

Ж. Юсковец, М. Шиманска

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС  
ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ  
И КЕТОНОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА**

(ОБЗОР)

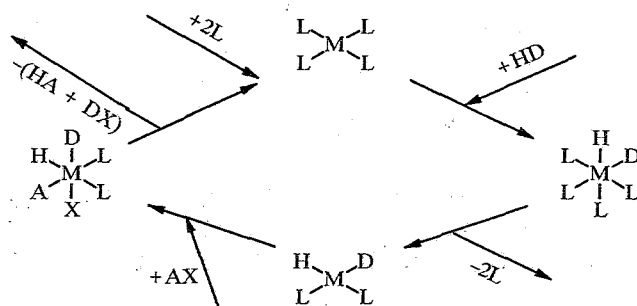
В данном сообщении проанализированы литературные данные и результаты собственных исследований авторов по восстановлению гетероциклических альдегидов и кетонов с использованием метода каталитического переноса водорода.

Каталитический перенос водорода занимает особое место среди известных и широко используемых в практике методов каталитического гидрирования органических соединений. Это обусловлено его некоторыми преимуществами перед известными методами гомогенного и гетерогенного гидрирования молекулярным водородом. Благодаря простоте конструктивного оформления, отсутствию необходимости применения легковоспламеняющегося газа — водорода, часто при повышенном давлении, осуществлению реакций в мягких условиях, высокой селективности восстановления, простоте выделения образующихся соединений метод переноса водорода от донора к акцептору может быть успешно использован для восстановления различных функциональных групп и кратных связей. Наиболее важным является то, что данный метод позволяет в большинстве случаев повысить селективность восстановления лишь одной функциональной группы в полифункциональных соединениях путем варьирования различных комбинаций растворителя, катализатора и донора водорода. Кроме того, в некоторых случаях удастся осуществить такие реакции, которые не протекали в самых жестких условиях каталитического гидрирования молекулярным водородом. Имеется несколько обзоров [1—4], в которых рассмотрены основные типы катализаторов и доноров водорода, применяемых в гетерогенном и гомогенном восстановлении, оценено влияние температуры и растворителя, а также обобщены основные результаты работ по восстановлению ненасыщенных связей и функциональных групп.

**КАТАЛИЗАТОРЫ**

Катализаторами реакций межмолекулярного переноса водорода к карбонильным соединениям являются преимущественно металлы VIII группы в виде черной, металлокомплексных соединений либо нанесенные на носители. Наибольшее число работ посвящено применению трифенилфосфиновых комплексов рутения и родия (табл. 1).

Согласно постулированным представлениям о механизме межмолекулярного переноса в присутствии трифенилфосфиновых комплексов металла, атом водорода молекулы донора включается в координационную сферу металлокомплексного соединения, вытесняя один из лигандов [1, 5]. Молекула акцептора координируется на центральном ионе металла и далее постадийно осуществляются перенос водорода к акцептору, удаление гидрированного и дегидрированного продуктов и восстановление оригинальной структуры катализатора.



Из приведенной схемы следует, что межмолекулярному переносу активного водорода способствуют некоторый положительный заряд на атоме металла (M), наличие  $\pi$ -лигандов (L), стабилизирующих связь металл—водород, и подвижность гидридного водорода в молекуле донора (HD).

Активность катализатора зависит от наличия свободных мест в координационной сфере центрального иона металла или от возможности этого иона предоставлять вакантные места при потере лиганда. Кроме того, каталитическая активность комплексов и солей переходных металлов

Таблица 1

Катализаторы, примененные в реакциях гидрирования карбонильных соединений методом переноса водорода

Металл	Состав катализатора	Литературный источник
Rh	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[2, 3, 5—11, 13—15, 38, 39, 42, 59, 60, 62, 70, 75]
	RhH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[3, 5, 10, 13, 16]
	RhCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[3, 5, 13, 38, 48]
	RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[3, 16, 61]
	Rh-чернь	[3, 11, 17]
	Rh/C	[3, 11, 31]
Ru	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[2, 3, 5—11, 13, 14, 16, 18—28, 37, 42, 48—50, 58, 60, 77]
	RuH <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[1, 3, 5, 10, 12, 13, 23, 25, 29]
	RuHCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[25, 29, 37, 48, 49]
	RuCl <sub>3</sub>	[3, 12, 16, 28]
	Ru/C	[3, 11]
	Ru-чернь	[3, 11, 17]
Pd	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[3, 5, 11, 13]
	Pd/C	[2, 3, 10, 11, 13, 54]
	Pd-чернь	[1—3, 10—12, 17, 23, 30, 31, 54]
Pt	PtCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[3, 5, 11, 13]
	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[5]
	Pt/C	[3, 11, 31]
	Pt-чернь	[3, 17]
Ir	IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[8, 16, 48, 63—67]
	Ir-чернь	[17]
Os	Os-чернь	[17]
Ni	NiCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[5, 13]
	Ni-Ренея	[2, 3, 24, 32, 33, 41]
Fe	FeCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[3, 5, 13]

обусловлена идентичностью уровней энергий связей субстрат—металл, донор водорода—металл, восстановленный субстрат—металл. Слишком сильная связь каждой из этих пар может явиться причиной отсутствия каталитической активности.

Рассматривая способность различных гомогенных и гетерогенных катализаторов в реакциях переноса водорода, нельзя однозначно утверждать — какой тип катализатора наиболее активен по отношению к восстановлению карбонильной группы. Так, например, гетерогенный Pd/C не эффективен для восстановления бензилацетофенона, в то время как гомогенные катализаторы  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_3$  эффективны при  $140^\circ\text{C}$  [10, 23]. Гомогенные фосфиновые комплексы Ru и Rh активнее соответствующих гетерогенных катализаторов в реакции восстановления ненасыщенных циклических кетонов [11]. Процессы с применением катализаторов характеризуются рядом преимуществ: относительно низкие температуры, наличие водной среды, отсутствие необходимости применения инертного газа, использование доступных, недорогих доноров водорода; при применении гетерогенных катализаторов — простое отделение продуктов реакции от катализатора, который повторно может быть использован без заметного изменения активности.

### ДОНОРЫ ВОДОРОДА

В зависимости от типа реакции и катализатора применяются различные доноры водорода (табл. 2). Донором водорода может быть любое органическое соединение, обладающее достаточно низким окислительным потенциалом, обеспечивающим возможность переноса водорода в мягких условиях.

Наиболее активными донорами водорода являются спирты, которые в результате передачи двух атомов водорода превращаются в альдегиды или кетоны. Благодаря высокой подвижности  $\alpha$ -атома водорода, соединенного с углеродом, лучшим донором среди спиртов является 2-пропанол. Первичные спирты в роли доноров менее эффективны, чем вторичные, вследствие

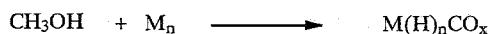
Т а б л и ц а 2

Доноры водорода, наиболее часто используемые в реакциях каталитического гидрирования

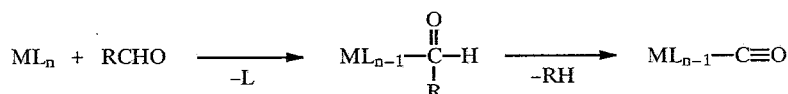
Реакция восстановления	Доноры водорода
$\text{R-CHO} \longrightarrow \text{R-CH}_2\text{-OH}$	Циклогексен [29], первичные и вторичные спирты [13, 29, 61], 2-пропанол [3, 8, 40, 44, 53, 55, 61], муравьиная кислота [25, 48], $\text{HCOOH} + \text{триалкиламин}$ [19, 29], формиаты [38, 50], диоксан [13, 29], три- <i>n</i> -пропиламин [13, 29], тетрагидрофуран [13, 29], тетрагидропиран [13], тетралин [13, 29]
$\text{R-CHO} \longrightarrow \text{R-CH}_3$	Циклогексен [30], лимонен [30], формиат аммония [54]
$\text{R-CO-R}^1 \longrightarrow \text{R-CHOH-R}^1$	Монозы [10], глюкоза [31], бензиловый спирт [9], гликоли [23], 2,5-дигидрофуран [29], первичные и вторичные спирты [6, 11, 13, 16, 18, 20, 26, 29, 35, 40, 61], 2-пропанол [7, 8, 15, 17, 22, 32, 33, 40, 44, 53, 62], 2-пентанол [21], тетралин [13], три- <i>n</i> -пропиламин [13], $\text{HCOOH}$ [25], $\text{HCOOH} + \text{Et}_3\text{N}$ [51, 53], триэтиламмония фосфит [24]
$\text{R-CO-R} \longrightarrow \text{R-CH}_2\text{-R}$	Циклогексен [30], лимонен [30], формиат аммония [54]

меньшего индуктивного эффекта одной алкильной группы. С помощью спиртов восстанавливаются кратные углерод-углеродные связи в различных непредельных соединениях и функциональные группы, например карбонильная.

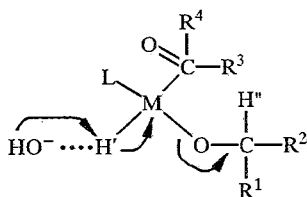
Метанол и этанол были использованы для восстановления кетонов в спирты в совокупности с различными Rh и Ru комплексами [16]. Среди трех рассмотренных механизмов адсорбции метанола на катализаторе отдается предпочтение образованию карбонил-гидридного комплекса:



Наряду со сравнительно невысокой донорной способностью препятствием к применению первичных спиртов может быть то обстоятельство, что альдегиды, образующиеся в реакции дегидрирования первичных спиртов, могут отравлять катализатор вследствие образования прочных комплексов [12, 37, 38]:



Как уже отмечалось, самым эффективным донором водорода является 2-пропанол. Кроме универсальности взаимодействия как с гомогенными [5, 13, 39, 40], так и с гетерогенными катализаторами [33, 41, 55—57] 2-пропанол дешев и достаточно прост, как и ацетон, образующийся при его дегидрировании, может быть выделен из реакционной среды. Подробное исследование механизма переноса водорода от 2-пропанола к кетонам под действием комплексов  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  проведено Фрейдлиным с сотрудниками [7]. Механизм каталитического действия комплекса включает его диссоциацию с отщеплением одного лиганда, окислительное присоединение спирта и координационное присоединение молекулы кетона с образованием промежуточного соединения:



В данном случае промотирующее действие оказывает добавка KOH, в результате чего атака нуклеофилом  $\text{OH}^-$  приводит к отрыву водорода  $\text{H}'$  в виде  $\text{H}^+$  и повышению электронной плотности на металле, благоприятствующей гидридной подвижности атома  $\text{H}''$ . Для некоторых гомогенных систем, использующих спирт в качестве донора водорода, требуется своеобразная активация основанием [8, 21, 42].

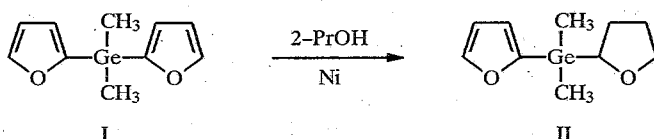
Степень восстановления альдегидов и кетонов 2-пропанолом высока в присутствии  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$  при  $140^\circ\text{C}$  [13]. Черни переходных металлов Ru, Os, Ir переносят водород от 2-пропанола к производным циклогексана [17]. На Ni-Ренея в присутствии 2-пропанола кроме восстановления карбонильной группы в бензофеноне происходит последовательное гидрирование одного из бензольных колец в образовавшемся дифенилметане [33]. Это было объяснено закреплением дифенилметана на поверхности

катализатора посредством взаимодействия одного из фенильных колец с остаточными ионами алюминия, не являющимися центрами гидрирования, что обеспечивало контакт второго кольца с центрами гидрирования. Объяснение частичного гидрирования дифенилметана представляется недостаточно убедительным. Согласно классическим представлениям о  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексном взаимодействии [43], ненасыщенные соединения предпочтительно закрепляются на поверхностных ионах металлов VIII группы, являющихся центрами гидрирования. В данном случае оба кольца дифенилметана способны адсорбироваться на этих центрах. По-видимому, вследствие стерических препятствий происходит гидрирование лишь одного бензольного кольца.

#### ГИДРИРОВАНИЕ БИСФУРИЛГЕРМАНА

С конца 80-х гг. появляется информация о возможности переноса водорода к гетероциклическим соединениям, а некоторые из предложенных методов имеют уже препаративное значение [27, 28, 34, 44, 45].

О возможности восстановления двойных связей в диметилди(2-фурил)германе (I) в результате реакции переноса водорода от донора — 2-пропанола — впервые упомянуто в [34]. Ni-Ренея катализирует гидрирование одного из фурановых колец германа I как в условиях переноса водорода, так и в атмосфере молекулярного водорода (табл. 3).



Кроме того, при гидрировании германа I образуется ряд продуктов гидронолиза: диметил(2-фурил)гидрогерман, диметил(2-тетрагидрофурил)гидрогерман, тетрагидрофуран.

Оценка стерических возможностей одновременного восстановления обоих фурановых колец в диметилди(2-фурил)германе, а также сравнительное квантово-химическое исследование электронной структуры германа и продукта восстановления — диметил(2-тетрагидрофурил)(2-фурил)германа (II) проведены методом ППДП/2 в параметризации для соединения с элементами IV периода. Пространственная структура германа представлена следующим образом: германий находится в центре тетраэдра, связи Ge—C направлены к его вершинам соответственно гибридизации  $sp^3$ . Длина связи Ge—CH<sub>3</sub> принята равной 1,98 Å, Ge—C<sup>sp<sup>2</sup></sup><sub>ф</sub> и Ge—C<sup>sp<sup>3</sup></sup><sub>тф</sub> оптимизированы авторами [34]. Если фурановое кольцо рассматривать как диолефин и исходить из представлений о гидрировании пятичленных циклических углеводородов на металлах VIII группы через стадию  $\sigma$ -комплексной

Т а б л и ц а 3

Превращение диметил(2-фурил)германа  
в присутствии гетерогенных катализаторов

Катализатор	Донор водорода	Конверсия, %	Селективность образования II.
Ni-Ренея	2-Пропанол	44	18
Pd/C	Циклогексен	22	9,3
Ni-Ренея	H <sub>2</sub> , P <sub>H</sub> 2 = 0,4 МПа	30	12

Условия реакции: нагревание при  $T = 70^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, концентрация соединения I  $10^{-3}$  моль/л.

адсорбции, то доступным для адсорбции с последующим гидрированием является положение 4 и 5 одного из фурановых колец. Последующее гидрирование второй олефиновой связи в этом кольце протекает без видимых затруднений. В таком случае одновременная адсорбция и гидрирование соответствующей связи во втором кольце возможны лишь с допущением об исключительном соответствии формы, размера пор и распределения активных центров на поверхности катализатора пространственной структуре молекулы германа I, что представляется весьма маловероятным. Следовательно, гидрирование второго фуранового кольца может осуществляться лишь последовательно, после гидрирования первого, через стадии десорбции полугидрированной молекулы, повторной адсорбции с участием атомов C(4') и C(5') с последующим гидрированием сначала связи C(4')=C(5'), а потом оставшейся связи C(2')=C(3') второго кольца.

Однако, как показал квантовохимический расчет, после гидрирования фуранового кольца связь его с Ge значительно ослабляется, о чем свидетельствуют расчетные значения равновесных длин ( $r_0$ ) и двухцентровых компонент энергии E для связей германия с углеродным атомом фурана ( $r_0 = 2,20 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{Ge-Cf}} = 0,906 \text{ а. е.}$ ) и тетрагидрофурана ( $r_0 = 2,25 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{Ge-Cтгф}} = -0,826 \text{ а. е.}$ ). Эти характеристики получены в результате оптимизации соответствующих связей в германах I и II. Двухцентровые компоненты энергии, вычисленные в рамках схемы ППДП/2, являются индексами прочности соответствующих связей.

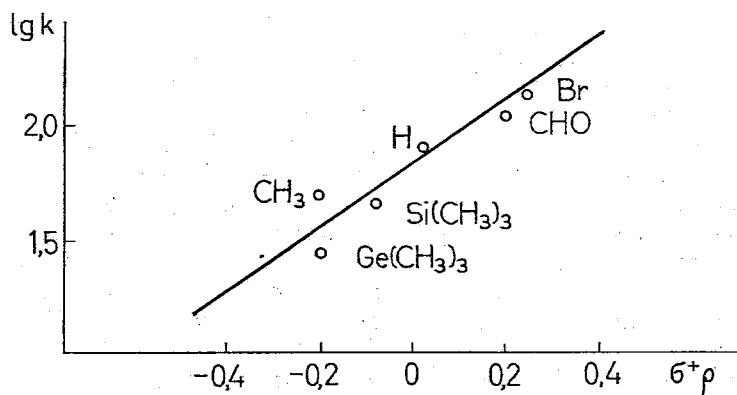
Таким образом, естественно предположить, что в условиях проведения реакции связь германия с тетрагидрофурановым кольцом успевает разорваться раньше, чем реализуются все вышеописанные последовательные стадии, необходимые для гидрирования второго фуранового кольца. Поэтому среди продуктов гидрирования германа I вместо ожидаемого диметилбис(2-тетрагидрофурил)германа обнаруживаются полугидрированная форма германа I и продукты ее гидрогенолиза.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Восстановление фурфурола, также как алифатических и ароматических альдегидов, в соответствующие спирты осуществляется в жидкой фазе в присутствии гидрированного диоксида циркония  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  [44]. В паровой фазе этот катализатор с высокой степенью превращения кроме альдегидов и кетонов [53] способен восстанавливать кислоты и эфиры [57]. Эффективному восстановлению некоторых кетонов [44] препятствовала их стерическая структура. В качестве доноров водорода были испытаны первичные, вторичные и третичные спирты, но только 2-пропанол в условиях эксперимента проявил свойства донора водорода. Кинетические измерения скорости реакций указывают на первый порядок по концентрациям карбонильных субстратов, 2-пропанола и катализатора. Измеренный изотопный эффект свидетельствует о том, что лимитирующей стадией восстановления является гидридный перенос от адсорбированного 2-пропанола к адсорбированному карбонильному соединению.

На основе экспериментальных данных по восстановлению замещенных бензальдегидов 2-пропанолом в присутствии  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  получена [35] линейная корреляция между константой Гаммета  $\sigma_\rho^+$  и константой скорости реакции. Величина  $\rho = 1,35$  подтверждает влияние электронного эффекта замещения на скорость восстановления, и чем больше дефицит электронной плотности на карбонильной группе, тем больше скорость атаки водорода 2-пропанола.

Аналогичные результаты получены при восстановлении замещенных фурфурола [28, 45] в присутствии  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  и донора водорода —  $\text{HCOOH}$  (табл. 4).



Зависимость константы скорости реакции гидрирования от константы замещения Гаммета

Введение различных заместителей в положение 5 фуранового цикла оказывает существенное влияние на конверсию процесса. Скорость переноса водорода к альдегидам уменьшается в следующей последовательности: 5-бромфурфурол > фуран-2,5-дикарбальдегид > фурфурол > 5-метилфурфурол > 5-триметилсилил-2-фурфурол > 5-триметилгермил-2-фурфурол. Предпринята попытка выявления корреляции реакционной способности фурановых альдегидов и их строения с помощью двух независимых параметров  $\sigma_r^+$  и  $\rho$  уравнения Гаммета. Если предположить отсутствие изменений в механизме переноса водорода, соответствие реакции первому порядку и постоянство условий протекания реакции, то величина  $\rho$  опишет только структурные особенности реагирующих альдегидов.

На рисунке представлена линейная зависимость логарифма константы скорости реакции переноса водорода к замещенным фурфуролам от константы замещения Гаммета  $\sigma_r^+$ . Используя  $\sigma_r$  — константы Гаммета [46], определяем значение  $\rho = +5,9$  для заместителей, находящихся в положении 5 фуранового кольца. Коэффициент корреляции  $r = 0,9531$  рассчитан методом наименьших квадратов. Большое положительное значение константы  $\rho$  свидетельствует о сильном ускорении реакции переноса водорода при введении в молекулу фурфурола электроноакцепторных заместителей Br и CHO, т.е. скорость увеличивается при смещении

Т а б л и ц а 4

Гидрирование альдегидов в присутствии  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 - \text{HCOOH}]^*$

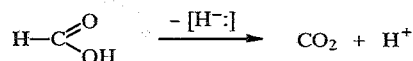
Исходное соединение	Степень превращения	Селективность образования спирта, %
Бензальдегид	0,77	89
Фурфурол	0,62	92
5-Метилфурфурол	0,37	91
Фуран-2,5-дикарбальдегид	0,99	99
Тиофен-2-карбальдегид	0,38	93
5-Триметилсилил-2-фурфурол	0,35	92
5-Триметилгермил-2-фурфурол	0,31	90
5-Бром-2-фурфурол	0,99	100
Пиридин-3-карбальдегид	0	0
Пиридин-4-карбальдегид	0	0

\* Условия реакции: альдегид (0,25 ммоль), муравьиную кислоту (0,5 ммоль) и катализатор  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (0,025 ммоль) нагревают при 90 °C в атмосфере аргона в перегнанном толуоле в течение 2 ч.

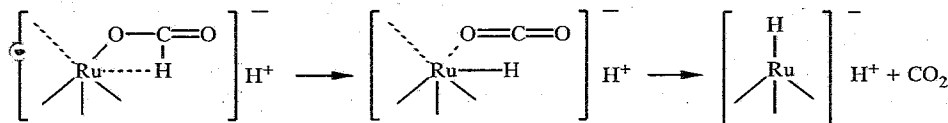
электронной плотности от реакционного центра. Наличие электронодонорных заместителей Н, СН<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> приводит к увеличению электронной плотности на реакционном центре и тем самым уменьшает скорость восстановления фурановых альдегидов.

Практически не различаются значения селективности образования спиртов из бензальдегида, фурфурола и тиофен-2-карбальдегида. По-видимому, природа радикала, связанного с карбонильной группой, не имеет принципиального значения для переноса водорода. Пиридинальдегиды в аналогичных условиях вообще не реагируют, что связано с ингибированием реакции вследствие дезактивации катализатора молекулой субстрата, образующей с рутениевым катализатором прочный комплекс. Подобное ингибирующее действие наблюдалось также в [19].

В качестве донора водорода в реакции гидрирования карбонильной группы в присутствии комплексного рутениевого катализатора среди таких доноров, как муравьиная кислота, циклогексен, индолин, 2,5-дигидрофуран, наиболее перспективной оказалась муравьиная кислота [28]. Легкость отрыва гидрид-иона от молекулы муравьиной кислоты объясняется не только влиянием свободной пары электронов соседнего атома кислорода, но и значительной стабильностью образующейся молекулы углекислого газа:



По-видимому, разложение муравьиной кислоты под действием Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> происходит через стадию образования формиатного комплекса с последующим гидридным переносом от связи С—Н по схеме:



Поэтому вполне вероятно, что наличие электроноакцепторных заместителей в молекуле фурановых альдегидов, уменьшающих электронную плотность на альдегидной группе, способствует координации молекулы субстрата с рутениевым комплексом, обогащенным гидрид-ионом. Противоположное влияние оказывают электронодонорные группы, введение которых обуславливает уменьшение скорости восстановления альдегидов.

В таблице 5 приведены данные сравнения эффективности восстановления 5-метилфурфурола различными восстанавливающими агентами. В атмосфере водорода в условиях эксперимента металлокомплексные катализаторы неактивны в реакции гидрирования. Степень превращения 5-метилфурфурола в присутствии Ni-Ренея и RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O сравнительно высока. Применение же муравьиной кислоты позволяет осуществить гидрирование на металлокомплексном катализаторе с высоким выходом 5-метилфурфурилового спирта (95%).

Увеличение скорости восстановления альдегидов (см. табл. 4) наблюдается при добавлении к смеси муравьиной кислоты и Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> триэтиламина. При комнатной температуре уже за 30 мин альдегиды селективно превращаются в соответствующие спирты. Такое свойство (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N может быть объяснено увеличением скорости миграции гидридного водорода формиатной группы к металлу с образованием неустойчивого гидридного комплекса рутения с диоксидом углерода. Под действием

## Каталитическое жидкофазное восстановление 5-метилфурфуrolа\*

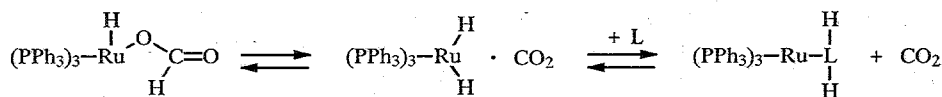
Катализатор	Восстанавливающий агент (давление водорода, МПа)	Растворитель	Выход 5-метилфурфурилового спирта, %
RuHCO(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> (0,3)	EtOH	0
RuHCO(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> (0,3)	EtOH	0
RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> (0,3)	EtOH	0
RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> (0,3)	2-PrOH	0
RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	HCOOH	Толуол	95
Ni-Ренея	H <sub>2</sub> (0,3)	EtOH	25 (67)* <sup>2</sup>
RhCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	NaBH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> (0,3)	EtOH	86 (3)* <sup>3</sup>
10% Pd/C	H <sub>2</sub> (0,3)	EtOH	0
10% Pd/C	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	ТГФ	0,6 (0,6)* <sup>3</sup>

\* Условия реакции: 25·10<sup>-3</sup> ммоль катализатора, 25·10<sup>-3</sup> ммоль NaBH<sub>4</sub> либо 0,5 ммоль HCOOH, 0,25 ммоль 5-метилфурфуrolа, 2,5 мл растворителя нагревают при 50 °С в течение 5 ч.

<sup>2</sup> Тетрагидрофуруриловый спирт.

<sup>3</sup> 2-Метилфуран.

различных агентов (Et<sub>3</sub>N, Ph<sub>3</sub>P, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) этот комплекс легко элиминирует углекислый газ с образованием гидридного комплекса [47]:

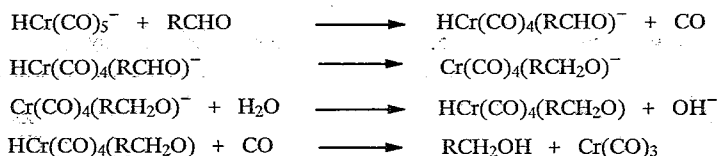


Исследование различных комплексов переходных металлов в сочетании с муравьиной кислотой показало, что ее нельзя отнести, также как и другие доноры, к селективным по отношению к каким-либо определенным функциональным группам. Следует отметить ее эффективное применение для восстановления кратных углерод-углеродных связей [48, 49].

В сообщении [50] описано каталитическое разложение муравьиной кислоты с образованием водорода и углекислого газа в присутствии фосфиновых комплексов платины, рутения, иридия. При введении в такую каталитическую систему масляного альдегида наблюдается его восстановление до соответствующего спирта.

Система триэтиламин — муравьиная кислота — RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> достаточно селективно восстанавливает альдегиды в соответствующие спирты даже при комнатной температуре. Стерические факторы, как указывают авторы [19], играют существенную роль. Лишь 27% мезитилового альдегида восстанавливается за 30 мин, в то время как выход бензилового спирта составляет 98%. Полярность заместителей не оказывает влияния на скорость восстановления и 4-метил-2-бром-, 4-нитро- и 2-метоксибенальдегиды восстанавливаются в спирты с одинаковой степенью превращения.

Аналогично муравьиной кислоте действуют ее соли. Ненасыщенные альдегиды могут быть восстановлены с высокой степенью селективности в ненасыщенные спирты при переносе водорода от HCOONa/H<sub>2</sub>O в присутствии комплекса Ru(II) в мягких условиях (30...80 °С) [50]. Альдегиды RCHO (R = 1-гептил, *n*-толуил, *n*-анизил) превращаются в соответствующие спирты при использовании формиата натрия в водном метаноле в присутствии Cr(CO)<sub>6</sub> [80]. Восстановление альдегидов протекает по схеме:

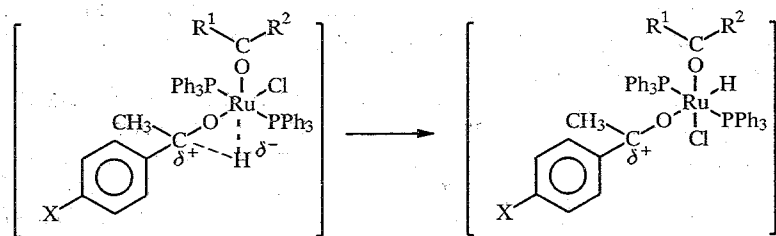


### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Наиболее часто используемым донором водорода для восстановления кетонов является 2-пропанол. Реакция переноса водорода от 2-пропанола к карбонильной группе циклогексанона катализируется комплексами Ir [63—67], Rh [62, 68—71] и Ru [72, 74, 75, 80].

Перспективно применение иммобилизованных комплексов для восстановления кетонов. Восстановление циклогексанона в циклогексанол осуществляется при переносе водорода от 2-пропанола в атмосфере аргона в присутствии комплексов родия  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{RhCl}_3$ , иммобилизованных на силикагеле, модифицированном аминфосфиновыми группами [75]. Катионные норборнадиевые родиевые комплексы, иммобилизованные на полистироле [76], катализируют перенос водорода от 2-пропанола к ацетофенону. Природа кетона влияет на скорость переноса водорода, которая убывает в следующей последовательности: циклогексанон > ацетофенон > циклопентанон > 2-гексанон > циклогептанон > циклооктанон [21]. В присутствии рутениевого комплекса с хиральными лигандами  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2((+)\text{-diop})]_n$  при переносе водорода от 2-пропанола к ацетофенону выход (+)-спирта достигает 12% в отсутствие асбеста и 19% (-)-спирта в присутствии асбеста, выполняющего роль модификатора асимметрического катализатора [79].

Активность Ru-фосфиновых комплексов в реакции восстановления циклогексанона 2-пропанолом [60] убывает в ряду  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 > \text{RuCl}_2(\text{DPPTP})_3 > \text{RuI}_2(\text{DPPTP})_3 > \text{RuBr}_2(\text{DPPTP})_3 > \text{RuH}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{PPh}_3)_3$ . Установлено влияние *n*-заместителей в 1-фенилэтаноле, используемом в качестве донора водорода. По отрицательному значению  $\rho$  уравнения Гаммета можно предположить дефицит электронов в переходном состоянии и образование карбониевого иона:



Согласно [20], перенос водорода от 1-фенилэтанола к ароматическим кетонам осуществляется постадийно, причем координированию донора на  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  предшествует предварительная ориентация на нем кетона. При замене водорода в гидроксильной группе донора на дейтерий наблюдается усиление изотопного кинетического эффекта, свидетельствующее о том, что в лимитирующей стадии принимает участие  $\alpha$ -водородный атом.

Перенос водорода от 2-пропанола в присутствии  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{NaOH}$  предполагает механизм последовательного образования анионной структуры, элиминирования  $\beta$ -водорода от алкоксидного лиганда, приводящего к

образованию ацетона и анионного рутениевого гидридного комплекса, быстрого протонирования анионной структуры и далее восстановления циклогексанона дигидридом рутениевого соединения [77].

В присутствии гетерогенного медного катализатора осуществлен перенос водорода от метанола к ненасыщенному кетону — 2-метилпент-2-ен-4-ону [78]. Применение других традиционных гетерогенных катализаторов (Pd, Pt, Ru, Ni) невозможно, так как выделяющийся при разложении метанола оксид углерода отравляет их.

Карбонильные соединения количественно восстанавливаются в соответствующие спирты в присутствии муравьиной кислоты и комплексов рутения при 120°C в течение 3 ч [25]. Например, выход  $\alpha$ -пропанола при восстановлении 2-пропанола с помощью  $\text{HCOOH}-\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  составляет 94%. Селективность образования соответствующих спиртов в реакции гидрирования 3-пентанола, циклогексанона, ацетофенона соответственно равна 86%, 78%, 84%. В процессе превращения кетонов немаловажное значение играют пространственные затруднения (например, при гидрировании 3,3-диметил-2-пропанола степень превращения составляет 31%, 2,4-диметил-3-пентанон вообще не реакционноспособен). Каталитическая активность в упомянутых реакциях убывает при применении катализаторов:  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 > \text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3 > \text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3 > \text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ .

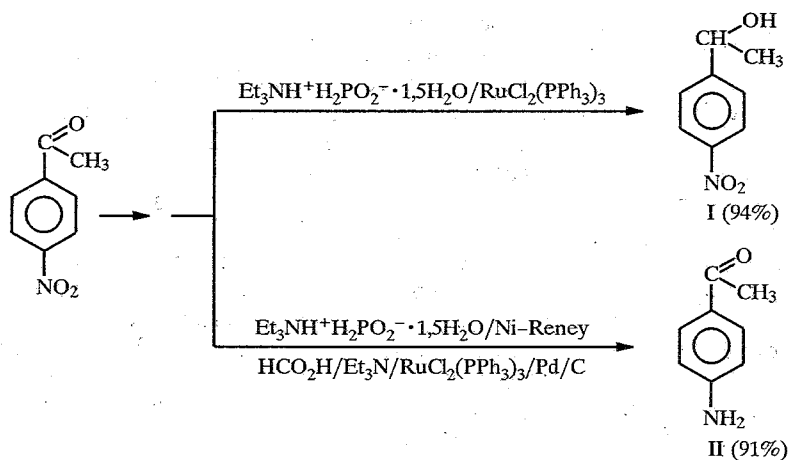
При восстановлении алифатических, алициклических и ароматических кетонов (2-бутанон, 2- и 3-пентаноны, 3-метил-2-бутанон, ацетофенон, бензофенон и циклогексанон) образуются соответствующие спирты с хорошими выходами [51]. Добавление третичного амина к избытку муравьиной кислоты в присутствии  $\text{CrZrCl}_2$  позволяет восстановить при 150°C даже пинаколон, имеющий объемную алкильную группу, в пинаколиновый спирт с выходом 68%, тогда как первичные и вторичные амины уменьшают селективность образования спирта, по-видимому, из-за легкого образования Шиффовых оснований. При гидрировании альдегидов (бутаналь, изобутаналь, октаналь, бензальдегид) в тех же условиях образуются спирты и соответствующие формиаты. Проведено сравнение каталитической активности комплексов некоторых металлов IV A группы:  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{CrHfCl}_2$ ,  $\text{CrZrCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{ZrHCl}$ ,  $\text{Cr}_2\text{ZrH}$ . Наибольшей активностью обладают  $\text{Cr}_2\text{HfCl}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , наименьшей —  $\text{ZrCl}_2$ . Третичные амины наиболее эффективны в данной реакции.

Одним из способов повышения каталитической активности систем, в которых в качестве источника водорода выступает муравьиная кислота, является замена ее формиатами или добавление солей муравьиной кислоты. Действительно, использование формиата аммония как источника водорода позволило осуществить быстрое восстановление ароматических альдегидов и кетонов в соответствующие метильные производные [54].

Селективное восстановление кетонов наблюдается при проведении реакции в присутствии  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [24]. Для других катализаторов (например, Ni-Ренея) такая высокая селективность по отношению к гидрированию карбонильной группы не характерна. В данном примере решающую роль играет природа переходного металла.

На стереоселективность при восстановлении влияет степень гидратирования веществ:  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^-\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . При применении безводного реагента из 4-*транс*-бутилциклогексанона преимущественно образуется термодинамически менее стабильный изомер (*цис/транс* = 66/34), в отличие от экспериментов, в которых использовали гидратированный реагент — соотношение *цис/транс* = 49/51.

Легкость миграции водорода от рутениевого комплекса к кетонной группе производных ацетофенона и циклогексанона зависит от природы заместителя, что не наблюдается при восстановлении альдегидов системой  $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [52]. Степень восстановления кетонов уменьшается в следующей последовательности: *n*-нитроацетофенон > *n*-хлорацето-



фенон > ацетофенон > *n*-метилацетофенон и циклогексанон > 4-*трет*-бутил-циклогексанон > 2-метилциклогексанон.

Восстановление кетонов фуранового ряда в спирты методом переноса водорода оказалось достаточно сложной задачей по сравнению с восстановлением других кетонов, к которым применимы такие системы, как  $\text{HCOOH} / \text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^- \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} / \text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [27]. В табл. 6 приведены результаты восстановления некоторых кетонов фуранового ряда в присутствии  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  донором  $\text{HCOOH}$  или  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^- \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

Каталитический перенос водорода от муравьиной кислоты к карбонильной группе, связанной с фурановым циклом, при температуре 120 °С в течение 3 ч приводит к образованию соответствующего спирта с выходом 5...10%. Более эффективным донором водорода по отношению к этим же кетонам является  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^- \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ : продолжительность реакции 4 ч при комнатной температуре. Рутениевый комплекс  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  окисляет  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в  $\text{HPO}_2$ , частично превращаясь при этом в  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ . В присутствии воды  $\text{HPO}_2$  образует полимер  $(\text{HPO}_2)_n$ , который способен адсорбировать катализатор, тем самым уменьшая его активность. Наличие же молекул воды в реакционной среде приводит к образованию  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , не изменяя при этом активности катализатора, что и наблюдалось при восстановлении кетонов фуранового ряда.

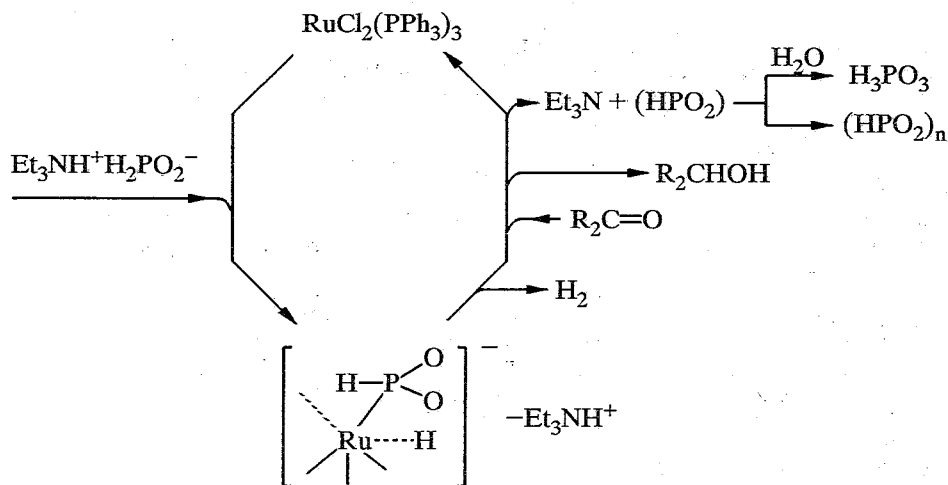
Т а б л и ц а 6

Гидрирование фурановых кетонов\*

Кетон	Донор водорода	Выход спирта, %
2-Fur—CO—CH <sub>3</sub>	а) $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^- \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	76
	б) $\text{HCOOH}$	10
CH <sub>3</sub> —2,5-Fur—COCH <sub>3</sub>	а) $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^- \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	59
	б) $\text{HCOOH}$	5
2-Fur—CO—CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	а) $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^- \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	67

\* Условия реакции: а)  $6 \cdot 10^{-3}$  моль кетона и 4 мл  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{H}_2\text{PO}_2^- \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  перемешивают в атмосфере  $\text{N}_2$  до гомогенного состояния. Добавляют  $6 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ . Продолжительность опыта 4 ч при комнатной температуре; б) смесь  $2 \cdot 10^{-2}$  ммоль  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , 16 ммоль  $\text{HCOOH}$ , 16 ммоль соответствующего кетона нагревают в течение 3 ч при 120 °С.

Схема восстановления кетонов



Рассмотренные выше реакции межмолекулярного переноса водорода к соединениям, содержащим карбонильную группу, наглядно иллюстрируют возможность использования этого метода в синтетической органической химии. Учитывая, что объектами исследования все чаще становятся соединения сложного строения, можно ожидать не только дальнейшего развития теоретических представлений о механизме реакции, закономерностях взаимодействия многофункциональных субстратов с катализаторами и донорами водорода, но и широкого внедрения данного способа в технологию тонкого органического синтеза (особенно синтеза различных производных стероидов, получения определенных энантиомеров оптически активных соединений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коломников И. С., Куколев В. П., Вольпин М. Е. // Усп. химии. — 1974. — Т. 53, вып. 5. — С. 903.
2. Brieger G., Nestrick T. J. // Chem. Rev. — 1974. — Vol. 74, N 5. — P. 567.
3. Johnstone R. A. W., Wilby A. H., Entwistle J. D. // Chem. Rev. — 1985. — Vol. 85. — P. 129.
4. Muthukumar Pillai S. // J. Sci. Ind. Res. — 1988. — Vol. 47. — P. 460.
5. Nishiguchi T., Tanaka K., Fukuzumi K. // J. Organomet. Chem. — 1980. — Vol. 193. — P. 37.
6. Шарф В. З., Фрейдлин Л. Х., Крутий В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — Т. 10. — С. 2264.
7. Шарф В. З., Фрейдлин Л. Х., Крутий В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1977. — Т. 4. — С. 735.
8. Camus A., Mestroni G., Zassinovich G. // J. Mol. Catal. — 1979. — Vol. 6. — P. 231.
9. Sasson Y., Blum J. // Tetrah. Lett. — 1971. — N 24. — P. 2167.
10. Descotes G., Praly J. P., Sinou D. // J. Mol. Catal. — 1979. — Vol. 6. — P. 421.
11. Blum J. // J. Mol. Catal. — 1977. — Vol. 3. — P. 33.
12. Tatsumi T., Kizawa K., Tominaga H. // Chem. Lett. — 1977. — N 2. — P. 191.
13. Imai H., Nishiguchi T., Fukuzumi K. // J. Org. Chem. — 1976. — Vol. 41, N 4. — P. 665.
14. Blum Y., Sasson Y., Iflah S. // Tetrah. Lett. — 1972. — N 11. — P. 1015.
15. Orr Y. C., Mersereanu M., Sanford A. // Chem. Soc. Chem. Commun. — 1970. — N 1. — P. 162.
16. Smith T. A., Maitlis P. M. // J. Organomet. Chem. — 1985. — Vol. 289. — P. 385.
17. Henbest H. B., Zurgiyah A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1974. — N 5. — P. 604.
18. Sasson Y., Albin P., Blum I. // Tetrah. Lett. — 1974. — N 10. — P. 833.
19. Khai B. Th., Arcelli A. // Tetrah. Lett. — 1985. — Vol. 26, N 28. — P. 3365.
20. Sasson Y., Blum J. // J. Org. Chem. — 1975. — Vol. 40, N 13. — P. 1887.
21. Шарф В. З., Фрейдлин Л. Х., Крутий В. Н., Лысяк Т. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1972. — Т. 10. — С. 2195.
22. Camus A., Mestroni G., Zassinovich G. // J. Organomet. Chem. — 1980. — Vol. 184. — C10.
23. Descotes G., Sabadie I. // J. Mol. Catal. — 1979. — Vol. 5. — P. 415.
24. Khai B. Th., Arcelli A. // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 949.

25. Watanabe Y., Ohta T., Tsuji Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1982. — Vol. 55. — P. 2441.
26. Speir G., Marko' L. // J. Organomet. Chem. — 1981. — Vol. 210. — P. 253.
27. Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В. // Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе. Тез. докл. I Всесоюз. конф. — Уфа, 1989. — С. 49.
28. Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В. // ХГС. — 1990. — № 6. — С. 745.
29. Imai H., Nishiguchi T., Fukuzumi K. // Chem. Lett. — 1975. — N 8. — P. 807.
30. Brieger G., Fu T.-H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1976. — N 19. — P. 757.
31. Wit G., Vlieger J. J., Dalen A. C. K., Kieboom A. P. G., Bekkum H. // Tetrah. Lett. — 1978. — N 15. — P. 1327.
32. Boldrini G. P., Savoia D., Tagliavini E., Trombini C., Umami-Ronchi A. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 3082.
33. Andrews M. J., Pillai C. N. // Indian J. Chem. — 1978. — Vol. 16, N 5. — P. 465.
34. Лукевиц Э., Игнатович Л. М., Юсковец Ж. Г., Голендер Л. О., Шиманская М. В. // ЖОХ. — 1987. — Т. 57, вып. 6. — С. 1294.
35. Tragale G., Gargano M., Rossi M. // J. Mol. Catal. — 1979. — Vol. 5. — P. 65.
36. Benyei A., Joo F. // J. Mol. Catal. — 1990. — Vol. 58, N 2. — P. 151.
37. Sasson Y., Rempel G. L. // Tetrah. Lett. — 1974. — N 36. — P. 3221.
38. Коломников И. С., Нахшунова И. Л., Прухник Ф., Беликова Н. А., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1972. — Т. 5. — С. 1180.
39. Brune H.-A., Unsin J., Hemmer R., Reichhardt M. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 369, N 36. — P. 335.
40. Konishi K., Makita K., Aida T., Inoue S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1988. — N 10. — P. 643.
41. Srivastava S., Minore J., Cheung C. K., Noble W. J. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50, N 3. — P. 394.
42. Шарф В. З., Фрейдлин Л. Х., Савченко Б. М., Крутий В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — Т. 8. — С. 1894.
43. Катализ: Стереохимия и механизмы органических реакций / Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. — М.: Мир, 1968. — 291 с.
44. Shibagaki M., Takanashi K., Matsushita H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1988. — Vol. 61. — P. 3283.
45. Yuskovets Zh., Shimanska M. // Vth. Intern. symp. on furan chemistry: Abstr. of papers. — Riga, 1988. — P. 107.
46. Егорочкин А. Н., Разуваев Г. А. // Усп. химии. — 1987. — Т. 61, вып. 9. — С. 1480.
47. Kotiya S., Yamamoto A. // J. Organomet. Chem. — 1972. — Vol. 46. — P. 58.
48. Коломников И. С., Куколев В. П., Чернышев В. О., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1972. — Т. 3. — С. 693.
49. Коломников И. С., Корешков Ю. Д., Куколев В. П., Мосин В. А., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — Т. 1. — С. 175.
50. Joo' F., Benyei A. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 363. — P. C19.
51. Tatsuya N., Joichi A., Yasutaka J., Masayo O. // Technol. Repts Kansai Univ. — 1987. — Vol. 29. — P. 69; РЖХ, 1987. — 19Б4091.
52. Khai B. Th., Arcelli A. // J. Organomet. Chem. — 1986. — Vol. 309. — P. C63.
53. Shibagaki M., Takahashi K., Kuno H., Kawakami H., Matsushita H. // Chem. Lett. — 1988. — N 10. — P. 1633.
54. Ram S., Spicer L. D. // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29, N 31. — P. 3741.
55. Shibagaki M., Kuno H., Takahashi K., Matsushita H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1988. — Vol. 61. — P. 4153.
56. Amin E. L., Anantharamaiah G. M., Royer G. P., Means G. E. // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44. — P. 3442.
57. Takanashi K., Shibagaki M., Kuno H., Matsushita H. // Chem. Lett. — 1989. — N 7. — P. 1141.
58. Sasson Y., Blum J. // J. Org. Chem. — 1975. — Vol. 40. — P. 1887.
59. Шарф В. З., Фрейдлин Л. Х., Шекоян И. С., Крутий В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1977. — Т. 4. — С. 834.
60. Rajaram J., Vancheesan S., Kuriacose J. C. // J. Mol. Catal. — 1982. — Vol. 16. — P. 349.
61. Grigg R., Mitchell T. R. B., Sutthivaiyakit S. // Tetrahedron. — 1981. — Vol. 37. — P. 4313.
62. Шарф В. З., Фрейдлин Л. К., Шекоян И. С., Крутий В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1978. — Т. 5. — С. 1064.
63. Camus A., Mestroni G., Zassinovich G. // J. Mol. Catal. — 1979. — Vol. 6. — P. 231.
64. Mestroni G., Zassinovich G., Camus A. // J. Organomet. Chem. — 1980. — Vol. 198. — P. 87.
65. Zassinovich G., Camus A., Mestroni G. // J. Mol. Catal. — 1980. — Vol. 9. — P. 345.
66. Spogliarich R., Mestroni G., Graziani M. // J. Mol. Catal. — 1984. — Vol. 22. — P. 309.
67. Vinzi F., Zassinovich G., Mestroni G. // J. Mol. Catal. — 1983. — Vol. 18. — P. 359.
68. Spogliarich R., Zassinovich G., Mestroni G., Graziani M. // J. Organomet. Chem. — 1979. — Vol. 179. — P. C45.
69. Spogliarich R., Tencich A., Kasper J., Graziani M. // J. Organomet. Chem. — 1982. — Vol. 240. — P. 453.

70. Крутий В. Н., Шелмакова С. А., Гуровец А. С., Васина Т. В., Фурман Д. Б., Шарф В. З., Либерман А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1975. — Т. 5. — С. 1111.
71. Uson R., Oro L. A., Sario R., Esteruelas // J. Organomet. Chem. — 1981. — Vol. 214. — P. 399.
72. Oro L. A., Lamata M. P., Valderrama M. // Transition Met. Chem. — 1983. — Vol. 8. — P. 48.
73. Zassinovich G., Grisoni F. // J. Organomet. Chem. — 1983. — Vol. 247. — C24.
74. Bianchi M. // J. Organomet. Chem. — 1980. — Vol. 198. — P. 73.
75. Довганюк В. Ф., Исеева В. И., Шарф В. З. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — Т. 6. — С. 1223.
76. Oro L. A., Sario R. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1982. — Vol. 21. — P. 445.
77. Clowdhury R. L., Bäckvall J.-E. // J. Chem. Chem. Commun. — 1991. — N 27 — P. 1063.
78. Prat L., Rossi M., Gargano M., Ravasio N. // Gazz. chim. ital. — 1992. — Vol. 122. — P. 221.
79. Chauvin R. // J. Mol. Catal. — 1990. — Vol. 62. — P. 147.
80. Linn D. E., King R. B., King A. D, jr. // J. Mol. Catal. — 1993. — Vol. 80. — P. 165.

Латвийский институт органического  
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 29.11.93