрия или лития в изопропанол), чем с изопропоксидом калия. Это, вероятно, способствует образованию комплекса палладия(0), который далее реагирует с субстратом. Поэтому была проверена эффективность действия гидроксида натрия как реагента в изопропанол в присутствии карбенокомплексных катализаторов. Применение гидроксида натрия является наиболее перспективным с точки зрения технологии переработки (детоксикации) хлорароматических отходов производства, поскольку он является более дешёвым по сравнению с алкоксидами.

Триазолилиденовые комплексы **98a–d** показывают высокую эффективность в реакции с гидроксидом натрия (TON 2000–6800, TOF 176–284 ч⁻¹), которая превышает таковую реакции с *трет*-бутоксидом калия в 1.5–5 раз. Комплекс **95a** оказался даже несколько эффективнее в реакции с гидроксидом натрия (TON 19200, TOF 800 ч⁻¹), чем с *трет*-бутоксидом калия (TON 17600, TOF 734 ч⁻¹). Но комплекс **99** показывает наивысшую эффективность (TON 42000, TOF 1750 ч⁻¹), которая мало отличается от таковой для этого комплекса в реакциях с *трет*-бутоксидом калия и *трет*-бутоксидом натрия.

При использовании в качестве реагента гидроксида натрия наблюдается следующий ряд эффективности комплексов (TON, TOF, ч⁻¹): **97e** (220, 28) < < **98b** (2000, 250) < **98a,d** (4200, 176) < **98c** (6800, 284) < < **95a** (19200, 800) < **99** (42000, 1750).

Ионизированный комплекс палладия **100** оказался менее эффективным (TON 8600, TOF 358 ч⁻¹), чем галогенидные соединения **95a**, **99**, хотя при концентрации 0.1 моль. % он эффективно катализирует реакцию, обеспечивая высокий уровень TOF 1000 ч⁻¹.

Следует отметить, что такие моногалогенарены, как 4-бромдифенил, а также дихлорзамещённый амин 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан реагируют с *трет*-бутоксидом калия и 0.1 моль. % катализатора **98d** при комнатной температуре, давая после 1–4 ч реакции количественные выходы дифенила и 4,4'-диаминодифенилметана соответственно. Реакция с 0.1 моль. % высокоэффективного катализатора **99** в течение 3 сут при комнатной температуре даёт 20% конверсии *n*-дихлорбензола. *n*-Хлорнитробензол в ещё большей степени гидрохлорируется в тех же условиях в присутствии катализатора **99** (0.1 моль. %) при комнатной температуре (конверсия 50%).

Предполагается, что механизм реакции дегалогенирования галогенаренов включает на первой стадии восстановление соединения палладия(II) **102** алкоксид-ионом до соединения палладия(0) **105**.

Затем происходит присоединение галогенарена **106** соединением палладия(0) **105** и нуклеофильное замещение галогенид-иона на изопропоксид в аддукте **107**. Последующее восстановление изопропоксизамещённого комплекса **108** осуществляется с выделением ацетона и образованием аддукта Н-арена и палладия(0) **109**. В результате распада последнего получается Н-арен **110** и регенерируется соединение палладия(0) **105**. Энтальпии на стадиях при катализе комплексом **98c** превращения хлорбензола, которые оценены по методу DFT, B3LYP5, 3-21G (в ккал/моль), свидетельствуют о сильно экзотермическом взаимодействии соединения палладия(0) **106** с хлорбензолом (ΔH –48.0 ккал/моль) и эндотермическом превращении комплекса **109** в Н-арен **110** и ацетон (ΔH +30.7 ккал/моль). Возможной наиболее медленной стадией процесса с участием алкоксидов является взаимодействие исходного комплекса палладия(II) **103** с изопропоксидом металла (ΔH –16.0 ккал/моль),

5. A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8717 (2004).
6. F. Zaragoza Dörwald, *Metal carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, p. 2.
7. O. Kühn, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, p. 13.
8. *N-Heterocyclic carbenes in Synthesis*, S. Nolan (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, p. 1.
9. G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.*, **4**, 3587 (2002).
10. E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Mock, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 914 (2002).
11. G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, **4**, 3583 (2002).
12. G. A. Grasa, T. Gveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **68**, 2812 (2003).
13. R. Singh, R. M. Kissling, M.-A. Letellier, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **69**, 209 (2004).
14. Y. Ma, S. Wei, J. Lan, J. Wang, R. Xie, J. You, *J. Org. Chem.*, **73**, 8256 (2008).
15. T. Kano, K. Sasaki, K. Maruoka, *Org. Lett.*, **7**, 1347 (2005).
16. К. О. Марічев, М. І. Короткіх, А. В. Кисельов, Т. М. Пехтерева, М. О. Бумагін, Г. Ф. Раєнко, О. П. Швайка, *Доп. НАН України*, № 7, 133 (2011).
17. М. І. Короткіх, К. О. Марічев, А. В. Кисельов, А. В. Кнішевицький, Н. В. Глиняна, А. Ф. Попов, О. П. Швайка, Пат. України 68789 А.
18. M. Movassaghi, M. Schmidt, *Org. Lett.*, **7**, 2453 (2005).
19. D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1021 (1995).
20. R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1762 (1957).
21. R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3719 (1958).
22. D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, *Helv. Chim. Acta*, **79**, 1217 (1996).
23. J. H. Teles, K. Breuer, D. Enders, H. Gielen, *Synth. Commun.*, **29**, 1 (1999).
24. D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.*, **107**, 5606 (2007).
25. D. Enders, A. Grossmann, J. Fronert, G. Raabe, *Chem. Commun.*, 6282 (2010).
26. D. Enders, J. Han, *Tetrahedron: Asymmetry*, **19**, 1367 (2008).
27. A. S. K. Hashmi, M. Wolfle, J. H. Teles, W. Frey, *Synlett*, 1747 (2007).
28. К. А. Марічев, Дис. канд. хім. наук, Донецк, 2012, с. 114.
29. L. Baragwanath, C. A. Rose, K. Zeitler, S. J. Connon, *J. Org. Chem.*, **74**, 9214 (2009).
30. D. Enders, O. Niemeier, T. Balensiefer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1463 (2006).
31. G.-Q. Li, L.-X. Dai, S.-L. You, *Chem. Commun.*, 852 (2007).
32. S. M. Mennen, J. D. Gipson, Y. R. Kim, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1654 (2005).
33. M. E. Mavis, C. Yolacan, F. Aydogan, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 4509 (2010).
34. T. Ramnial, S. A. Taylor, M. L. Bender, B. Gorodetsky, P. T. K. Lee, D. A. Dickie, B. M. McCollum, C. C. Pye, C. J. Walsby, J. A. C. Clyburne, *J. Org. Chem.*, **73**, 801 (2008).
35. Н. І. Короткіх, Г. Ф. Раєнко, А. Ф. Асланов, О. П. Швайка, Пат. України 28542.
36. L. Yang, A. Krüger, A. Neels, M. Albrecht, *Organometallics*, **27**, 3161 (2008).
37. M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chem. Commun.*, 32 (2002).
38. H. Seo, B. Y. Kim, J. H. Lee, H.-J. Park, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics*, **22**, 4783 (2003).
39. M. Poyatos, E. Mas-Marza, J. A. Mata, M. Sanau, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1215 (2003).
40. J. R. Miecznikowski, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **23**, 629 (2004).
41. F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, M. Martin, E. Sola, L. A. Oro, *Organometallics*, **24**, 2203 (2005).
42. E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris, *Inorg. Chem.*, **44**, 9961 (2005).
43. C.-Y. Wang, C.-F. Fu, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Inorg. Chem.*, **46**, 5779 (2007).
44. H. Turkmen, T. Pape, F. E. Hahn, B. Cetinkaya, *Organometallics*, **27**, 571 (2008).

45. B. Milani, C. Crotti, E. Farnetti, *Dalton Trans.*, 4659 (2008).
46. I. Kownacki, M. Kubicki, K. Szubert, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.*, **693**, 321 (2008).
47. Y.-H. Chang, C.-F. Fu, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Dalton Trans.*, 861 (2009).
48. Y. Cheng, H.-J. Xu, J.-F. Sun, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Dalton Trans.*, 7132 (2009).
49. A. Sinha, S. M. W. Rahaman, M. Sarkar, B. Saha, P. Daw, J. K. Bera, *Inorg. Chem.*, **48**, 11114 (2009).
50. J.-F. Sun, F. Chen, B. A. Dougan, H.-J. Xu, Y. Cheng, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 2096 (2009).
51. D. Gnanamgari, E. L. O. Sauer, N. D. Schley, C. Butler, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **28**, 321 (2009).
52. Y. Cheng, J.-F. Sun, H.-L. Yang, H.-J. Xu, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics*, **28**, 819 (2009).
53. W. N. O. Wylie, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **28**, 6755 (2009).
54. N. Ding, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 10179 (2010).
55. Y. Cheng, X.-Y. Lu, H.-J. Xu, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 430 (2010).
56. S. Gulcemal, J.-C. Daran, B. Cetinkaya, *Inorg. Chim. Acta*, **365**, 264 (2011).
57. W. A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics*, **25**, 2449 (2006).
58. L. Yang, A. Kruger, A. Neels, M. Albrecht, *Organometallics*, **27**, 3161 (2008).
59. G. Song, Y. Zhang, Y. Su, W. Deng, K. Han, X. Li, *Organometallics*, **27**, 6193 (2008).
60. Н. И. Коротких, В. Ш. Саберов, А. В. Киселев, Н. В. Глиняная, К. А. Маричев, Т. М. Пехтерева, Г. В. Дударенко, А. Н. Бумагин, О. П. Швайка, *XTC*, 1854 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 1551 (2011).]
61. М. І. Короткіх, В. Ш. Саберов, А. В. Кисельов, К. О. Марічев, Н. В. Глиняна, О. П. Швайка, Пат. України 62301 А.
62. V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, **5**, 2417 (2003).
63. B. E. Maki, A. Chan, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, *Org. Lett.*, **9**, 371 (2007).
64. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants / Stockholm, adopted on 22 May 2001 at the Conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Stockholm, 22–23 May 2001, registered on 17 May 2004.
65. M. S. Viciu, G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Organometallics*, **20**, 3607 (2001).
66. O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **71**, 685 (2006).
67. O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **69**, 3173 (2004).
68. C. J. E. Davies, M. J. Page, C. E. Ellul, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Chem. Commun.*, 5151 (2010).
69. S. Kuhl, R. Schneider, Y. Fort, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 341 (2003).
70. S. Akzinnay, F. Bisaro, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.*, 5752 (2009).

Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк 83114, Украина
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

Поступило 23.08.2012