

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.

Высший химический колледж

**КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ
ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И НИКЕЛЯ
ГИДРОСЕЛЕНИРОВАНИЕ АЛКИНОВ**

Автор: студент 1 курса *Мальшев Д. А.*

Научный руководитель: *д.х.н. Анаников В. П.*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Присоединение PhSeH к алкинам в присутствии Pd(PPh ₃) ₄ и Pt(PPh ₃) ₄	5
3. Изучение механизмов реакции	7
4. Разработка новых катализаторов реакции присоединения фенилселенола к алкинам	10
5. Выводы	12
6. Экспериментальная часть	12
7. Публикации по работе	14
8. Список литературы	15
9. Благодарность	15

ВВЕДЕНИЕ

Катализируемые комплексами переходных металлов реакции присоединения веществ со связями E-E и E-H (E = B, Si, S, Se и др.) к алкинам является мощным инструментом современного органического синтеза^{1,2,3}. Такие реакции позволяют вводить элементсодержащие функциональные группы в органические соединения в мягких условиях с высокой эффективностью. Продукты присоединения RSeH и RSe-SeR к алкинам – винилселениды – находят всё большее применение как в органическом синтезе^{4,5,6}, так и в материаловедении^{7,8}.

Тем не менее, механизмы каталитических процессов недостаточно хорошо исследованы. В литературе большое внимание уделено реакциям присоединения тиолов (RSH)^{2,9,10,11} и дисульфидов (RSSR)^{12,13} к алкинам. На этом фоне аналогичное присоединение диселенидов (RSeSeR)^{13,14} и селенолов (RSeH)¹⁵ исследовано в значительно меньшей степени. Наиболее активными катализаторами реакций присоединения оказались комплексы палладия, платины и родия. Направление и выходы в каждом конкретном случае сильно зависят от строения катализатора²⁻¹⁵.

Нашей задачей было изучить присоединение PhSeH к тройной связи алкинов и исследовать механизм данного процесса. Необходимо было понять, как природа металла и строение катализаторов реакций присоединения определяет выход и направление процесса, а также выяснить механизм реакции и научиться предсказывать каталитическую активность того или иного соединения.

Ранее было показано, что Pd(OAc)₂ может выступать в качестве катализатора реакций присоединения фенилтиола^{2,9,10,11} и фенилселенола¹⁵ к тройной связи алкинов. В результате данной региоселективной реакции образовывался продукт в соответствии с правилом Марковникова (схема 1). В реакциях некаталитического присоединения, протекающих по свободно-радикальным или нуклеофильным механизмам, наблюдается образование продукта против правила Марковникова с низкой селективностью (схема 2)^{16,17}.

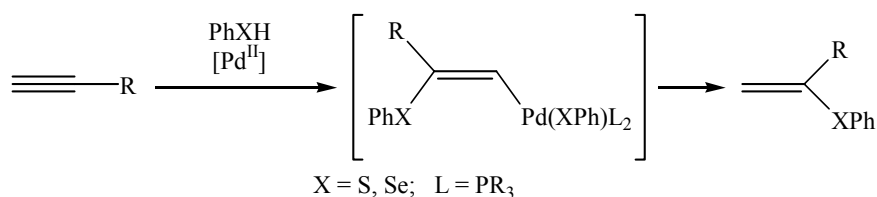


Схема 1

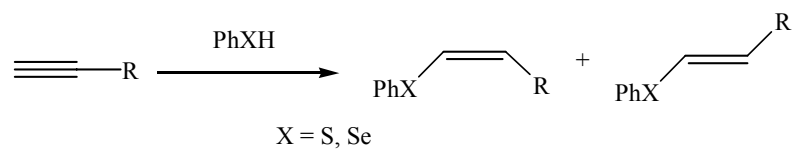


Схема 2

Недавние исследования в нашей научной группе по присоединению Ph_2S_2 и Ph_2Se_2 показали существенное различие в каталитической активности $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ¹⁴. Было выяснено, что фосфиновые комплексы палладия склонны к образованию димеров, в то время как фосфиновые комплексы платины преимущественно мономерны, а активным интермедиатом может служить лишь нестабильный *цис*-изомер **5** (схема 3):

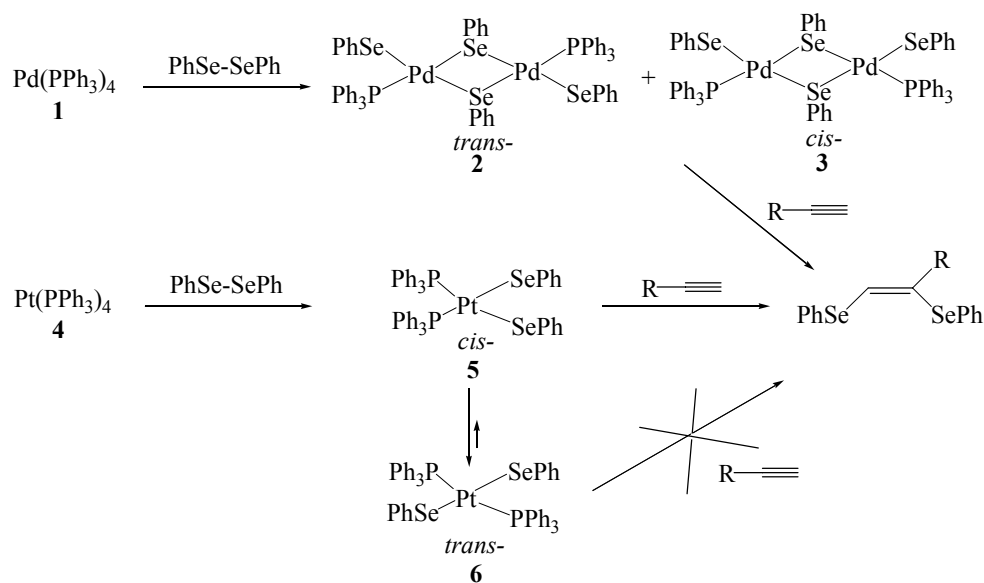


Схема 3

некаталитической реакции превышает скорость каталитической, поэтому продукты **8-Е** и **8-Ф** образуются с низкими выходами.

Следует отметить, что в случае $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ образуется продукт **9**, который формально отвечает присоединению Ph_2Se_2 к алкину.

В случае катализа комплексом $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ реакция протекает региоселективно, и продукт **9** не образуется. В ходе реакции получают продукт **8** и Ph_2Se_2 (выход 20-25%), который может быть легко отделен от винилселенида **8** быстрой флэш хроматографией^{19,20}.

Проведен поиск оптимальных условий протекания реакции. При варьировании температуры было обнаружено, что при температурах ниже 50 °С реакция не идет, максимальные выходы могут быть достигнуты при 80 °С, а при повышении температуры до 100 °С выходы падают за счет образования побочных продуктов.

Варьирование растворителей показало, что реакция идет только в неполярных растворителях (бензол, толуол), использование хлороформа ведет к снижению выходов, а в ацетонитриле и тетрагидрофуране продукт **8** не образуется. В полярном растворителе (EtOH) протекает только реакция некаталитического присоединения.

Сравнивая $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, можно сказать, что использование платиновых комплексов более перспективно с синтетической точки зрения, поскольку винилселениды **8** образуются с большими выходами. Упрощается процедура выделения целевых продуктов, кроме того, реакция присоединения, катализируемая платиновыми комплексами, нечувствительна к примесям Ph_2Se_2 в PhSeH .

Все продукты **8** были очищены методом флэш хроматографии^{19,20}, их строение подтверждено элементным анализом, данными масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{77}Se . Для соединения **8-С**• $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ был выполнен рентгеноструктурный анализ (рисунок 1). Это первый пример рентгеноструктурного анализа для соединения, содержащего структурный фрагмент $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{Se}-$.

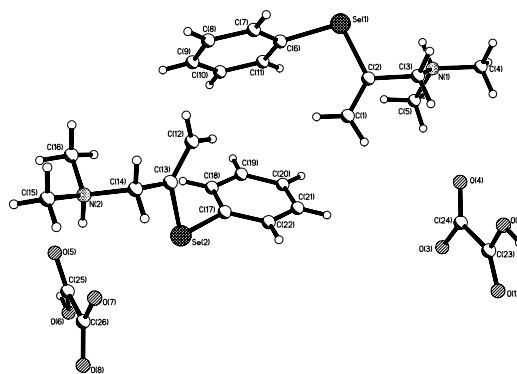


Рисунок 1. Молекулярная структура $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SePh})\text{CH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2\cdot\text{HC}_2\text{O}_4^-$.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИИ

Для изучения механизма реакции был приготовлен образец, содержащий $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и PhSeH в растворе бензола- d_6 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры показали присутствие в растворе двух комплексов с $\delta = 28.2$ ppm и 26.8 ppm в соотношении 3 : 1, отвечающие *транс*- и *цис*-изомеру биядерного комплекса **2**, **3**¹⁴.

Таким образом, в случае присоединения PhSeH в алкинам в реакционной смеси образуется тот же самый интермедиат, что и в случае каталитического присоединения Ph_2Se_2 . Поскольку ранее было показано, что комплексы **2,3** являются катализаторами присоединения дифенилдиселенида к алкинам¹⁴, то данный результат объясняет образование продукта **9** в каталитической системе.

При добавлении $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ к раствору фенилселенола в дейтеробензоле наблюдается быстрое изменение окраски раствора (с бесцветной на темно-коричневую) и выделение газа. В ^1H ЯМР спектре появляется сигнал с $\delta = 4.5$ ppm, что отвечает сигналу молекулярного водорода (рисунок 2.A). После продувания аргоном этот сигнал исчезает (рисунок 2.B). Для независимого доказательства раствор бензола- d_6 продули водородом и в тех же условиях зарегистрировали ^1H ЯМР-спектр (рисунок 2.C). Зарегистрированный химический сдвиг H_2 сходится с литературными данным¹⁸.

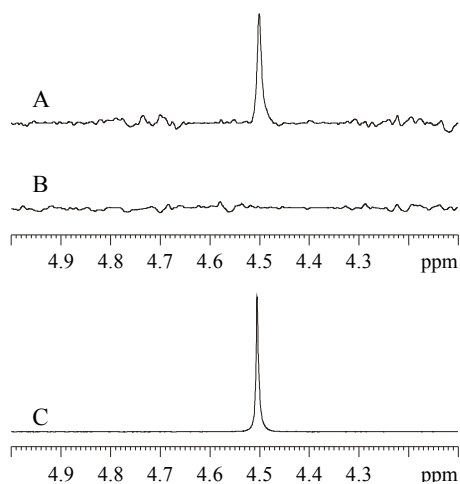


Рисунок 2. A: Спектр реакционной смеси. B: Спектр реакционной смеси после продувания Ar. C: Раствор H_2 в C_6D_6 .

Для дальнейшего исследования механизма было осуществлено взаимодействие комплексов **2** и **3** с алкином в присутствии кислоты. Оказалось, что в результате данного процесса образуется смесь продуктов **8** и **9** с выходами 31 и 15% соответственно. Аналогичная реакция, проведенная в отсутствии кислоты, привела только к образованию продукта **9** с 50 % выходом (схема 5).

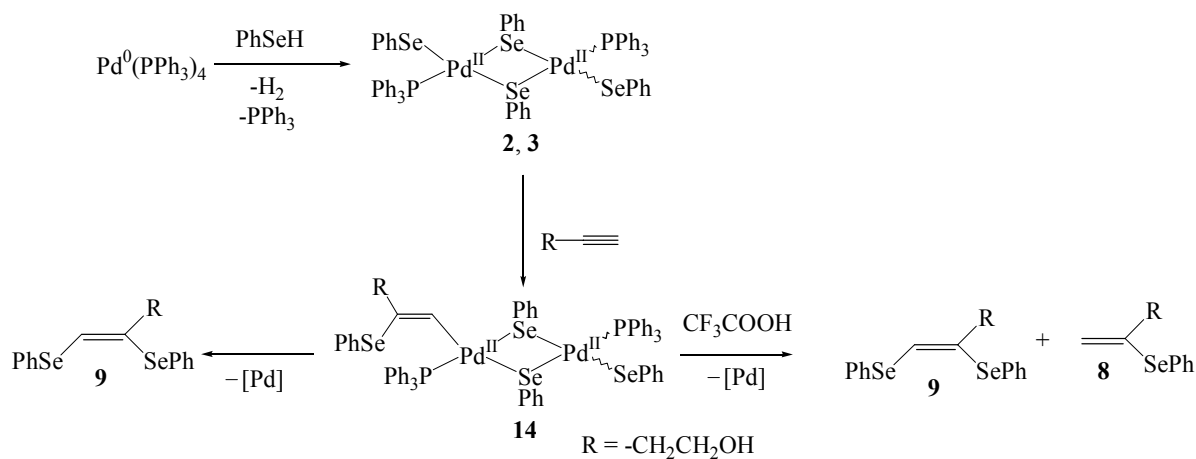


Схема 5

Данный результат говорит о том, что продукт **8** может образовываться в результате взаимодействия комплекса **14** с кислотой.

На основании полученных нами данных мы предлагаем следующий механизм каталитического процесса (схема 6):

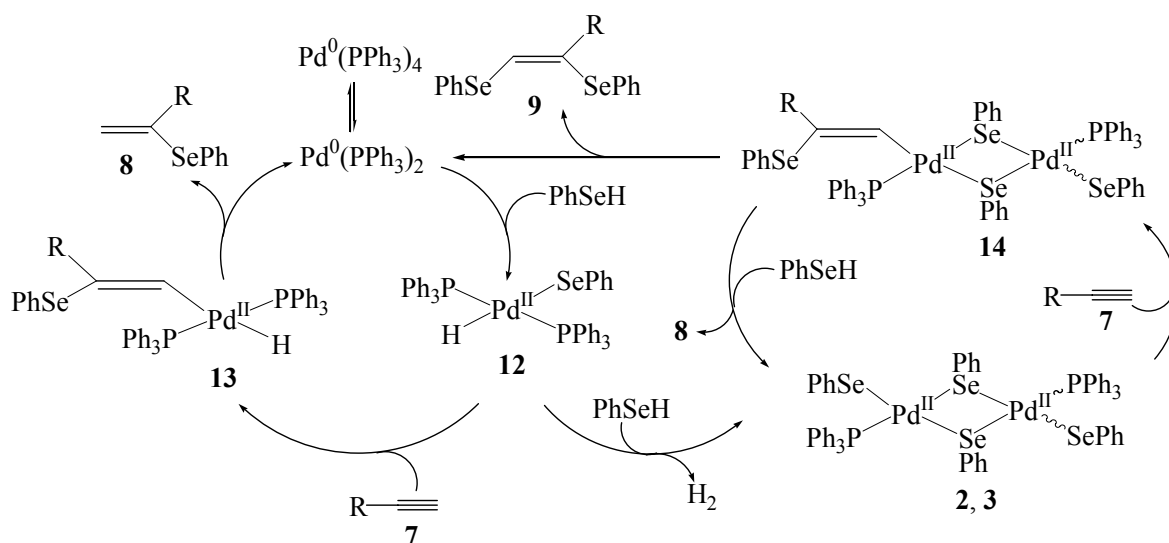


Схема 6

Согласно предложенному нами механизму комплекс палладия претерпевает окислительное присоединение фенилселенола и превращается в гидридный комплекс **12**. Далее возможно либо внедрение алкина по связи Pd-Se с образованием комплекса **13**, либо взаимодействие с еще одной молекулой фенилселенола, приводящее к выделению водорода и образованию биядерных комплексов **2, 3**. Комплекс **13** претерпевает восстановительное элиминирование, при этом образуется продукт **8**, и первый цикл замыкается. Комплексы **2** и **3** переходят в комплекс **14** после внедрения молекулы алкина по связи Pd-Se, который

претерпевает восстановительное элиминирование или подвергается атаке внешним протоном, переходя обратно в биядерные комплексы **2**, **3**. В первом случае образуется продукт **9**, во втором – продукт **8**.

Как было показано ранее, комплекс платины $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ оказывается неактивным в реакциях присоединения дифенилдиселенида к алкинам вследствие неустойчивости каталитически активной формы – *цис*-изомера **5**¹⁴. В то же время, нами было обнаружено, что $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ проявляет каталитическую активность в реакциях присоединения фенилселенола к алкинам, причем реакция протекает региоселективно (продукта **9** не наблюдается).

Ключевой интермедиат окислительного присоединения PhSeH к $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ был зафиксирован методом ^1H ЯМР спектроскопии (**15**, схема 7). В растворе бензола-*d*₆ ему отвечает синглет ($\delta = -8.77$ ppm) с характерными селеновыми и платиновыми саттелитами ($J_{\text{Pt-H}} = 999.8$ Гц, $J_{\text{Se-H}} = 44.1$ Гц), что подтверждает наличие атома водорода, связанного с Pt (Рисунок 3).

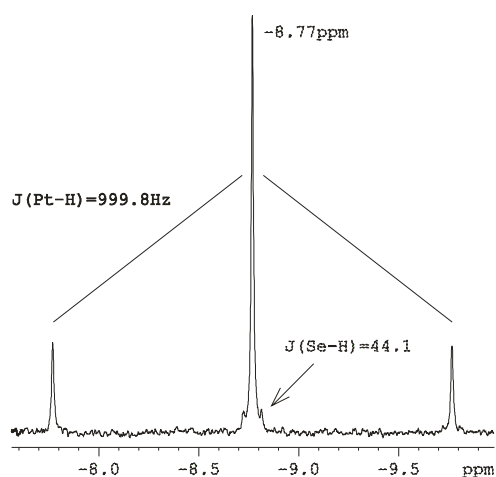


Рисунок 3. ^1H ЯМР спектр гидридного комплекса $\text{Pt}(\text{H})(\text{SePh})(\text{PPh}_3)_2$.

Как и в случае палладия был проведен ЯМР-мониторинг реакции $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ и PhSeH в растворе бензола-*d*₆. На $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах присутствуют сигналы $\delta = 20.8$ ppm с ^{195}Pt саттелитами $J(\text{Pt-P}) = 2842$ Гц, и $\delta = 18.5$ ppm с ^{195}Pt саттелитами $J(\text{Pt-P}) = 2966$ Гц, соответствующие *транс*- $[\text{Pt}(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**6**) и *цис*- $[\text{Pt}(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**5**).

Для фосфиновых комплексов платины мы предлагаем следующий механизм (схема 7):

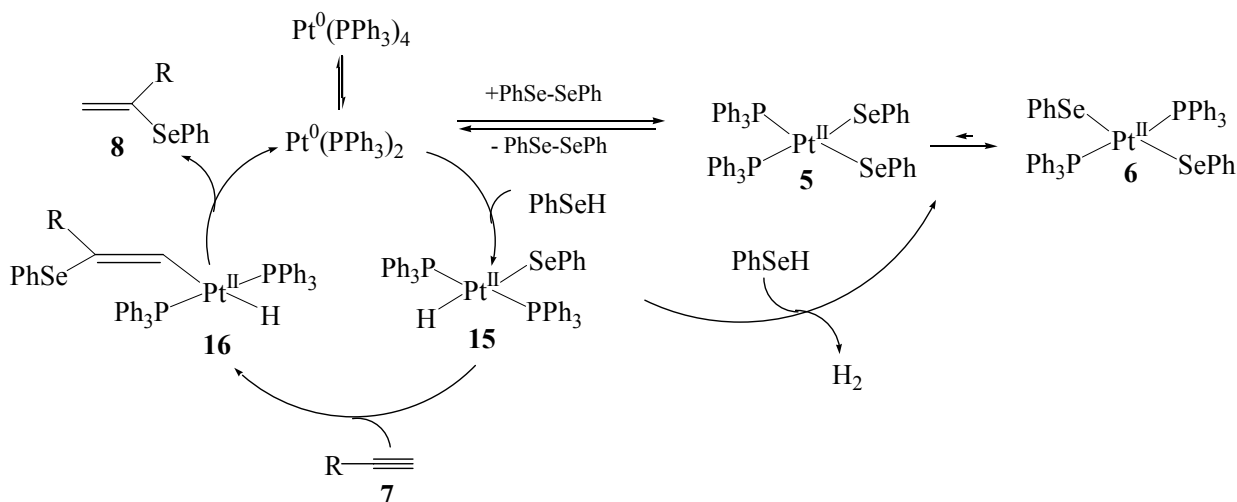


Схема 7

После стадии окислительного присоединения фенилселенола к $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ возможно внедрение алкина по связи Pt-Se с последующим образованием комплекса **16**, который претерпевает восстановительное элиминирование с образованием продукта **8**. Гидридный комплекс **15** также может присоединить ещё одну молекулу PhSeH с образованием диселенидных комплексов **5** и **6**. Эти комплексы находятся в равновесии с $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2$, причем *цис*-изомер комплекса **5** быстро переходит в более стабильный *транс*-изомер **6**.

При проведении реакции взаимодействия комплексов **5** и **6** с алкином в присутствии кислоты в реакционной смеси продукт **8** был обнаружен в следовых количествах (выход около 0.5%). Данный результат исключает возможность образования винилселенида **8** как продукта взаимодействия комплексов **5,6** с кислотой.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФЕНИЛСЕЛЕНОЛА К АЛКИНАМ

На основании данных о механизмах реакций присоединения фенилселенола к алкинам, в которых катализаторами выступают $[\text{Pt}^0]$ и $[\text{Pd}^0]$, нами был предложен новый подход к синтезу диселенидных комплексов типа **2,3**.

Комплексы **2,3** могут образовываться в реакции каталитического присоединения фенилселенола к алкинам в результате присоединения двух молекул PhSeH к молекуле $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (схема 8, *путь 1*). Другой метод синтеза заключается в окислительном присоединении PhSe-SePh к $[\text{Pd}^0]^{14}$ (схема 8, *путь 2*). В данной работе был предложен новый подход – нуклеофильное замещение при атоме металла (схема 8, *путь 3*).

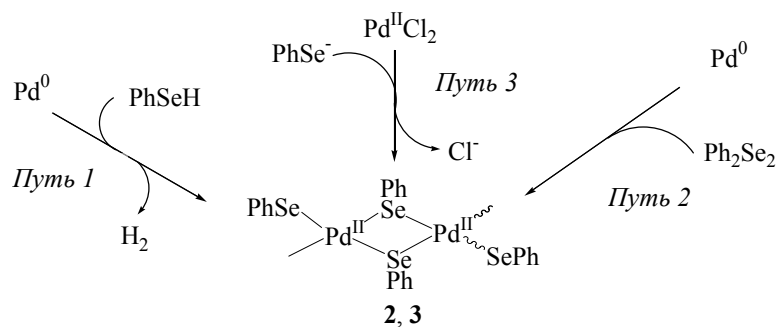


Схема 8. Способы получения диселенидных комплексов **2,3**.

В качестве катализатора был выбран хлорид никеля (II). При добавлении триэтиламина NiCl_2 переходит в раствор. Как было показано, образующийся при этом комплекс $[\text{Ni}^{\text{II}}]$ является катализатором присоединения фенолселенола и тиофенола к алкинам. Получаются соответствующие винилселениды и винилсульфиды с выходами 50-60% (схема 9):

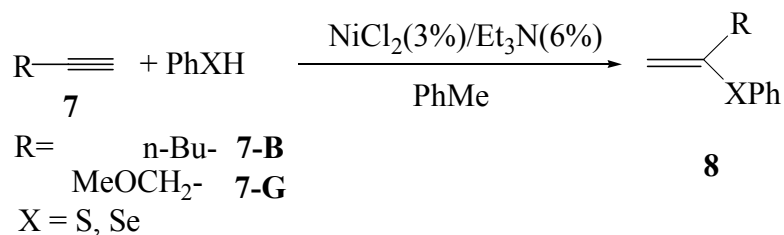


Схема 9.

По аналогии с палладиевыми и платиновыми комплексами мы предлагаем следующий механизм реакции, катализируемой комплексами никеля (схема 10):

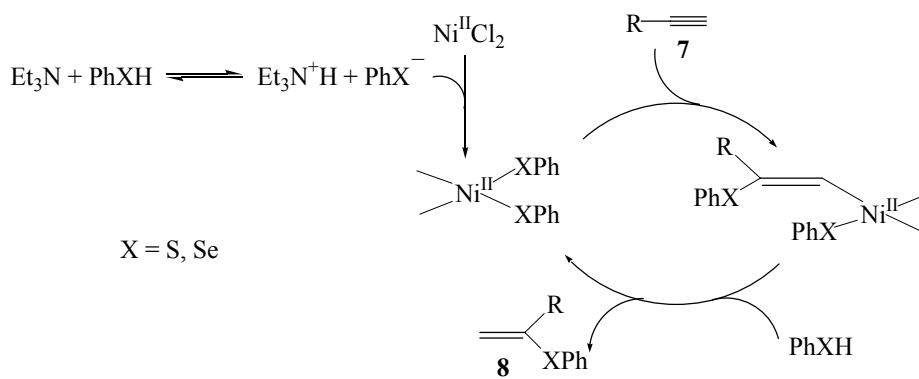


Схема 10

Увеличение температуры реакционной смеси до $120\text{ }^\circ\text{C}$ в случае использования комплексов никеля позволяет значительно (примерно в 10 раз) сократить время реакции, при

этом направление и выход реакции практически не изменяются. Интересно отметить, что фосфиновые комплексы палладия и платины чувствительны к температуре, и при нагревании выше 100 °С выходы реакции присоединения значительно падают.

ВЫВОДЫ

В ходе проведенных исследований была изучена катализируемая комплексами Pd(PPh₃)₄ и Pt(PPh₃)₄ реакция регио- и стереоселективного присоединения PhSeH к алкинам.

Изучение механизмов каталитических процессов было проведено с помощью двумерных методик ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ³¹P, ⁷⁷Se, установлены причины различной каталитической активности комплексов платины и палладия.

Был предложен новый подход к генерированию *in situ* активной формы комплексов никеля и разработана каталитическая система, позволяющая проводить присоединение фенилтиолов и фенилселенолов к различным алкинам с высокой селективностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наблюдение сигнала молекулярного водорода. В атмосфере аргона PhSeH (15.7 мг, 1.0·10⁻⁴ моль) растворили в 0.5 мл бензола-d₆ при комнатной температуре. Добавление Pd(PPh₃)₄ (57.8 мг, 5.0·10⁻⁵ моль) к раствору приводило к изменению его бесцветной окраски до черной. Выделение газа наблюдалось в течение 10-15 мин. Эксперимент проводили в ЯМР ампуле. В ¹H ЯМР спектре зарегистрировали сигнал H₂ δ=4.5 м.д., исчезающий после продувания аргоном. Аутентичный образец был приготовлен продуванием водорода из баллона через бензол-d₆ в течение 10 мин. Сигнал при δ=4.5 м.д. был единственным новым пиком зарегистрированным в спектре. Литературные данные¹⁸: δ=4.5 м.д. для водорода, растворенного в толуоле-d₈.

Наблюдение сигнала комплекса [Pt(H)(SePh)(PPh₃)₂]. В атмосфере аргона PhSeH (7.9 мг, 5.0·10⁻⁵ моль) растворили в 0.5 мл бензола-d₆ при комнатной температуре. Добавление Pt(PPh₃)₄ (62.2 мг, 5.0·10⁻⁵ моль) к раствору приводило к изменению его бесцветной окраски до оранжевой. ¹H ЯМР мониторинг зафиксировал появление сигнала гидридного протона (δ= -8.77 м.д., J_{Pt-H}=999.8 Гц, J_{Se-H}=44.1 Гц), интенсивность которого уменьшалась с течением времени вплоть до полного исчезновения через несколько часов.

Перехват σ-винильного интермедиата кислотой (M=Pt, Pd). В атмосфере аргона Ph₂Se₂ (9.4 мг, 3.0·10⁻⁵ моль) и M(PPh₃)₄ (2.0·10⁻⁵ моль) растворили в 0.5 мл бензола-d₆ и раствор нагревали при 80°C в течение 15 мин. Образование продуктов окислительного

присоединения дифенилдиселенида к комплексам металлов фиксировали с помощью $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии. К полученному раствору добавляли алкин $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2.8 мг, $4.0\cdot 10^{-5}$ моль) и кислоту CF_3COOH (4.6 мг, $4.0\cdot 10^{-5}$ моль), после чего нагревали при 80°C .

Общий синтетический метод присоединения PhSeH к алкинам. В атмосфере аргона PhSeH ($1.0\cdot 10^{-3}$ моль) растворили в 0.5 мл толуола при комнатной температуре. Добавление $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ ($3.0\cdot 10^{-5}$ моль) к раствору приводило к изменению его бесцветной окраски до черной (M=Pd) либо оранжевой (M=Pt). К полученному раствору добавляли алкин ($1.5\cdot 10^{-3}$ моль) и выдерживали при 80°C . Реакцию проводили в запаянной ампуле. По окончании реакции растворитель упаривали на роторном испарителе и экстрагировали продукт 2 мл хлороформа.

Выделение и очистка продуктов. После проведения каталитической реакции растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукты реакции очищали по стандартной методике хроматографией на колонке либо с помощью флэш хроматографии^{19,20} на сухой колонке. После проведения хроматографического разделения растворитель упаривали и продукт сушили в вакууме. Все продукты представляют собой бесцветное масло, кроме белой кристаллической соли **8-C·HOOC-COON**.

Для анализа сигналов ^1H спектра использовалась двумерная ЯМР методика LR-COSY, а для анализа ^{13}C спектров двумерные методики ^1H - ^{13}C HMQC и ^1H - ^{13}C HMBC. Химические сдвиги ^{77}Se определены с помощью ЯМР эксперимента ^1H - ^{77}Se HMQC.

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SePh})-\text{CH}_2-\text{NMe}_2\cdot\text{HOOC-COON}$ (8-C·HOOC-COON). После завершения каталитической реакции растворитель и непрореагировавший алкин упаривали на роторном испарителе и экстрагировали продукт 3 мл толуола. К экстракту добавляли раствор HOOC-COON (135 мг, $1.5\cdot 10^{-3}$ моль) в 2 мл тетрагидрофурана. Образовавшийся белый кристаллический осадок промывали толуолом, тетрагидрофураном и экстрагировали продукт 4 мл метанола. После сушки в вакууме получено 165 мг белого кристаллического продукта, выход 50% в расчете на исходный фенилселенол.

^1H (CD_3OD ; δ , м.д.): 7.60 (м, 2H, Ph), 7.40 (м, 3H, Ph), 6.07 (уш.с., 1H, HC=), 5.59 (с, 1H, HC=), 3.92 (уш.с., 2H, CH_2), 2.89 (с, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD ; δ , м.д.): 165.9, 136.1, 133.1, 131.1, 130.2, 128.2, 127.9, 63.2, 43.4. Найдено, %: C 47.20; H 5.15; N 4.04; Se 23.99. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Se}$ Вычислено, %: C 47.28; H 5.19; N 4.24; Se 23.91. МС (ЭИ), m/e 241 ($\text{M}^+-\text{HC}_2\text{O}_4$).

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SePh})-\text{CH}_2\text{OH}$ (8-A). ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.55 (м, 2H, Ph), 7.30 (м, 3H, Ph), 5.89 (уш.с., 1H, HC=), 5.44 (с, 1H, HC=), 4.19 (уш.с., 2H, $-\text{CH}_2-$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ , м.д.): 152.8,

141.4, 133.9, 129.3, 127.8, 118.4, 66.4. ^{77}Se (CDCl_3 ; δ , м.д.): 385.6. Найдено, %: С 50.96; Н 4.67; Se 36.67. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OSe}$ Вычислено, %: С 50.72; Н 4.73; Se 37.05. МС (ЭИ), m/e 214 (M^+).

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SePh})-\alpha\text{CH}_2-\beta\text{CH}_2-\gamma\text{CH}_2-\delta\text{CH}_3$ (8-B). ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J, Hz): 7.56 (м, 2H, Ph), 7.30 (м, 3H, Ph), 5.50 (уш.с., 1H, HC=), 5.12 (с, 1H, HC=), 2.30 (уш.т., 2H, $J=7.4$, $-\alpha\text{CH}_2-$), 1.53 (тт, 2H, $J_1=7.4$, $J_2=7.5$, $-\beta\text{CH}_2-$), 1.32 (тк, 2H, $J_1=7.5$, $J_2=7.4$, $-\gamma\text{CH}_2-$), 0.90 (т, 3H, $J=7.4$, $-\delta\text{CH}_3$). ^{77}Se (CDCl_3 ; δ , м.д.): 423.5. МС (ЭИ), m/e 240 (M^+).

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SePh})-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})$ (8-D). ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.58 (м, 2H, Ph), 7.30 (м, 3H, Ph), 5.76 (с, 1H, HC=), 5.00 (с, 1H, HC=), 1.85-1.55 (м, 9H, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$), 1.24 (м, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ , м.д.): 153.9, 141.6, 135.0, 129.3, 127.9, 114.3, 75.1, 37.1, 25.5, 22.0. ^{77}Se (CDCl_3 ; δ , м.д.): 376.2. Найдено, %: С 59.56; Н 6.01; Se, 28.37. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OSe}$ Вычислено, %: С 59.79; Н 5.69; Se 28.07. МС (ЭИ), m/e 282 (M^+).

Полную информацию по методике эксперимента и рентгеноструктурному анализу см. публикацию I.

ПУБЛИКАЦИИ ПО РАБОТЕ

- I. Ananikov V.P., Malyshev D. A., Beletskaya I.P., Aleksandrov G.G., Eremenko I.L., *J.Organomet.Chem.*, 2003, 679, 162-172.
- II. В. П. Анаников, Д. А. Малышев, И. П. Белецкая, *ЖОрХ*, 38(10) (2002) 1528-1531
- III. В. П. Анаников, Д. А. Малышев, И. П. Белецкая, *Новости ЯМР в письмах*, 1-2 (2002) 1259-1262
- IV. Анаников В.П., Малышев Д.А., Кабешов М.А., Белецкая И.П., "Катализируемая комплексами переходных металлов активация связей Е-Е и Е-Н (Е=S, Se, Te) в реакциях присоединения к алкинам" XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21-26 сентября 2003 г., Казань. Тез. докл. том. 1, с.83.
- V. Ananikov V.P., Kabeshov M.A., Malyshev D.A., Beletskaya I.P., "Transition metal catalyzed element-element and element-hydrogen bonds addition to alkynes" // *Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry*, May 18-23, 2003, Moscow. Book of Abstracts, p.94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I.P. Beletskaya, C. Moberg, Chem.Rev. 99 (1999) 3435-3461.
2. T. Kondo, T. Mitsudo, Chem.Rev. 100 (2000) 3205-3220.
3. A. Ogawa, J.Organomet.Chem. 611 (2000) 463-474.
4. T. Wirth (Ed), Organoselenium Chemistry: Modern Developments in Organic Synthesis; Springer Verlag: Berlin, New York, 2000.
5. T.G. Back (Ed), Organoselenium Chemistry : A Practical Approach; Oxford University Press: New York, 1999.
6. J. V. Comasseto, J. Organomet. Chem, 253 (1983) 131-181.
7. P.I. Clemenson, Coord.Chem.Rev. 190 (1990) 171-203.
8. C. Lauterbach, J. Fabian, Eur.J.Inorg.Chem. (1999) 1995-2004 (and references therein).
9. H. Kuniyasu, A. Ogawa, K.-I. Sato, I. Ryu, N. Kambe, N. Sonoda, J.Am.Chem.Soc. 114 (1992) 5902-5903.
10. J.E. Bäckvall, A. Ericsson, J.Org.Chem. 59 (1994) 5850-5851.
11. A. Ogawa, T. Ikeda, K. Kimura, T. Hirao, J.Am.Chem.Soc. 121 (1999) 5108-5114.
12. Ananikov V.P., Kabeshov M.A., Beletskaya I.P., Aleksandrov G.G., Eremenko I.L., J.Organomet.Chem., 2003, 687, 451-461.
13. H. Kuniyasu, A. Ogawa, S.-I. Miyazaki, I. Ryu, N. Kambe, N. Sonoda, J.Am.Chem.Soc. 113 (1991) 9796-9803.
14. V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya, G.G. Aleksandrov, I.L. Eremenko, Organometallics, 22 (2003) 1414-1421.
15. H. Kuniyasu, A. Ogawa, K.-I. Sato, I. Ryu, N. Sonoda, Tetrahedron Lett. 38 (1992) 5525-5528.
16. Дерягина Э.Н., Воронков М. Г., Корчевин Н. А., Усп. хим. 62 (1993) 1173-1183.
17. Griesbaum k. Angew. Chem., Int. Ed. 9 (1970) 273-287.
18. M. Jang, S.B. Duckett, R. Eisenberg, Organometallics 15 (1996) 2863-2865.
19. D. S. Pedersen, C. Rosenbohm, Synthesis 16 (2001) 2431-2434.
20. A. O'Neill, Synlett 9 (1991) 661-662.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. В. П. Ананикову, без которого эта работа была бы невозможна, академику РАН И. П. Белецкой за ценные замечания и обсуждения. Рентгеноструктурный анализ был выполнен в сотрудничестве с д.х.н Г.Г. Александровым и член-корр. РАН И. Л. Еременко (ИОНХ РАН). Также хочу сказать большое спасибо студенту 4 курса химического факультета МГУ им. Ломоносова Кабешову Михаилу за помощь, поддержку и чувство юмора.

Подпись _____

(Мальшев Д. А.)