

УДК 542.941.7 : [547.52/.59 + 547.7/.8]

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Караканов Э. А., Дедов А. Г., Локшев А. С.

Рассмотрено применение металлокомплексных катализаторов (в гомогенной и гетерогенизированной формах) для гидрирования ароматических и гетероциклических соединений.

Библиография — 128 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	289
II. Катализаторы гидрирования ароматических углеводородов	290
III. Гидрирование гетероциклических соединений	305

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование гидрирования ароматических и гетероциклических соединений представляет собой важную (как с практической, так и с теоретической точки зрения) и в то же время сложную задачу. В литературе имеются многочисленные данные по гидрированию названных соединений (см., например, [1—4]), однако они касаются в основном лишь гетерогенно-кatalитических превращений, которые, как правило, требуют применения довольно жестких условий, что в свою очередь снижает селективность процессов.

Значительно меньше работ посвящено гидрированию ароматических и гетероциклических соединений на металлокомплексных катализаторах, что, по-видимому, связано с трудностью подбора металлокомплексов, способных активировать ароматические и гетероциклические соединения и, в то же время, устойчивых к их отравляющему действию. Тем не менее синтез и использование металлокомплексных соединений в качестве катализаторов гидрирования (гомогенных и особенно гетерогенизированных, которые обладают одновременно преимуществами гомогенных и традиционных гетерогенных катализаторов) весьма перспективно, так как позволяет вести процесс в мягких условиях, что существенно повышает выход продуктов и селективность реакции.

Вопросы, связанные с обсуждением достоинств и недостатков металлических и металлокомплексных катализаторов, с теоретической разработкой общего подхода к изучению закономерностей протекания катализических превращений органических соединений на этих системах в ходе различных реакций (дейтеро-водородного обмена, гидрирования, окисления и др.) рассматриваются во многих публикациях (см., например, [5—17]).

Гидрирование — одна из первых реакций, проведенных с использованием металлокомплексных катализаторов. Этому вопросу посвящен ряд обзоров, например [18—20], в которых обсуждалось в основном гидрирование соединений со связями олефинового типа. В данном обзоре рассматриваются имеющиеся в литературе сведения о гидрировании ароматических и гетероциклических соединений в присутствии металлокомплексных катализаторов, как гомогенных, так и гетерогенизированных. При этом из рассмотрения исключены случаи гидрирования ненасыщенных заместителей, если они не сопровождаются гидрированием ароматического или гетероциклического ядра.

II. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Катализаторы, активные в условиях гидроформилирования

Дикобальтотакарбонил был первым металлокомплексным катализатором гидрирования ароматических и гетероциклических соединений [21]. Однако применение этого комплекса требует проведения реакции при избыточном давлении окиси углерода, поэтому наряду с гидрированием в большей или меньшей степени может протекать гидрокарбонилирование.

Бензол и его алкилпроизводные практически не гидрируются в условиях гидроформилирования [22, 23]. Например, в работе [22] отмечено лишь незначительное превращение бензола в оксиметилциклогексан при 200°C и начальном давлении смеси $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$, равном 300 атм¹.

Наиболее подробно гидрирование в условиях гидроформилирования изучено для конденсированных полициклических ароматических углеводородов. [21, 23—26] (табл. 1). В целом гидрирование полициклических ароматических углеводородов протекает легче, чем гидрирование бензола, причем в основном гидрируются циклы, сконденсированные с двумя или несколькими другими ароматическими циклами. Так, антрацен легко превращается в 9,10-дигидроантрацен (табл. 1).

Следует отметить также невысокую активность дикобальтотакарбонила при гидрировании нафталина и фенантрена. Кроме того, образующиеся при гидрировании полиядерных ароматических соединений нафталиновая и фенантреновая системы как правило, довольно устойчивы к дальнейшему восстановлению [23] (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Гидрирование конденсированных полициклических ароматических углеводородов в условиях гидроформилирования *

Субстрат	Продукты гидрирования (выход, %)
Фенантрен **	9,10-дигидрофенантрен (7), 1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1)
Нафталин	тетралин (16)
2-Метилнафталин	метилтетралины (43)
1,1-Бинафтил	не гидрируется
Апенафтен	2a, 3,4,5-тетрагидроафтен (45)
Флуорен	не гидрируется
Антрацен	9,10-дигидроантрацен (99)
Нафтацен	5,12-дигидронрафтацен (70)
Хризен	5,6-дигидрохризен (24)
Флуорантрен	1,2,3,10в-тетрагидрофлуорантрен (54)
Трифенилен	не гидрируется
Пирен	4,5-дигидропирен (69)
Перилен	1,2,3,10,11,12-гексагидроперилен (72)
Коронен	не гидрируется

* Катализатор — дикобальтотакарбонил, 1—5 мол.%, 150—200° С, 200 атм смеси $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ (в случае фенантрена 2:1).

** По данным работы [21], остальные — по [23].

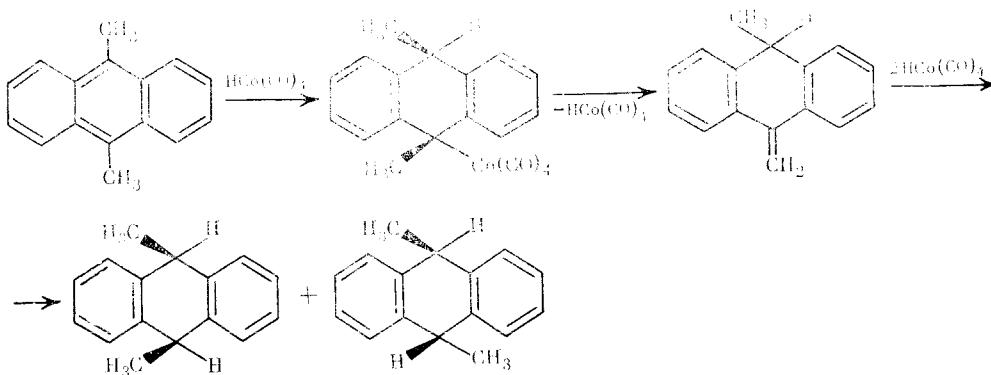
На примере 9,10-диметилантрацена показано отсутствие стереоселективности гидрирования в условиях гидроформилирования [24]; *цик*- и *транс*-9,10-диметил-9,10-дигидроантрацены образуются примерно в равном количестве. Добавление трибутилfosфита не повышает селективности, но снижает активность катализатора, *цик*-*транс*-изомеризация не наблюдается.

Дейтерирование полициклических ароматических соединений в присутствии смеси $\text{D}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ при температурах $\sim 200^{\circ}\text{C}$, катализируемое $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, изучено в работе [27]. Антрацен и антрахинон превращаются в 9,9,10,10-тетрадейтеро-9,10-дигидроантрацен, пирен подвергается вос-

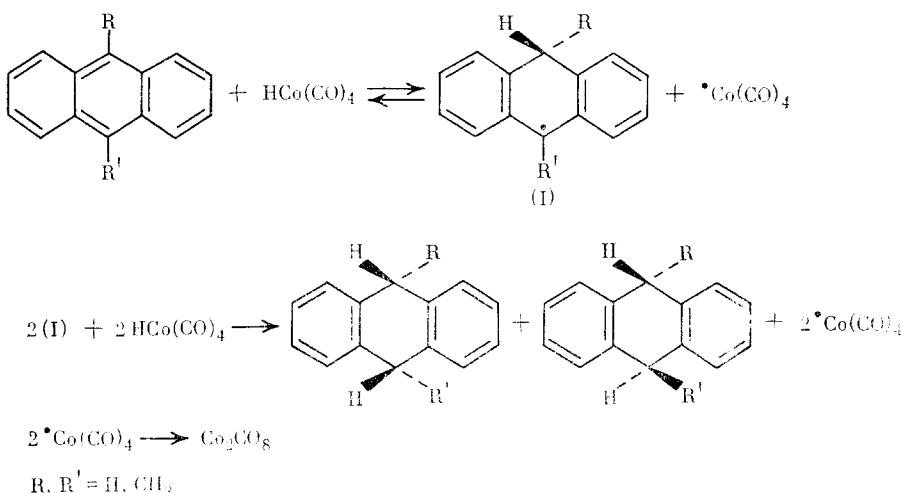
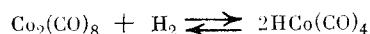
¹ Здесь и далее приведено начальное давление при комнатной температуре, до нагрева реакционной смеси.

становлению и H—D-обмену в положения 4 и 5, а фенантрен в реакцию не вступает.

С целью установления механизма гидрирования исследовано также восстановление антрацена и 9,10-диметилантрацена стехиометрическим количеством $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [24]. Показано, что антрацен при 25°C гидрируется на 25% в 9,10-дигидроантрацен, тогда как 9,10-диметилантрацен гидрируется на 99% с образованием 35% *цис*- и 65% *транс*-9,10-диметил-9,10-дигидроантрацена. Предложена следующая схема реакции, объясняющая образование *цис*- и *транс*-продуктов:



В то же время авторы [28] считают, что металлорганических интермедиатов при гидроформилировании полициклических ароматических соединений не образуется. Такой вывод делается на основании анализа данных по дейтерированию антрацена и пирена в условиях дейтероформилирования [27], а также следующих фактов: 1) отсутствия продуктов гидроксиметилирования в реакционной смеси после гидрирования полициклических ароматических соединений в условиях гидроформилирования; 2) более легкого гидрирования 2-метилнафтилина или аценафтена по сравнению с нафтилином [23] и 9,10-диметилантрацена по сравнению с антраценом (24), несмотря на стерические препятствия. Поэтому в работе [28] предложен радикальный механизм реакции:



2. Катализаторы циглеровского типа

В литературе имеется ряд работ, посвященных гидрированию ароматических углеводородов на циглеровских катализаторах [31—41]. Следует отметить, что данные [29] о каталитической активности ряда солей

АТБЛИЦА 2

**Гидрирование ароматических углеводородов на катализаторе
Со—2-этилгексаноат/AlEt₃ [38]**

Субстрат	<i>a</i> *	Al:Co	т, ч	<i>v</i> **, %	Продукты (состав, %)
Бензол	0,25	2	30	63	циклогексан (100)
<i>o</i> -Ксиол	0,2	2	15	50	1,2-диметилциклогексан (<i>цис</i> -70, <i>транс</i> -28)
<i>m</i> -Ксиол	0,2	2	22	40	1,3-диметилциклогексан (<i>цис</i> -63, <i>транс</i> -37)
<i>n</i> -Ксиол	0,1	2	24	55	1,4-диметилциклогексан (<i>цис</i> -63, <i>транс</i> -37)
Бифенил	0,05	2	20	100	бициклогексил (81), фенилциклогексан (19)
Нафталин	0,05	2	18	100	декалин (<i>цис</i> -43, <i>транс</i> -11), тетралин (37)
Тетралин	0,1	2	66	100	декалин (<i>цис</i> -66, <i>транс</i> -34)

* Мольное отношение субстрат : катализатор.

** Степень конверсии.

переходных металлов при гидрировании ароматических соединений опровергается в работе [30]. Добавление в реакционную смесь, содержащую ионы переходных металлов, алюминийалкилов или гидридов алюминия резко увеличивает активность катализаторов. В целом катализаторы циглеровского типа дают возможность проводить гидрирование в гораздо более мягких условиях, чем Co₂(CO)₈. Так, добавление алюминийалкилов или гидридов алюминия к карбоксилатам кобальта и никеля позволяет получить катализаторы гидрирования бензола, активные при температурах $\sim 50^\circ\text{C}$ и давлениях ~ 30 атм [31].

Изучено гидрирование бензола в мягких условиях (30°C , 2 ата) с использованием системы триэтилалюминий — ацетилацетонат кобальта [32]. На основании исследований методом ЭПР сделано предположение о разрушении комплекса Co⁰ с образованием кластеров, непосредственно ведущих гидрирование.

Восстановление ацетилацетонатов Fe, Co, Ni борогидридом натрия и алюмогидридом лития позволяет получить катализаторы гидрирования бензола, активные при 30°C и 1 атм. [33]. Катализаторы гидрирования бензола, толуола, ксиола были получены восстановлением комплексов Co, Ni, Cu с салициловым альдегидом под действием LiAlH₄ при соотношении металла : алюминий от 1:1 до 1:7 [34].

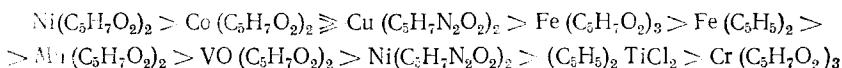
При добавлении триэтилалюминия к 2-этилгексаноатам или нафтенатам переходных металлов получаются активные катализаторы гидрирования ароматических соединений [35, 36]. Катализаторы приготавливают в растворителях, не склонных к комплексообразованию, таких как гептан, бензол и др.; при этом выделяется газ, содержащий 95% этана. Для никеля максимальная каталитическая активность достигается при отношении Al : Ni = 3:1—4:1. Активность при гидрировании бензола падает в ряду: Ni > Co > Fe > Cr > Cu. В смесях, содержащих 0,3—0,5 мол. % 2-этилгексаноата никеля, при начальном давлении водорода ~ 70 атм и температуре 150 — 200°C достаточно быстро и количественно протекает гидрирование бензола до циклогексана, фенола до циклогексанола, диметилфталата до диметилгексагидрофталата. Менее активно происходило гидрирование пиридина до пиперицина, диметилтерефталата до диметилгексагидротерефталата и нафтилина до тетралина и декалина [35].

В работе [37] указывается на стереоселективность гидрирования в присутствии системы, содержащей Ni. орто-Ксиол прогидрирован на 66% в *цис*- и на 34% в *транс*-1,2-диметилциклогексан. При 150°C и 100 атм. H₂ удалось прогидрировать полистирол до 15% весового содержания циклогексановых колец. Физико-химические исследования показывают, что никель в катализаторе восстанавливается до диамагнитного состояния Ni⁰ [37].

Аналогичная система на основе 2-этилгексаноата кобальта исследовалась в работе [38] (табл. 2). Гидрирование проводили при 20 — 30°C и давлении водорода 65 атм. Кроме того, исследовалось гидрирование

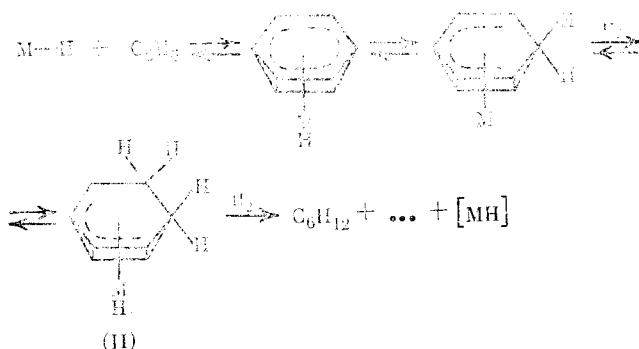
ряда полярных молекул при начальном давлении водорода 50—60 атм. Фенол при 45°С за 20 ч прогидрировался на 25% с образованием смеси 98% циклогексанола и 2% циклогексанона. Диэтилфталат при 20°С за 16 ч прогидрировался на 95%, причем в продуктах содержалось 83% *cis*- и 17% *транс*-диэтилгексагидрофталата. Эти же авторы [38], исследуя конкурентное гидрирование, показали, что олефины и нафталин препятствуют гидрированию бензола.

Гидрирование бензола и его алкилпроизводных на ацетилацетонатных, циклопентадиенильных и диметилглиоксиматных комплексах, восстановленных триалкилалюминием, исследовалось в работах [39, 40]. Относительная активность в реакции гидрирования бензола [40] для различных комплексов меняется в следующем порядке:



ЗАЕЧ $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ — циклогексанон; $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ — циклогексадиенильный амид; C_5H_5 — диметилглиоксимат. Кажущаяся энергия активации гидрирования бензола на ацетилацетонатах Fe и Ni не меняется с изменением соотношения Al/металл; следовательно меняется число активных комплексов, а не «энергетика» процесса. Экспериментально определенная величина энергии активации гидрирования бензола на ацетилацетонатных комплексах уменьшается в ряду [41]: Cu>Ni>Fe>Cr>Mo при соотношении Al : металл, равном 8:1 для Cr, Fe, Ni или 6:1 для Cu, Mo. При гидрировании бензола, толуола, орто-ксилола и мезитиленна на ацетилацетонатах Ni и Fe энергия активации с ростом числа алкильных заместителей уменьшается, а на ацетилацетонатах Cr и Mo увеличивается [41].

При 150°С на ацетилацетонате никеля наблюдается первый порядок реакции гидрирования по водороду, а порядок реакции по бензолу изменяется от долей единицы до нуля; на ацетилацетонате хрома порядок реакции по водороду меньше единицы [41]. На основании полученных данных авторы [39] предлагают следующий механизм гидрирования бензола, полагая, что активной каталитической частицей является идрид металла.



Предполагается, что лимитирующая стадия — активация молекулы водорода, связанная с образованием гидрида (II).

3. Металлокомплексы, содержащие в качестве лигандов непредельные и ароматические углеводороды

Значительное число исследований посвящено гидрированию ароматических углеводородов в присутствии комплексов, содержащих в качестве лигандов ненасыщенные углеводороды.

В работах [42—45] исследована каталитическая активность пентаметилцикlopентадиенильных комплексов в гидрировании олефинов и ароматических углеводородов. Ди- μ -хлоро-бис[(пентаметилцикlopентадиенил)хлорородий] $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ является активным катализатором гидрирования ароматических углеводородов; иридиевый аналог зна-

ТАБЛИЦА 3

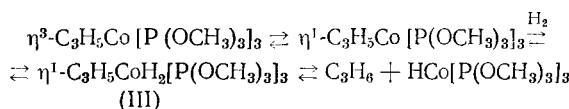
Гидрирование ароматических соединений на катализаторе ди- μ -хлоро-бис[пентаметилцикlopентадиенил]хлорородий] [44]

Субстрат	Продукты реакции (выход, %)
Стирол	этилбензол (97), этилциклогексан (3)
Фенилацетилен	стирол (7)
Анизол	метоксициклогексен (19), метилициклогексан (6)
Фенол	циклогексанон (1), циклогексен (0,5)
Метилбензоат	метилциклогексаноат (75), толуол (8)
Ацетофенон	метилциклогексилкетон (100)
Бензофенон	дициклогексилкетон (50), циклогексилфенилкетон (15), дициклогексилкарбонил (10)
N, N'-Диметиланизин	N, N'-диметициклогексиламиин (73)
Нитробензол	анилин (96), циклогексан (4)
Фторбензол	фторциклогексан (14), циклогексан (38)
Бромбензол	циклогексан (10)
Иодбензол	циклогексан (2), бензол (3)
Антрацен	тетрагидроантрацен (70), октагидроантрацены (22), пергидроантрацен (3)

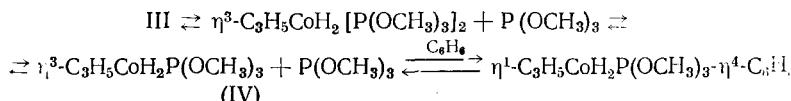
чительно менее активен. Предполагается гетеролитический механизм активации водорода, так как катализатор активен в присутствии 15 моль NEt_3 на моль катализатора. Наличие основания требуется для связывания HCl , выделяющегося при активации H_2 , и промотирования образования гидрида родия [44]. При гидрировании бензола не обнаружено промежуточного образования продуктов частичного восстановления.

В таблице 3 приведены результаты гидрирования ряда ароматических соединений на $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ при 50°C и давлении водорода 50 атм. Отмечается довольно высокая стереоселективность при гидрировании ксилолов. Соотношение изомеров *цис*:*транс* в продуктах гидрирования составляет для *ортого*-ксилола 6,2:1,0, для *мета*-ксилола 3,8:1,0, для *пара*-ксилола 2,0:1,0. Увеличение числа алкильных заместителей препятствует гидрированию ароматического ядра. По относительным скоростям гидрирования алкилбензолы располагаются в ряд [45]: бензол (1,00) > толуол (0,94) > *ортого*-ксилол (0,70) > этилбензол (0,58) > мезитилен (0,35) > *второ*-бутилбензол (0,25) > дурол (0).

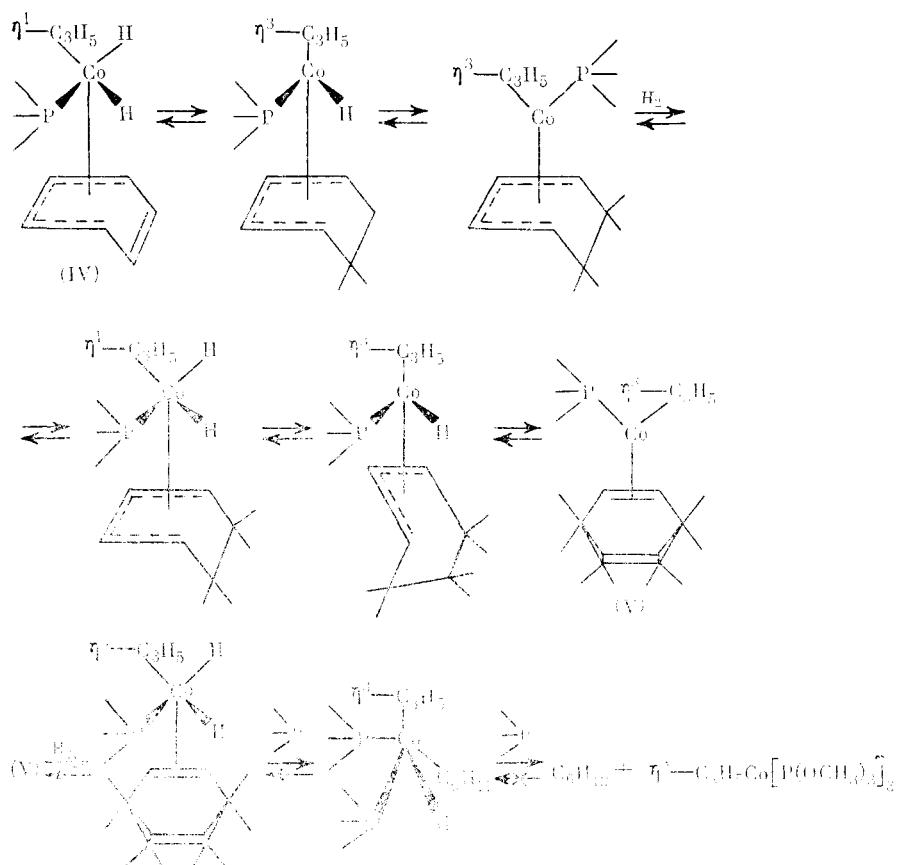
Проведены обширные исследования гидрирования различных ароматических соединений на $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ и родственных катализаторах [46—53]. Показана возможность гидрирования бензола в мягких условиях: 25°C , $p_{\text{H}_2}=1$ атм., на $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ [47]. Комплекс устойчив приблизительно в 20 циклах гидрирования бензола, а затем распадается на неактивные частицы. Даже при низких парциальных давлениях водорода и на начальных стадиях реакции не обнаружены продукты частичного гидрирования бензола. В течение 24 ч после начала реакции видимого разложения комплекса, сопровождаемого нарушением гомогенности, не наблюдается. При распаде комплекса в растворе обнаружен фосфит и $\text{HCo}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4$. Предполагается [48], что при распаде катализатора элиминируется π -аллильный лиганд:



В присутствии аrena подавляется *цис*-элиминирование лиганда и реакция осуществляется по схеме:



Бензол гидрируется в промежуточном комплексе (IV) по схеме [48]:



Приведенная схема объясняет отсутствие в реакционной смеси продуктов частичного восстановления ароматического ядра бензола и высокую чистоту стероселективность гидрирования замещенных бензолов. Отмечается [48], что скорость гидрирования бензола значительно выше, чем циклогексена.

В работе [49] обобщены результаты изучения гидрирования на $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (табл. 4). Полициклические углеводороды в присутствии этой системы гидрируются хуже бензола. Электроноакцепторные заместители дезактивируют ароматическое ядро; фторбензол и нитробензол не подверглись гидрированию, так как для протекания реакций требуется высокая π -донорная способность ароматического ядра. В свою очередь, нуклеофильные заместители сами преимущественно связываются с атомом металла, препятствуя гидрированию ароматического ядра, как например, в случае фенилацетонитрила, трифенилfosфина, бензонитрила. Окислительно-восстановительное взаимодействие катализатора с хлорбензолом препятствует гидрированию последнего. Протонирование катализатора приводит к нестабильному комплексу $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{CoH}\cdot[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^+$, который распадается с выделением пропилена. По этой причине не удалось прогидрировать фенол и бензойную кислоту.

Авторы [49] отмечают влияние стерических затруднений при введении в бензольное ядро алкильных заместителей, и вследствие этого — устойчивость к гидрированию 1,2,3,4-тетраметилензола и гексаметилензола.

При проведении конкурентного гидрирования смеси бензола и гексена-1 [49] отношение количества прогидрированного ароматического углеводорода к гексану составляет 7 : 10, причем образуются заметные количества циклогексена. Таким образом, алкены связываются с катализатором болееочно, чем ароматические углеводороды, и непрореагировавший алкан может конкурентно вытеснять продукты частичного восстановления ароматических углеводородов.

ТАБЛИЦА 4

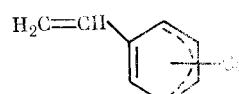
Гидрирование ароматических соединений в присутствии
 $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ * [49]

Субстрат	α **	τ , ч	Продукты реакции (выход, %)
Бензол	1:100	24	циклогексан (16)
Бензол	1:100	24	циклогексан (16,4)
Бензол	1:100	10	циклогексан (5)
Бензол+D ₂	1:100	10	<i>cis</i> -C ₆ H ₆ D ₆ (5)
Пердейтеробензол	1:100	15	<i>cis</i> -C ₆ H ₆ D ₆ (8)
Толуол	1:100	10	метилциклогексан (5)
<i>o</i> -Ксиол	1:100	10	<i>cis</i> -1,2-диметилциклогексан (3)
<i>o</i> -Ксиол	1:100	48	<i>cis</i> -1,2-диметилциклогексан (15)
<i>m</i> -Ксиол	1:100	10	<i>cis</i> -1,3-диметилциклогексан (3)
<i>m</i> -Ксиол	1:100	48	<i>cis</i> -1,3-диметилциклогексан (7)
<i>n</i> -Ксиол	1:100	10	<i>cis</i> -1,4-диметилциклогексан (3)
<i>n</i> -Ксиол	1:100	49	<i>cis</i> -1,4-диметилциклогексан (7)
Мезитилен	1:100	15	<i>cis</i> , <i>cis</i> -1,3,5-триметилциклогексан (1)
1,2,3-Триметилбензол	1:10	65	<i>cis</i> , <i>cis</i> -1,2,3-триметилциклогексан (2)
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1:10	72	<i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>cis</i> -1,2,4,5-тетраметилциклогексан (9)
Нафталин	1:10	168	<i>cis</i> -декалин (99); тетралин (1)
Антрацен	1:10	49	<i>cis</i> - <i>cis</i> - <i>cis</i> -пергидроантрацен (76); смесь продуктов (14)
Фуран	1:100	15	тетрагидрофуран (14)
Бензофуран	1:100	96	пергидробензофуран (19): C ₈ H ₈ O (12); C ₈ H ₁₂ O (1,5)
Анисол	1:100	10	циклогексилметиловый эфир (5)
N, N'-Диметиланилин	1:100	48	N, N'-диметилциклогексиламин (3)
Этилбензоат	1:13	24	этилциклогексилкарбоксилат (2); этилциклогекс-1-енкарбоксилат (13)
N, N'-Диметилбензамид	1:10	68	N, N'-диметилциклогексанкарбоксамин (54); бензиловый спирт (4)
Ацетофенон	1:40	24	циклогексилметилкетон (1)
2-Циклогексен-1-он	1:47	42	циклогексанон (3)
Стирол	1:41	24	винилциклогексан (5), этилбензол (6); этилциклогексан (4)
1-Фенилпропин	1:23	43	пропенилциклогексан (2); пропилбензол (3); аллилбензол (1); <i>cis</i> -пропенилбензол (1); <i>транс</i> -пропенилбензол (1)
Пропилбензол	1:34	25	пропилциклогексан (15)
Аллилбензол	1:36	30	аллилциклогексан (2); пропилциклогексан (3); пропилициклогексан (5); пропилбензол (4)
1,5-Циклооктадиен	1:32	37	циклооктен (50); циклооктан (26)

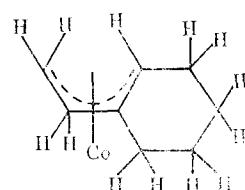
* Условия реакции: 20° С, 1 атм H₂, 0,112 ммоль катализатора.

** Мольное отношение катализатор:субстрат.

Гидрирование стирола приводит к образованию примерно в равных количествах винилциклогексана, этилбензола и этилциклогексена при малой степени конверсии. Такой состав продуктов реакции можно объяснить конкурентным вытеснением частично прогидрированных продуктов. С другой стороны, возможно (в силу стерических факторов) взаимодействие с катализатором по типу:



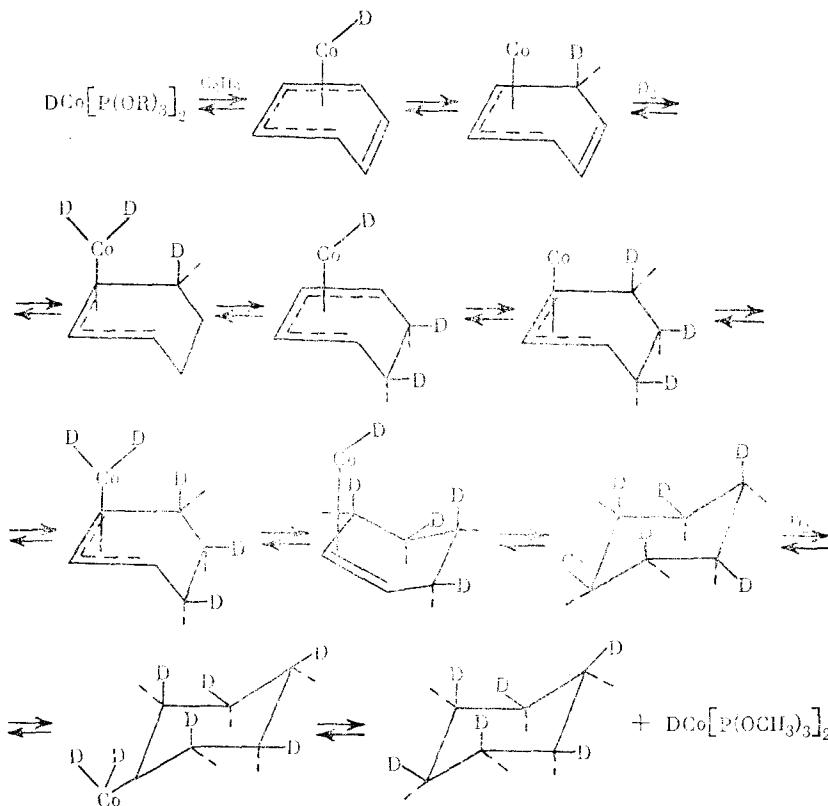
После присоединения четырех атомов водорода образуется интермедиат



который, присоединяя еще два атома водорода, может образовать винилциклогексан или циклогексенилэтан.

Опыты по дейтерированию бензола с использованием пердейтеробензола [49] показали отсутствие H—D-обмена в ароматическом ядре; таким образом, стадия присоединения водорода является необратимой. Отсутствие дейтерия в пропилене, который выделяется после разложения комплекса, свидетельствует о необратимости распада комплекса. Дейтерирование бензола и гидрирование C_6D_6 приводят к образованию *цис*-стереоизомеров. Наблюдается также дейтерирование боковой цепи в алкилбензолах [49, 50].

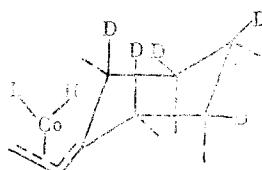
Предложена схема протекания *цис*-дейтерирования [51]:



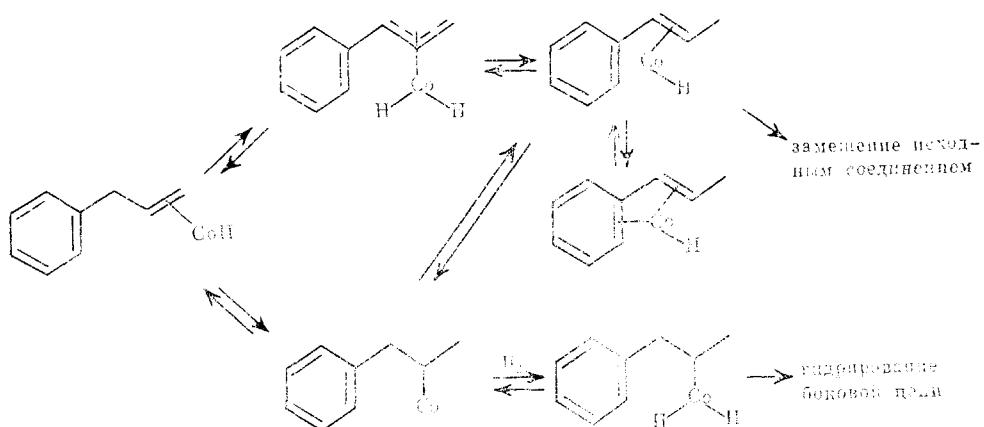
Показано, что каталитически активным является 14-электронный комплекс, способный к взаимодействию с аренами как с η^4 -лигандами.

Исследовалось также гидрирование и дейтерирование алкилароматических соединений на $\eta^3\text{-}C_3H_5\text{Co}[P(OCH_3)]_3$ [52]. Отмечено протекание *цис*-дейтерирования и H—D-обмена в α -алкильных заместителях; третичный бутильный заместитель не дейтерируется. В присутствии гексена образуются алкил- и алкенилциклогексены.

Дейтерирование боковой цепи в замещенных бензолах, по данным работы [52], протекает через образование промежуточного комплекса

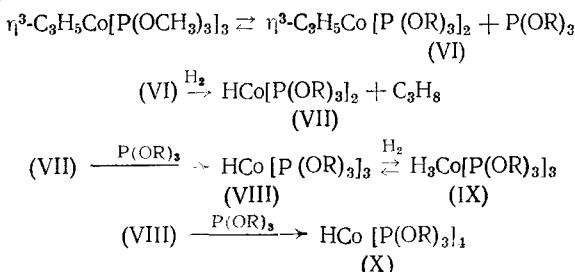


В той же работе [52] сложный состав продуктов гидрирования аллилбензола объясняется возможным протеканием конкурентных реакций изомеризации и вытеснения исходным веществом промежуточных продуктов согласно следующей схеме:

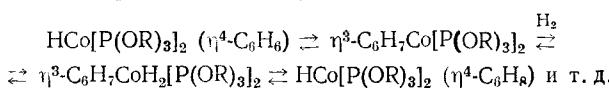


Показано [52], что $\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ также катализирует гидрирование бензола, причем наблюдается быстрая стадия отщепления η^3 -циклооктенильного лиганда. На основании изучения промежуточных продуктов гидрирования толуола на этом комплексе был уточнен механизм гидрирования, предложенный в работе [48].

Каталитически активная частица, согласно [52], образуется по следующей схеме:

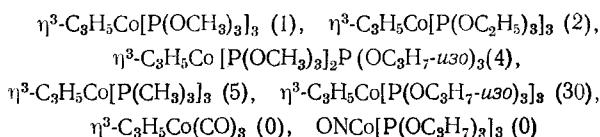


В отсутствие арена получаются неактивные комплексы (IX) и (X), а в его присутствии происходит гидрирование по схеме:



Основными недостатками катализатора $\eta^3\text{-C}_8\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ являются его низкая стабильность и малая активность.

Авторы [53] предприняли попытки повысить стабильность и активность комплекса, варьируя лигандное окружение. Относительные скорости гидрирования бензола на ряде фосфиновых и фосфитных комплексов составляют:



Увеличение активности комплекса сопровождалось снижением его устойчивости. Исследованные комплексы имеют аллильный лиганд, способный к легкому превращению $\eta^x \rightleftharpoons \eta^{x-2}$, а также фосфиновые или фосфитные лиганды, которые обеспечивают высокую электронную плотность на атоме металла, способствующую активации H_2 , и диссоциируют с низкой энергией активации.

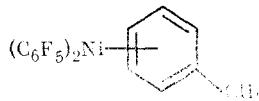
Однако предполагаемый интермедиат $\text{C}_8\text{H}_5\text{CoH}_2\text{L}_3$ легко распадается до неактивного гидрида. Поэтому более устойчивым был бы катализатор, имеющий η^x -лиганд или редокс-лиганд, подверженный либо легкому превращению в η^{x-2} -форму, либо электронному переносу между металлом и лигандом, причем эти превращения не должны сопровождаться отщеп-

лением Н-лиганда. Таков, например, лиганд ON, но содержащий его комплекс оказался неактивен в гидрировании [53].

В работе [54] удалось синтезировать устойчивый комплекс $\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Ru}\cdot\eta^4\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6$, способный катализировать гидрирование бензола при 90°C и давлении 2—3 атм. Гексаметилбензольные лиганды оказались устойчивыми как к гидрированию, так и к конкурентному вытеснению субстратом и продуктами реакции. Стереоселективность данного комплекса оказалась ниже, чем в случае $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$. Соотношение изомеров *цис*:*транс* после гидрирования *o*- и *n*-ксилолов составляет 9:1 и 9:2 соответственно. При гидрировании бензола и ксиолов обнаружены значительные количества циклоолефинов. Для бензола, *o*-ксилола и *n*-ксилола их количества составляют 5, 40 и 55% соответственно. На $\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Ru}\cdot\eta^4\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6$ происходит интенсивный H—D-обмен. При гидрировании C_6D_6 и дейтериировании C_6H_6 образуются циклогексаны состава от d_0 до d_{12} , с преобладанием $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}_6$. Дейтерируются и лиганды катализатора. В толуоле преобладает дейтерирование алкильного заместителя [54].

Стабильность комплекса определяется устойчивостью лигандов к восстановлению водородом. Переход арена в η^4 -состояние в *бис*(гексаметилбензол)рутений(0) требует малой энергии активации, (16 ккал/моль) [55]. В комплексах, где энергия активации этого процесса выше, гидрирование бензола затруднено, как например в случае $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{TiAl}_2\text{Cl}_8$ [55].

Катализатором, способным гидрировать бензол и толуол при 100 атм и 25°C, оказался η^6 -толуол-*бис*-(пентафторфенил)никель(II) [56]:

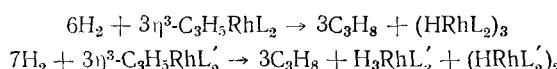


Катализатор довольно неустойчив и разлагается с образованием Ni и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.

Восстановление комплекса $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)$ борогидридом натрия, алюмогидридом лития или изопропанольным раствором карбоната натрия приводит к образованию $\text{RuHCl}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)$, который способен гидрировать бензол уже при комнатной температуре.

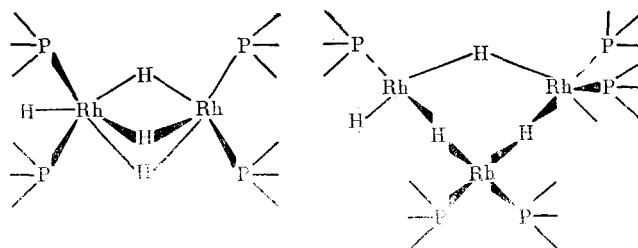
Обработка комплекса $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$ раствором карбоната натрия в изопропиловом спирте позволяет получить комплекс состава $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-H}_2)(\mu\text{-Cl})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]\text{Cl}$. Бензол гидрируется на данном катализаторе в циклогексан, причем число оборотов реакции составляет 4,1 мин⁻¹. При 50°C и давлении 50 атм в течение 36 ч катализатор осуществляет количественное гидрирование стирола до этилциклогексана, анизола до метоксициклогексана, метилбензоата до метилциклогексаноата, ацетофенона и бензофенона до соответствующих циклогексилкетонов. Менее активно протекало гидрирование фенола до циклогексанола, нитробензола до анилина, диметиламилина до циклогексиламина, фенилацетилена до этилбензола и стирола [58]. Галогенбензолы превращались в циклогексан. Галогенный заместитель в циклогексановом кольце сохранялся лишь в случае фторбензола [58].

Комплекс состава $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{RhL}_2$, где $\text{L}=\text{P}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7\text{-изо})_3$, является весьма короткоживущим катализатором гидрирования ароматических углеводородов [59]. Комpleксы с $\text{L}=\text{P}(\text{OEt})_3$ и $\text{P}(\text{OMe})_3$ неактивны. Взаимодействие указанных комплексов с водородом протекает по схемам:



Образующиеся при этом кластеры способны катализировать гидрирование бензола и алкилбензолов до соответствующих циклогексанов. Гидрирование *пара*-ксилола протекает с преимущественным образованием *цис*-1,4-диметилциклогексана, в то время как *ортого*-ксилол гидрируется

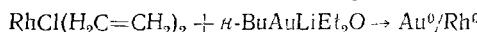
значительно медленнее, и *цис*-*транс*-изомеры образуются в эквимолярных количествах. При гидрировании бензольных производных, содержащих непредельные заместители олеинового типа, восстановлению подвергаются как ароматическое ядро, так и заместитель. Интересно отметить, что названные соединения препятствуют гидрированию бензола при совместном введении в реакционную смесь [60]. При дейтерировании на этих комплексах происходит интенсивный дейтеро-водородный обмен. В качестве активных катализитических частиц, по данным [60], функционируют мостиковые гидриды:



пара-Толильные комплексы состава $(n\text{-tol})_4\text{Cu}_2\text{Rh}_2$ и $(n\text{-tol})_4\text{Au}_2\text{Rh}_2$ при 1 атм и 20° С проявляют активность в гидрировании бензола и нафталина [61].

Восстановленный эквимолярным количеством *n*-бутиллития (RhCl циклооктадиен)₂ катализирует при нормальных условиях гидрирование бензола в циклогексан, нафталина в *цис*- и *транс*-декалин; стирол и фенилацетилен восстанавливаются до этилциклогексана, стильтен — до 1,2-дициклогексилэтана [62].

Аналогичный по активности катализатор получается по реакции [63]:



В ряде работ описаны катализаторы гидрирования, которые в процессе реакции или при соответствующей обработке включают в координационную сферу ненасыщенные углеводородные лиганды [64—68].

Осуществлено сопряженное гидрирование аренов с алканами или диенами в присутствии системы $\text{AlR}_3 + \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, где $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ — ацетилацетонат [64]. Превращение бензола протекает в 10 раз быстрее, чем циклогексена, который наряду с циклогексаном образуется в заметных количествах при гидрировании бензола. После полного превращения алканов или диенов в насыщенные углеводороды гидрирование аренов прекращается. Активность катализатора растет при снижении температуры от 30 до 5° С. Катализирует совместное гидрирование аренов и алканов также $\text{H}_2\text{Co}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$, но менее активно. В качестве катализитически активной частицы предполагается σ -алкил cobальт, содержащий один или два фосфитных лиганда и арен [64].

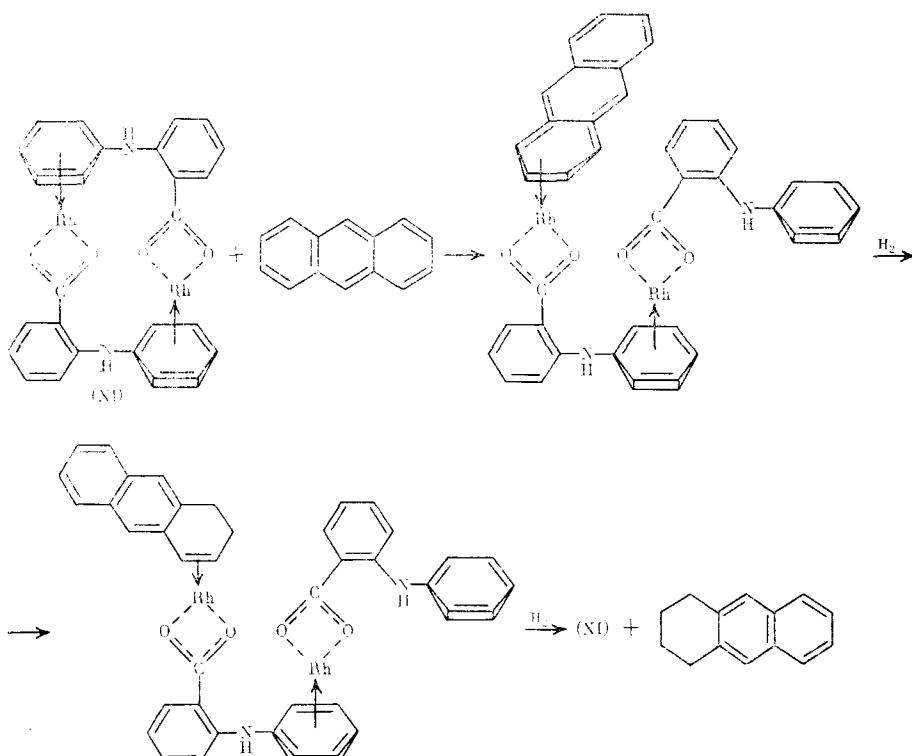
Комплексы $(\text{Al})(\text{MR})\text{Co}(\text{ML})_2$ (где Ar — ароматический углеводород; R — алкил; M = Li, MgBr, AlR₂; L — хелатирующие лиганды с карбонильными или иминными группами), $\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{RCH}=\text{CH}_2)_2(\text{AlEt}_3)$ (R — алкил, арил) и $\text{Co}(1,5,9\text{-транс, транс, цис-}\text{C}_{12}\text{H}_{18})(\text{AlEt}_3)$ также способны в мягких условиях вести сопряженное гидрирование аренов и алканов, причем бензол гидрируется в циклогексен с селективностью 25—30% [65].

Хлоро-*транс*(трифенилфосфин)родий (комплекс Уилкинсона) не способен катализировать гидрирование ароматических соединений вследствие наличия лигандов, склонных к дативному взаимодействию. Однако наблюдалось гидрирование бензола в присутствии комплекса Уилкинсона, предварительно окисленного в бензольном растворе. Циклогексан образуется, по-видимому, за счет восстановления арильного лиганда в промежуточном окисленном комплексе [66].

4. Металлокомплексы с лигандами аминокислотного типа

Показана возможность гидрирования полициклических ароматических соединений на комплексах родия с сильными π-донорными системами, такими как нафтацен и N-фенилантраниловая кислота [69]. Комплекс родия с нафтаценом позволяет гидрировать нафтацен при 80°С и давлении водорода 50 атм в диметилформамидном растворе с образованием 1,2,3,4-тетрагидронафтацена и небольшого количества сим-октагидранафтацена. В тех же условиях на комплексе родия с N-фенилантраниловой кислотой антрацен с высоким выходом гидрируется в 1,2,3,4-тетрагидроантрацен; выходы достаточно велики также при комнатной температуре и атмосферном давлении [69].

Комpleксы родия с фенилантраниловой кислотой, другими аминокислотами и ароматическими карбоновыми кислотами активны при гидрировании нафталина, фенола и других ароматических углеводородов, а также их производных [70–72]. Опыты проводились при 20°С и атмосферном давлении с использованием диметилформамидного раствора катализатора. Начальные скорости гидрирования на системе родий—фенилантраниловая кислота [72] убывают в ряду: антрацен > флуорен > флуорантрен > нафталин > пирен > хризен > бензол. Нафталин гидрируется последовательно в тетралин и декалин, бензол в циклогексан, антрацен — в тетрагидро-1,2,3,4-антрацен. Строение комплекса исследовалось разнообразными физико-химическими методами [73, 74]. На основании проведенных исследований и изучения характера H—D-обмена антрацена предложена схема гидрирования антрацена [72]:



В заключение разделов, посвященных металлокомплексным катализаторам гидрирования ароматических углеводородов, следует рассмотреть такие каталитические системы, которые, строго говоря, не входят ни в один из рассмотренных типов.

Для гидрирования аренов использован *bis*-1,5-гексадиенхлорродиевый комплекс в условиях катализа с фазовым переносом [75]. Исследовалось гидрирование ряда фенил- и бензилкетонов, бензола, фенола,

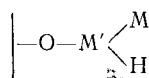
нафталина в мягких условиях. Селективность реакции была не всегда достаточно высока.

Предложена система, содержащая активатор водорода и катализатор переноса активированного водорода к субстрату [76, 77]. Использование платины Адамса в качестве активатора водорода и комплексов хлорида титана с различными эфирами в качестве переносчиков водорода позволяет осуществить гидрирование бензола при комнатной температуре и атмосферном давлении. В смеси образуются, помимо циклогексана, заметные количества циклогексена и циклогексадиена, причем продолжительность гидрирования не влияет на их относительное количество. Каталитически активная частица $[\text{HTiL}_{4-n}\text{Cl}_{n-1}^+]\text{Pt}$ возникает при восстановлении комплексного катиона $\text{TiL}_{4-n}\text{Cl}_{n-1}^+$ молекулярным водородом на PtO_2 . Внедрение бензола по связи $\text{Ti}-\text{H}$ и следующее гидрирование образовавшегося комплекса приводят к образованию продуктов реакции [76].

5. Полимерсодержащие катализаторы

Попытки устранить некоторые недостатки гомогенных металлокомплексных катализаторов, ограничивающие их промышленное применение, привели к созданию комплексов, содержащих в качестве макролигандов органические и минеральные полимеры. При этом, если минеральные полимеры в основном выступают в качестве гетерогенизирующей подложки, химически связанной с металлокомплексом, то для органических полимеров возможны два варианта их использования: либо для гетерогенизации комплекса, либо для синтеза металлокомплексов с моно- и полидентатными макролигандами, растворимость которых зачастую можно обратимо варьировать в зависимости от стадий процесса. Описание свойств металл-полимерных комплексов и их применения как катализаторов можно найти в обзорах [78, 79]. Изучение гидрирования ароматических углеводородов в присутствии этих систем интенсивно развивается в последнее время.

Системы, предположительно сходные с циглеровскими и способные гидрировать ароматические углеводороды C_6-C_{30} , получали путем пропитки подходящего неорганического носителя, имеющего поверхностные гидроксильные группы, солью переходного металла с последующей обработкой триалкилалюминием или подобным соединением [80—82]. В [82] предлагается схема образования промежуточных активных частиц типа



где $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$, M' — атом металла I—III группы. Хотя авторы не приводят экспериментальных данных, строго подтверждающих образование подобных частиц, их гипотеза согласуется с данными работы [79], посвященной исследованиям аналогичных катализаторов.

При взаимодействии полистирола с (η^6 -циклоокта-1,3,5-триен) (η^4 -циклоокта-1,5-диен)рутением(0) лиганда замещаются бензольными кольцами полистирола [83, 84]. Полученный комплекс является активным катализатором гидрирования ароматических соединений (табл. 5). Аналогичную активность проявляет $\text{Ru}_{2,1,3}$ -дифенилпропан [84], получаемый сходным образом из дифенилпропана. Увеличение числа бензольных колец больше двух на атом металла снижает активность катализаторов.

Ряд работ был посвящен изучению катализаторов на основе комплексов антрациловой и N-фенилантрациловой кислоты с использованием полимерных макролигандов. Комpleксы Rh и Ru с N-фенилантрациловой кислотой, связанные с фосфинированным полистиролом или неорганическим носителем, катализируют гидрирование бензола, антрацена,

ТАБЛИЦА 5

Гидрирование ароматических соединений на катализаторе Ru(0)—полистирол [83]

Субстрат	a^*	p_{H_2} , атм	t , °C	τ , ч	Продукт **
Бензол	135	59	20	6	циклогексан
Бензол ***	135	50	20	6	циклогексан
Толуол	90	50	20	6	метилциклогексан
Гексаметилензол	37	70	140	10	гексаметилензол
Нафталин	37	70	140	10	нафталин
Фенол	135	50	80	7	циклогексанол
Нитробензол	185	50	80	10	циклогексиламин

* Мольное отношение субстрат:катализатор.

** Содержание продукта или непрореагировавшего субстрата близко к 100%.

*** Повторное использование катализатора.

ТАБЛИЦА 6

Гидрирование ароматических соединений на катализаторе родий—антраниловая кислота—полистирол [90]

Субстрат (содержание, ммоль)	K^* , ммоль	τ , ч	p_{H_2} , атм	t , °C	Продукт (выход, %)
Бензол (230)	3	18	3,4	20	циклогексан (99)
Бензол (230)	0,35	18	68	20	циклогексан (12)
Бензол (230)	0,35	5	68	100	циклогексан (25)
Бензол (230)	0,35	3	68	180	циклогексан (10)
Бензол (115)	0,044**	6	41	70	циклогексан (9)
Толуол (90)	0,2	18	3,4	20	метилциклогексан (15)
<i>n</i> -Ксиол (160)	0,2	14	68	100	***
Этилбензоат (90)	0,2	20	68	100	****
Нафталин (70) + бензол (110)	0,2	3	68	70	1,2,3,4-тетрагидронафталин (100); циклогексан (80)

* Количество катализатора.

** Катализатор хранился на воздухе 1,5 года.

*** Гидрирование проходит на 10%.

**** Следы гидрирования.

6-этилхризена [85]. Катализатор получают взаимодействием готового комплекса с носителем.

Возможен иной подход к синтезу нанесенного комплекса — путем обработки хлорметилированного полистирола антрапилювой или N-фенилантрапилювой кислотой и затем солью металла, с последующим восстановлением промежуточного комплекса [86—89]. Катализатор, приготовленный с использованием N-фенилантрапилювой кислоты, не проявил каталитической активности; активный катализатор был получен на основе антрапилювой кислоты. Родиевый и рутениевый катализаторы ведут гидрирование бензола при комнатной температуре и давлении водорода ~2 атм. Палладиевый катализатор в более жестких условиях (100°C, 20 атм H_2) позволяет гидрировать бензол и *пара*-ксиол.

Подробно изучен комплекс родия с антрапилювой кислотой, связанный с хлорметилированным полистиролом [90] (табл. 6). По данным элементного анализа, мольное отношение анионов антрапилювой кислоты к родию в катализаторе составляет 3 : 1. Атомы металла в основном располагаются на поверхности носителя. Только 3% хлорметилированных групп исходного полимера реагирует с антрапилювой кислотой. Анализ методом рентгеноэлектронной спектроскопии (ЭСХА) свидетельствует о том, что степень окисления родия в комплексе составляет 1+. Интересно, что никелевые аналоги неактивны при гидрировании ароматических соединений [91].

Эффективные катализаторы гидрирования ароматического ядра бензола и его производных [92, 93, 126], (табл. 7) удалось получить исходя из комплекса родия с карбоксилсодержащими полимерами — такими,

ТАБЛИЦА 7

Гидрирование ароматических соединений на комплексах родия
с карбоксилсодержащими полимерами [92, 93, 126]

Субстрат	Полимер *	<i>t</i> , °C	<i>n</i> **, ч ⁻¹	Продукты реакции (выход, %)
Бензол	СТМК	30	51	циклогексан (100)
Бензол	ПАК	30	85	циклогексан (100)
Толуол	ПАК	20	19	метилциклогексан (100)
Нитробензол	СТМК	30	11	анилин (58)
Нитробензол	ПАК	30	23	анилин (77)
Фенол	СТМК	50	34	циклогексанол (100)

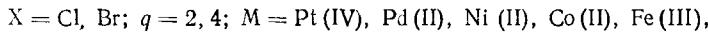
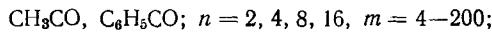
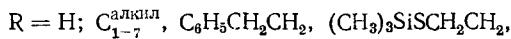
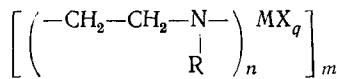
* Здесь и далее ПАК—полиакриловая кислота, СТМК—сополимер стирола с малеиновой кислотой.
** Число оборотов реакции.

как полиакриловая кислота и сополимер стирола с малеиновой кислотой. Катализаторы готовились путем добавления борогидрида натрия к раствору, содержащему полимер и соль родия. В мягких условиях (атмосферное давление, 30° С) удалось количественно прогидрировать бензол в циклогексан с селективностью 100%. Катализаторы весьма активны при гидрировании фенола в циклогексанол и циклогексанон. Кроме реакций, перечисленных в табл. 7, эти катализаторы активны в гидрировании бензальдегида, бензилового спирта, *трет*-бутилбензола.

Обработка водородом комплекса $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_2$, нанесенного на хлорметилированный и фосфинированный щитый полистирол [94], или $Rh_2Cl_2(CO)_4$, нанесенного на тот же полимер [95], на SiO_2 или на полифенилсилоксан, модифицированные фосфиновыми группами [96], приводит к образованию мелкодисперсного металлического родия, активного при гидрировании бензола. Комплекс Уилкинсона на модифицированных SiO_2 и полифенилсилоксане не восстанавливается и не ведет гидрирование бензола [96].

Образование родиевых кластеров зафиксировано в бензольном растворе при взаимодействии $Rh_6(CO)_{16}$ с пленкой щитого фосфинированного полистирола. При 80° С и 1 атм полученный катализатор восстанавливает бензол с небольшой степенью конверсии [97]. Агрегация кластеров приводит к повышению активности катализатора. Связь степени агрегации шестиатомных родиевых кластеров с их каталитической активностью исследовалась в работе [98]. Катализатор готовился путем пропитки силикагеля раствором $Rh_6(CO)_8$ и высушивания. Гидрирование бензола вели в проточной системе. Показано [98], что частицы с диаметром менее 1,4 нм, состоящие из шести атомов родия, каталитически неактивны. Наиболее активны частицы размером 1,4—2,0 нм, содержащие 2—3 шестиатомных кластера

Катализаторы общей формулы



(отношение металла к азоту меняется от 1:2 до 1:16) при температуре 50° С и давлении 100 атм способны вести количественное гидрирование бензола в циклогексан [99].

Описано гидрирование *пара*-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием 4-аминоциклогексанола [100]. Для этой цели использовался катализатор, приготовленный на основе родия, рутения или иридия и поливинилпирролидона.

Большое число работ посвящено изучению гидрирования ароматических соединений на комплексах металлов с полиамидаами. Первые работы в этой области относятся к гидрированию бензола на платинаполиамидном катализаторе, который приготавляли на основе полимеров, полученных из капролактама, гексаметилендиамина и β -лактама β -аминоабетиновой кислоты [101]. В некоторых случаях отмечен высокий выход циклогексена. Предполагается осуществление двухточечной адсорбции бензола на активных центрах.

Авторы работы [102] также отмечают селективность платинаполиамидных катализаторов при гидрировании бензола до циклогексена. Реакции проводили в импульсной установке при 140—190°С. Малую величину адсорбции водорода катализатором авторы объясняют тем, что в качестве каталитически активных частиц выступают соединения платины со степенью окисления, отличной от нуля.

Металл-нейлоновые комплексы, катализирующие реакцию гидрирования бензола, изучались в работах [103—106]. Подробное изучение платина-нейлонового комплекса [104] показало, что оптимальный состав катализатора достигается при соотношении: восемь пептидных групп на атом платины. Образование устойчивых восьмичленных хелатных комплексов в условиях реакции авторы [104] полагают маловероятным, и, по-видимому, комплекс содержит одну пептидную группу. Показано, что при введении галогенных заместителей в бензольное кольцо скорость гидрирования уменьшается, что связывают со снижением потенциала ионизации и образованием слишком прочного комплекса субстрат—катализатор [102]. При гидрировании алкилбензолов, кроме изменения потенциала ионизации субстрата, существенную роль играют стericеские затруднения.

Гидрирующая активность различных металлов в комплексах с нейлоном рассмотрена в работах [105—106]. Показано, что способность к образованию комплексов с нейлоном меняется в ряду Pt>Pd>Rh>Ir, активность нейлоновых комплексов в гидрировании бензола — в ряду Ir>Pt>Rh>Pd. Оптимальное отношение числа полиамидных звеньев к числу атомов металла составляет четыре для родия и палладия, в отличие от платины, причем палладиевый комплекс оказался очень малоактивным катализатором гидрирования бензола. Следует однако отметить, что в [102—106] не приведено достаточно строгих доказательств существования комплексов в процессе реакции; не исключено, что активной является металлическая фаза [107, 108].

Гидрирование бензола на атомно-дисперсной платине на нейлоне исследовано в работах [107, 109], причем показано влияние величины удельной поверхности на активность [107]. Необычно высокая селективность платина-нейлонового катализатора по циклогексену объясняется слабой адсорбией бензола на катализаторе [109]. Предполагается, что π -связь бензола образуется только с одним атомом металла. При соединение водорода в этом случае происходит не в результате поверхностной реакции (как на металле), а идет по тем связям, которые со-пряжены со связями, участвующими в образовании π -комплекса. Непрогидрированная двойная связь остается недоступной для присоединения водорода.

III. ГИДРИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гидрированию гетероциклических соединений на металлокомплексных катализаторах посвящено значительно меньшее число работ. Объясняется это, видимо, опасениями, что образование прочных комплексов гетероциклов с ионом металла вызовет дезактивацию комплекса.

Поскольку гидрирование в жестких условиях гидроформилирования позволяет избежать отравляющего действия даже серусодержащих гетероциклов, эта реакция изучена наиболее широко. Так, описано гидрирование фурановых соединений [21]. При 180°С и давлениях смеси $H_2 + CO$ (2:1) около 200 атм в присутствии $Co_2(CO)_8$ за 4 часа фуран

ТАБЛИЦА 8

Гидрирование тиофена и его производных в условиях гидроформилирования *
[111]

Субстрат	α **	τ , ч	Продукты реакции (выход, %)
Тиофен	14,7	5	тиофан (50)
Тиофен	5,9	4	тиофан (66)
2-Метилтиофен	22,7	5	2-метилтиофан (77)
2-Этилтиофен	9,1	3	2-этилтиофан (82)
2,5-Диметилтиофен	18,3	5	2,5-диметилтиофан
2-Тениловый спирт	15,0	4	2-метилтиофен (24), (57) 2-этилтиофен (52), (26) 2-метилтиофан
2-Ацетилтиофен	15,6	9	2-этилтиофан (26)

* Температура 180° С, давление смеси $H_2:CO=2:1$ равно 22 атм, катализатор—дикобальтотактакарбонил.

** Мольное отношение субстрат : катализатор в расчете на один атом металла.

на 35% превращается в 2-тетрагидрофурфуриловый спирт, а 2,5-диметилфuran на 23% в 2,5-диметилтетрагидрофурфуриловый спирт.

Гидроформилирование 5,6-дигидро-4Н-пиранов сопровождается насыщением пиранового кольца [110]. Получено 78% 2-гидроксиметилтетрагидропирана, 8% 3-гидроксиметилтетрагидропирана и 3% тетрагидропирана. Кроме того, изучены превращения и других дигидропиранов при давлении смеси эквимолярных количеств окиси углерода и водорода 300 атм и температуре 190° С на дикобальтотактакарбониле [110].

В работе [111] описано восстановление в условиях гидроформилирования соединений тиофенового ряда (табл. 8).

Иногда Со вводят не в виде октакарбонила, а в виде карбоната; в любом случае активной частицей является гидрокарбонил кобальта. Особенно интересен тот факт, что замещенные тиофены восстанавливаются легче тиофена. Показано необратимое протекание гидрирования, о чем свидетельствует устойчивость тиофана в условиях реакции [111].

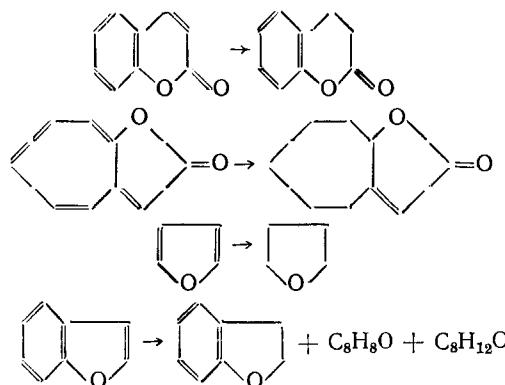
Исследовано гидрирование азотсодержащих гетероциклов в присутствии карбонилов и карбонилфосфитных комплексов различных металлов [22, 26, 112—115]. Пиридин превращается в смесь N-формил- и метилпиридина при 200° С и давлении эквимолярной смеси окиси углерода и водорода 410 атм [112]. При более низком давлении (213 атм) в работе [113] получены дигидроизводные 2-метил- и 2-фенилиндола. В обеих случаях кобальт вводился в реакционную смесь в виде металла или солей.

Показано [25, 26, 114, 115], что карбонильные и карбонилфосфиновые комплексы способствуют преимущественному гидрированию гетероокольца в би- и полициклических азотсодержащих гетероциклах.

Катализаторы циглеровского типа, также часто применяемые в жестких условиях, использовались в основном для гидрирования гетероциклов пиридинового ряда. Так, описано гидрирование пиридина в пиперидин [32, 34]. Хинолин [116] гидрируется в присутствии ацетилацетоната кобальта, активированного AlR_3 (где R — алкил или алcoxил), с образованием 78% 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, 9% 5,6,7,8-тетрагидрохинолина и 2% декагидрохинолина (отношение кобальт/алюминий равно 10, давление H_2 равно 68 атм, 90—100° С). В тех же условиях в присутствии диэтилсульфида образуется лишь 17% 1,2,3,4-тетрагидрохинолина.

Катализатор на основе 2-этилгексаноата кобальта позволяет осуществить гидрирование фурана в тетрагидрофuran на 95% при 20° С и 50—60 атм H_2 за 4 ч [35].

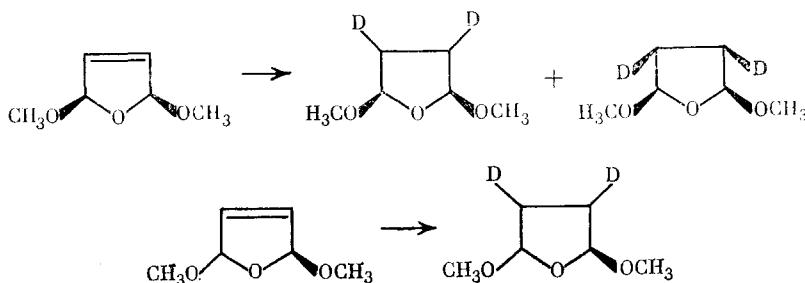
Катализатор $\eta^3-C_3H_5Co[P(OCH_3)_3]_3$, как видно из табл. 4, способен в мягких условиях гидрировать кислородсодержащие гетероциклические соединения [49]. С использованием этого катализатора были осуществлены следующие реакции [49]:



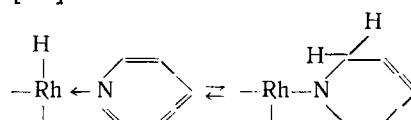
Гидрирование в целом протекает довольно медленно и выходы продуктов реакций невысоки.

В работах [71, 117] указывается, что комплексы родия с антракеновой кислотой, N-фенилантраниловая кислотой, L-тирозином, аспарагиновой кислотой, оксимом α -пиперидиноацетофенона катализируют гидрирование пиридина, хинолина, пиррола, фурана, дибензофурана, тиофена.

Хлоро-*трикс*(трифенилфосфин) родий, который, как известно, не активен при гидрировании бензола, был использован для стереоселективного дейтерирования двойной связи в замещенных 2,5-дигидрофуранах [118]. 2,5-Диметокси-2,5-дигидрофураны дейтерируются в *цикло*-положения, причем *цикло*-изомер дает смесь продуктов:



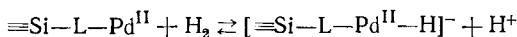
Обработка комплекса RhCl_3Py_3 (где Py --- пиридин) борогидридом натрия в диметилформамиде приводит к образованию $\text{Py}_2\text{ДМФА}\cdot\cdot\text{RhCl}_2\text{BH}_4$ [119, 120]. Комплекс способен катализировать восстановление пиридина в пиперидин и хинолина в 1,2,3,4-тетрагидрохинолин; реакция протекает в мягких условиях с невысокими скоростями. Изохинолин и индол не восстанавливаются. Гидрирование, как полагают, начинается с переноса водорода [20]:



Далее следует присоединение водорода к гидропиридиновому комплексу.

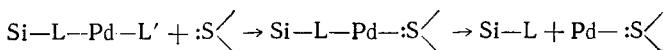
Гидрирование хинолина с использованием металлофталоцианиновых катализаторов при температурах 300—400°С и давлении до 200 атм осуществляется селективно с образованием 1,2,3,4-тетрагидрохинолина [121]. Изучалось гидрирование тиофена и сульфолена на моно- и полиядерных комплексах палладия, содержащих лиганды различной природы, связанные с силикагелем [122—124]. Сульфолен легко восстанавливается в сульфолан, а тиофен значительно труднее — в тиофан (1 атм H_2 , 20°С, в изопропиловом спирте). Для моноядерных комплексов в качестве лимитирующей стадии предполагается активация H_2 . Усиление донорных свойств лиганда снижает константу нестабильности комплекса и

равновесную концентрацию гидрида, образующегося по уравнению:

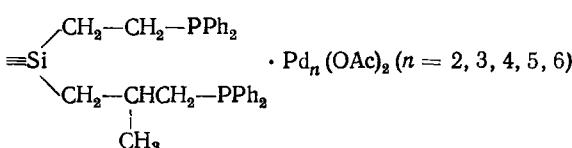
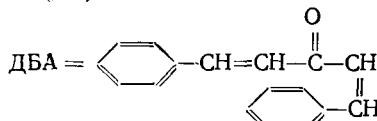
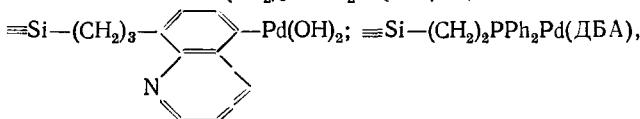
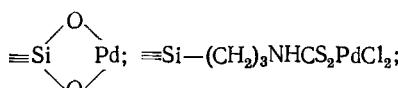
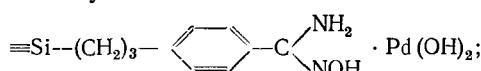


Вследствие этого снижается скорость гидрирования сульфолена.

С увеличением числа атомов палладия в кластерном комплексе от 2 до 6 растет активность его в реакции гидрирования сульфолена, однако активность при гидрировании тиофена мало меняется. Низкая активность катализаторов при гидрировании тиофена объясняется трудностью активации субстрата и отравлением катализатора продуктом реакции, причем в некоторых случаях комплекс разрушается по схеме:



При гидрировании в диметилформамиде, который способен к конкурентному комплексообразованию с металлом, катализаторы более устойчивы. Увеличение донорных свойств лигандов в мочоядерных комплексах способствует возрастанию устойчивости комплексов при гидрировании тиофена, так как снижается способность атома металла к координированию с гетероатомом серы [122—124]. В качестве катализаторов были использованы следующие соединения:



Катализаторы, приготовленные из карбоксилсодержащих полимеров и солей металлов платиновой группы, которые проявляли активность при гидрировании бензола, оказались весьма активными и селективными.

ТАБЛИЦА 9

Гидрирование гетероциклических соединений на катализаторах, приготовленных из карбоксилсодержащих полимеров [92, 93, 125—128]

Субстрат	Катализатор *	t, °C	n **, ч ⁻¹	Продукты реакции (выход, %)
Фуран	Rh—СТМК	30	52	тетрагидрофуран (100)
2-Метилфуран	Rh—СТМК	30	113	2-метилтетрагидрофуран (100)
Бензофуран	Pd—СТМК	30	53	2,3-дигидробензофуран (100)
1,4-Бензодиоксан	Rh—ПАК	30	7	Гексагидро-1,4-бензодиоксан (32)
6-Нитро-1,3-бензодиоксан	Rh—ПАК	20	4	5-амино-1,3-бензодиоксан (75)
Фурфурол	Rh—ПАК	20	44	тетрагидрофурфуриловый спирт (96)

* Обозначения см. в табл. 7.

** Число оборотов реакции.

ми при гидрировании кислородсодержащих соединений [92, 93, 125—128] (табл. 9).

Следует также упомянуть о гидрировании пиридина, хинолина и производных фурана в условиях катализа с фазовым переносом на родиевых комплексах [75]. При этом достигнуты достаточно высокие выходы продуктов гидрирования.

* * *

Представленный анализ данных по гидрированию ароматических соединений на металлокомплексных катализаторах показывает, что, несмотря на обширность экспериментального материала, возможности для выбора эффективных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов невелики. Дело в том, что рациональное использование металлокомплексных катализаторов требует применения сравнительно мягких условий, когда наиболее полно реализуется их способность вести процессы с высокими скоростями и в то же время высокоселективно, при низких энергозатратах. Однако применение активных катализаторов гидрирования указанных соединений, таких как катализаторы гидроформилирования, циглеровские, некоторые из комплексов с ненасыщенными углеводородными лигандами требует довольно жестких условий реакции. С другой стороны, комплексы, активные в мягких условиях, часто малоустойчивы.

В случае гетероциклических соединений выбор металлокомплексных катализаторов гидрирования еще более ограничен, что обусловлено, по-видимому, малой устойчивостью большинства изученных металлокомплексов по отношению к действию гетероциклов. Успешное решение этой проблемы связано с подбором подходящего лигандного окружения иона металла, которое способно стабилизировать его в катализически активном состоянии и таким образом противостоять отравляющему действию гетероциклов; такое стабилизирующее действие некоторых лигандов было показано на примере дейтеро-водородного обмена тиофена и его производных [15].

В целом из рассмотренных в обзоре катализаторов наиболее устойчивым, эффективным в мягких условиях и достаточно универсальным является комплекс родия с N-фенилантраниловной кислотой. На его основе получены эффективные и «технологичные» катализаторы с полимерным носителем, в которых, как довольно надежно установлено, металл содержится именно в виде комплекса.

Высокую активность при гидрировании ароматических и гетероциклических соединений в мягких условиях проявили и катализаторы на основе карбоксилсодержащих полимеров.

Приведенные выше примеры успешного применения полимерсодержащих комплексов для гидрирования ароматических и гетероароматических соединений показывают, что наиболее перспективным является создание эффективных металлокомплексных катализаторов на базе полимерсодержащих комплексов, особенно с теми органическими полимерами и сополимерами, которые позволяют не только при необходимости гетерогенизировать катализатор, но, выступая в роли полидентатных макролигандов, обеспечить также его высокую стабильность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Х. А. Катализическое гидрирование ароматических соединений. В кн.: Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности/Под ред. П. Эмметта, М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 184.
2. Бельский И. Ф., Шостаковский В. М. Катализ в химии фурана. М.: Наука, 1972.
3. Крейле Д. Р., Славинская В. А., Круминя Л. Я., Гутманис А. Е., Зиемелис К. М., Томсонс У. А. Изв. АН ЛатССР, 1980, № 10(399), с. 93.
4. Машкина А. В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы, Новосибирск: Наука, 1977.
5. Garnett J. L. Catalysis Reviews, 1971, v. 5, p. 229.
6. Long M. A., Moyes R. B., Wells P. B., Garnett J. L. J. Catalysis, 1978, v. 52, p. 206.

7. Davis K., Garnett J. L., Hoa K., Keynon R. S., Long M. Proc. V. Int. Congr. on Catalysis. Palm Beach, Florida, 1973, Paper № 31.
8. Keith P., Garnett D., Garnett J. Austral. J. Chem., 1975, v. 28, p. 1699.
9. Мусеев И. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 30.
10. Мусеев И. И. Проблемы кинетики и катализа, т. 13. М.: Наука, 1968, с. 36.
11. Мусеев И. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1982, т. 27, с. 309.
12. Вольпин М. Е., Мусеев И. И., Шилов А. Е. Там же, 1980, т. 25, с. 515.
13. Караканов Э. А., Дедов А. Г., Локтев А. С. Химия гетероциклических соединений, 1981, с. 1332.
14. Караканов Э. А., Дедов А. Г. Там же, 1982, с. 1011.
15. Караканов Э. А., Дедов А. Г., Локтев А. С., Попов Л. В., Шарбатян П. А., Архангельский И. В. Там же, 1983, с. 754.
16. Muetterties E. L. Science, 1977, v. 196, p. 839.
17. Smith A. K., Basset J. M. J. Mol. Catalysis, 1977, v. 2, p. 229.
18. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976. 570 с.
19. Коффи Р. С. Последние достижения в области гомогенного гидрирования кратных углерод-углеродных связей. В кн.: Аспекты гомогенного катализа/Под ред. Р. Уго. М.: Мир, 1973, с. 7.
20. Макквиллин Ф. Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии. М.: Химия, 1980.
21. Wender I., Lewine R., Orchin M. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4375.
22. Rathke J. W., Feder H. M. Ibid., 1978, v. 100, p. 3623.
23. Freedman S., Mettlin S., Sveda A., Wender I. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1287.
24. Taylor P. D., Orchin M. Ibid., 1972, v. 37, p. 3913.
25. Fish R. H., Thormodsen A. D., Cremer G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5234.
26. Sweany R., Butler S. G., Halpern J. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. 487.
27. Weil T. A. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 48.
28. Feder H. M., Halpern J. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7186.
29. Тулупов В. А. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, с. 519.
30. Larsen J. W., Chang L. W. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3332.
31. Заявка Нидерландов 7714290 (1978); С. А., 1979, v. 90, 71820.
32. Сараев В. В., Шмидт Ф. К., Левковский Ю. С., Грузных В. А., Ларин Г. М., Махова Н. Д. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1190.
33. Murugesan N., Sarkar S. Indian J. Chem. Sect. A, 1976, v. 14A(2), p. 107.
34. Pradyot P., Sarkar S. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2531.
35. Laporte S. J., Shuett W. R. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1947.
36. Пат. США 3205278 (1965); РЖХим, 1966, 19Н230.
37. Laporte S. J. Ann. New York. Sci., 1969, v. 158, p. 510; С. А., 1969, v. 71, 60281.
38. Bressan G., Broggi R. Chim. Ind. (Milan), 1968, v. 50, p. 1194.
39. Калечиц И. В., Липович В. Г., Шмидт Ф. К. IV Междунар. конгресс по катализу. Симпозиум «Механизм и кинетика сложных катализитических реакций». М., 1968. Препр. доклада 25.
40. Липович В. Г., Шмидт Ф. К., Калечиц И. В. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 939.
41. Липович В. Г., Шмидт Ф. К., Калечиц И. В. Там же, 1967, т. 8, с. 1300.
42. Пат. Канады 915697 (1972); С. А., 1973, v. 78, 76413.
43. Maitlis P. M. Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 301.
44. Russel M. J., White C., Maitlis P. M. Chem. Commun., 1977, p. 427.
45. Maitlis P. M. Inorganic Compounds Unusual Properties. II Chem. Symp. (Athens, 1978). Washington, 1979, p. 31.
46. Muetterties E. L., Bleeke J. R. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 324.
47. Muetterties E. L., Hirsecorn F. J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4063.
48. Hirsecorn F. J., Racowski M. C., Muetterties E. L. Ibid., 1975, v. 97, p. 237.
49. Stuhl L. S., Du Bois Racowski M., Hirsecorn F. J., Bleeke J. K., Stevens A. E., Muetterties E. L. Ibid., 1978, v. 100, p. 2405.
50. Muetterties E. L., Racowski M. C., Hirsecorn F. J., Larson W. D., Basus V. J., Anet F. A. L. Ibid., 1975, v. 97, p. 1266.
51. Muetterties E. L. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 51, p. 1.
52. Bleeke J. R., Muetterties E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 556.
53. Racowski M. C., Hirsecorn F. J., Stuhl L. S., Muetterties E. L. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 2379.
54. Johnson J. W., Muetterties E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7395.
55. Muetterties E. L., Schaeffer H., Mink R. I., Darenbourg M. J., Millar M., Grosshens T., Klabunde K. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 883.
56. Klabunde K. J., Anderson B. B., Bader M., Radnovich L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1313.
57. Bennett M. A., Huang T.-N., Smith A. K., Turney T. W. Chem. Commun., 1978, p. 582.
58. Bennett M. A., Huang T.-N., Turney T. W. Ibid., 1979, p. 312.
59. Day V. W., Fredrich M. F., Reddy G. S., Sivak A. J., Pretzer W. R., Muetterties E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8091.
60. Sivak A. J., Muetterties E. L. Ibid., 1979, v. 101, p. 4878.
61. Пат. США 4152303 (1979); С. А., 1979, v. 91, 1404227.
62. Пат. США 4207213 (1980); РЖХим., 1981, 7Л204.
63. Пат. США 4222898 (1980); РЖХим., 1981, 8Л133.
64. Schmidt F. K., Leukowskii I. S., Saraev V. V., Ryutina N. M., Kosinskii O. L., Bakunina T. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1977, v. 7, p. 445.

65. Шмидт Ф. К., Сараев В. В., Грузных В. А., Левковский Ю. С., Ларин Г. М. Тезисы докл. XIII Всесоюзн. чугаевского совещания по химии комплексных соединений. М., 1978, с. 458.
66. Augustine R. L., Van Peppen J. F. Chem. Commun., 1970, p. 571.
67. Landis C. R., Halpern J. Organometallics, 1983, v. 2, p. 840.
68. Pruchnik F., Litewka A. Wiadomosci chemiczne, 1982, v. 36, p. 525.
69. Авт. свид. СССР 271501 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 18.
70. Авт. свид. СССР 891609 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 47.
71. Rajca I. Pol. J. Chem., 1981, v. 55, p. 775.
72. Ефимов О. Н., Еременко О. Н., Овчаренко А. Г., Хидекель М. Л., Чекрий П. С. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, с. 855.
73. Ефимов О. Н., Хидекель М. Л., Авилов В. А., Чекрий П. С., Еременко О. Н., Овчаренко А. Г. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2668.
74. Авилов В. А., Бородеко Ю. Г., Панов В. П., Хидекель М. Л., Чекрий П. С. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, с. 698.
75. Januszkewicz K. R., Alper H. Organometallics, 1983, v. 2, p. 1055.
76. Вайстуб Т. Г., Самохвалова Л. И., Хидекель М. Л. В сб.: Исследования в области синтеза и катализа органических соединений. Саратов: Саратовский гос. ун-т, 1975, с. 52.
77. Абаяева В. В., Вайстуб Т. Г., Калечиц И. В., Самохвалова Л. Н., Усов Ю. Н., Хидекель М. Л. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Материалы IV Всесоюзн. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе, ч. 3. Алма-Ата, 1974, с. 680.
78. Chauwin G., Commerere D., Davans F. Progr. Polymer Science, 1977, v. 5, p. 95.
79. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981.
80. Ермаков Ю. И., Лазуткин А. М., Демин Э. А., Захаров В. А., Грабовский Ю. П. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1442.
81. Ермаков Ю. И. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1976, № 4, вып. 2, с. 58.
82. Пат. США 3932547 (1976); С. А., 1976, v. 84, 7411.
83. Cambi S., Carlini C., Pertini P., Vitulli G. XIII Congresso Nationale di Chimia Inorganica. Camerino Universita Degli studi. Pisa, 1980, E7, p. 317.
84. Pertini P., Vitulli G., Carlini C., Ciardelli F. J. Mol. Catalysis, 1981, v. 11, p. 353.
85. Пат. Великобритании 1408013 (1976); С. А. 1976, v. 84, 9429.
86. Holy N. L. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3703.
87. Holy N. L. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4686.
88. Заявка ФРГ 2816231 (1978); С. А., 1979, v. 90, 71239.
89. Holy N. L. Fundamental Research on Homogeneous Catalysis. Proc. I Int. Conf. on Homogeneous Catalysis (Corpus Christi, 1978), v. 3. New York — London, 1979, p. 691.
90. Holy N. L. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 239.
91. Holy N. L. Ibid., 1980, v. 45, p. 1418.
92. Авт. свид. СССР 1034761 (1983); Бюл. изобр., 1983, № 3.
93. Каражанов Э. А., Дедов А. Г., Локтев А. С., Пшежецкий В. С., Лебедева Т. С. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, с. 1098.
94. Guyot A., Graillat C., Bartholin M. J. Mol. Catalysis, 1977, v. 3, № 1—3, p. 39.
95. Bartholin M., Graillat C., Guyot A. Ibid., 1981, v. 10, p. 361.
96. Bartholin M., Graillat C., Guyot A., Coudurier G., Baudiera J., Nacache C. Ibid., 1977, v. 3, N 1—3, p. 17.
97. Jarrell M. S., Gates B. C., Nicolson E. D. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5727.
98. Craydon W. F., Lagnan M. D. J. Catalysis, 1981, v. 69, № 1, p. 180.
99. Авт. свид. СССР 611908 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 23.
100. Заявка ФРГ 2835943 (1980), С. А., 1980, v. 93, 81265.
101. Harrison D. P., Rase H. F. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1967, v. 6, № 2, p. 161.
102. Dini P., Dones D., Montelatici S., Giordano N. J. Catalysis, 1973, v. 30, № 1, p. 1.
103. Расадкина Е. Н., Телешева А. Т., Рождественская И. Д., Калечиц И. В. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 1214.
104. Расадкина Е. Н., Кухарева Т. С., Рождественская И. Д., Калечиц И. В. Кинетика и катализ, 1965, т. 26, с. 1465.
105. Расадкина Е. Н., Кузнецова Т. В., Телешева А. Т., Рождественская И. Д., Калечиц И. В. Там же, 1974, т. 25, с. 969.
106. Расадкина Е. Н., Рождественская И. Д., Калечиц И. В. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Материалы IV симпозиума по каталитическим реакциям в жидкой фазе, ч. 3. Алма-Ата, 1974, с. 658.
107. Michel C., Hoang C. V., Teichner S. J. J. chim. phys. phys. chim. biol., 1978, t. 75, p. 819.
108. Galvagno S., Statti P., Antonicci P., Giannetto A., Giordano N. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, p. 157.
109. McDuffie N. G. J. Catalysis, 1979, v. 57, p. 193.
110. Falbe J., Korte F. Chem. Ber., 1974, B. 97, S. 1104.
111. Greenfeld H., Metlin S., Orchin M., Wender I. J. Org. chem., 1958, v. 23, p. 1054.
112. Pino P., Ercoli R. Ric. Sci., 1953, v. 23, p. 1231.
113. Shaw J. T., Tyson F. T. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2538.
114. Derencsenyi T. T., Vermeulen T. Energy Res. Abstr., 1980, v. 5, № 13, 19901; С. А., 1980, v. 93, 188929.
115. Laine R. M., Thomas D. W., Cary L. W. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4964.

116. Пат. США 3412174, 1968; С. А., 1968, в. 69, р. 106002.
117. Rajca I., Borowski A., Rajca A. Rhodium Homogeneous Catalysis. (Proc.), Veszpre (Hungary), 1978, p. 58.
118. Gagnaire D., Vottero P. Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 164.
119. Abley P., Jardine J., McQuillin F. J. J. Chem. Soc., C., 1971, p. 840.
120. Jardine J., McQuillin F. J. Chem. Commun., 1970, p. 626.
121. Boucher L. J., Holy N. L., Davis B. H. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1981, p. 169 (New Approaches to Coal Chem.); С. А., 1982, в. 96, 9167.
122. Воскресенская Т. П., Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Трофимчук А. И., Шекелин А. П., Ждан П. А., Машкина А. В. В сб.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Материалы симпозиума, ч. 2. Новосибирск, 1980, с. 22.
123. Воскресенская Т. П., Семиколенов В. А., Кузнецов В. А., Лихолобов В. А., Трофимчук А. К., Ермаков Ю. И., Машкина А. В. В сб.: Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений. Новосибирск, 1979, с. 74.
124. Воскресенская Т. П., Яковлева В. Н., Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Машкина А. В. Тезисы III Всесоюзн. симп. «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений». Рига: Зинатне, 1981, с. 94.
125. Авт. свид. СССР 1002292 (1983); Бюл. изобр., 1983, № 9.
126. Караканов Э. А., Локтев А. С., Пшежецкий В. С., Неймеровец Е. Б., Дедов А. Г. Тр. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу, т. 4. Ленинград, 1984, с. 79.
127. Караканов Э. А., Неймеровец Е. Б., Дедов А. Г. Вестник МГУ. Химия, в печати.
128. Караканов Э. А., Локтев А. С., Пшежецкий В. С., Степанова И. П., Дедов А. Г. Химия гетероцикл. соед., 1984, с. 1032.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет