

УДК 541.63 : 542.97

**СТЕРЕОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В ПРИСУТСТВИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ**

*O. B. Брагин и A. L. Либерман*

В обзоре обсуждаются механизмы некоторых катализитических реакций, идущих в присутствии твердых катализаторов — главным образом благородных металлов VIII группы. При этом существенное внимание удалено стереохимии протекания рассматриваемых реакций. Показано, что современные конформационные представления могут быть с успехом использованы при изучении тонкого механизма ряда гетерогенно-катализитических реакций, в частности, некоторых стереохимических превращений циклических углеводородов. Рассмотрены и обсуждены получившие наибольшее распространение механизмы гидрирования диалкилциклоолефинов, а также ди- и полиалкилбензолов. Оба типа реакций генетически связаны, при этом соотношение получаемых стереоизомеров в ряде случаев может являться определенным критерием для выбора того или иного механизма реакции. Подробно рассмотрена реакция конфигурационной изомеризации ди- и полиалкилцикланов — реакция прямого перехода указанных стереоизомеров друг в друга. Показано непосредственное участие водорода в этой, на первый взгляд, мономолекулярной реакции.

Библиография — 125 наименований.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	2122
II. Гидрирование циклоолефинов	2123
III. Гидрирование ароматических углеводородов	2136
IV. Конфигурационная изомеризация стереоизомерных ди- и полиалкилцикланов	2142

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Настоящий обзор посвящен механизмам некоторых катализитических реакций, для которых весьма существенную роль играют стереохимические факторы. Сочетание и взаимное дополнение привычных катализитических понятий и концепций со взглядами стереохимии, и в первую очередь конформационного анализа, представляется весьма перспективным для понимания тонкого механизма гетерогенно-катализитических реакций. Подтверждением этой точки зрения могут служить некоторые работы, приведенные в ряде обзоров<sup>1-8</sup>, где в той или иной мере применяется вышеупомянутый подход.

Под общим понятием механизма реакции в настоящее время подразумевают процессы столкновения реагирующих частиц, перераспределения электронной плотности в них и другие элементарные стадии с учетом в каждом отдельном акте возможно более точной стереохимической картины перехода от реагентов к продуктам реакции. Это предусматривает знание так называемого активированного комплекса или переходного состояния, что выражается не только в перечислении участвующих в нем молекул или частиц, но и в геометрических факторах (межатомные расстояния и углы). В связи с этим задача установления механизма той или иной реакции становится необычайно сложной. Можно, по-видимому, согласиться с точкой зрения Бонда и Уэлса<sup>4</sup>, которые считают, что механизм уже выяснен, если получены достаточные сведения по следующим

трем вопросам: а) природа всех образований, участвующих в реакции, б) качественные виды их взаимодействия, дающие значительный вклад в общую реакцию, в) количественные аспекты этих взаимодействий в их относительном, а не абсолютном выражении.

Если в случае гомогенных реакций эта задача часто упрощается тем, что механизмы многих таких реакций идентичны, и их переходные состояния весьма сходны между собой, то в случае гетерогенных каталитических превращений возникает новый специфический, очень трудно учитываемый фактор — поверхностно-адсорбированное соединение. Действительно, главная трудность в интерпретации механизма гетерогенно-кatalитической реакции заключается в том, что сама поверхность активно участвует в реакции и является, по существу, одним из реагентов. Задача усложняется тем, что практически невозможно определить концентрацию активной поверхности в момент реакционного акта. Тем более важной становится информация о геометрии размещения поверхностных атомов катализатора, т. е. о типе кристаллической решетки, об ее нарушениях, а также о пространственном расположении реагирующих и образующихся соединений. Сумма этих знаний может способствовать пониманию стереохимии поверхностно-адсорбированного комплекса, т. е. дать некоторые углубленные представления о механизме гетерогенно-катализитической реакции.

В свете изложенных выше соображений в настоящей статье рассматриваются некоторые стереохимические превращения циклических углеводородов. В первой части дан обзор работ, посвященных гидрированию ди- и полиалкилциклоолефинов. Во второй — рассматривается стереохимия гидрирования бензольного кольца с двумя или тремя алкильными группами. В результате гидрирования диалкилциклоолефинов, а также ди- и полиалкилбензолов образуются стереоизомерные (относительно плоскости кольца) циклопарафины. Соотношение пространственных изомеров зависит от строения исходных продуктов и условий гидрирования (давление, температура, катализатор, среда и пр.) и может служить определенным критерием при рассмотрении той или иной гипотетической схемы механизма реакции. Наконец, последний раздел посвящен реакции прямого перехода стереоизомерных ди- и полиалкилцикланов друг в друга. Эта реакция, названная нами конфигурационной изомеризацией, является в силу своей относительной простоты хорошей модельной реакцией для выяснения деталей строения активированного комплекса, адсорбированного на поверхности катализатора.

Особое внимание в статье уделено реакции конфигурационной изомеризации еще и потому, что в литературе практически не имеется ни одного обзора, где бы она обсуждалась сколько-нибудь подробно, хотя, по нашему мнению, в силу ряда важных особенностей, рассматриваемых ниже, она заслуживает большого внимания.

## II. ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

По гидрированию циклоолефинов в присутствии металлов VIII группы имеется довольно обширная литература. Принципиальным является факт, что реакция гидрирования диалкилциклоолефинов в присутствии гетерогенных катализаторов приводит не только к *цис*-, но и к *транс*-изомерам. По-видимому, над различными катализаторами в разных условиях, наряду с *цис*-присоединением водорода, проходит и *транс*-гидрирование.

Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров зависит от строения и положения (друг относительно друга и двойной связи) алкильных групп, от

природы катализатора, от давления водорода и, если гидрирование проходит в жидкой фазе, от растворителя и рН среды. Образование при этом продуктов реакции, имеющих *транс*-конфигурацию, очень важно для понимания механизма гидрирования. Эта реакция — один из наиболее типичных случаев использования стереохимии для более глубокого изучения механизма гетерогенно-катализитических реакций.

Прежде чем перейти к конкретным работам по гидрированию замещенных циклоолефинов и к выводам, вытекающим из них, стоит коротко остановиться на разных видах пространственных форм у замещенных пяти- или шестичленных цикланов, чтобы яснее представлять себе возможности их взаимных переходов и характер преодолеваемых при этом энергетических барьеров.

Классическая стереохимия, рассматривая расположение атомов в пространстве, принимала во внимание только межатомные расстояния и валентные углы. Уже это позволило понять многие особенности поведения циклических молекул. Однако новый огромный шаг вперед в этом отношении сделала современная стереохимия после появления конформационных представлений.

В основу современных конформационных представлений положен тот факт, что пространственные взаимоотношения между непосредственно не связанными между собой центральными атомами определяются не объемами, зависящими от атомных радиусов, а эффективными, или ван-дер-ваальсовыми, объемами. Эти объемы, получившие в последние годы название конформационных, гораздо больше атомных (например, атомный радиус водорода = 0,30 Å, конформационный = 1,2 Å), и именно ими определяется относительное расположение в пространстве отдельных частей молекул, если только на их взаимоотношениях не сказываются какие-либо другие более сильные взаимодействия. В частности, пространственное расположение атомов в молекулах алканов и цикланов определяется преимущественно конформационными объемами близлежащих, но друг с другом не связанных атомов водорода. При сближении этих атомов на расстояния, немногим превышающие сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов, между ними возникают силы отталкивания. Когда расстояния между несвязанными атомами равны этой сумме, силы отталкивания резко возрастают. Дальнейшее сближение или перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов, может привести к неустойчивости и даже к разрушению молекулы. Под влиянием этих сил все атомы водорода в молекуле стремятся расположиться как можно дальше друг от друга.

В любой органической молекуле, кроме простейших, может существовать множество относительных расположений всех частей молекулы (атомов или группировок) с разными расстояниями между несвязанными атомами. Если такие расположения могут переходить друг в друга лишь за счет вращения вокруг каких-либо связей без их разрыва, то состояния, отвечающие каждому расположению, называют конформациями (конформациями молекул или групп).

Каждая конформация характеризуется своим набором расстояний между несвязанными атомами, а, следовательно, своей суммой несвязанных взаимодействий (отталкиваний несвязанных атомов). Таким образом, разные конформации любой органической молекулы обычно энергетически неравноценны, даже если величины всех ее связей и валентных углов не отклонены от нормы.

Молекула может переходить из одной конформации в другую путем внутреннего вращения (по причинам, которые станут ясными далее, это вращение нельзя больше называть свободным). Некоторые конформа-

ции обладают минимумом энергии в том смысле, что, в какую сторону не происходило бы внутреннее вращение, сумма энергий несвязанных взаимодействий растет, т. е. растет и потенциальная энергия молекулы в целом. Все конформации этого типа обладают известной устойчивостью, однако минимумы энергии у разных конформаций одной молекулы могут быть неодинаковой глубины; поэтому будут различаться и их устойчивости. Самую выгодную из таких конформаций какой-либо

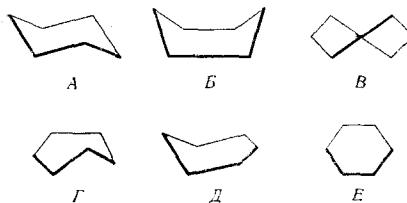


Рис. 1

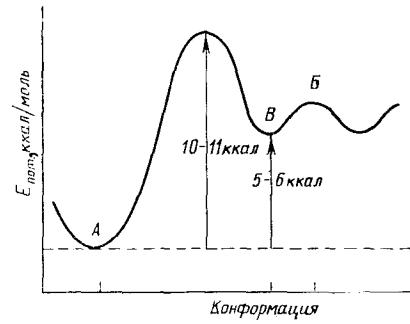


Рис. 2

Рис. 1. Конформации циклогексана: *А* — форма кресла, *Б* — форма ванны, *В* — твист-форма, *Г* — форма полукресла, *Д* — форма конверта, *Е* — плоская форма

Рис. 2. Потенциальная кривая взаимных переходов конформаций циклогексана (*А*, *Б*, *В* — см. рис. 1)

молекулы часто называют обычной конформацией и даже просто конформацией данной молекулы. Другие конформации, наоборот, отличаются максимумами энергии, т. е. внутреннее вращение может только уменьшать их энергию. Естественно, что такие конформации неустойчивы. Так как переходы из одной выгодной конформации в другую путем внутреннего вращения обязательно проходят через конформации с максимумами энергии, такие невыгодные конформации часто называют барьерами вращения. Таким образом, можно сказать, что легкость перехода из одной выгодной конформации в другую определяется высотой разделяющих их барьеров. При вращении одной части молекулы относительно другой ее части вокруг какой-либо связи происходит поочередное преодоление ряда барьеров вращения. Поэтому такое вращение было бы неправильно называть свободным.

Все сказанное выше надо так или иначе принимать во внимание при экспериментальном изучении и обсуждении стереохимии каталитических реакций.

В частности, циклогексан, согласно представлениям классической стереохимии, может существовать в двух состояниях, свободных от углового напряжения — формы кресла и ванны (рис. 1, *А*, *Б*). Однако с помощью спектров комбинационного рассеяния<sup>9</sup>, ИК-спектроскопии<sup>10</sup>, электронографии<sup>11</sup> и других физических методов было показано, что на самом деле он находится практически только в одном состоянии. Объяснения этому факту дали конформационные представления.

Оказалось, что циклогексан может существовать в шести конформациях (рис. 1, *А*—*Е*). Энергетически они неравноценны. В форме *Е* имеется наибольшее конформационное напряжение из-за особой близости друг к другу всех шести рядом расположенных Н-атомов по каждую сторону кольца. Кроме того сюда добавляется еще и значительное байеровское напряжение. Наиболее выгодно расположены Н-атомы в фор-

ме *A*, и она наименее напряжена, на втором месте по напряженности стоит форма *B*, а затем форма *B*. Все это можно хорошо проследить на специальных моделях Стюарта — Бриглеба, учитывающих конформационные объемы атомов. Разница в энергиях между формами *A* и *B* составляет 5—6 ккал/моль, и это достаточно большая разница, чтобы в реальном циклогексане концентрация молекул в форме *B* была значительно меньше 1%. Поэтому циклогексан и представлен обычно молекулами в форме кресла. Энергетическая картина наиболее интересных переходов трех конформаций циклогексана представлена на рис. 2.

При замене в молекуле циклогексана одного из атомов водорода на  $\text{CH}_3$ -группу последняя может находиться либо в экваториальном (*e*), либо в аксиальном (*a*) положении. Однако в случае *a*-формы несвязанные взаимодействия между метильной группой и Н-атомами в положениях 3 и 5 (так называемое 1,3-взаимодействие) оказываются довольно значительными. В случае же *e*-формы  $\text{CH}_3$ -группа относительно удалена от кольца и такие взаимодействия отсутствуют. Разница составляет 1,6—1,8 ккал/моль<sup>12</sup>. Таким образом, метилциклогексан находится преимущественно в *e*-форме. Термодинамические расчеты<sup>12</sup>, а также электронографические данные<sup>11</sup> подтверждают этот вывод. Показано<sup>13</sup> экспериментально, что при 25° между *e*- и *a*-формами быстро устанавливается равновесие, при котором ~95% молекул находится в *e*-форме и лишь 5% в *a*-форме. Из этого, конечно, не следует, что метилциклогексан должен реагировать лишь в *e*-форме, так как энергетический барьер между обеими конформациями ниже энергии активации большинства реакций.

При замене в молекуле циклогексана двух атомов водорода на радикалы, например в диметилциклогексане, возникает новый вид пространственной изомерии — *цис-транс*-изомерия ди- и полизамещенных цикланов. В согласии с конформационным анализом *цис*-1,2-, *транс*-1,3- и *цис*-1,4-диметилциклогексаны имеют по одной аксиальной и экваториальной группе. Для них возможна лишь одна конформация, поскольку конверсия кольца дает идентичную структуру, то есть  $ea \rightleftharpoons ae$ . В свою очередь, *транс*-1,2, *цис*-1,3-, и *транс*-1,4-диметилциклогексаны могли бы состоять каждый из двух форм — *ee* и *aa*. Однако сильное несвязанное 1,3-взаимодействие двух аксиальных  $\text{CH}_3$ -групп в диметилциклогексане с атомами водорода создает дополнительное напряжение в молекуле. Оно настолько велико, что концентрация диаксиальной формы в равновесной смеси оказывается ничтожной.

Специально следует подчеркнуть, что конформационные изомеры, например диэкваториальная и диаксиальная формы *транс*-1,2-диметилциклогексана, превращаются друг в друга в результате вращения вокруг простых С—С-связей. Это обычный случай поворотной изомерии, и поэтому при превращении одной кресловидной формы в другую конфигурация диалкилцикланы являются конфигурационными изомерами, т. е. различаются друг от друга пространственным расположением групп вокруг одного из асимметрических атомов углерода. Следовательно, для перехода *цис*-изомера в *транс*-форму и наоборот необходима перегруппировка, т. е. «перескок» заместителей при этом асимметрическом атоме углерода из одного положения в другое, что обязательно связано с разрывом старой и образованием новой связи и, следовательно, со значительной затратой энергии.

Многое из того, что сказано выше, относится в большей или меньшей степени также к циклопентановым углеводородам. Стереохимия этого класса углеводородов в настоящее время изучена достаточно подробно.

Экспериментальное измерение энтропии газообразного циклопентана<sup>14, 15</sup> и расчетные данные<sup>12</sup> показывают, что кольцо циклопентана не копланарно. По конформационным соображениям, аналогичным тому, что было сказано о циклогексане, плоская конформация циклопентана сильно напряжена. Поэтому кольцо изгибаются в пространстве за счет внутреннего вращения и некоторого искажения валентных углов. При этом возникают две конформации: форма конверта и форма полукресла (рис. 3), сходные с соответствующими конформациями циклогексана. Байеровское напряжение в них больше, чем в плоской форме, но это компенсируется выигрышем энергии благодаря уменьшению конформационного напряжения. Форма конверта немного выгоднее формы полукресла. Как и в циклогексане, боковые связи циклопентана не идентичны. В форме конверта имеются экваториальные (*e*) и аксиальные (*a*) связи (рис. 3), вполне аналогичные соответствующим положениям у циклогексана. В форме полукресла существуют еще квазиэкваториальные (*e'*) и квазиаксиальные (*a'*) связи с несколько измененными направлениями относительно «плоскости кольца» по сравнению с *e*- и *a*-связями. Кроме того в обеих формах существует еще особое бисекциональное, (*b*) расположение связей, энергетически промежуточное между *e*- и *a*-связями. Различия в энергии между *e*- и *a*-положениями у циклопентана меньше, чем у циклогексана: для метила оно составляет 0,75—0,9 ккал/моль<sup>16-18</sup>. В циклопентане место выхода атома кольца из плоскости не закреплено; система находится в одновременной вибрации около наиболее устойчивого положения и в псевдооднородном вращении, при котором место изгиба вращается вокруг кольца.

Ди- и полиалкилцикlopентаны, аналогично циклогексановым углеводородам, существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров. *Транс*-1,2-диметилцикlopентан, подобно *транс*-1,2-диметилциклогексану, является термодинамически более выгодным стереоизомером. По той же причине *цис*-1,3-диметилцикlopентан более выгоден, чем *транс*-изомер.

Переходя далее к рассмотрению конкретных работ по каталитическому гидрированию, следует учитывать особенности пространственного строения исходных и конечных продуктов. Такой подход в ряде случаев раскрывает новые возможности для выяснения механизма реакции.

В серии работ Сигеля с сотр.<sup>2, 7, 19-22</sup>, а также в работах Бервелла<sup>1, 23, 24</sup> и Совайджа с сотр.<sup>25, 26</sup> имеются определенные обобщения и высказанны соображения о механизме гидрирования дизамещенных циклоолефинов в присутствии металлических катализаторов. Однако не следует переоценивать полученную в этих работах информацию, так как имеются процессы (например, миграция двойной связи по кольцу), без учета которых представления о механизме реакции могут оказаться недостаточно строгими. Известно, например, что на платиновом катализаторе наблюдаются различия в скорости и стереоселективности гидрирования 1,2- и изомерного ему 2,3-диметилциклогексена. Строение первого обусловливает такую адсорбцию этого циклоолефина в виде  $\pi$ -комплекса или  $\sigma$ -1,2-диадсорбированного состояния, при которой обе  $\text{CH}_3$ -группы при гидрировании принимают *цис*-конфигурацию. В случае же

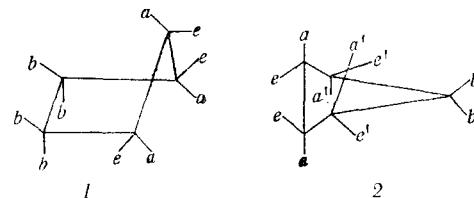


Рис. 3. Конформации циклопентана: 1 — форма конверта, 2 — форма полукресла (*a* и *a'* — аксиальные и квазиаксиальные связи соответственно, *e* и *e'* — экваториальные и квазиэкваториальные, *b* — бисекциональные связи)

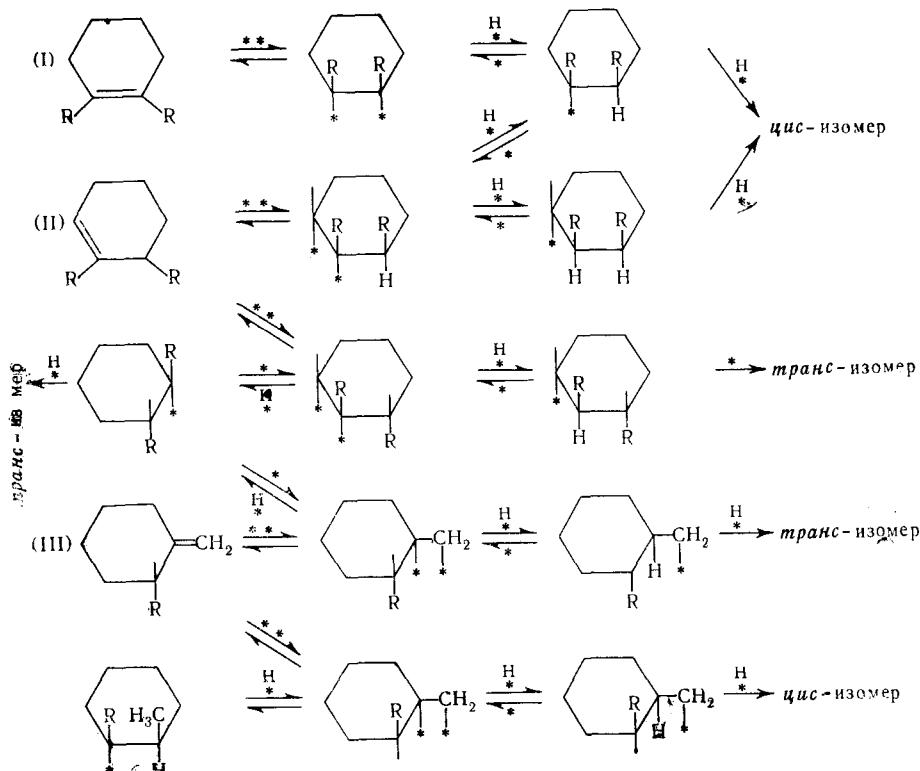


Рис. 4. Схема гидрирования диалкилциклоолеинов по 20 (\* — центр адсорбции)

2,3-диметилциклогексен две стороны кольца не одинаковы. Поэтому, когда при адсорбции заместитель, находящийся в положении 3, направлен от поверхности катализатора, промежуточно образуется  $\sigma$ -1,2-дийадсорбированный цис-2,3-диметилциклогексан, который далее десорбируется в объем в виде цис-формы. Если же при адсорбции  $\text{CH}_3$ -группа в положении 3 направлена в сторону поверхности, то образуется транс-1,2-диметилциклогексан. Для объяснения фактов, наблюдавшихся при гидрировании циклоолеинов, Сигел и Смит<sup>20</sup> предложили механизм, схематически изображенный на рис. 4.

Приведенная схема построена с учетом двух важных обстоятельств: а) одновременного протекания реакций гидрирования и миграции двойной связи по кольцу и б) влияния водорода на протекание гидрирования и относительную скорость образования цис- и транс-изомеров 1,2-диметилциклогексана.

Действительно, экспериментально показано<sup>20</sup>, что в случае исходного 1,2-диметилциклогексена с повышением давления водорода при  $25^\circ$  в уксусной кислоте количество цис-изомера 1,2-диметилциклогексана в катализаторе увеличивается (82% при атмосферном давлении и 93,5% при 150 атм  $\text{H}_2$ ; см. также рис. 5).

По Сигелю с сотр.<sup>7, 20, 21</sup>, схема гидрирования циклоолеинов соответствует механизму Хориути — Поляни<sup>27</sup> для гидрирования ненасыщенных

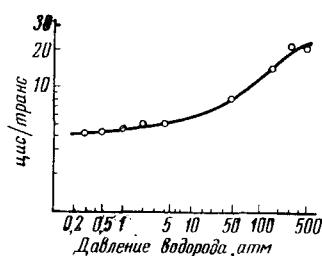
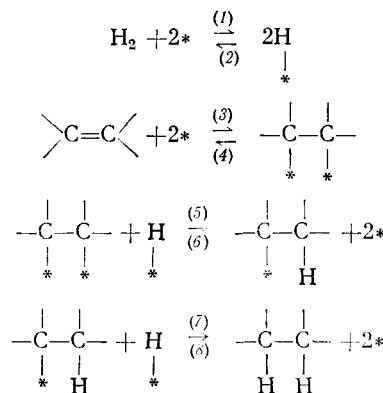


Рис. 5. Зависимость стереоселективности гидрирования 1,2-диметилциклогексена от давления водорода<sup>20</sup>

ных углеводородов:



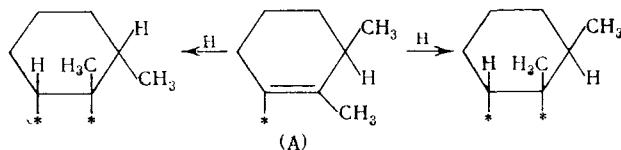
Объясняя факт увеличения концентрации *цис*-1,2-диметилциклогексана с ростом давления водорода, авторы полагают, что при достаточно высоких давлениях водорода общее течение реакции определяется образованием  $\alpha,\beta$ -диадсорбированного состояния (реакция 3). При низких же давлениях водорода лимитирующей стадией является образование полугидрированного состояния (реакция 5). Из рассмотрения отдельных стадий согласно<sup>7</sup> следует, что скорость реакции (3) не зависит от давления водорода\*, в то же время скорости реакций (5) и (7) являются функциями поверхностной концентрации водорода, а следовательно, его давления. При этом скорость стадии (7) зависит, во-первых, от концентрации полугидрированного состояния, которая сама является функцией давления водорода, и, во-вторых, непосредственно от концентрации адсорбированного водорода. Поэтому стадия (7) должна ускоряться с ростом давления водорода быстрее чем все другие. С этим, по-видимому, связан рост выхода *цис*-1,2-диметилциклогексана при увеличении давления водорода (рис. 5). Специально отмечается, что структуры адсорбированных на катализаторе частиц, возникающих за счет реакций (3) и (5), существенно отличны друг от друга: диадсорбированная частица сохраняет в основном геометрию олефина, в то время как полугидрированное состояние имеет, по существу, насыщенную структуру.

Следует отметить, что схема, предложенная Сигелем с сотр.<sup>20</sup> (рис. 4), хотя и находится в согласии с экспериментальными данными, отнюдь не является единственной возможной и подвергается критике. Так, Бонд и Уэлл<sup>4</sup> отмечают, что реакция по такой схеме должна проходить в сторону термодинамически менее выгодного циклоолефина — 2,3-диметилциклогексена. Кроме того представляется маловероятным, что десорбция последнего осуществляется в достаточной степени.

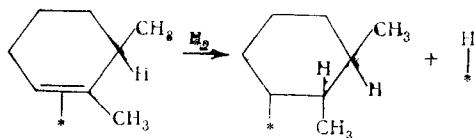
В работах Смита и Бэрвелла<sup>28</sup>, а также Совэйджа с сотр.<sup>25, 26</sup>, предлагается другой путь образования стереоизомерных цикланов. Эти авторы полагают, что промежуточной стадией гидрирования может быть адсорбированный по диссоциативной схеме радикал (A), который далее

\* Стого говоря, скорость реакции (3) зависит от давления водорода, так как число свободных активных центров на поверхности катализатора, на которых может адсорбироваться олефин с образованием  $\alpha,\beta$ -диадсорбированных частиц, зависит от количества водорода в системе. Учет этого обстоятельства делает вывод Сигеля<sup>7</sup> еще более убедительным, так как при высоких давлениях  $\text{H}_2$  с увеличением его количества в системе скорость образования  $\alpha,\beta$ -диадсорбированных частиц (реакции 3 и 6) еще более замедляется.

реагирует с образованием как *цис*-, так и *транс*-изомера:

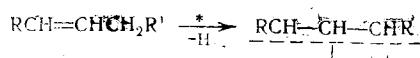


Еще одной трактовкой появления при гидрировании циклоолефинов *транс*-изомеров является точка зрения Го, Руни и Кемболла<sup>29</sup>, которые полагают возможным непосредственное присоединение водорода из объема к  $\pi$ -комплексу, адсорбированному на поверхности катализатора:



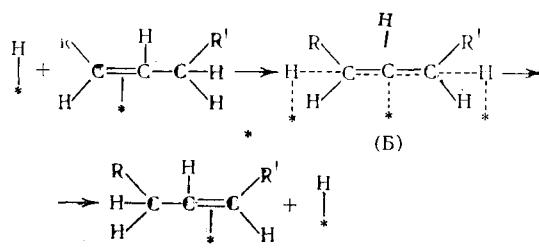
При таком механизме гидрирования для образования *транс*-изомеров из 1, 2-диметилцикlopентена и 1, 2-диметилциклогексена стадия их изомеризации в соответствующие 2,3-циклоолефины становится необязательной. Однако эта схема, так же как и предыдущая (в отличие от работ Сигеля<sup>7,20</sup>), не объясняет экспериментальные результаты, полученные при изменении давления водорода (рис. 5, стр. 2128).

Необходимо отметить также, что в последние годы для объяснения механизма реакций гидрирования, дейтерообмена и ряда других превращений углеводородов успешно используется концепция промежуточных адсорбированных соединений  $\pi$ -аллильного типа<sup>30-40</sup>. При этом в качестве промежуточного поверхностного соединения рассматривается  $\pi$ -аллильный комплекс одного атома металла с тремя атомами углерода, имеющими общее электронное облако в результате потери исходным олефином одного атома водорода:



Полагают, что адсорбированное соединение  $\pi$ -аллильного типа построено аналогично с известными в настоящее время  $\pi$ -аллильными комплексами солей палладия<sup>41</sup>. В связи с этим представляют безусловный интерес факт, отмеченный в работе<sup>20</sup>, что миграция двойной связи при гидрировании замещенных циклоолефинов происходит лишь в присутствии водорода. Это явление перекликается с аналогичной закономерностью в случае олеиновых углеводородов<sup>42-44</sup> с открытой цепью, а также с закономерностями, обнаруженными нами<sup>45</sup> при изучении реакции конфигурационной изомеризации диалкилциклоалканов и изложенным в разделе IV.

При обсуждении стереохимии гидрирования дизамещенных цикlopентенов в присутствии ряда благородных металлов VIII группы нами был предложен ассоциативный вариант миграции двойной связи в олефинах, в частности в циклоолефинах, с участием активированного водорода. Перемещение двойной связи происходит при помощи переходного состояния  $\pi$ -аллильного типа (Б), которое далее распадается на изомерный циклоолеин и адсорбированный водород:



В известных пределах указанное переходное состояние (Б) — сходно с  $\pi$ -аллильным комплексом, приведенным выше, хотя в принципе отличается от него тем, что не является кинетически независимой частицей и не существует сколько-нибудь продолжительное время на поверхности катализатора. Последняя схема имеет то преимущество по сравнению с диссоциативной, что она не нуждается в допущении полного разрыва C—H-связи на первой стадии реакции, как известно, требующего значительной затраты энергии. В работе<sup>46</sup> рассматриваются различные

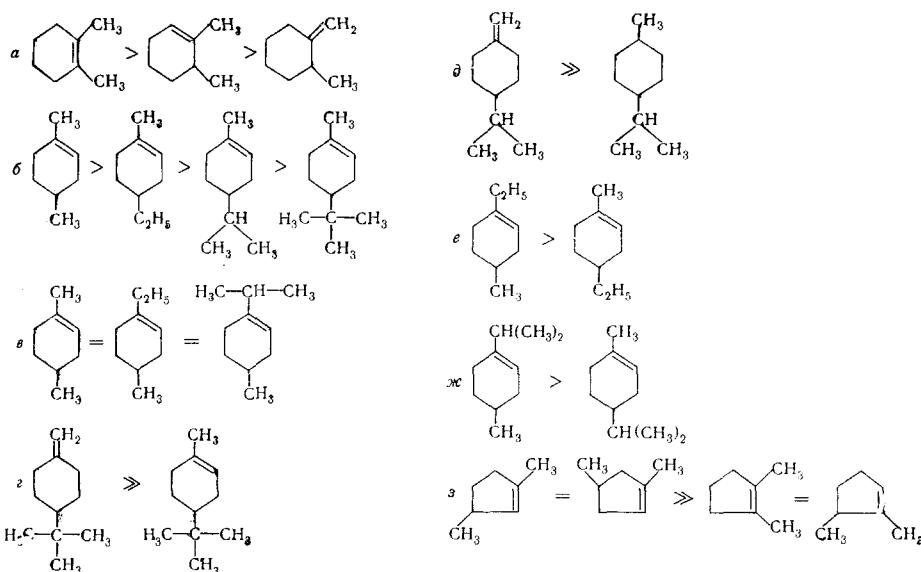


Рис. 6. Относительное уменьшение образования *цис*-изомера при гидрировании над  $\text{PtO}_2$  варианты адсорбции циклоолефинов на поверхности разных катализаторов и делается вывод, что скорость миграции двойной связи в существенной степени зависит от геометрии переходного комплекса, обусловленного природой катализатора.

В табл. 1—3 приведены данные по стереоселективности гидрирования различных циклоолеиновых углеводородов над Pt, Pd и другими металлическими катализаторами VIII группы.

Рассмотрение табл. 1 дает большие возможности для анализа и сравнения данных гидрирования циклоолефинов весьма разнообразной структуры и позволяет сделать дополнительные выводы о механизме этой реакции. В табл. 1 показано, что на одном и том же катализаторе наблюдается определенная закономерность между структурами исходных циклоолефинов и стереоселективностью их гидрирования. Так, например, на  $\text{PtO}_2$  количество *цис*-изомера, образующегося при гидрировании рассматриваемых циклоолефинов, уменьшается в последовательности, показанной на рис. 6.

ТАБЛИЦА 1

Стереоселективность гидрирования некоторых диалкилциклогексенов и алкилалкиленциклогексанов в присутствии  $\text{PtO}_2^{19,25}$ ,  $\text{Pd/C}^{26}$  и  $\text{Rh/C}^{47}$  при  $25^\circ$  в уксусной кислоте

Исходный углеводород	Содержание <i>цис</i> -изомера в продуктах гидрирования, %					
	1 атм. $\text{H}_2$ , $\text{PtO}_2$		1 атм. $\text{H}_2$ , $\text{Pd/C}$		1 атм. $\text{H}_2$ , $\text{Rh/C}$	
	при полном гидрировании	при частичном гидрировании	2,5 атм. $\text{H}_2$ , $\text{PtO}_2$	при полном гидрировании	при частичном гидрировании	
1, 2-Диметилциклогексен	82 <sup>a</sup> , 83 <sup>b</sup>	81 <sup>b</sup>	78	—	25 <sup>г</sup>	—
2, 3-Диметилциклогексен	77 <sup>a</sup> , 72 <sup>b</sup> , 77 <sup>b</sup>	75 <sup>a</sup>	70	—	23 <sup>г</sup>	—
2-Метил-1-метиленциклогексан	70 <sup>a</sup> , 70 <sup>b</sup>	69 <sup>a</sup>	64	—	28 <sup>г</sup>	—
1, 3-Диметилциклогексен	74	74	77	—	—	—
2, 4-Диметилциклогексен	—	—	70	—	—	—
3-Метил-1-метиленциклогексан	—	—	68	—	—	—
1, 4-Диметилциклогексен	57	57	55	28	31	61
4-Метил-1-метиленциклогексан	75	74	56	29	29	—
1-Этил-4-метилциклогексен	58	58	—	27 <sup>д</sup>	—	55
1-Метил-4-этилциклогексен	48	47	—	24 <sup>д</sup>	—	55
1, 4-Диэтилциклогексен	—	49 <sup>д</sup>	—	25 <sup>д</sup>	—	54
1-Метил-4-изопропилциклогексен	43	43	—	26	21	52
1-Изопропил-4-метиленциклогексен	58	50	—	21	—	54
4-Изопропил-1-метиленциклогексан	81	83	—	24	20	—
4-Метил-1-изопропилиденциклогексан	—	—	—	18	—	—
1-Метил-4- <i>трем</i> -бутилциклогексен	37	36 <sup>e</sup>	—	—	34 <sup>з</sup>	—
4- <i>трем</i> -Бутил-1-метиленциклогексан	83	83 <sup>e</sup> , 70 <sup>ж</sup>	—	—	33 <sup>з</sup>	—

<sup>a</sup> 1 ат  $\text{H}_2^{20}$ ; <sup>b</sup> 2 ат  $\text{H}_2^{20}$ ; <sup>c</sup> 0,5 ат  $\text{H}_2^{20}$ ; <sup>г</sup>  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3^{20}$ ; <sup>д</sup> 47, <sup>е</sup> 21, <sup>ж</sup>  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3^{21}$ ; <sup>з</sup>  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3^{21}$ .

ТАБЛИЦА 2

Стереоселективность гидрирования диалкилцикlopентенов и 2-метил-1-метиленцикlopентана на различных металлах VIII группы при  $25^\circ$ , 1 атм  $\text{H}_2$  в *n*-гексане<sup>46</sup>

Исходный циклоолефин	Катализатор	Содержание в продуктах гидрирования <i>цис</i> -изомера, %	Исходный циклоолефин	Катализатор	Содержание в продуктах гидрирования <i>цис</i> -изомера, %
1, 2-Диметилцикlopентен	Pt/C	35 <sup>a</sup>	1, 2-Диметилцикlopентен	Ir/C	90 <sup>a</sup>
То же	Pd/C	35 <sup>a</sup>	2-Метил-1-метиленцикlopентан	Pd/C	~25 <sup>б</sup>
» »	Rh/C	65 <sup>a</sup>	1-Метил-2-этилцикlopентен	Rh/C	60 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Исходный углеводород содержал 20% соответствующего 2,3-диалкилцикlopентена.

<sup>б</sup> В растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}^{21}$ .

Строка *a* показывает, например, наиболее благоприятное для *цис*-присоединения водорода положение двойной связи в шестичленном циклоолефине. Наоборот, одинаковые соотношения *цис*- и *транс*-изомеров, полученных при гидрировании 1,2 и 2,3-диметилцикlopентенов (строка *з*) говорит о том, что в избранных условиях изомеризации этих цикло-

ТАБЛИЦА 3

Стереоселективность гидрирования некоторых диалкилцикlopентенов в присутствии  $\text{PtO}_2$  при  $25^\circ$  в уксусной кислоте<sup>21</sup> и в других условиях<sup>48-50</sup> (цифры без оговорок относятся к<sup>21</sup>)

Исходный углеводород	Содержание цис-изомера в продуктах гидрирования, в %		Исходный углеводород	Содержание цис-изомера в продуктах гидрирования, в %	
	при 1 атм $\text{H}_2$	при 3 атм $\text{H}_2$		при 1 атм $\text{H}_2$	при 3 атм $\text{H}_2$
1,2-Диметилцикlopентен	43; 49 <sup>a</sup>	45	1-Метил-2- <i>n</i> -бутилцикло-	28 <sup>b, в</sup>	—
2,3-Диметилцикlopентен	44	41	пентен		
2-Метил-1-метиленцикло-			1-Этил-2- <i>n</i> -пропилцикло-	13 <sup>b, г</sup>	—
пентан	81	71	пентен		
1,3-Диметилцикlopентен	92	91	1-Этил-2- <i>n</i> -бутилцикlopентен	14 <sup>b, г</sup>	—
2,4-Диметилцикlopентен	91	91	1-2-Дибутилцикlopентен	16 <sup>b, г</sup>	—

<sup>a</sup> Pt-чернь<sup>18</sup>;

<sup>b</sup> Pt/C (без растворителя)<sup>19</sup>;

<sup>c</sup> Исходный углеводород содержит 15—40% соответствующего 2,3-диалкилцикlopентена;

<sup>d</sup> Pt/C (в спирте)<sup>20</sup>.

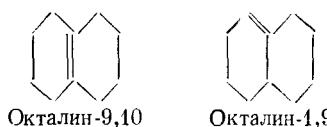
олефинов друг в друга протекает существенно быстрее, чем их гидрирование. Стока в показывает, что длина и объем радикала, расположенного непосредственно у двойной связи, фактически не сказывается на стереоселективности гидрирования циклогексенов. Этот вывод пока, по-видимому, следует считать предварительным, поскольку среди изученных углеводородов отсутствует 1-*трет*-бутил-4-метилциклогексен. Большой радикал, находящийся у двойной связи, может в определенной мере ее экранировать, изменяя стереоселективность гидрирования. В то же время рассмотрение строки б указывает на определенное влияние объема радикала, находящегося в положении 4 к двойной связи: при гидрировании 1-метил-4-*трет*-бутилциклогексена цис-изомера образуется существенно меньше, чем в случае 1,4-диметилциклогексена. Естественно, что указанные закономерности могут видоизменяться с изменением условий эксперимента, в частности катализатора, давления и пр.

Из табл. 1 следует, что Pt- и Pd-катализаторы обладают различной стереоселективностью при гидрировании циклогексанов. На Pt-катализаторе в растворе уксусной кислоты продуктами гидрогенизации являются главным образом цис-изомеры, а на Pd — транс-изомеры. С точки зрения Го, Руни и Кембolla<sup>29</sup>, эти факты могут быть объяснены разной способностью этих металлов образовывать  $\pi$ -аллильные промежуточные комплексы. В то время как на палладии преобладают  $\pi$ -аллильные комплексы, на платине реакция в значительной степени протекает и при участии  $\sigma$ -связанного промежуточного соединения.

Родий по своей стереоспецифичности в случае гидрирования циклогексеновых углеводородов, как это видно из табл. 1, весьма схож с платиной. Различная стереоселективность гидрирования в присутствии различных благородных металлов VIII группы продемонстрирована Брагиным, Поздновой и Либерманом<sup>46</sup> на примере 1,2-диалкилцикlopентенов (табл. 2). При этом оказалось (см. рис. 7), что в нейтральной среде *n*-гексана Rh- и особенно Ir-катализаторы образуют преимущественно цис-диалкилцикlopентаны, в то время как Pt- и Pd- главным образом их транс-изомеры.

В табл. 3 приведены данные по гидрированию ряда диалкилцикlopентенов в присутствии различных платиновых катализаторов.

Специфическое действие различных катализаторов (Pt, Pd, Rh) проявляется также в случае гидрирования окталинов:



Можно было ожидать, что окталин-9,10 в условиях гетерогенного гидрирования будет склонен лишь к *цис*-присоединению. Однако, как и в случаях 1,2-диметилцикlopентена и 1,2-диметилциклогексена, при гидрировании окталина-9,10 на разных катализаторах образуются как *цис*-, так и *транс*-декалины. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Казалось бы, найденные закономерности могут быть объяснены указанными выше соображениями о механизме гидрирования 1,2-диметилциклогексена. Однако обнаружено, что под действием палладиевого катализатора гидрирование 1,9-окталина дает больше *цис*-декалина, чем гидрирование 9,10-окталина. Поэтому в данном случае образование *транс*-декалина из 9,10-окталина не может быть результатом изомеризации последнего в 1,9-окталин. Представленные в табл. 4 данные, как и ранее приведенный материал, показывают, что из трех рассмотренных металлов Rh-катализатор наиболее благоприятствует *цис*-присоединению водорода.

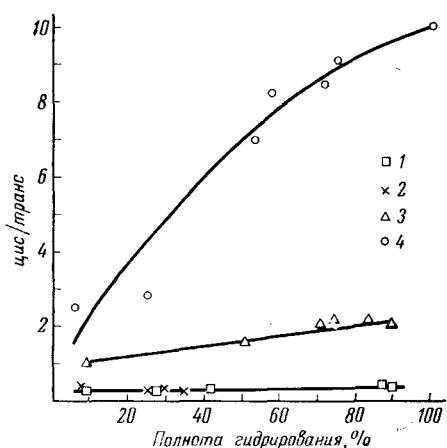


Рис. 7. Стереоселективность гидрирования 1,2-диметилцикlopентена на металлах VIII группы<sup>46</sup> 1 — Pt/C; 2 — Pd/C; 3 — Rh/C; 4 — Ir/C

зом с образованием *цис*-изомеров, а в нейтральной среде — *транс*-изомеров. Позже это отмечалось и в работах Казанского с сотр.<sup>55, 56</sup>.

Определенный интерес представляет также стереоселективность гидрирования тройной связи, находящейся в циклическом углеводороде. Частичное гидрирование циклононина, циклодекина и циклоундекина над различными палладиевыми катализаторами проходит, как правило, с образованием *цис*-олефина, т. е. имеет место *цис*-присоединение водорода<sup>57—62</sup>. В табл. 5 приведены условия и результаты гидрирования названных циклических ацетиленовых углеводородов в присутствии различных палладиевых катализаторов.

Тернер и Мидор<sup>63</sup> получили данные по теплотам гидрирования *цис*- и *транс*-изомеров циклооктена, циклононена и циклодекена. Оказалось, что в уксусной кислоте в присутствии PtO<sub>2</sub> при гидрировании *транс*-изомеров выделяется большая теплота гидрирования, чем в случае соответствующих *цис*-изомеров.

Рассматривая приведенные выше варианты механизма гидрирования, можно заключить, что ни один из них не может объяснить весь имеющий-

ТАБЛИЦА 4

Стереоселективность гидрирования окталинов в присутствии ряда металлов VIII группы при 20° и атмосферном давлении в уксусной кислоте

Гидрируемый окталин	Катализатор	Содержание <i>цис</i> -изомера в продуктах гидрирования, в %	Ссылки на литературу
9,10-Окталин	Pd/C	10; 7 <sup>a</sup>	26
То же	Pd/BaSO <sub>4</sub>	12	26
»	PtO <sub>2</sub>	51; 50	25; 54
»	Pt — чернь	66; 50 <sup>b</sup>	52
»	Rh/C	74; 67 <sup>a</sup>	24
1,9-Окталин	Pd/C	21	26
То же	Pd/BaSO <sub>4</sub>	23	26

<sup>a</sup> В этиловом спирте. <sup>b</sup> В эфире.

ТАБЛИЦА 5

Стереоселективность гидрирования циклических углеводородов состава C<sub>9</sub>—C<sub>11</sub>, содержащих тройную связь, при 25°

Исходный углеводород	Катализатор	Растворитель	Продукт реакции	Ссылка на литературу
Циклононин	Pd/BaCO <sub>3</sub>	Этилацетат	<i>Цис</i> -циклононен	57
То же	Pd/норит	Метанол с примесью пиридина	То же	58
Циклодецин	Pd/CaCO <sub>3</sub>	Метанол	<i>Цис</i> -циклоцен	59
То же	Pd/BaCO <sub>3</sub>	Этилацетат	То же	60
»	Pd/CaCO <sub>3</sub>	Петролейный эфир (т. кип. 60—70°) с примесью хинолина	»	61
»	Pd/норит	Метанол с примесью пиридина	»	58
Циклоундекин	Pd/CaCO <sub>3</sub>	Метанол	<i>Цис</i> -циклоундекен	62
То же	Pd/норит	Метанол с примесью пиридина	93% <i>Цис</i> - и 7% <i>транс</i> -циклоундекена	58

ся экспериментальный материал. По-видимому, пока не существует общей схемы гидрирования циклоолефинов. Возможно, что с изменением системы (исходный углеводород, катализатор, растворитель) и условий гидрирования в значительной мере меняется и механизм реакции. И если в условиях жидкофазного гидрирования при комнатной температуре и атмосферном давлении в качестве промежуточных соединений могут преобладать π-комплексы и соединения π-аллильного типа, то в более жестких условиях реакция может идти и по какому-либо другому механизму. При этом в ряде случаев решающую роль играют такие факторы, как природа катализатора, геометрия активной поверхности, полярность среды, строение исходного циклоолефина и пр. Существенная роль здесь принадлежит внутримолекулярной изомеризации — миграции двойной связи по кольцу. Эта реакция безусловно играет большую или меньшую роль во всех рассмотренных выше превращениях и сама в значительной мере зависит от характера первичной адсорбции исходных соединений на поверхности катализаторов.

Согласно работам<sup>34, 35, 36</sup> гидрирование циклогексенов можно в известном смысле рассматривать как одну из стадий гидрирования ароматических углеводородов. Поэтому материал настоящего раздела является в значительной мере вступительным к следующему. Оба раздела взаимосвязаны и дополняют друг друга.

### III. ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изучение стереоселективности гидрирования ди- и полизамещенных ароматических углеводородов может в большей мере расширить сложившиеся представления о механизме гидрирования бензола и его производных. Выводы, которые делаются из этих работ, в основном совпадают с закономерностями, полученными при гидрировании ди- и полизамещенных циклогексенов, хотя в ряде случаев специфические особенности исходных объектов гидрирования проявляются в большей или меньшей степени.

Гидрирование ароматических углеводородов изучали многие исследователи на различных катализаторах и в разных условиях (растворитель, температура, давление). Однако в стереохимическом аспекте эта реакция обсуждена еще недостаточно, так как большинство работ носит чисто препаративный характер. В основном гидрирование ди- и полиалкилбензолов изучено на платиновом и никелевом катализаторах. При этом оказалось, что на этих и других катализаторах, наряду с *цис*-, образуется определенное количество *транс*-изомеров. Между тем, казалось бы, что простое присоединение шести атомов водорода к ароматическому ядру при его плоскостной адсорбции должно приводить исключительно к *цис*-форме. Поэтому основной интерес здесь представляют следующие вопросы: как получаются *транс*-изомеры циклогексанового ряда, через какие промежуточные стадии идет их образование, имеет ли место десорбция (хотя бы частичная) этих промежуточных соединений в объем с последующей адсорбцией на катализаторе или же все стадии проходят непосредственно в адсорбированном слое. Количество образующегося *транс*-изомера зависит от природы катализатора и условий гидрирования. Табл. 6 демонстрирует наиболее типичные результаты по стереоселективности гидрирования *o*-, *m*- и *p*-ксилолов, а также некоторых других ди- и триалкилбензолов над различными гетерогенными катализаторами.

Анализируя табл. 6, можно выделить ряд закономерностей.

1. В мягких условиях гидрирования получается смесь *цис*- и *транс*-изомеров, но, как правило, преобладает первый.

2. При гидрировании 1,2- и 1,4-диалкилбензолов по мере повышения температуры (от 25 до 180°) относительное количество *транс*-изомера возрастает и становится преобладающим. При гидрировании в этом температурном интервале *m*-ксилола наблюдается постоянное преимущественное образование *цис*-изомера. Следует учитывать, что в рядах 1,2- и 1,4-*транс*-изомеры являются более энергетически выгодными (*e, e*), чем *цис*-изомеры (*a, e*-заместители); в 1,3-ряду *цис*-изомер является ди-экваториальным и вследствие этого более энергетически выгодным.

3. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров, получаемых при гидрировании каждого из трех ксилолов, связано с относительным расположением заместителей. При гидрировании ксилолов в сходных условиях содержание *цис*-изомера в продуктах реакции уменьшается в ряду орто>мета>пара (например, гидрирование над PtO<sub>2</sub> при 25° в уксусной кислоте или над Rh/C и Ru/C при 100°).

ТАБЛИЦА 6

Стереоселективность гидрирования некоторых ароматических углеводородов на металлах VIII группы<sup>а</sup>

Исходный углеводород	Катализатор	Температура гидрирования, °С	Содержание цис-изомера в продуктах гидрирования, %	Ссылки на литературу	
				1	2
1	2	3	4	5	
<i>o</i> -Ксиол	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>б</sup>	95	19	
То же	PtO <sub>2</sub>	25	92	64	
»	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>в</sup>	93	64	
»	Pt-чернь	25	~91	65	
»	PtO <sub>2</sub>	85	87,3	66	
»	Os/асбест	50—70	цис <sup>г</sup>	67	
»	Rh/C	100 <sup>д</sup>	89,2	68	
»	Ru/C	100 <sup>д</sup>	92,6	68	
»	(2,5% Rh + 2,5% Pt)/C	100 <sup>д</sup>	91,4	68	
»	Ni	175	транс <sup>г</sup>	67	
»	Ni	180	~50	65	
<i>t</i> -Ксиол	PtO <sub>2</sub>	25	86	19	
То же	PtO <sub>2</sub>	25	77	64	
»	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>в</sup>	85	64	
»	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>е</sup>	77	69	
»	PtO <sub>2</sub>	84	81	66	
»	Rh/C	100 <sup>д</sup>	73,7	68	
»	Ru/C	100 <sup>д</sup>	84,5	68	
»	(2,5% Rh + 2,5% Pt)/C	100 <sup>д</sup>	77,4	68	
<i>p</i> -Ксиол	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>б</sup>	74	19	
То же	PtO <sub>2</sub>	25	73	64	
»	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>в</sup>	82	64	
»	Os/асбест	50—70	цис <sup>г</sup>	67	
»	PtO <sub>2</sub>	85	66,6	66	
»	Rh/C	100 <sup>д</sup>	63,6	68	
»	Ru/C	100 <sup>д</sup>	69,7	68	
»	Pd/C	160 <sup>д</sup>	47,3	68	
»	(2,5% Rh + 2,5% Ru)/C	100 <sup>д</sup>	55,4	68	
»	(2,5% Rh + 2,5% Pt)/C	100 <sup>д</sup>	64,5	68	
»	(2,5% Rh + 2,5% Pd)/C	100 <sup>д</sup>	65,0	68	
»	Pt-чернь	200	20	65	
»	Ni	175	транс <sup>г</sup>	67	
»	Ni	180	20	65	
<i>o</i> -Этилтолуол	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>б</sup>	77	70	
<i>p</i> -Трет.-бутилтолуол	»	25	61	64	
То же	»	25 <sup>в</sup>	71	64	
<i>p</i> -Дизопропилбензол	Ni-Ренея (обезвоженный)	190 <sup>г</sup>	~50	71	
Тетралин	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>е</sup>	91	69	
Нафталин	PtO <sub>2</sub>	25 <sup>е</sup>	77	69	
1,3,5-Триметилбензол	Pt, Ni	175	90	72	
1,3,5-Триэтилбензол	»	175	97	72	

<sup>а</sup> — Гидрирование проводилось при атмосферном давлении, если не оговорено особо; <sup>б</sup> Гидрирование проводилось при 2,5 *атм* H<sub>2</sub>; <sup>в</sup> Гидрирование проводилось при 300 *атм* H<sub>2</sub>; <sup>г</sup> Преимущественно названный изомер; <sup>д</sup> Гидрирование проводилось при 70 *атм* H<sub>2</sub>; <sup>е</sup> Гидрирование проводилось при 120 *атм* H<sub>2</sub>;

ТАБЛИЦА 7

Стереоселективность гидрирования ксиолов на различных Rh/C\*-катализаторах<sup>68</sup>

Катализатор (вес, г)	Исходный ксиол	Содержание транс-диметил- циклогексана в продуктах гидрирования, %	Катализатор (вес, г)	Исходный ксиол	Содержание транс-диметил- циклогексана в продуктах гидрирования, %
5%Rh/C (0,3)	ортого-	10,8	5%Rh/C (0,3)	пара-	36,4
30%Rh/C (0,3)	ортого-	18,7	30%Rh/C (0,3)	пара-	48,9
5%Rh/C (0,3)	мета-	26,3	30%Rh/C (0,05)	пара-	47,0
30%Rh/C (0,3)	мета-	23,0			

\* Все опыты проводили при 100° и начальном давлении 70 атм Н<sub>2</sub>.

4. Тетралин и нафталин\* в сходных условиях гидрирования ведут себя так же, как и 1,2-диалкилбензолы, а 1,3,5-триалкилбензолы — как 1,3-диалкилбензолы. Значительное влияние на стереоселективность гидрирования оказывает не только природа используемого металла, но и относительное содержание его в катализаторе. Оказывается на Rh/C в случае *o*- и *p*-ксиолов с ростом концентрации металла в катализаторе заметно увеличивается содержание *транс*-форм соответствующих диметилциклогексанов; содержание *транс*-1,3-диметилциклогексана при гидрировании *m*-ксиола, наоборот, несколько уменьшается. Соответствующие данные приведены в табл. 7.

Изучение влияния носителя весьма существенно при рассмотрении стереоселективности гидрирования ароматического кольца. В табл. 8 продемонстрированы результаты гидрирования всех трех ксиолов на 5% Rh- и Ru-катализаторах, имеющих различные носители. Показано, что среди шести изученных носителей активированный уголь характеризуется преимущественным *цис*-присоединением водорода; кроме того оказалось, что, как правило, на Ru образуется больше *цис*-изомеров, чем на Rh-катализаторе.

Механизм гидрирования ароматических углеводородов является предметом обсуждения в работах многих авторов, однако вопрос этот весьма сложный, и общепринятой точки зрения по этому поводу в настоящее время нет. Гидрирование ароматических соединений на поверхности металлических катализаторов, согласно мультиплетной теории, проходит при плоскостной адсорбции ароматического кольца на поверхности металла (Pt, Ni, Co, Cu, Ru, Ir, Pd, Rh, Os, Re). Этот механизм обсуждался в ряде работ Баландина<sup>73</sup>, причем многочисленными исследованиями советских и зарубежных ученых показано, что перечисленные выше металлы, имеющие гранецентрированную кубическую или гексагональную решетку с межатомным расстоянием в интервале 2,49 Å (для Ni) — 2,77 Å (для Pt), действительно являются катализаторами гидрирования-дегидрирования. При плоскостной адсорбции ароматическое кольцо, согласно мультиплетной теории, не покидает активного центра пока оно не присоединит один за другим или сразу все шесть атомов водорода. При этом вопрос об образовании *транс*-замещенных циклогексанов остается открытым.

Рассматривая механизм гидрирования бензола, Фаркаш и Фаркаш<sup>74</sup> полагали, что лимитирующей стадией этой реакции является взаимодей-

\* Стереохимия гидрирования этих углеводородов и их гомологов в присутствии металлических катализаторов подробно описана в недавно опубликованном обзоре Вейткемпа<sup>8</sup>.

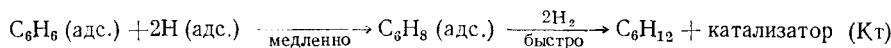
ТАБЛИЦА 8

Влияние носителя на стереоселективность гидрирования трех индивидуальных кислородов на Rh- и Ru-катализаторах<sup>68\*</sup>

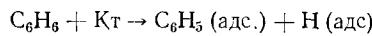
Катализатор	Содержание транс-форм диметилциклогексана в продуктах гидрирования, %		
	1,2-	1,3-	1,4-
Rh/C	6,5	15,6	22,7
Ru/C	3,0	9,3	23,8
Rh/кизельгур	7,1	19,7	31,9
Ru/кизельгур	6,0	—	27,0
Rh/SrCO <sub>3</sub>	8,0	23,8	25,0
Ru/SrCO <sub>3</sub>	4,3	11,8	31,8
Rh/BaCO <sub>3</sub>	15,8	30,3	30,3
Ru/BaCO <sub>3</sub>	3,6	15,7	27,6
Rh/BaSO <sub>4</sub>	14,2	18,2	34,5
Ru/BaSO <sub>4</sub>	5,2	14,4	—
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	27,8	29,5
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,7	14,7	29,4

\* Все опыты проводили при 20° и начальном давлении 3,5 атм H<sub>2</sub>; все катализаторы содержали 5 вес.-% металла.

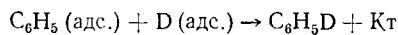
ствие адсорбированного бензола с двумя адсорбированными атомами водорода:



В то же время дейтерообмен бензола, по мнению этих авторов, проходит по диссоциативной схеме:

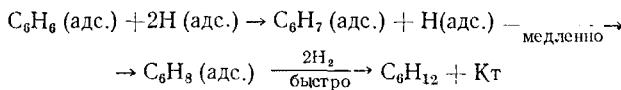


и далее

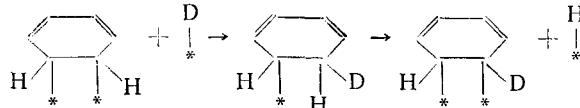


По Хориути и Поляни<sup>27</sup>, обе реакции — гидрирование и дейтерообмен проходят по ассоциативному механизму, причем в первом случае два атома водорода присоединяются консекutивно:

Гидрирование:



Дейтерообмен:



Позже Гринхелг и Поляни<sup>75</sup> показали, что если при дейтерообмене по диссоциативной схеме медленной стадией является стадия взаимодействия адсорбированного фенильного радикала с атомом дейтерия, то обе схемы (диссоциативная и ассоциативная) описываются одним и тем же кинетическим уравнением.

В ряде работ<sup>76-78</sup> при гидрировании бензола на Ni-катализаторе и кислородов на Ru-, Rh-, Ni- и PtO<sub>2</sub>-катализаторах наблюдалось образование небольшого количества соответствующих циклоолефинов. Так,

при гидрировании *p*-ксилола<sup>77</sup> наблюдалось образование 1,4-диметилциклогексена, а при гидрировании *m*-ксилола — 1,3- и 2,4-диметилциклогексенов, хотя скорости гидрирования циклоолефинов существенно больше, чем у соответствующих ароматических углеводородов<sup>79</sup>. На основании этого Сигель с сотр.<sup>78</sup> полагают, что гидрирование ароматических углеводородов в присутствии гетерогенных катализаторов проходит через промежуточную стадию образования циклоолефинов, которые далее очень быстро претерпевают дальнейшее гидрирование в соответствии со схемой, описанной ранее (см. рис. 4).

Ниже (рис. 8) приведена схема, предложенная Сигелем с сотр.<sup>64</sup>, на которой показаны возможные пути образования *цис*- и *транс*-изоме-

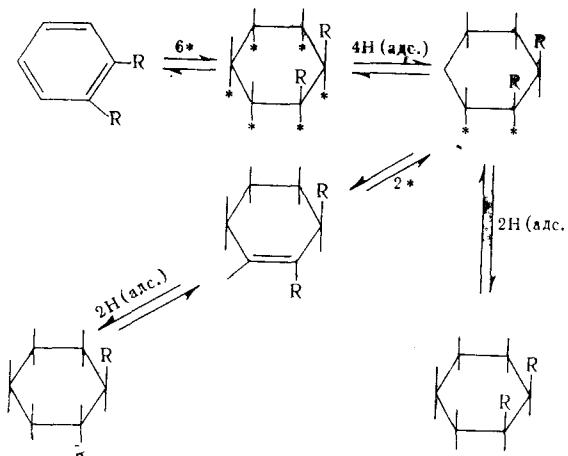
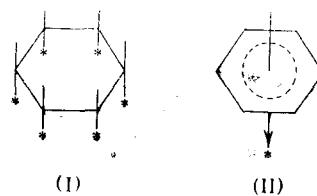


Рис. 8. Схема гидрирования *o*-ксилола по<sup>64</sup>

ров 1,2-диметилциклогексана из *o*-ксилола. В той же работе авторы изучали соотношения *цис*-*транс*-изомеров в зависимости от давления водорода. Оказалось, что для ароматических углеводородов, так же как и для циклоолефинов, это соотношение растет с ростом давления водорода. Однако из работ Сигеля с сотр.<sup>19, 20, 64</sup> следует, что гидрирование ксилолов дает заметно больше *цис*-изомера, чем гидрогенизация соответствующих циклоолефинов. Поэтому приведенные выше соображения о механизме гидрирования представляются не очень убедительными.

Наиболее распространенной точкой зрения, нашедшей отражение в ряде работ<sup>34, 35, 64</sup> последних лет, является представление, согласно которому при гидрировании ароматические углеводороды и циклоолефины проходят через ряд общих стадий. Вследствие этого, те и другие могут иметь общие адсорбированные на поверхности катализатора частично гидрированные промежуточные продукты. При адсорбции на катализаторе ароматического кольца можно с легкостью представить себе два варианта:

- (I) — образование шести новых  $\sigma$ -связей<sup>64</sup> и
- (II) —  $\pi$ -комплекс бензола с катализатором<sup>35</sup>.



Более энергетически выгодной, а следовательно, и более вероятной, нам представляется модель (II). Руни<sup>35</sup> изображает гидрирование бензола как процесс превращения структуры (II) через ряд промежуточных соединений в циклогексен и далее в циклогексан. При этом цик-

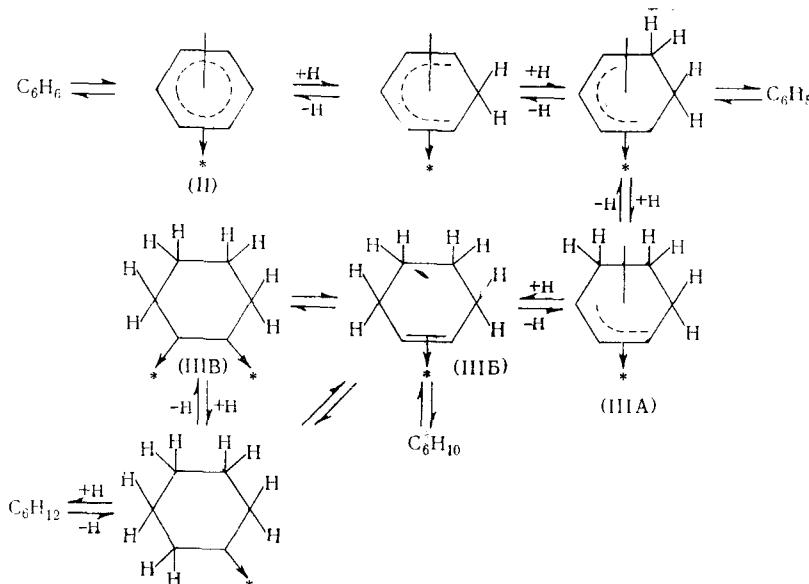


Рис. 9. Схема гидрирования бензола по<sup>35</sup>

логексен, адсорбированный на поверхности катализатора, представляется либо в виде  $\pi$ -аллильной адсорбированной структуры (IIIА), либо в виде  $\pi$ -комплекса (IIIБ), (см. схему на рис. 9). По-видимому, стереоселективность гидрирования диалкилбензолов в первую очередь зависит от последнего акта превращения структуры (IIIА) или (IIIБ) [или их  $\sigma$ -диадсорбированного аналога (IIIВ)] в соответствующий диалкилциклогексан. В свою очередь сходство (или отличие) в стереоселективности гидрирования дизамещенных ароматических соединений и соответствующих циклогексенов может быть критерием сходства механизмов гидрирования углеводородов этих классов. Следует отметить, что структуры (IIIА) и (IIIБ), изображенные на приведенной схеме, могут, по мнению Руни, гидрироваться водородом, не только адсорбированным на поверхности катализатора, но и находящимся в объеме. Таким образом, эти представления могут объяснить образование в процессе гидрирования ароматических соединений как *цис*-, так и *транс*-изомеров циклогексанового ряда.

В заключение этого раздела необходимо подчеркнуть, что в мягких условиях гидрирования (см. табл. 6) в основном происходит *цис*-присоединение водорода с образованием *цис*-изомера. В более жестких условиях картина меняется: как отмечалось выше, с повышением температуры количество *транс*-изомера значительно возрастает. Это явление, по нашему мнению, в большой мере вызвано конфигурационной изомеризацией образовавшегося в процессе гидрирования *цис*-изомера. Действительно в настоящее время показано, что в присутствии ряда металлов VIII группы *цис*- и *транс*-изомеры ди- и полиалкилцикланов с большой скоростью превращаются друг в друга (см. раздел IV). Однако ни в одной из цитированных выше работ возможность таких взаимных прямых переходов стереоизомеров в жестких условиях гидриро-

вания ароматических углеводородов совершенно не обсуждалась. Тем не менее, как показано в следующем разделе, такую возможность нельзя не учитывать. Наряду с этим следует специально отметить, что реакция конфигурационной изомеризации в мягких условиях, в частности при комнатной температуре, не имеет места. Поэтому ею нельзя объяснить образования *транс*-изомеров в этих условиях. Действительно, при комнатной температуре в термодинамически равновесной смеси стереоизомерных 1,3-диметилциклогексанов должно содержаться по расчету лишь  $\sim 5\%$  *транс*-изомера, однако при гидрировании *m*-ксилола в этих условиях образуется 14—23% *транс*-1,3-диметилциклогексана (см. табл. 6). Таким образом, для объяснения образования *транс*-изомера при гидрировании ароматических соединений необходимо привлечение специального механизма. В этом смысле схема Руни<sup>35</sup> представляется нам достаточно обоснованной.

#### IV. КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ДИ- И ПОЛИАЛКИЛЦИКЛАНОВ

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, до последнего времени в литературе практически не обсуждались механизм и особенности прямого перехода стереоизомерных ди- и полиалкилцикланов друг в друга. Однако эти превращения имеют прямое отношение к составу продуктов реакции, образующихся в результате гидрирования как циклоолефинов, так и ароматических углеводородов. На изображенной ниже схеме (рис. 10) представлен обратимый переход *цис*- и *транс*-форм диалкилцикланов, которые в присутствии ряда металлов VIII группы с легкостью превращаются друг в друга. При этом, по крайней мере формально, к исходным молекулам не присоединяется и от них не отрывается ни одного атома, скелет молекулы сохраняется неизменным и лишь одна из алкильных групп переходит с одной стороны кольца на другую, т. е. изменяется конфигурация одного из углеродных атомов кольца. В связи с этим обсуждаемая реакция получила свое специальное название — конфигурационной изомеризации<sup>80</sup>. Ниже будет показано, почему не следует применять в этом случае название *цис-транс*-изомеризация, встречающееся в литературе. Эти интересные и, на первый взгляд, простые превращения являются удобной модельной реакцией, которая

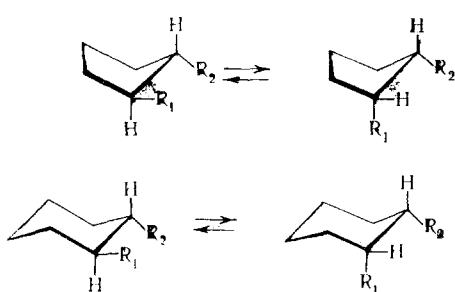


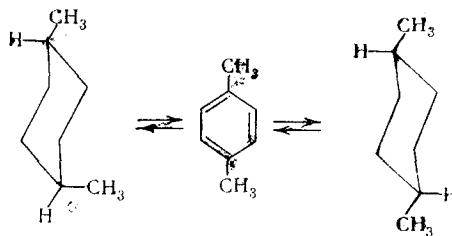
Рис. 10. Конфигурационная изомеризация стереоизомерных 1,2-диалкилциклоцисанов

может быть использована для получения важной информации о тонком механизме гетерогенного катализа и о промежуточном активированном комплексе, образование и распад которого определяют течение этой реакции.

Впервые конфигурационная изомеризация была описана в 1932 г. на примере стереоизомерных 1,2- и 1,4-диметилциклогексанов Зелинским и Марголис<sup>67</sup>. Эти авторы обнаружили, что *цис*-формы указанных углеводородов

под действием Ni-катализатора переходят в соответствующие *транс*-формы. Последующие исследования показали, что в результате указанных превращений образуются не индивидуальные стереоизомеры, а их смеси, состав которых в большей или меньшей мере приближается к составу термодинамически равновесных смесей.

Если в ряду гомологов циклогексана механизм перехода стереоизомерных форм друг в друга нетрудно было представить через промежуточное образование ароматических углеводородов,



то в случае других циклов (в частности, гомологов циклопентана) такая возможность исключается. В связи с этим весьма неожиданной и интересной оказалась работа Казанского с сотр.<sup>81</sup>, в которой авторы впервые наблюдали явление конфигурационной изомеризации в циклопентановом ряду. Было показано, что гидрогенолизу стереоизомерных 1,2,3- trimетилцикlopентанов на платиновом катализаторе сопутствует конфигурационная изомеризация. При этом в случае любого исходного стереоизомера в катализаторе преобладает наиболее термодинамически выгодная 1<sup>c</sup>,2<sup>c</sup>,3<sup>c</sup>-форма, существенно меньше имеется 1<sup>c</sup>,2<sup>c</sup>,3<sup>t</sup>-изомера и совсем в незначительном количестве 1<sup>c</sup>,2<sup>c</sup>,3<sup>c</sup>-стереоизомер.

После этой первой публикации о конфигурационной изомеризации стереоизомерных trimетилцикlopентанов около 15 лет эта реакция в литературе не обсуждалась. И лишь в начале 60-х годов после работы Го, Руни и Кембolla<sup>29</sup> и первых наших публикаций<sup>82, 83</sup> конфигурационная изомеризация гомологов циклопентана стала предметом обсуждения ряда советских и зарубежных авторов. Мы показали<sup>82</sup>, что в присутствии платинированного угля в широком интервале температур (150—280°) стереоизомерные 1,2-диметилцикlopентаны с легкостью переходят друг в друга. При этом конфигурационная изомеризация проходит с существенно большей скоростью, чем сопутствующая ей реакция гидрогенолиза пятичленного цикла. Далее нами<sup>83</sup> было показано, что активными катализаторами, способствующими протеканию конфигурационной изомеризации, наряду с платиной, являются также родий, осмий, иридиум и палладий. В дальнейшем этот круг катализаторов был распространен на рутений<sup>80</sup> и кобальт<sup>84</sup>.

Работа<sup>29</sup> посвящена дейтерообмену полиметилцикlopентанов на поверхности металлических пленок (Pt, Pd, Ni, Rh). Наряду с D—H-обменом исследовалась конфигурационная изомеризация *цис*- и *транс*-форм 1,1,3,4-тетраметилцикlopентана, а также *цис*-1,2-диметилцикlopентана. Изучив кинетику дейтерообмена и конфигурационной изомеризации, Го и соавторы пришли к заключению, что скорости обеих реакций подчиняются уравнению первого порядка и могут быть выражены следующим образом:

$$-\frac{d(d_0)}{dt} = k_H \frac{(d_0) - (d_0)_\infty}{100 - (d_0)_\infty} \quad \text{— дейтерообмен} \quad \text{— конфигурационная изомеризация}$$

$$-\frac{dx}{dt} = k_I \frac{x - x_\infty}{100 - x_\infty} \quad \text{— конфигурационная изомеризация}$$

где  $k_H$  и  $k_I$  — константы скорости реакций I и II, соответственно,  $d_0$  — концентрация исходного углеводорода, не содержащего дейтерия к моменту времени  $t$ ;  $(d_0)_\infty$  — равновесная концентрация исходного углеводорода, не содержащего дейтерия;  $x$  — концентрация исходного *цис*- или *транс*-изомера к моменту времени  $t$ ;  $x_\infty$  — равновесная концентрация исходного *цис*- или *транс*-изомера.

После несложных преобразований эти уравнения приходят к виду:

$$\lg \frac{x - x_{\infty}}{x_0 - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_H} \frac{100}{100 - x_{\infty}} \lg \frac{(d_0)}{100} \quad (III)$$

где  $x_0$  — концентрация исходного *цис*- или *транс*-изомера в момент времени  $t=0$ .

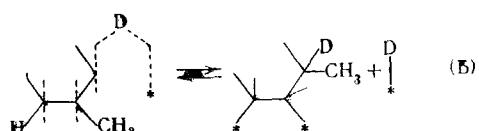
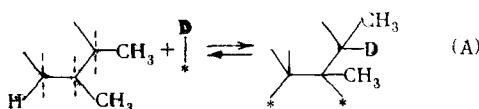
Из уравнения (III) следует, что зависимость  $\lg (x - x_{\infty})$  от  $\lg (d_0)$  должна выражаться прямой, что авторы действительно наблюдали (см. рис. 11) для случая конфигурационной изомеризации и дейтерообмена

*цис*-1,1,3,4-тетраметилцикlopентана на палладиевом катализаторе при  $65^{\circ}$  в указанном интервале значений  $\lg (d_0)$ .

Эти данные показывают, что обе реакции определенным образом взаимосвязаны: чем глубже идет дейтерообмен, тем дальше проходит и конфигурационная изомеризация. Некоторое отклонение экспериментальных точек от прямой авторы объясняют тем, что изученные реакции, вероятно, не во всем представленном интервале концентраций исходного углеводорода строго подчиняются уравнению первого порядка.

Из величины тангенса угла наклона полученной прямой к оси абсцисс (0,51)

следует, что скорость дейтерообмена примерно в два раза больше скорости конфигурационной изомеризации. По-видимому, соотношение скоростей этих двух реакций в первую очередь зависит от природы катализатора, а не от температуры опыта, так как результаты, полученные в присутствии того же палладиевого катализатора при  $87$  и  $146^{\circ}$ , были весьма близки к результатам при  $65^{\circ}$ , описанным выше. В присутствии других изученных катализаторов скорость дейтерообмена еще в большей степени преобладает над скоростью конфигурационной изомеризации. На основании полученных данных авторы приходят к выводу об общем характере механизмов этих двух реакций и к заключению, что обе реакции идут с образованием на поверхности катализатора переходных комплексов  $\pi$ -аллильного типа. Первая стадия реакции заключается, по их мнению, в образовании такого адсорбированного комплекса, расположенного в одной плоскости, в которой также размещены все метильные группы исходной молекулы. Второй стадией реакции является взаимодействие  $\pi$ -адсорбированного комплекса с адсорбированными на поверхности катализатора атомом или молекулой водорода (дейтерия). Для 1,2-диметилцикlopентана присоединение водорода или дейтерия к такому  $\pi$ -адсорбированному комплексу может быть представлено двумя следующими обратимыми схемами:



Из этих схем следует, что  $\pi$ -адсорбированный комплекс возникает при взаимодействии катализатора с  $p$ -орбитой атома углерода, что изображено на схеме пунктирной линией. На схеме (А) адсорбированный атом дейтерия атакует кольцо снизу, присоединяясь по  $p$ -орбите углерода, связанного с метильной группой. На схеме (Б) дейтерий присоединяется к  $p$ -орбите углерода, атакуя кольцо сверху. После присоединения дейтерия или водорода к  $\pi$ -адсорбированному комплексу, и после десорбции 1,2-диметилцикlopентана в нем восстанавливается  $sp^3$ -гибридизация атомов углерода с образованием соответственно *цис*-1,2-диметилцикlopентана (схема А) или *транс*-формы (схема Б). Авторы предложенной схемы полагают, что наиболее медленной стадией в этом механизме является его первая стадия — акт диссоциативной хемосорбции исходного углеводорода с образованием  $\pi$ -адсорбированного комплекса аллильного типа.

Анализируя работы по конфигурационной изомеризации диалкилцикlopентанов, Брагин, Тао Лун-сян и Либерман обратили внимание на то, что этой реакции в прежних исследованиях всегда сопутствовали другие процессы (гидрогенолиз, дейтерообмен, дегидрирование). Широко обследовав условия, в которых проходит конфигурационная изомеризация, мы показали<sup>84</sup> возможность гладкого протекания этой реакции без каких-либо побочных и вторичных превращений. Оказалось, что в случае изомерных 1,2-диметилцикlopентанов на платиновом и палладиевом катализаторах ниже 200° при объемных скоростях пропускания 1,4—21,6 час.<sup>-1</sup> конфигурационная изомеризация проходит вполне успешно, не осложняясь побочными реакциями. В то же время на других благородных металлах VIII группы (Os, Ru, Rh, Ir) при 200° образовывались продукты гидрогенолиза (особенно энергично на Ru/C). Однако и на этих металлах при 150° и ниже побочные реакции практически отсутствовали, а скорость конфигурационной изомеризации оставалась значительной. При сравнении относительной активности перечисленных выше металлов, отложенных на активированном угле, оказалось, что их катализитическая активность весьма различна. Во всех случаях наибольшей активностью обладали Pt/C и Rh/C; остальные четыре катализатора были существенно менее активны. Сравнительные данные по конфигурационной изомеризации *транс*-1,2-диметил- и *транс*-1-метил-2-этилцикlopентанов, полученные на шести названных выше катализаторах, представлены на рис. 12. Для соответствующих *цис*-изомеров цикlopентанового и стереоизомерных углеводородов циклогексанового рядов были получены сходные результаты.

Изучая кинетику конфигурационной изомеризации стереоизомерных 1,2-диалкилцикlopентанов, мы показали<sup>80, 85</sup>, что в изученных условиях эта реакция проходит по нулевому (или близкому к нему) порядку по углеводороду. В случаях 1,2-диметил-1-метил-2-этил- и 1-метил-2-*n*-пропилцикlopентанов для превращения более энергетически выгодной *транс*-формы в *цис*-изомер необходима несколько большая энергия активации, чем для обратного

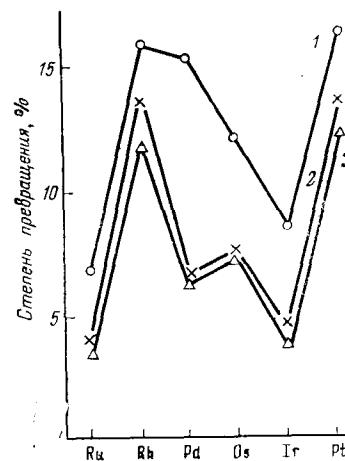


Рис. 12. Относительная активность в реакции конфигурационной изомеризации металлов VIII группы<sup>84</sup>; 1 — *транс*-1,2-диметилцикlopентан при 300 и 200° соответственно, 2 — *транс*-1-метил-2-этилцикlopентан при 200°

ТАБЛИЦА 9

Энергии активации конфигурационной изомеризации стереоизомерных 1,2-диалкилцикlopентанов<sup>80,85</sup>

Исходный углеводород	Величина энергии активации $Q$ , ккал/моль		Исходный углеводород	Величина энергии активации $Q$ , ккал/моль	
	Pt/C	Rh/C		Pt/C	Rh/C
транс-1,2-Диметилцикlopентан	12	14,5	транс-1-Метил-2- <i>n</i> -пропилцикlopентан	9	—
цис-1,2-Диметилцикlopентан	10	9,5	цис-1-Метил-2- <i>n</i> -пропилцикlopентан *	5	—
транс-1-Метил-2-этилцикlopентан	16,5	—			
цис-1-Метил-2-этилцикlopентан	7,5	—			

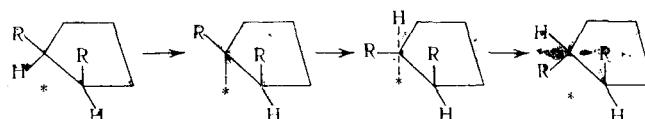
\* На 18% Co/C энергия активации перехода цис-1-метил-2-*n*-пропилцикlopентана в транс-форму равнялась 7,5 ккал/моль.

перехода. Числовые значения энергий активации, найденные на платиновом, родиевом и кобальтовом катализаторах, близки между собой. Они приведены в табл. 9.

Калечиц с сотр.<sup>86</sup> подвергли конфигурационной изомеризации 1,3-диалкилцикlopентаны. При этом превращение цис-1,3-диметилцикlopентана в транс-форму над железоплатиновым катализатором протекает до концентраций, близких к равновесным; обратное превращение проходит относительно неглубоко.

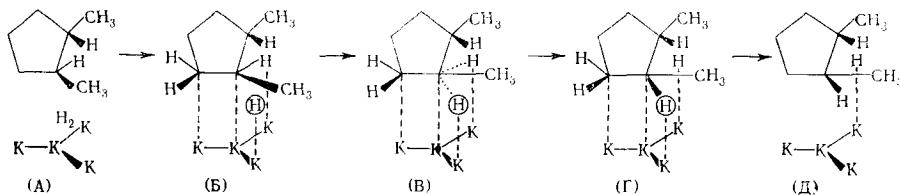
В работах Петрова с сотр.<sup>87</sup> реакция конфигурационной изомеризации стереоизомерных ди- и полиалкилцикlopентанов была использована для установления термодинамического равновесия между ними и для вычисления значений ряда термодинамических функций.

Во всех цитированных выше работах по конфигурационной изомеризации всегда в зоне реакции в большей или меньшей мере присутствовали водород или дейтерий. В одной из ранних работ<sup>88</sup> мы предположили, что водород, хемосорбированный на поверхности катализатора, может входить в состав переходного активированного комплекса и тем самым играть существенную роль в протекании реакции. Это предположение впоследствии было проверено и подтверждено экспериментально. Так, в работе<sup>45</sup> рассматривается ряд возможных механизмов конфигурационной изомеризации, сущность которых заключается в применении к этой реакции различных вариантов диссоциативного и ассоциативного способов адсорбции исходного углеводорода. Адсорбция последнего по диссоциативной схеме может привести к образованию либо ионов, либо радикалов. Образование карбоний-ионов в этом случае, по-видимому, исключено, так как оно должно было бы сопровождаться более глубокой, скелетной изомеризацией (образование шестичленного кольца), что не наблюдалось ни при проведении опытов в проточной системе, ни в условиях импульсного режима. Вторая возможность — промежуточное образование радикалов, адсорбированных на поверхности катализатора. Этот вариант должен осуществляться по крайней мере в две стадии: а) хемосорбция углеводорода с образованием радикалов (мономолекулярная реакция) и б) присоединение водорода к этим радикалам со стороны, противоположной той, откуда он оторвался (бимолекулярная реакция). Во второй стадии в результате атаки моно- или диадсорбированного хемосорбционного комплекса частицей водорода из реакции выходят стереоизомерный исходному углеводород и свободный катализатор. Схематично обе стадии можно представить, например, так:



В этом варианте скорость реакции определяется либо первой, либо второй стадией. Дальнейшие исследования позволили исключить первую стадию — образование адсорбированного комплекса — из числа лимитирующих ход реакции.

Все же более вероятным нам представляется промежуточное образование переходного комплекса по ассоциативной схеме. С этой точки зрения согласуются приводимые ниже данные об участии водорода в качестве второго компонента в реакции конфигурационной изомеризации, отсутствие в условиях мягкого протекания реакции продуктов дегидрирования и скелетной изомеризации, а также кинетические результаты. Последние демонстрируют сравнительно низкую энергию активации реакции конфигурационной изомеризации, в то время как для разрыва C—H-связи (первой стадии образования переходного комплекса по диссоциативной схеме) требуются существенно большие затраты энергии. В состав переходного комплекса, образующегося по ассоциативной схеме, входят, по-видимому, реагирующая молекула углеводорода, активная поверхность катализатора и частица водорода. Возникновение и распад такого активированного комплекса проходит по механизму, идентичному или формально сходному с вальденовским  $S_N2$  обращением:



На схеме представлены этапы превращения *транс*-1,2-диметилцикlopентана в *цис*-форму. Исходный *транс*-1,2-диметилцикlopентан (А) адсорбируется двумя атомами углерода и одним атомом водорода на трех центрах адсорбции катализатора с образованием (Б). Адсорбированный по соседству атом водорода атакует молекулу углеводорода и при этом образуется переходный комплекс (В). Последний далее распадается с вхождением атакующего атома водорода в молекулу углеводорода и с одновременным уходом из нее ранее принадлежавшего ей другого атома водорода (Г). Образовавшийся при этом адсорбированный на поверхности катализатора *цис*-1,2-диметилцикlopентан десорбируется в объем (Д).

Необходимо указать, что имеющиеся факты не дают пока достаточных оснований решить, является ли предложенный механизм истинным  $S_N2$  или лишь формально с ним сходным. Как известно, для протекания реакции по механизму  $S_N2$  необходима атака либо анионом, либо отрицательно поляризованной группировкой. В обсуждаемом случае это мог бы быть отрицательно поляризованный H-атом, гидрид-ион или же  $H_2$ -ион. Существование двух последних на металлических пленках ряда металлов VIII группы показано Красильщиковым и Антоновой<sup>88</sup>. Однако прямого доказательства присутствия таких образований в условиях конфигурационной изомеризации пока нет. Тем не менее необходимо заметить, что в целом ряде работ<sup>88–94</sup> показано, что водород может хемосорбироваться на поверхности некоторых металлов (в том числе и на платине) не только в виде нейтральных атомов. В адсорбированном слое атомы водорода могут поляризоваться за счет электронов электропроводности металла, образуя с атомами последнего диполи, по своим свойствам уже напоминающие гидрид-ионы.

Соображения, приведенные выше, показывают, сколь существенная роль в реакции конфигурационной изомеризации принадлежит водороду.

В связи с этим были проведены специальные серии опытов, в которых выяснялись влияние концентрации и объемной скорости пропускания водорода на скорость конфигурационной изомеризации.

Пропуская стереоизомерные 1,2-диметилцикlopентаны над платиновым катализатором в среде инертных газов ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ), а также в метане, мы констатировали, что реакция в этих условиях совершенно не идет. Однако уже при совсем малом содержании водорода в газе-носителе ( $\sim 3\%$ ) реакция начинает идти с заметной скоростью; с дальнейшим ростом концентрации водорода в газе скорость реакции растет, а после определенной концентрации достигает постоянной величины и далее не меняется (см. рис. 13).

Изучение влияния объемной скорости пропускания водорода на скорость конфигурационной изомеризации привело к таким же результатам. Это показывает рис. 14. Действительно, восходящие участки приведенных на нем кривых аналогичны соответствующим участкам на рис. 13. Они свидетельствуют, что при малых скоростях пропускания водорода, т. е. при малых его концентрациях в смесях с углеводородами, скорость реакции существенно зависит от концентрации водорода и при уменьшении последней стремится к нулю. Падение в дальнейшем скорости реакции (нисходящий участок, рис. 14) объясняется тем, что, начиная с определенного момента, увеличение скорости подачи водорода приводит к заметному уменьшению времени контакта всей смеси в целом. В опытах,

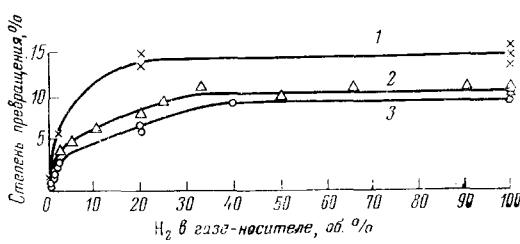
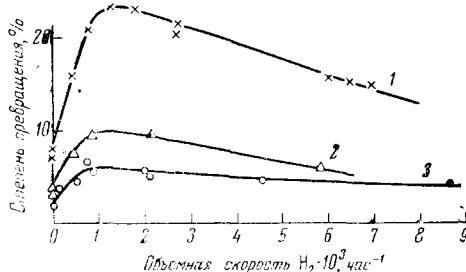


Рис. 13. Зависимость скорости конфигурационной изомеризации *цис*- и *транс*-1,2-диметилцикlopентанов на  $\text{Pt}/\text{C}$  от соотношения  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  (или  $\text{He}$ ) в газе-носителе<sup>45</sup>, 1 — *цис*-изомер при  $110^\circ$  ( $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ), 2 и 3 — *транс*-изомер при  $220^\circ$  ( $\text{H}_2 + \text{He}$ ) и  $150^\circ$  ( $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) соответственно

представлена на рис. 13, это явление не наблюдалось, так как, каков бы ни был состав смеси, время контакта поддерживалось постоянным от начала до конца опыта.

Рис. 14. Зависимость скорости конфигурационной изомеризации *цис*- и *транс*-1,2-диметилцикlopентанов на  $\text{Pt}/\text{C}$  от объемной скорости пропускания водорода<sup>45</sup>, 1 — *цис*-изомер при  $110^\circ$ ; 2 и 3 — *транс*-изомер при  $150^\circ$  и  $130^\circ$  соответственно



представленных на рис. 13, это явление не наблюдалось, так как, каков бы ни был состав смеси, время контакта поддерживалось постоянным от начала до конца опыта.

Найденные закономерности очень сходны с наблюдаемыми для бимолекулярных реакций и позволяют думать, что водород в присутствии платины является не простым газом-носителем, а вторым компонентом реакции конфигурационной изомеризации. Что касается других благородных металлов VIII группы, то и здесь основные закономерности остаются теми же<sup>45</sup>: в атмосфере водорода эти металлы активируют конфигурационную изомеризацию, а в отсутствие водорода ее не проводят. При

более детальном изучении выявились, правда, некоторые специфические особенности определенных металлов, но решающая роль водорода, продемонстрированная ранее на примере платины, сохранилась и в случае палладия, родия, рутения, осмия и иридия.

Таким образом, предложенный в<sup>45</sup> ассоциативный механизм конфигурационной изомеризации по типу  $S_N2$  вальденовского обращения может, с нашей точки зрения, быть распространен и на другие изученные металлы VIII группы.

Рассмотренные выше механизмы подчеркивают принципиальную роль водорода, которую последний играет при протекании конфигурационной изомеризации. Найденные закономерности не являются исключительными и имеют ряд аналогий в случае других реакций.

Так, ранее уже отмечалось, что реакция *цис-транс*-изомеризации олефинов на металлах VIII группы также протекает лишь в присутствии водорода или дейтерия<sup>42-44</sup>. Определенный интерес в этом плане представляют цитированные выше работы Сигеля с сотр.<sup>20, 21</sup>, в которых отмечается, что гидрирование циклоолефинов на Pt- и Pd-катализаторах сопровождается изомеризацией с перемещением двойной связи по кольцу, однако в отсутствие водорода изомеризация также не идет. По-видимому, существует определенная общность действия этих катализаторов при протекании названных реакций, хотя их конкретные механизмы могут быть и различными.

Почти все цитированные выше работы, в которых обсуждается реакция конфигурационной изомеризации, относятся к углеводородам циклопентанового ряда. Однако в литературе имеются указания на то, что реакция конфигурационной изомеризации протекает и в других циклических системах. Так, в работах Го, Мэра и др.<sup>39, 95, 96</sup> изучалось совместное протекание гидрогенолиза, дейтерообмена и конфигурационной изомеризации стереоизомерных 1,2-диметилциклогептана на Pt-, Pd-, Rh- и Ni-катализаторах. По мнению этих авторов, указанные реакции гомологов циклогептана идут по идентичным или близким механизмам с образованием промежуточных комплексов  $\pi$ -аллильного типа.

Аллинджер с сотр. широко использовали реакцию конфигурационной изомеризации для достижения термодинамического равновесия между стереоизомерами и вычисления термодинамических функций стереоизомерных 1,3-диметилциклооктанов<sup>97</sup>, декалинов<sup>98</sup>, бицикло-[5, 2, 0]-нонанов<sup>99</sup> и бицикло-[5, 3, 0]-деканов<sup>100</sup>.

Что касается циклогексанового ряда, то там эта реакция изучена довольно широко, хотя и не столь подробно, как в ряду циклопентановых углеводородов. Последнее, по-видимому, обусловлено осложнениями, возникающими из-за сопутствующей реакции дегидрирования, и возможно также из-за несколько меньшей скорости конфигурационной изомеризации гомологов циклогексана по сравнению с циклопентанами<sup>84</sup>. Скорость достижения термодинамического равновесия в ряду гомологов циклогексана зависит от природы и активности используемых катализаторов, условий проведения опыта и свойств исходных изомеров. Так, Ватерман с соавторами<sup>101</sup> показали, что *цис*- и *транс*-1,3 и 1,4-диметилциклогексаны в присутствии катализатора Ni/кизельгур при 170–180° и давлении водорода 7–8 ат быстрее достигают термодинамического равновесия, чем 1,2-диметилциклогексаны. Под действием скелетного Ni *транс*-1,2-диметилциклогексан быстрее достигает равновесия, чем соответствующий ему *цис*-изомер. Аллинджеру с сотр.<sup>102–107</sup> принадлежит серия работ, посвященных конформационному анализу стереоизомерных гомологов циклогексана, которые с помощью конфигурационной изомеризации в присутствии палладиевого катализатора обратимо превра-

щаются друг в друга. Состав термодинамически равновесных смесей, об разующихся при этом, позволил авторам рассчитать константы равновесия, числовые значения ряда термодинамических функций, а также величины энергий переходов различных конформеров друг в друга.

Определению равновесных соотношений стереоизомерных ди- и полиалкилциклогексанов при помощи реакции конфигурационной изомеризации посвящены также работы Петрова, Захаренко и сотр.<sup>108, 109</sup>. Определенный интерес представляют также работы Илиэла и сотр.<sup>110-112</sup>, в которых авторы изучали конфигурационную изомеризацию стереоизомерных моно- и диалкилциклогексанолов. Результатом этих работ явились выводы о сравнительных скоростях взаимных переходов, этерификации и окисления стереоизомерных алкилциклогексанолов, а также данные о значениях конформационных энергий различных аксиальных алкильных групп у стереоизомерных 1,3-, и 1,4-диалкилциклогексанолов.

Для реакции конфигурационной изомеризации в этих и некоторых других работах применяется термин эпимеризация (соответственно — условия эпимеризации, скорость эпимеризации), что, с нашей точки зрения, не строго и может привести к неправильному пониманию существа реакции. Действительно, эпимеризацией обычно называют процесс рацемизации по одному (из нескольких имеющихся) центру асимметрии в молекуле оптически активного вещества. Так, например, переход имеющего два центра асимметрии *D*-транс-1,2-диметилцикlopентана в *L*-транс-стереоизомер было бы законно назвать эпимеризацией, но переход транс- в цис-форму уже совсем другая реакция. В случае конфигурационной изомеризации стереоизомерные диалкилцикланы, как правило, не являются оптически активными веществами и переход, например, цис-1,2-диметилциклогексана в транс-форму и наоборот представляет собой взаимные превращения двух рацематов. Нам представляется, что механизм взаимных переходов стереоизомерных диалкилцикланов принципиально отличен и от механизма цис-транс-изомеризации олефинов, в связи с чем для первой реакции было предложено свое специальное название — конфигурационная изомеризация.

Шопов и Андреев<sup>113</sup> показали, что скорость дегидрирования стереоизомерных диалкилциклогексанов зависит от природы катализатора. Так, на платиновом катализаторе цис- и транс-формы 1,2-диметилциклогексана с одинаковой скоростью дегидрируются в ксиол; в то же время на Pd и Ni транс-форма дегидрируется заметно медленнее. Это, по-видимому, так или иначе связано с относительно разными скоростями конфигурационной изомеризации цис- и транс-изомеров диметилциклогексана в присутствии различных катализаторов. Действительно, при конфигурационной изомеризации цис- и транс-изомеров 1,3-диметилциклогексана мы наблюдали<sup>84</sup> наибольшую активность Pt- и Rh-катализаторов в сравнении с другими благородными металлами VIII группы.

Чрезвычайно важным является установленный нами факт<sup>45</sup>, что на всех благородных металлах VIII группы конфигурационная изомеризация гомологов циклогексана, так же как и в циклопентановом ряду, проекает лишь в присутствии водорода \*. Изучение кинетики конфигурационной изомеризации цис-1,2- и транс-1,3-диметилциклогексанов показало<sup>115</sup>, что энергии активации перехода этих углеводородов в соответствующие им стереоизомерные углеводороды равен 7,5 и 6 ккал/моль. Эти и другие факты, полученные при изучении конфигурационной изомеризации циклогексановых углеводородов, указывают на ряд сходных

\* Особую роль водорода как астехиометрического компонента ряда реакций — конфигурационной изомеризации, миграции двойной связи в олефинах и других, обсуждают Эйдус и Ершов<sup>114</sup>.

черт при протекании этих реакций в циклопентановом и циклогексановом рядах. В первую очередь к ним относятся непосредственное участие в реакции водорода, отсутствие циклоолефиновых и ароматических углеводородов в условиях мягкого протекания конфигурационной изомеризации, достаточно близкие значения энергий активации и т. п. Все это дает основание полагать, что конфигурационная изомеризация гомологов циклогексана также проходит по идентичному или близкому механизму  $S_N2$ , описанному выше для случая стереоизомерных диалкилциклогексанов.

Можно думать, что такой механизм типа  $S_N2$  играет роль не только в реакциях рассмотренных выше классов соединений, но и в ряде других. Основание для этого дает описанная Платэ и сотр.<sup>116, 117</sup> экзо-эндо-изомеризация алкильных заместителей в ряду мостиковых бициклических углеводородов.

В заключение следует отметить, что в настоящее время стереохимический подход к некоторым каталитическим реакциям, в частности к гидрогенизации и гидрогенолизу, применяется сравнительно широко. Весьма перспективными здесь представляются исследования гидрогенолиза оптически активных соединений, впервые начатые Боннером<sup>118</sup> и далее продолженные японскими учеными<sup>119-122</sup>. Строение исходного соединения, природа металла, его концентрация в катализаторе, а иногда и использованный носитель влияют на механизм гидрогенолиза, который, в зависимости от указанных факторов, может проходить по  $S_N1$ -,  $S_N2$ - или  $S_i$ -механизмам. Анализ этих работ проведен в обзоре Клабуновского<sup>5</sup>. Несомненный интерес в этом плане представляет также цикл исследований Баландина, Клабуновского и сотр.<sup>123-125</sup> по изучению структуры активной поверхности катализатора при помощи гидрирования молекул с жесткой пространственной конфигурацией.

Изучение модельных реакций, в которых исходные вещества претерпевают минимальные изменения (ортопара-конверсия водорода, конфигурационная изомеризация и т. п.), использование в качестве объектов исследования оптически активных соединений и соединений, содержащих метку, в сочетании с новейшими физическими методами исследования самого катализатора являются новыми и перспективными подходами к выяснению тонких деталей реакций, протекающих на поверхности катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Burwell, мл., Chem. Rev., **57**, 895 (1957).
2. S. Siegel, M. Dunkel, Adv. in Catalysis, **9**, 15 (1957).
3. A. Amano, G. Parravano, Там же, **9**, 716 (1957).
4. G. C. Bond, P. B. Wells, Там же, **15**, 91 (1964).
5. Е. И. Клабуновский, Усп. химии, **35**, 1294 (1966).
6. H. Pines, J. Manassen, Adv. in Catalysis, **16**, 49 (1966).
7. S. Siegel, Там же, **16**, 123 (1966).
8. A. W. Weitkamp, Там же, **18**, 1 (1968).
9. K. W. F. Konigrausch, H. Wittek, Ztschr. phys. Chem., **B48**, 177 (1941).
10. R. S. Rasmussen, J. Chem. Phys., **11**, 249 (1943).
11. O. Hassel, H. Viergöll, Acta chem. scand., **1**, 149 (1947).
12. C. W. Beckett, K. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2488 (1947).
13. E. L. Eliel, M. Rerick, Там же, **82**, 1367 (1960).
14. J. G. Aston, H. L. Fink, S. C. Schumann, Там же, **65**, 341 (1943).
15. D. R. Douslin, H. M. Huffman, Там же, **68**, 173 (1946).
16. K. S. Pitzer, W. E. Donath, Там же, **81**, 3213 (1959).
17. J. P. McCullough, R. E. Pennington, J. C. Smith, I. A. Hossenlopp, G. Waddington, Там же, **81**, 5880 (1959).
18. J. E. Kilpatrick, H. G. Werner, C. W. Beckett, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., **39**, 523 (1947).

19. S. Siegel, M. Dunkel, *Advances in Catalysis*, **9** (1957).
20. S. Siegel, G. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6082, 6087 (1960).
21. S. Siegel, B. Dmochovsky, *Там же*, **84**, 3132 (1962); **86**, 2192 (1964).
22. S. Siegel, P. A. Thomas, J. T. Holt, *J. Catalysis*, **4**, 73 (1965).
23. R. L. Burwell, *Advances in Catalysis*, **9** (1957).
24. П. Селвуд, Р. Бервелл, Р. Эйшенс, сб. *Новые методы изучения гетерогенного катализа*, «Мир», М., 1963, стр. 38.
25. J. F. Sauvage, R. H. Baker, A. S. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6090 (1960).
26. J. F. Sauvage, R. H. Baker, A. S. Hussey, *Там же*, **83**, 3874 (1961).
27. I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1164 (1934).
28. G. V. Smith, R. L. Burwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 925 (1962).
29. F. G. Gault, J. J. Rooney, C. Kemball, *J. Catalysis*, **1**, 255 (1962).
30. T. J. Taylor, V. H. Dibeler, *J. Phys. Chem.*, **55**, 1036 (1951).
31. C. Kemball, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 264.
32. J. J. Rooney, F. G. Gault, C. Kemball, *Там же*, **1960**, 407.
33. C. Kemball, *Advances in Catalysis*, **11**, 223 (1959).
34. E. Crawford, C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2452 (1962).
35. J. J. Rooney, *J. Catalysis*, **2**, 53 (1963).
36. J. L. Garnett, W. A. Sollich, *Там же*, **2**, 350 (1963).
37. Y. Barron, D. Cornet, G. Maire, F. G. Gault, *Там же*, **2**, 152 (1963).
38. F. E. Shephard, J. J. Rooney, *Там же*, **3**, 129 (1964).
39. G. Maire, G. Plouidy, J. C. Prudhomme, F. G. Gault, *Там же*, **4**, 556 (1965).
40. J. Volter, *Там же*, **3**, 297 (1964).
41. R. G. Guy, B. L. Shaw, *Adv. Inorg. Chem., Radiochemistry*, **4**, 77 (1962).
42. G. H. Twigg, E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. A171*, 55 (1939).
43. И. В. Гостунская, В. А. Миронова, Н. Б. Добросердова, Б. А. Казанский, *ДАН*, **153**, 1071 (1963).
44. Я. Т. Эйдус, Р. И. Измайлова, *Усп. химии*, **26**, 212 (1957).
45. О. В. Брагин, Тао Лун-сян, А. Л. Либерман, *Кинетика и катализ*, **8**, 98, 931 (1967).
46. О. В. Брагин, Л. В. Позднова, А. Л. Либерман, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1319.
47. A. S. Hussey, T. A. Schenach, R. H. Baker, *J. Org. Chem.*, **33**, 3258 (1968).
48. G. Chavanne, L. Vogel, *Bul. soc. chim. Belg.*, **37**, 141 (1928).
49. А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Н. А. Момма, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 689.
50. А. Ф. Платэ, А. А. Мельников, Р. А. Зеленко, Н. И. Лыкова, *ДАН*, **123**, 1044 (1958).
51. E. Kovats, A. Fürst, H. H. Günthard, *Helv. chim. acta*, **37**, 534 (1954).
52. W. Huckel, R. Danneel, A. Schwartz, A. Gericke, *Lieb. Ann.*, **474**, 121 (1929).
53. A. Skita, *Ber.* **56B**, 2234 (1923); *Lieb. Ann.*, **431**, 1 (1923).
54. K. Auwers, F. Dersch, *J. prakt. chem. (2)*, **124**, 209 (1930).
55. Б. А. Казанский, А. В. Коперина, М. И. Батуев, *ДАН*, **56**, 819 (1947).
56. А. В. Коперина, Б. А. Казанский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1948**, 302.
57. A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. C. Bohrger, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3643 (1952).
58. A. C. Sope, P. T. Moore, W. R. Moore, *Там же*, **82**, 1744 (1960).
59. V. Prelog, K. Schenker, H. H. Gunthard, *Helv. chim. acta*, **35**, 1598 (1952).
60. A. T. Blomquist, R. E. Burge, Jr., A. C. Sucusy, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3636 (1952).
61. A. T. Blomquist, A. Goldstein, *Там же*, **77**, 1001 (1955).
62. V. Prelog, V. Boarland, *Helv. chim. acta*, **38**, 1776 (1955).
63. R. B. Turner, W. R. Meador, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4133 (1957).
64. S. Siegel, G. V. Smith, B. Dmochovsky, D. Dubbell, W. Halpern, *Там же*, **84**, 3136 (1962).
65. O. Miller, *Bull. soc. chim. Belg.*, **41**, 217 (1932); **42**, 238 (1933), **44**, 513 (1935).
66. R. D. Schuetz, L. R. Caswell, *J. Org. Chem.*, **27**, 486 (1962).
67. Н. Д. Зелинский, Е. И. Марголис, *ЖОХ*, **2**, 755 (1932).
68. P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, N. Y., 1967.
69. R. H. Baker, R. D. Schuetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1250 (1947).
70. S. F. Birch, R. A. Dean, E. V. Whitehead, *J. Org. Chem.*, **19**, 1449 (1954).
71. А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, *ДАН*, **107**, 93 (1956).
72. G. Chiurdoglu, *Bull. soc. chim. Belg.*, **60**, 39 (1951).
73. А. А. Баландин, *Мультиплетная теория катализа*, Изд. МГУ, М., 1963.
74. A. Farkas, L. Farkas, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 678, 827 (1937).
75. R. K. Greenhalgh, M. Polanyi, *Там же*, **35**, 520 (1939).
76. W. F. Madden, C. Kemball, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 302.
77. F. Hartog, P. Zwiertering, *J. Catalysis*, **2**, 79 (1963).
78. S. Siegel, V. Ku, W. Halpern, *Там же*, **2**, 348 (1963).

79. Н. А. Smith, Н. Т. Мегиуэтер, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 413 (1949).
80. О. В. Брагин, Тао Лун-сян, А. Л. Либерман, *ДАН*, **168**, 99, (1966).
81. Б. А. Казанский, А. В. Коперина, М. И. Батуев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1948**, 503.
82. А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Г. К. Гурьянова, Б. А. Казанский, *ДАН*, **148**, 591 (1963).
83. О. В. Брагин, А. Л. Либерман, Г. К. Гурьянова, Б. А. Казанский, *Там же*, **152**, 865 (1963).
84. О. В. Брагин, Тао Лун-сян, А. Л. Либерман, *Там же*, **174**, 1087 (1967).
85. Тао Лун-сян, О. В. Брагин, Г. К. Гурьянова, А. Л. Либерман, *Кинетика и катализ*, **9**, 366 (1968).
86. Т. А. Богданова, В. В. Моржей, И. В. Калечиц, *ДАН*, **159**, 361 (1964).
87. О. А. Арефьев, В. А. Захаренко, Ал. А. Петров, *Нефтехимия*, **4**, 854 (1964); **6**, 505 (1966).
88. А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова, *ЖФХ*, **39**, 1690 (1965).
89. J. C. Mignolet, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 105 (1950).
90. J. C. P. Mignolet, *J. Chem. Phys.*, **20**, 341 (1952).
91. J. H. De Boer, *New Tijdschr. Naturk.*, **19**, 283 (1953).
92. J. C. P. Mignolet, *Bul. soc. chim. Belg.*, **67**, 358 (1958).
93. D. D. Eley, *Там же*, **67**, 487 (1958).
94. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, *Там же*, **67**, 465 (1958).
95. L. Hilaire, G. Maire, F. G. Gault, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 886.
96. G. Maire, F. G. Gault, *Там же*, **1967**, 894.
97. N. L. Allinger, S. F. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1664 (1961).
98. N. L. Allinger, J. L. Coke, *Там же*, **81**, 4080 (1959).
99. N. L. Allinger, M. Nakazaki, V. Zalkow, *Там же*, **81**, 4074 (1959).
100. N. L. Allinger, V. B. Zalkow, *Там же*, **83**, 1144 (1961).
101. C. Boelhouwer, G. A. M. Diepen, J. Elk, P. T. Raaij, H. I. Waterman, *Brennstoff-Chemie*, **39**, 299 (1958).
102. N. L. Allinger, L. A. Freiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2393 (1960).
103. N. L. Allinger, M. A. Miller, *Там же*, **83**, 2145 (1961).
104. N. L. Allinger, S. E. Hu, *Там же*, **84**, 370 (1962).
105. N. L. Allinger, S. E. Hu, *J. Org. Chem.*, **27**, 3417 (1962).
106. N. L. Allinger, L. A. Freiberg, S. H. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2836 (1962).
107. N. L. Allinger, H. M. Blatter, L. A. Freiberg, F. M. Karkowski, *Там же*, **88**, 2999 (1966).
108. В. А. Захаренко, И. О. Делоне, С. С. Берман, Ал. А. Петров, *Нефтехимия*, **7**, 360 (1967).
109. С. С. Берман, В. А. Захаренко, Ал. А. Петров, *Там же*, **7**, 703, 707, 850 (1967).
110. E. L. Eliel, S. H. Schroefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5031 (1965).
111. E. L. Eliel, T. J. Brett, *Там же*, **87**, 5039 (1965).
112. F. L. Eliel, S. H. Schroefer, T. J. Brett, F. J. Biros, J. C. Richer, *Там же*, **88**, 3327 (1966).
113. Д. Шопов, А. Андреев, *Нефтехимия*, **6**, 539 (1966).
114. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, *Кинетика и катализ*, **8**, 1387 (1967).
115. Тао Лун-сян, О. В. Брагин, А. Л. Либерман, *ДАН*, **178**, 623 (1968).
116. Е. М. Мильвицкая, А. Ф. Платэ, *Нефтехимия*, **3**, 188 (1963).
117. Н. А. Беликова, А. А. Бобылева, А. Ф. Платэ, *ЖФХ*, **4**, 424 (1968).
118. W. A. Воппер, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1034, 5089 (1952).
119. S. Mitsui, S. Imaizumi, *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 974, (1954).
120. S. Imaizumi, *Там же*, **77**, 1511, 1516 (1956).
121. S. Mitsui, S. Imaizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 774 (1961).
122. S. Mitsui, K. Iijima, *J. Chem. Soc. Japan*, **85**, 682 (1964).
123. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, *ДАН*, **110**, 571 (1956); **129**, 102 (1959).
124. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Р. Ю. Мамедзаде, *Там же*, **162**, 853 (1965).
125. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, Р. Ю. Алиева, *Там же*, **173**, 825 (1967).