

УДК 542.971+542.941

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

*М. И. Калинкин, Г. Д. Коломникова, З. Н. Парнес,
Д. Н. Курсанов*

Рассмотрены и обсуждены данные по катализитическому гидрированию ненасыщенных органических соединений в кислых средах. Предложен новый путь катализитического гидрирования в кислых средах, при котором катализатор активирует водород, а субстрат активируется кислотой, превращающей его в положительно заряженный интермедиат. Рассмотрена роль катализаторов как переносчиков гидрид-ионов от молекулярного водорода к ионам карбения.

Библиография — 58 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	612
II. Взаимодействие ионов карбения с водородом. Переносчики гидрид-иона	615
III. Гомогенные катализаторы гидрирования как переносчики гидрид-иона от молекулярного водорода к ионам карбения	618
IV. Гетерогенные катализаторы как переносчики гидрид-иона	627

I. ВВЕДЕНИЕ

Гидрирование является одной из самых общих и распространенных реакций органической химии. Эта реакция широко используется как в органическом синтезе (в том числе для получения практически важных веществ), так и при исследовании реакционной способности и строения соединений. В настоящее время разработано множество различных методов гидрирования разных классов ненасыщенных органических соединений. Некоторые из этих методов, например, гидрирование над гетерогенными катализаторами, весьма эффективны; они широко применяются в химии и химической технологии.

Одно из основных требований к методу гидрирования — избирательность, т. е. возможность гидрировать одни ненасыщенные группы в молекуле, не затрагивая другие. В последнее время большинство работ по гидрированию посвящено решению этой проблемы. Фундаментальной причиной, определяющей тот или иной характер избирательности данного метода гидрирования, является механизм реакции. Однако для различных реакций гидрирования механизм не всегда установлен или выяснен лишь в самых общих чертах. В частности, установление механизма гидрирования на гетерогенных катализаторах является проблемой, до настоящего времени полностью не решенной, в значительной мере вследствие того, что эти реакции сопровождаются рядом сложных физико-химических процессов, протекающих на поверхности катализатора.

По нашему мнению, реакции гидрирования можно классифицировать, исходя из свойств ненасыщенного субстрата, в основном определяющих механизм данной реакции, и предсказать характер избирательности гидрирования для групп реакций, основанных на одном и том же свойстве субстрата. При таком подходе все известные процессы гидрирования разделяются на три большие группы.

Первую группу составляют методы, основанные на способности ненасыщенного соединения к координации с атомом металла-катализатора. Сюда относятся все реакции гидрирования на гомогенных или гетерогенных катализаторах. Общей чертой механизма всех этих реакций является координация ненасыщенного субстрата с металлом или его комплексом, активирующим водород. Мы не будем здесь обсуждать точное значение термина «координация», отметим только, что при любом механизме взаимодействия субстрата с катализатором предусматривается сближение участвующих в этом взаимодействии частиц. Обширный экспериментальный материал, накопленный в области каталитического гидрирования, показывает, что увеличение числа и объема заместителей у гидрируемой связи приводит к уменьшению скорости гидрирования. Поэтому каталитические методы гидрирования позволяют избирательно гидрировать менее экранированную кратную связь. Например, в ряду олефинов скорость гидрирования падает в ряду: терминальные олефины > дизамещенные этилены с двойной связью внутри цепи > тризамещенные этилены > тетразамещенные этилены.

Для некоторых катализаторов разница в скоростях реакции настолько велика, что возможно селективное гидрирование терминальных олефинов в присутствии олефинов, имеющих большее число заместителей при этиленовых атомах углерода. Карбонильная группа и бензольное кольцо гидрируются гораздо медленнее, чем этиленовая связь; однако экранирование этиленовой связи объемными заместителями иногда позволяет провести селективное гидрирование этих групп без затрагивания этиленовой связи. Некоторые каталитические системы позволяют селективно гидрировать двойные связи, активированные электроноакцепторными заместителями.

Необходимо отметить, что каталитическое гидрирование в большинстве случаев дает продукты *цис*-присоединения водорода к ненасыщенному соединению.

Вторую большую группу процессов гидрирования составляют методы, основанные на сродстве ненасыщенного соединения к электрону (или гидрид-иону). В эту группу входят такие методы, как восстановление активными металлами в спиртах, кислотах и аминах, восстановление комплексными гидридами металлов, алюмогидридом лития или боргидридом натрия, боранами или аланами, электрохимические методы гидрирования. Для механизма этих реакций характерна первоначальная атака ненасыщенного соединения нуклеофильным реагентом — электроном или гидрид-ионом*; это позволяет объединить все такие реакции в одну группу и ожидать их сходной избирательности при гидрировании ненасыщенных систем.

Полярные группы и поляризованные двойные связи легко восстанавливаются этими методами. Этиленовые связи достаточно успешно восстанавливаются в тех случаях, когда они сопряжены с электроноакцепторными заместителями, такими как карбонильная, карбоксильная, нитро-, циангруппа, ароматическое кольцо и другие группы. В ряду олефинов в оптимальных условиях возможно селективное гидрирование двойной связи, активированной электроноакцепторным заместителем, в присутствии связей других типов. Кроме того, присоединение гидридов алюминия и бора к олефинам позволяет селективно гидрировать терминальные двойные связи в присутствии двойных связей внутри цепи или

* Процессом передачи гидрид-иона мы считаем суммарный перенос протона и двух электронов от одной молекулы к другой, не рассматривая в настоящем обзоре тонкого механизма таких реакций.

олефиновых группировок с разветвлением при этиленовом атоме углерода.

Третью группу составляют методы электрофильного ионного гидрирования*. Механизм реакции основан на способности ненасыщенного соединения присоединять протон с образованием активного промежуточного соединения — карбкатиона, который, отрывая гидрид-ион от подходящего донора, превращается в продукт гидрирования. При данной кислотности среды эта реакция позволяет избирательно гидрировать насыщенные соединения, способные существовать в равновесии с соответствующими карбкатионами, в присутствии других ненасыщенных соединений, не образующих карбкатионов в реакционной среде.

Например, в кислотах с $H_0 \simeq -3$ (трифторуксусная кислота), при использовании гидридсилана в качестве донора гидрид-иона избирательно гидрируются олефины, имеющие разветвление при этиленовом атоме углерода. Такие олефины способны образовать третичные алкил-катионы в результате протонирования трифторуксусной кислотой; в то же время неразветвленные олефины с двойной связью внутри цепи, при протонировании которых могли бы образоваться менее стабильные вторичные ионы карбения, в этих условиях не гидрируются. Введение электронодонорных заместителей, стабилизирующих карбениевый центр, позволяет гидрировать и монозамещенные олефины, например стирол, виниловые эфиры и винилсульфиды.

Избирательность электрофильного ионного гидрирования таким образом принципиально отлична от избирательности описанных выше групп реакций гидрирования, в которых предпочтительно гидрируются ненасыщенные субстраты, активированные электроакцепторными заместителями. Еще одной характерной чертой электрофильного ионного гидрирования является преимущественное *транс*-присоединение водорода; в молекулах с жестким скелетом, например, в некоторых стероидах, образуются исключительно продукты *транс*-присоединения.

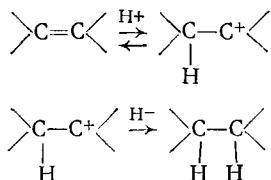
Таким образом, все известные методы гидрирования основаны на трех свойствах ненасыщенных соединений: склонности к координации с атомом металла катализатора, способности присоединять нуклеофильную частицу (сольватированный электрон, гидрид-ион, анион комплексного гидрида) и, наконец, склонности к электрофильной атаке — первоначальному протонированию субстрата. По нашему мнению, трудно представить еще какое-либо достаточно общее свойство ненасыщенных соединений, которое могло бы лежать в основу принципиально нового процесса гидрирования. Поэтому весьма перспективным представляется сочетание достоинств, свойственных разным группам процессов гидрирования.

Каталитические методы, благодаря доступности гидрирующего агента — молекулярного водорода, намного превосходят другие процессы гидрирования. Как указано выше, обычные каталитические методы гидрирования и методы, основанные на сродстве ненасыщенного соединения к электрону, проявляют сходную избирательность, тогда как избирательность электрофильного ионного гидрирования при использовании первых двух методов принципиально недостижима. В связи с этим представляло интерес разработать процесс каталитического ионного гидрирования, который обладал бы преимуществами каталитических методов и избирательностью ионного гидрирования.

* В противоположность этому нуклеофильным ионным гидрированием можно было назвать восстановление комплексными гидридами металлов.

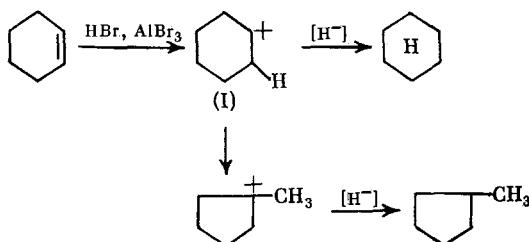
II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ КАРБЕНИЯ С ВОДОРОДОМ. ПЕРЕНОСЧИКИ ГИДРИД-ИОНА

Механизм ионного гидрирования включает две стадии: протонирование ненасыщенного соединения с образованием промежуточного активного интермедиата — иона карбения, и необратимое взаимодействие последнего с донором гидрид-иона, приводящее к продуктам гидрирования:



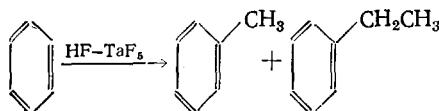
В качестве доноров гидрид-иона обычно используются органогидридисианы или углеводороды подходящего строения¹. Наиболее простым и доступным донором гидрид-иона является молекулярный водород, однако он весьма мало активен по отношению к ионам карбения.

При нагревании раствора AlBr_3 в циклогексене (150°C , давление водорода 80 atm , 26 час) образуется только 2% циклогексана и 4% продукта его изомеризации — метилцикlopентана²; в основном получаются неидентифицированные высококипящие углеводороды. Авторы² считают, что механизм реакции включает стадию отщепления гидрид-иона от водорода вторичным ионом карбения (I), промежуточно образующимся в этих условиях.



Такой стабильный, т. е. мало реакционноспособный катион, как трифенилкарбений, не взаимодействует с водородом в указанных условиях. Раствор AlBr_3 в бензole при 180°C и давлении водорода 68 atm поглощает незначительное количество водорода, однако в продуктах реакции ни циклогексан, ни метилцикlopентан не обнаружены².

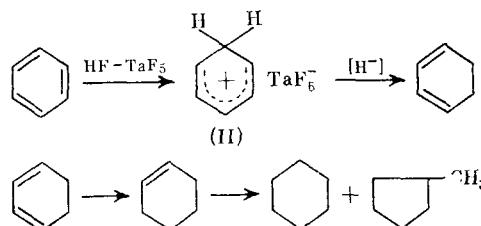
При взаимодействии бензола с системой $\text{HF}-\text{TaF}_5$ в качестве главных продуктов реакции образуются толуол и этилбензол с выходом $\sim 40\%$ (считая на вступивший в реакцию бензол)³:



Авторы считают, что необходимый для этого превращения водород образуется в процессе конденсации бензола в полиядерные соединения в условиях реакции. При проведении реакции под давлением водорода выход толуола и этилбензола увеличивается на 15—25%.

Гидрирование бензола в присутствии системы $\text{HF}-\text{TaF}_5$ в углеводородах (например, в n -гексане) при 50°C приводит к циклогексану в ка-

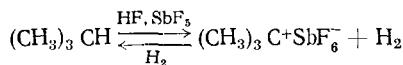
честве главного продукта⁴. Предложена схема реакции с промежуточным образованием карбкатиона (II) и перемещением к нему гидрид-иона от водорода или, что более вероятно, от растворителя:



В этой же системе при 50°С и давлении водорода ~15 atm происходит гидрогенолиз некоторых циклоалканов, т. е. разрыв цикла с последующим гидрированием⁵. Так, циклогексан легко изомеризуется в метилциклопентан, который расщепляется с образованием смеси трет-гексил-катионов. Их восстановление водородом приводит к смеси изомерных гексанов. Циклопентан дает смесь нормального пентана и изопентана. Скорость гидрогенолиза циклоалканов зависит от пространственных напряжений в цикле и от природы иона карбения, возникающего в процессе расщепления.

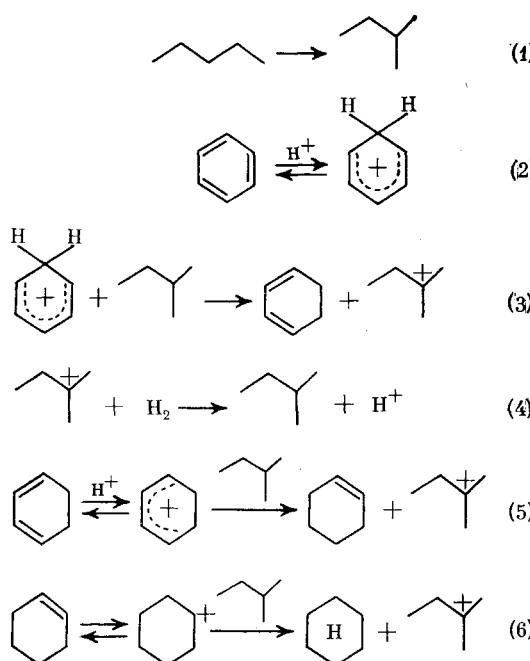
Более детальное исследование гидрирования бензола водородом в сильных кислых средах показало⁶, что гидрирование происходит при 50°С и давлении водорода ~30 atm в присутствии систем HF-TaF₅; HF-SbF₅, HBr-AlBr₃ и HCl-AlCl₃. Гидрирование бензола происходит только в присутствии углеводородов, имеющих третичные атомы углерода. Молекулярный водород, неразветвленные алканы и циклоалканы не могут служить донорами гидрид-иона в этой реакции. Нормальные алканы предварительно изомеризуются в изоалканы, которые и являются истинными донорами гидрид-иона по отношению к карбкатионам, образующимся при протонировании бензольного кольца. При давлении водорода >14,8 atm реакция протекает в присутствии каталитических количеств изопентана, причем роль водорода заключается в восстановлении изоамил-катиона, образующегося из изопентана при переносе гидрид-иона к протонированному бензолу.

Ранее при исследовании равновесия изобутан — триметилкарбений в сильно кислой среде было показано⁷, что при этом происходит восстановление третичного алкильного иона карбения водородом:



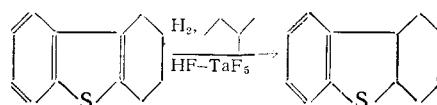
Бензил-⁸, норборнил- и метилциклогексил-катионы⁹ также восстанавливаются водородом в среде суперкислот.

На основании этих данных предложен механизм гидрирования бензола водородом в присутствии алканов⁶: изомеризация *n*-пентана в изопентан (1), протонирование бензола (2), перенос гидрид-иона от изопентана к катионному σ -комплексу (3), восстановление изоамил-катиона водородом (4). Дальнейшее гидрирование дигидробензола и циклогексена происходит аналогичным образом (5), (6):

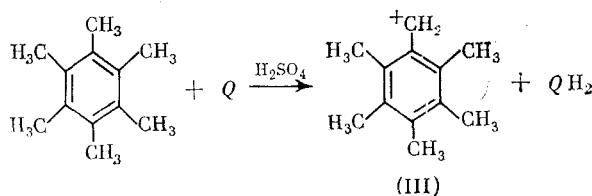


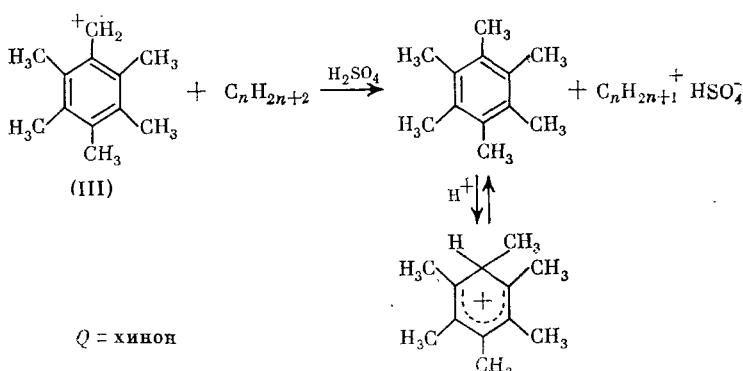
В этой реакции изопентан является катализатором — переносчиком гидрид-иона от молекулярного водорода к ионам карбения.

Показано также¹⁰, что нафтилин гидрируется до тетралина, причем последний частично изомеризуется в метилиндан. Антрацен в этих условиях не гидрируется. Тиофен дает до 40% тиофана, дibenзтиофен восстанавливается до гексагидробензтиофена. Этот же продукт образуется с высоким выходом при гидрировании тетрагидробензтиофена в системе HF—TaF₅ в присутствии изопентана и водорода¹⁰.



Интересно отметить, что гексаметилбензол может служить переносчиком гидрид-иона от алканов к хинонам в сильнокислой среде¹¹. Он окисляется хиноном до пентаметилбензильного кationa (III), который способен отрывать гидрид-ион от алкана, регенерируя гексаметилбензол:





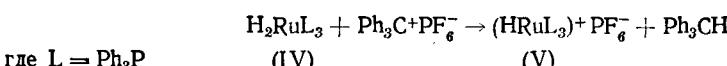
Из приведенных данных следует, что водород является весьма малоактивным донором гидрид-иона по отношению к ионам карбения, и, как следствие этого, разветвленные углеводороды мало эффективны как переносчики гидрид-иона от молекулярного водорода к протонированным ненасыщенным соединениям.

III. ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ КАК ПЕРЕНОСЧИКИ ГИДРИД-ИОНА ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА К ИОНАМ КАРБЕНИЯ

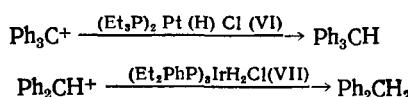
Исследование химии ионов карбения показало, что одной из самых характерных реакций этих частиц является их способность быть акцепторами гидрид-иона. Гидридная подвижность водорода в различных связях Э—Н подробно рассмотрена в монографии¹². Отметим только, что даже такие сильные кислоты, как бромистый и иодистый водород, способны быть донорами гидрид-иона по отношению к достаточно активным ионам карбения.

За последние годы синтезирован ряд индивидуальных гидридных комплексов переходных металлов, многие из которых являются катализаторами гомогенного гидрирования^{13, 14}. Некоторые из них способны переносить координированный гидрид-ион к ненасыщенному субстрату. Так, катализируемая гидридами платины изомеризация аллилалкиловых эфиров в пропенилалкиловые¹⁵ включает первоначальное обратимое присоединение гидрида платины к двойной связи против правила Марковникова, что указывает на поляризацию типа $\text{Pt}^{6+} - \text{H}^-$.

Можно было ожидать, что многие гидридные комплексы переходных металлов будут способны переносить гидрид-ион не только к ненасыщенному соединению, но и к ионам карбения, однако в литературе имеются буквально единичные примеры таких реакций. Так, дигидриды рутения (IV) восстанавливают трифенилкарбений, превращаясь в катионные комплексы рутения (V)¹⁶:



Авторы работы¹⁷ утверждают, что гидридные комплексы платины (VI) и иридия (VII) восстанавливают дифенилметил- и трифенилметил- катионы в 60—80% -ной серной кислоте:

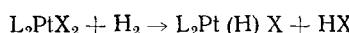


Достоверность данных¹⁷ вызывает некоторые сомнения, так как в работе использовали большой (приблизительно 100-кратный) избыток гидридного комплекса металла, причем авторы отмечали разложение комплексов в серной кислоте. За ходом реакции наблюдали только по изменению интенсивности полосы в электронном спектре, отвечающей поглощению иона карбения; продукты реакции не идентифицировались.

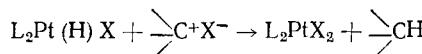
Для каталитического восстановления ионов карбения комплекс переходного металла должен обладать способностью не только переносить гидрид-ион, но и активировать водород с образованием гидридного комплекса металла в среде кислот, достаточно сильных для генерирования ионов карбения. Данные, показывающие возможность использования гомогенных катализаторов для активации водорода в средах с кислотностью, необходимой для протекания ионного гидрирования, в частности в трифтормуксусной кислоте, в литературе отсутствовали.

В 1974 г. авторы данного обзора предложили использовать некоторые комплексы металлов платиновой группы в качестве переносчиков гидрид-иона от молекулярного водорода к стабильным ионам карбения¹⁸. Роль катализатора в этой реакции (на примере платины) состоит в следующем:

1) комплекс платины реагирует с водородом, образуя соответствующий гидридный комплекс:



2) гидридный комплекс реагирует затем с ионом карбения, образующимся из субстрата в кислой среде, превращая его в соответствующий углеводород:



Трифенил- и дифенилкарбинолы в среде CF_3COOH не восстанавливаются гидридными комплексами платины, взятыми как в эквимолярном количестве, так и в 100-кратном избытке; однако проведение этой реакции под давлением водорода приводит к образованию трифенил- или дифенилметанов с выходом, превышающим 1 моль на моль катализатора. Следовательно, эти комплексы в CF_3COOH способны активировать молекулярный водород и переносить его в виде гидрид-иона к стабильным ионам карбения.

Результаты исследования влияния лигандов и центрального атома металла на активность катализаторов при восстановлении трифенилкарбинола приведены в табл. 1. Сравнение данных, полученных для катализаторов № 4, 7 и 8, показывает, что в зависимости от природы металла активность катализаторов падает в ряду: $Pt > Pd > Ni$.

Таким образом, была показана возможность использования катализаторов гомогенного гидрирования — фосфиновых комплексов Pt, Pd и Ni для активации водорода в сильно кислых средах и восстановления стабильных ионов карбения.

Соли рутения также катализируют восстановление трифенилкарбинола водородом в кислой среде¹⁹. В концентрированной соляной кислоте при давлении водорода 100 атм и (80° С, 28 час) трифенилкарбинол в присутствии $RuCl_3$ превращается в 4-бензогидрилтетрафенилметан (VIII) с выходом 97% (4,2 моль/моль катализатора):

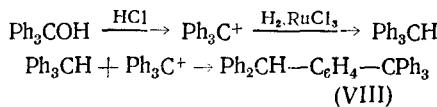


ТАБЛИЦА 1

Восстановление Ph_3COH (0,3—0,4 г) в CF_3COOH (3 мл) (количество катализатора 0,04—0,05 г, $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ atm}$, 20°C , 150 час)¹⁸

№	Катализатор	Выход Ph_3CH , моль/моль катализатора
1	цис-(Ph_3P) ₂ Pt(OCOCF ₃) ₂	39
2	цис-(Et_3P) ₂ Pt(OCOCF ₃) ₂	27
3	транс-(Ph_3P) ₂ Pt(H)Cl	23
4	цис-(Ph_3P) ₂ PtCl ₂	19
5	цис-(Et_3P) ₂ PtCl ₂	19
6	цис-($n\text{-Bu}_3\text{P}$) ₂ PtCl ₂	14
7	цис-(Ph_3P) ₂ PdCl ₂	15
8	цис-(Ph_3P) ₂ NiCl ₂	10
9	транс-($n\text{-Bu}_3\text{P}$) ₂ PtCl ₂	5

ТАБЛИЦА 2

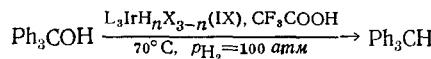
Восстановление 1-метилциклогексанола (0,2 г) в присутствии трифторуксусной кислоты (0,4 мл), растворителя (2 мл) и катализатора ($(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ (0,05 г) ($p_{\text{H}_2} = 100 \text{ atm}$, 27 час, 50°C)²²

Растворитель	Выход метилциклогексана, %
Тетрагидрофуран	0
Уксусная кислота	0
Муравьиная кислота	0
Бензол	5
Толуол	6
Хлороформ	14
Нитробензол	32
Трифторуксусная к-та — толуол (1 : 1)	35
Трифторуксусная к-та	96

Очевидно, Ph_3C^+ атакует образующийся при восстановлении трифенилметан, давая (VIII), устойчивый в соляной кислоте.

В трифторуксусной кислоте взаимодействие трифенилкарбинола с водородом в присутствии RuCl_3 приводит к трифенилметану с выходом 96%. Другие соли рутения, такие как ацетат и трифторацетат, также катализируют гидрогенолиз трифенилкарбинола, причем они более активны, чем RuCl_3 . Так, в одинаковых условиях RuCl_3 дает 68% трифенилметана, ацетат — 87%, трифторацетат — 97%. Среди солей рутения наиболее активным является его трифторацетат. При использовании этого катализатора восстановление Ph_3C^+ ускоряется с повышением температуры. При 20° выход трифенилметана составлял 26% (5 моль/моль катализатора), при 50° — 78% (14 моль/моль катализатора), при 80° — 96% (18 моль/моль катализатора). При давлении водорода $\sim 1 \text{ atm}$ восстановление не идет, а при повышении давления от 5 до 90 atm выход трифенилметана увеличивается от 35 до 98%. Полученные данные показывают, что изученные соли рутения способны катализировать перенос гидрид-иона от водорода к карбкатиону.

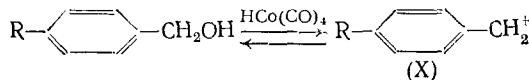
Недавно авторы данного обзора показали²⁰, что некоторые фосфиновые комплексы иридия (IX) также катализируют восстановление трифенилкарбинола в кислой среде, причем наиболее активным катализатором является тригидридный комплекс иридия:



Способность некоторых катализаторов гидрирования активировать водород в кислой среде и переносить его в виде гидрид-иона к ионам карбения позволила предложить новый механизм каталитического гидрирования, при котором катализатор активирует водород, а ненасыщенный субстрат активируется растворителем — кислотой, которая превращает его в активный интермедиат — ион карбения. Это создает возможность осуществления каталитического гидрирования, обладающего селективностью, свойственной электрофильному ионному гидрированию.

1. Каталитическое ионное восстановление спиртов

Относительные скорости гомогенного восстановления замещенных бензиловых спиртов в условиях гидроформилирования в присутствии тетракарбонилгидрида кобальта уменьшаются в ряду заместителей²¹: $n\text{-OCH}_3 > n\text{-CH}_3 > m\text{-CH}_3 > n\text{-C(CH}_3)_3 > \text{H} > n\text{-Cl} > m\text{-OCH}_3 > m\text{-CF}_3$. Этот ряд соответствует ожидаемому для реакций с промежуточным участием ионов карбения (X): предполагается, что они образуются из бензиловых спиртов при действии кислоты $\text{HCo}(\text{CO})_4$:



Механизм восстановления ионов карбения в работе не установлен.

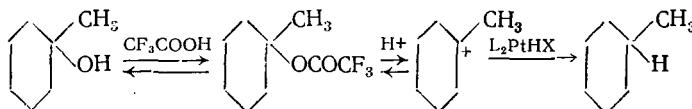
Найдено²², что в трифторуксусной кислоте под давлением водорода в присутствии фосфиновых комплексов платины первичный спирт (2-этилгексанол) и вторичный спирт (циклогексанол) не восстанавливаются, тогда как третичные спирты (три-*n*-бутилкарбинол и 1-метилциклогексанол) в этих условиях превращаются в соответствующие углеводороды. Выход 5-*n*-бутилнона и метилциклогексана в одинаковых условиях составлял 56 и 80% соответственно. Таким образом, при использовании водорода как донора гидрид-иона и фосфиновых комплексов платины как переносчиков гидрид-иона возможен селективный катализитический ионный гидрогенолиз третичных спиртов.

Влияние некоторых факторов на восстановление третичных спиртов изучено авторами²² на примере 1-метилциклогексанола. Метилциклогексан образуется только при одновременном присутствии в реакционной смеси спирта, трифторуксусной кислоты, водорода и катализатора. Метилциклогексан является единственным продуктом восстановления метилциклогексанола; продуктов скелетной изомеризации ни в одном случае не обнаружено. После проведения реакции смесь остается гомогенной, металлическая плата не образуется. Эта реакция является катализитической. При использовании в качестве катализатора бис-трифенилфосфинтрифторацетата платины $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OCOCF}_3)_2$ в среде трифторуксусной кислоты (давление водорода 200 атм, 50°, 35 час) выход метилциклогексана составляет 103 моль/моль катализатора (катализитический выход). После удаления летучих компонентов смеси повторное использование катализатора дает близкие результаты: выход за 25 час в аналогичных условиях составляет 73 моль/моль катализатора.

При восстановлении метилциклогексанола, так же как и в случае трифенилкарбинола, наиболее активным из изученных катализаторов является $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OCOCF}_3)_2$. Гидрохлоридный и дихлоридный комплексы платины проявляют близкую друг к другу, но меньшую активность. Фосфиновые комплексы палладия и никеля практически неактивны при гидрогенолизе как третичных, так и вторичных алифатических спиртов.

На восстановление 1-метилциклогексанола большое влияние оказывает растворитель (табл. 2). В нейтральных и слабокислых средах (тетрагидрофуран, уксусная кислота, муравьиная кислота) восстановления 1-метилциклогексанола не наблюдается. Увеличение полярности среды при переходе от бензола к нитробензолу и увеличение концентрации трифторуксусной кислоты заметно повышает выход метилциклогексана.

На основании полученных данных можно заключить, что восстановление третичных спиртов в этих условиях включает перенос гидрид-иона от гидридного комплекса платины к промежуточно образующемуся трет-алкил-катиону:



Восстановление только третичных спиртов в присутствии вторичных и первичных подтверждает ионный механизм реакции, так как в среде трифторуксусной кислоты только третичные спирты находятся в равновесии с соответствующими алкильными карбкатионами. В приведенной схеме реакции функции катализатора ограничены активацией водорода, тогда как субстрат активируется превращением его в ион карбения.

По аналогичной схеме соли рутения катализируют селективное восстановление третичного спирта (метилциклогексанола) в присутствии вторичного (циклогексанола)¹⁹.

Таким образом, ряд гомогенных катализаторов гидрирования способен катализировать восстановление третичных спиртов, причем наблюдается такая же селективность, как при ионном гидрировании системой силан — трифторуксусная кислота.

2. Каталитическое ионное гидрирование олефинов

Протонные кислоты или кислоты Льюиса обычно используются в процессах гомогенного гидрирования для расщепления σ -связи углерод — металл. Они также облегчают диссоциацию лиганда с освобождением вакантного места в координационной сфере металла за счет координации кислоты с лигандром или с атомом металла. Даже в тех случаях, когда в процессе реакции принципиально возможно образование карбкатионов (например, при гомогенном гидрировании циклогексена с помощью $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в присутствии бромистого алюминия²³ или при гомогенном гидрировании ряда олефинов, катализируемом $\text{Rh}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{PPh}_3)_3$ в присутствии *n*-толуолсульфокислоты²⁴), их участие в реакции до сих пор даже не обсуждалось.

Описано²⁵ гомогенное гидрирование олефинов, протекающее по ионному механизму. Данные по гомогенному гидрированию олефинов в присутствии трифторацетата рутения приведены в табл. 3. Видно, что при проведении реакции в толуоле дизамещенный этилен (циклогексен) гид-

ТАБЛИЦА 3
Гидрирование олефинов (0,1 г) в присутствии катализатора
 $\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_3$ (0,05 г) ($p_{\text{H}_2} = 85 \text{ atm}$, 50°C, 20 час)²⁵.

Олефин	Выход насыщенных продуктов гидрирования			
	%	моль/моль катализатора	%	моль/моль катализатора
Циклогексен	0	0	55	9
1-Метилциклогексен	46	6	0	0
1,2-Диметилциклогексен	14	1,5	—	—
Тетраметилэтилен	13	2	—	—

рируется, тогда как тризамещенный этилен (1-метилциклогексен) в реакцию не вступает; в трифторуксусной кислоте сравнительная реакционная способность этих олефинов обратна. Следовательно, в изученных растворителях гидрирование олефинов протекает по различным механизмам.

При протекании реакции в толуоле имеет место обычное гомогенное гидрирование, включающее координацию олефина с атомом рутения. Известно, что рутениевые катализаторы гомогенного гидрирования способны селективно гидрировать терминальные двойные связи в соединениях, содержащих также двойные связи внутри цепи или разветвления при этиленовых атомах углерода²⁶. В трифторуксусной кислоте метилциклогексен гидрируется, а циклогексен не гидрируется, что противоречит этому правилу и требует для своего объяснения привлечения другого — ионного механизма гидрирования. Так как в трифторуксусной кислоте способны существовать только третичные алкильные карбкатионы, то наблюдаемая в этом случае селективность легко объяснима с точки зрения ионного механизма гидрирования, заключающегося в переносе гидрид-иона от восстановленной формы катализатора к иону карбения. Необходимо отметить, что даже тетразамещенные олефины — тетраметилэтилен и 1,2-диметилциклогексен, гидрируются в этих условиях. Это первый случай гомогенного гидрирования тетразамещенных олефинов, катализируемого соединениями рутения.

Как и при восстановлении спиртов, в случае олефинов найдено, что гидрирование происходит только при наличии в реакционной смеси всех компонентов: олефина, трифторуксусной кислоты, катализатора и водорода. Надо отметить также, что смесь остается гомогенной в процессе гидрирования и что катализаторы не чувствительны к кислороду и влаге воздуха.

Применение в качестве катализаторов фосфиновых комплексов платины также позволяет проводить катализитическое ионное гидрирование олефинов. Эта реакция происходит только в трифторуксусной кислоте; в толуоле, уксусной и муравьиной кислотах, в смеси бензол — метанол и в нитробензоле с добавлением соляной кислоты образования алканов не наблюдается.

При гидрировании олефинов, так же как при восстановлении трифенилкарбинола, более активным катализатором является *бис*-трифенилфосфинидтрифторацетат платины. Результаты по гидрированию ряда олефинов в присутствии этого катализатора приведены в табл. 4. Видно, что замещение атомов водорода при этиленовой связи на метильные группы оказывает небольшое влияние на протекание гидрирования. Следует отметить, что в отличие от данных табл. 3, в этом случае гидриру-

ТАБЛИЦА 4
Гидрирование олефинов (0,1 г) в присутствии катализатора
(Ph_3P)₂Pt(OCOCF₃)₂ (0,02 г), CF₃COOH (1 мл)
(p_{H_2} =100 атм, 50° С, 20 час)²⁵

№	Олефин	Выход алкана	
		%	моль/моль катализатора
1	Тетраметилэтилен	84	50
2	1,2-Диметилцикlopентан	56	30
3	1,2-Диметилциклогексен	41	22
4	1-Метилциклогексен	45	23
5	Циклогексен	35	20

ется и циклогексен. Можно предположить, что гидрирование циклогексена происходит в момент протонирования субстрата, причем часть циклогексилкарбения успевает отщепить гидрид-ион от гидрида платины и превратиться в циклогексан, тогда как остальная часть необратимо присоединяет трифторацетат-анион, образуя трифторацетат циклогексанола, не способный к дальнейшему восстановлению. Действительно, при увеличении времени реакции в условиях, указанных в табл. 4, выход циклогексана не растет, в то время как у олефинов с разветвлением при этиленовых атомах углерода выход продукта гидрирования продолжает увеличиваться.

Приведенные данные подтверждают механизм гомогенного каталитического ионного гидрирования, заключающийся в переносе гидрид-иона от гидридного комплекса металла к иону карбения. Легкость гидрирования ненасыщенных соединений в этом случае определяется не их склонностью к координации с атомом металла, а стабильностью соответствующих им карбкатионов. Это приводит к более легкому гидрированию тризамещенных олефинов по сравнению с олефинами, содержащими терминальную двойную связь или двойную связь внутри цепи без разветвления при этиленовом атоме углерода. Такой вид избирательности гидрирования принципиально не достижим при использовании любого другого каталитического метода гидрирования.

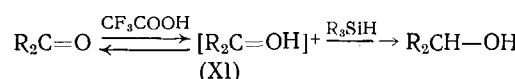
3. Каталитическое ионное гидрирование карбонильных соединений

Гомогенное гидрирование карбонильных соединений разработано гораздо меньше, чем гидрирование олефинов. В качестве катализаторов гомогенного гидрирования карбонильных соединений можно применять фосфиновые комплексы кобальта, иридия и родия²⁷. Все эти катализаторы способны вести восстановление и других функциональных групп. При этом наблюдается следующий порядок активности субстратов: олефины с концевой двойной связью > дизамещенные этилены с двойной связью внутри цепи > тризамещенные этилены > альдегиды > кетоны.

При использовании гомогенных катализаторов гидрирования необходимо активировать карбонильную группу. Так, $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3$ является эффективным катализатором гидрирования альдегидов до спиртов только в среде уксусной кислоты²⁸. Катионные гидриды $\text{RhH}_2\text{L}_2\text{S}_2^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{CH}_3, \text{PPh}(\text{CH}_3)_2, \text{P}(\text{CH}_3)_3$; S — растворитель) в присутствии небольших количеств воды, как промотора, способны гидрировать карбонильную группу кетонов в мягких условиях²⁹. Авторы²⁹ показали, что нейтральные комплексы RhHL_2S_2 не восстанавливают карбонильных соединений. Гидрирование происходит только при добавлении к этим катализаторам HBF_4 , т. е. когда карбонильная группа активируется или избытком кислоты, или самим комплексом.

Приведенные данные показывают, что для каталитического гидрирования карбонильной группы в мягких условиях необходима ее активация протонными кислотами или кислотами Льюиса.

Карбонильные соединения легко восстанавливаются гидридосиланами в среде CF_3COOH , причем механизм этой реакции включает стадию переноса гидрид-иона от силана к промежуточно образующемуся иону карбоксония (XI)¹:



Показано³⁰, что фосфиновые комплексы платины, которые не являются катализаторами гомогенного гидрирования карбонильных соедине-

ТАБЛИЦА 5

Зависимость выхода трифторацетата изопропанола от катализатора. Ацетон ($\sim 0,1$ г), катализатор ($\simeq 0,02$ г), CF_3COOH (3 мл) ($p_{\text{H}_2} = 85$ атм, 30 час, 50°C)³⁰

Катализатор *	Выход	
	%	моль/моль катализатора
$(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$	80	63
$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{OCOCF}_3)_2$	34	27
$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$	≤ 1	—
$(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$	≤ 1	—

* Без катализатора гидрирование не идет.

ТАБЛИЦА 6

Зависимость выхода трифторацетата изопропанола от количества трифторуксусной кислоты. Ацетон ($\sim 0,1$ г), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (0,02 г); $p_{\text{H}_2} = 85$ атм, 55°C , 23 час)³⁰

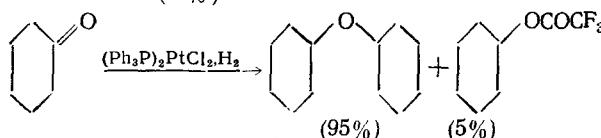
Состав растворителя, мл		Выход, %	Состав растворителя, мл		Выход, %
CF_3COOH	бензол		CF_3COOH	бензол	
0	3	0	1	2	31
0,3	2,7	5	3	0	45

ний, приобретают такую способность в среде CF_3COOH . При ионном гидрировании ацетона силаном и CF_3COOH образуется смесь 60% изопропилового спирта (в виде трифторацетата) и 25% дизопропилового эфира. При каталитическом ионном гидрировании ацетона образуется только один продукт — трифторацетат изопропанола. Данные по зависимости выхода от природы катализатора приведены в табл. 5. Увеличение кислотности среды приводит к увеличению выходов продукта гидрирования (см. табл. 6); в отсутствие кислоты гидрирование не происходит. При замене трифторуксусной кислоты на муравьиную или уксусную гидрирование ацетона замедляется. В одних и тех же условиях выход трифторацетата изопропанола составляет 45%, формиата — 32%, а ацетата — около 10%.

Таким образом, при гомогенном каталитическом ионном гидрировании ацетона наиболее высокие выходы продукта — трифторацетата изопропанола были получены при применении в качестве донора протонов и растворителя трифторуксусной кислоты, а в качестве катализатора-переносчика гидрид-иона — бис-трифенилфосфиндихлорида платины. Скорость ионного гидрирования увеличивается с повышением температуры и давления водорода, с увеличением продолжительности нагревания и кислотности среды.

Как и при ионном гидрировании системой $\text{R}_2\text{SiH} - \text{CF}_3\text{COOH}$, в реакции каталитического ионного гидрирования циклогексанон восстанавливается значительно быстрее, чем ацетон. Так, полное восстановление циклогексанона при 50° и давлении водорода 85 атм происходит за 21 час, в то время как ацетон в тех же условиях гидрируется за 40 час. При этом получается смесь дициклогексилового эфира (95%) и трифтор-

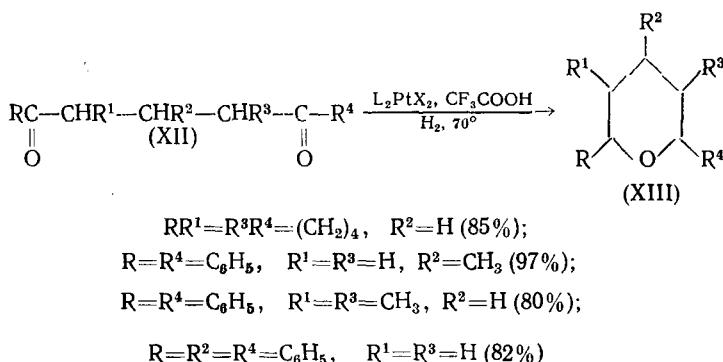
ацетата циклогексанола (5%):



Катализитическое гомогенное ионное гидрирование циклогексанона может служить препаративным методом получения дициклогексилового эфира, так как другие известные методы его получения дают низкие выходы. Так, например, один из известных методов получения этого эфира, исходя из циклогексанола и циклогексена во фтористоводородной кислоте, дает только 12% дициклогексилового эфира³¹, а ионное гидрирование парой $\text{Et}_3\text{SiH} - \text{CF}_3\text{COOH}$ — 15%¹.

При каталитическом ионном гидрировании α -масляного альдегида образуется только один продукт — трифторацетат α -бутилового спирта³⁰. При ионном гидрировании α -масляного альдегида системой $\text{Et}_3\text{SiH}-\text{CF}_3\text{COOH}$ получается смесь 33% дибутилового эфира и 60% трифторацетата α -бутилового спирта¹. α -Масляный альдегид гидрируется быстрее ацетона. При 50° и давлении водорода 85 atm выходы трифторацетатов изопропанола и α -бутианола за 22 час составляют 42 и 67% соответственно. При каталитическом ионном гидрировании бензальдегида получен трифторацетат бензилового спирта с выходом $\sim 70\%$ ³⁰. В случае восстановления бензальдегида силаном выход дibenзилового эфира равен 80%¹.

При катализитическом ионном гидрировании ароматических кетонов, как и при ионном гидрировании силанами, происходит более глубокое восстановление карбонильной группы до метиленовой, что объясняется устойчивостью карбкатионов, имеющих бензольное кольцо по соседству с карбениевым центром³⁰. При восстановлении бензофенона под давлением водорода 150 atm, и 60° за 135 час выделен дифенилметан с выходом 93%. Найдено³², что при катализитическом ионном гидрировании ациклических и бициклических 1,5-дикарбонильных соединений (XII) с хорошими выходами образуются соответствующие тетрагидропираны (XIII):



Указанный метод гидрирования 1,5-дикетонов удобен для получения тетрагидропиранов, которые представляют интерес как пластификаторы и растворители. Описанные ранее способы их получения трудны в промышленном отношении, поскольку в большинстве своем включают присоединение различных соединений по двойной связи дигидропиранов — веществ относительно труднодоступных.

IV. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАК ПЕРЕНОСЧИКИ ГИДРИД-ИОНА

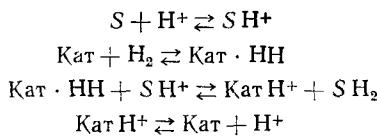
Гидрирование на гетерогенных катализаторах до сих пор остается методом гидрирования наиболее распространенным в промышленности и лабораторной практике. Этот метод высокоэффективен и его осуществление обычно не представляет трудностей. Установление механизма гидрирования на гетерогенных катализаторах является чрезвычайно сложной задачей, в значительной мере вследствие того, что гидрирование сопровождается явлениями, протекающими на поверхности катализатора.

Основная роль катализатора заключается в активации молекулярного водорода и субстрата. Согласно общепринятой теории Хориути и Полянны³³, процесс можно разбить на следующие стадии:

- а) Кат + $H_2 \rightleftharpoons$ Кат · НН (адсорбция водорода)
- б) Кат · НН + S \rightleftharpoons Кат · НН · S (адсорбция субстрата)
- в) Кат · НН · S \rightleftharpoons Кат · Н · SH } (гидрирование)
- г) Кат · Н · SH \rightleftharpoons Кат · SH₂ }
- д) Кат · SH₂ \rightleftharpoons Кат + SH₂ (десорбция продукта)

(здесь Кат — катализатор, S — субстрат). Как следует из этой схемы, активированный катализатором водород ступенчато присоединяется к адсорбированному субстрату, через стадию полугидрогенизированного состояния. Как правило стадией, лимитирующей скорость реакции, является стадия (в) или (г).

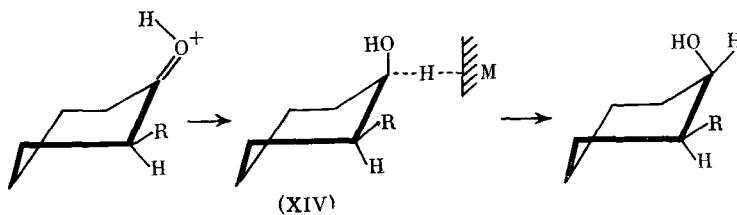
Природа активации водорода на поверхности переходного металла пока еще не ясна, хотя ее изучение находится в центре внимания многих исследователей³⁴⁻³⁶. Не углубляясь в эту сложную область отметим только, что в настоящее время принято считать установленным образование связи М—Н на поверхности металла³⁷. Отрыв водорода от металла может осуществляться как по гомолитическому, так и по гетеролитическому механизму, в зависимости от природы субстрата. Если субстрат представляет собой положительно заряженную частицу, например, ион карбения, то хемисорбированный водород может переходить к субстрату в виде гидрид-иона. Тогда реакцию можно представить обычной схемой ионного гидрирования, так же как и в случае каталитического гомогенного гидрирования в кислых средах (см. гл. III):



При этом водород активируется катализатором, а субстрат — кислотой, превращающей его в катион. Катализатор служит переносчиком гидрид-иона от молекулярного водорода к субстрату.

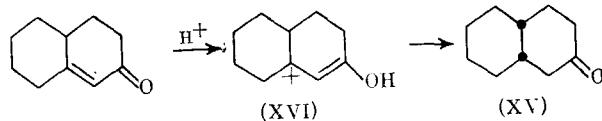
В настоящей главе рассмотрены реакции гидрирования, протекающие на гетерогенных катализаторах в кислых средах, для которых предполагается ионный механизм. Представления о возможности ионного механизма гидрирования на гетерогенных катализаторах впервые развил Брюстер в 1954 г.³⁸ Для объяснения влияния среды на стереохимию гидрирования α -замещенных циклогексанонов он предположил, что в кислой среде на поверхности катализатора существует протонированная форма кетона (XIV), координированная таким образом, что объемный заместитель (металл) занимает пространственно менее затрудненное экваториальное положение. Перенос гидрид-иона от катализатора к протони-

рованной форме кетона приводит к аксиальным спиртам:

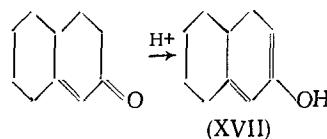


Макквиллин^{39, 40}, изучая гидрирование холестенона и тестостерона над Pd/C и PtO_2 в различных растворителях также нашел, что стереохимия продуктов реакции (образование 5α - или 5β -стериоидов) зависит от полярности среды. Для объяснения стереохимических результатов в кислой среде он принял гипотезу Брюстера о ионном механизме гидрирования.

Концепция о гидридном переносе с поверхности катализатора была использована для интерпретации данных, полученных при гидрировании ряда ненасыщенных циклопропанов⁴¹. При гидрировании $\Delta^{1,9}$ -окталона-2 над Pt/C или Pd/C в средах, имеющих $\text{pH} < 2$, получается в основном *цис*-декалон-2 (XV) ⁴²⁻⁴⁴. Предполагается, что при таких значениях pH промежуточно образуется протонированная форма (XVI), которая гораздо лучше адсорбируется на поверхности катализатора, чем исходный кетон:



Координация металла с пространственно менее затрудненной стороны карбоцикла обеспечивает такое направление атаки гидрид-иона на адсорбированный карбкатион, которое приводит к (XV). Авторы⁴²⁻⁴⁴ отмечают, однако, что сходный стереохимический результат может быть получен при гидрировании гомоаннулярного диенола (XVII), изомеризация в которой возможна в кислой среде:



При небольших концентрациях кетонов скорость их гидрирования над PtO_2 значительно возрастает при переходе от уксусной кислоты к трифторуксусной или при добавлении к уксусной сильных кислот (например, HClO_4)⁴⁵. Считая возможным протекание реакции в сильных кислотах по любому из двух механизмов, упомянутых выше, т. е. с образованием ионов карбоксония или гомоаннулярных енолов, авторы⁴⁵ отдают предпочтение реакционной схеме, включающей енол. Подтверждением такой точки зрения они считают гидрогенолиз *трет*-бутанола над PtO_2 в среде CF_3COOH , протекающий, по их мнению, путем гидрирования изобутилена, находящегося в равновесии с исходным спиртом. Равновесие включает промежуточное образование *трет*-алкил-катаиона

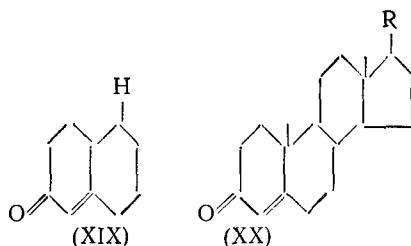
(XVIII), однако возможность переноса гидрид-иона от катализатора к этому иону карбения не рассматривается:



Гидрирование $\Delta^{8,9}$ -дигидропимариновой кислоты над PtO_2 в CH_3COOH с образованием *транс-анти-транс*-тетрагидропимариновой кислоты (вместо ожидаемой *транс-ачти-цис*-кислоты) объяснено ионно-карбениевой схемой реакции⁴⁶.

Ускоряющее действие добавок кислот (HCl и HClO_4) к водным растворам метанола и CH_3COOH при гидрировании нитробензола, ацетофенона и циклогексена над Pt/C объяснено образованием протонированных частиц⁴⁷.

Развиваемые в перечисленных выше работах представления носят типотетический характер и вызывают ряд возражений. Во-первых, кислотность используемых растворителей недостаточна для образования ионов карбения в отсутствие катализатора, что, однако, не исключает возможности протонирования уже координированного на катализаторе ненасыщенного соединения. Может быть, кислота оказывает активирующее действие не на субстрат, а на катализатор, изменяя его свойства⁴⁸. Во-вторых, на основании стереохимии продуктов гидрирования нельзя решить, протекает ли оно по ионному механизму, так как стереохимический результат гетерогенного гидрирования является следствием нескольких факторов: при адсорбции ненасыщенного субстрата меняется его геометрия, следовательно, изменяются торсионное напряжение и внутримолекулярные взаимодействия; возможна изомеризация субстрата на катализаторе; кроме того, поверхность катализатора не является плоской, как это принимает классическая теория⁴⁹. Так, например, при исследовании гидрирования енонов (XIX) и (XX) в кислотах наблюдается очень большая разница в стереоселективности (т. е. в соотношении *цис* — *транс*-продуктов) при изменении катализатора и условий гидрирования⁵⁰. Такой эффект для сходных соединений нельзя объяснить только образованием протонированных частиц.



Прямыми доказательством возможности ионного механизма гидрирования может служить восстановление стабильных ионов карбения. В 1975 г. было обнаружено⁵¹, что гидрирование трифенилкарбений-катиона, образующегося из трифенилкарбинола в CF_3COOH , над Pt/C при 50 atm приводит к трифенилметану. Эта реакция может протекать и над другими катализаторами, а именно над PtO_2 и Pd/C . В неполярных растворителях, например в эфире, гидрирование трифенилкарбинола не происходит.

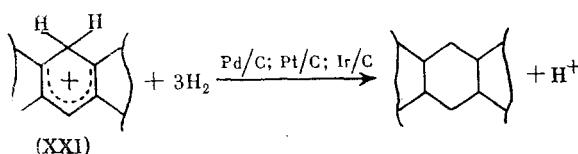
Позднее было показано⁵², что катализитическое гидрирование трифенилкарбения может протекать не только в кислотах, но и в аprotонных растворителях, например, в уксусном ангидриде над Pt/C , Pd/C , Ir/C и Rh/C при 27 atm. Впоследствии появилось еще несколько работ, в кото-

ТАБЛИЦА 7
Гидрирование мезитилена (0,1 моль) в кислотах⁵²

Кислота (моль)	Катализатор (5% на угле), г	$t_{1/2}$, мин	Относительное возрастание скорос- ти для кислотнока- тализируемой реакции
Без кислоты	Pd; 1,0	12 720	1
HF (2,2)	Pd; 1,0	88	144
HF (2,3) + BF ₃ (0,23)	Pd, 1,0	3,5	3630
HF (2,3) + TaF ₅ (0,20)	Pd, 1,0	4,5	2830
Без кислоты	Ir; 1,8	1 300	1
HF (2,2) + TaF ₅ (0,20)	Ir; 1,8	8,5	153
Без кислоты	Pt; 1,83	299	1
HF (2,4) + TaF ₅ (0,20)	Pt; 1,83	22	14

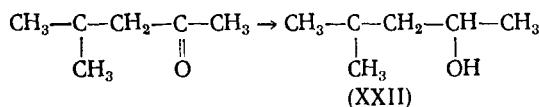
Рых приведены убедительные данные о возможности ионного механизма гидрирования на гетерогенных катализаторах.

Ристерс⁵² наблюдал очень большое увеличение скорости гидрирования ароматических соединений, например бензола, мезитилены, гексаметилбензола, *n*-ди(*трет*-бутил)бензола и фенилэтилового эфира над Pt/C, Ir/C и Pd/C в присутствии суперкислот HF—BF₃ или HF—TaF₅ (см. табл. 7). При гидрировании мезитилены найдено, что основным продуктом реакции является 1,3,5-триметилциклогексан; образуются также другие изомеры триметилциклогексана, и в незначительных количествах—алканы с девятью атомами углерода. При гидрировании различных ароматических углеводородов скорость возрастает по мере увеличения концентрации протонированного ароматического соединения (XXI):

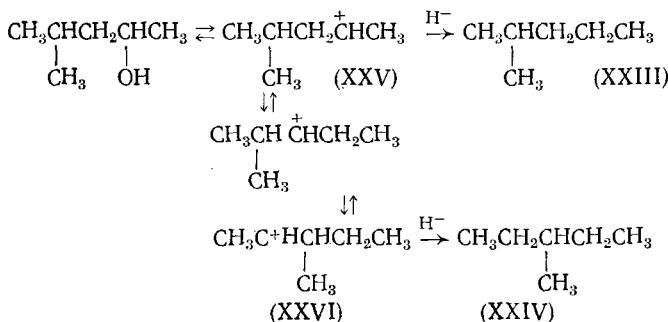


Автор⁵² предполагает, что катализатор первоначально активирует водород. Последующее взаимодействие активированного водорода с ионом карбения, т. е. с катионным σ -комплексом (XXI), приводит к образованию углеводорода и положительно заряженного металла. Взаимодействие последнего с молекулярным водородом регенерирует частицы, имеющие связь M—H, и протон.

При гидрировании ряда ароматических соединений над PtO₂ и RuO₂ в безводном фтористом водороде наблюдается образование насыщенных продуктов, характерных для реакций, протекающих с участием ионов карбения, в частности реакции алкилирования и изомеризации⁵³. Например, гидрирование бензола приводит к 92% циклогексана, а также небольшим количествам циклогексилбензола и дициклогексила; гидрирование *m*- и *n*-ксилолов дает шесть изомерных диметилциклогексанов и т. п. Показано также⁵³, что PtO₂ катализирует гидрирование 4-метилпентанона-2 до соответствующего спирта (XXII) в смеси HF с эфиром:



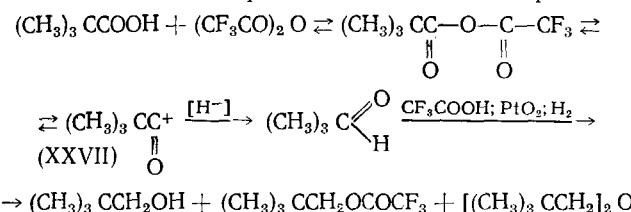
При большей кислотности среды, в безводном HF, происходит дальнейшее восстановление спирта (XXII) до смеси углеводородов (XXIII) и (XXIV). Такого результата можно ожидать при промежуточном участии в реакции ионов карбения (XXV) и (XXVI):



В указанных условиях циклогексанон восстанавливается до смеси циклогексана и метилцикlopентана. Электроотрицательные заместители подавляют гидрирование. На основании этих данных автор⁵³ считает, что гидрирование протекает посредством переноса гидрид-иона от водорода, находящегося на поверхности катализатора, к промежуточно образующемуся иону карбения.

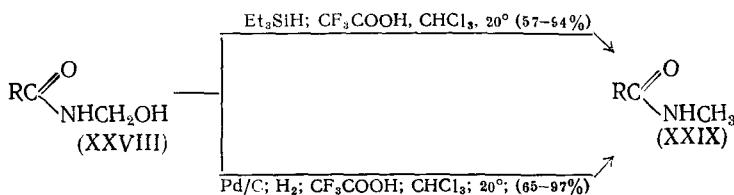
Использование в качестве растворителя безводного HF , в котором становятся возможными ионные процессы, позволяет гидрировать даже карбоновые кислоты — класс наиболее трудно гидрируемых соединений. Реакция однако требует довольно жестких условий (300 атм) и значительного количества PtO_2 . Додеканкарбоновая кислота гидрируется до смеси 21% додекана, 42% додециллового эфира и 6% додецилдодеканоата. Уксусный ангидрид дает этилацетат и диэтиловый эфир. Янтарный ангидрид и щавелевая кислота не восстанавливаются. Автор⁵³ предполагает, что акцепторами гидрид-ионов в этом случае являются ионы ацилия.

В CF_3COOH , более слабой кислоте, чем безводный HF , карбоновые кислоты не восстанавливаются над PtO_2 . По-видимому, в этом растворителе не могут образоваться ионы ацилия. Однако авторы данного обзора нашли⁵⁴, что пивалиновая кислота в присутствии эквимолярных количеств трифтормуксусного ангидрида восстанавливается до смеси неопентанола, динеопентилового эфира и трифторацетата неопентанола в CF_3COOH над PtO_2 . Продукты восстановления группы CF_3CO при этом не образуются. Реакция очевидно протекает через смешанный ангидрид пивалиновой и трифтормуксусной кислот, который диссоциирует с образованием пивалоил-катиона⁵³ (XVII). Последний восстанавливается с отрывом гидрид-иона от активированного катализатором водорода.



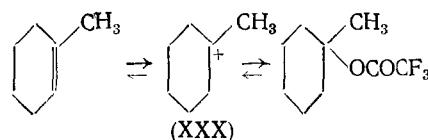
Аналогичным образом протекает восстановление пивалиновой кислоты в смесях с трифтторуксусным ангидридом системой триэтилсиликан— CF_3COOH ⁵⁶. Как упоминалось выше, эта система широко используется в реакциях ионного гидрирования.

N-Метилоламиды карбоновых кислот (XXVIII) одинаково легко превращаются в N-метиламиды (XXIX) как при действии триэтилсилана, так и при гидрировании в присутствии гетерогенного катализатора Pd/C в среде CF_3COOH ⁵⁷:



Легкость восстановления амидов (XXVIII) объясняется тем, что соответствующие им катионы RCONHCH_2^+ стабилизированы сопряжением со свободной электронной парой атома азота.

При исследовании конкурирующего гидрирования циклогексена и 1-метилциклогексена над Pd/C обнаружено⁵⁸ изменение избирательности гидрирования в зависимости от кислотности среды. В уксусной кислоте оба олефина количественно гидрируются, причем метилциклогексен начинает гидрироваться только после того, как весь циклогексен уже прореагировал. В среде CF_3COOH гидрируется только циклогексен, а метилциклогексан в продуктах реакции не обнаружен. Увеличение кислотности среды добавлением 10% *n*-толуолсульфокислоты к CF_3COOH приводит к количественному гидрированию метилциклогексена, а циклогексен гидрируется лишь на 43%. Эти данные согласуются с ионным механизмом гидрирования метилциклогексена в приведенных условиях. Действительно, в CF_3COOH метилциклогексен практически количественно присоединяет кислоту, превращаясь в соответствующий трифторацетат:



Равновесная концентрация карбкатиона (XXX) мала, и аддукт водорода с палладием, вероятно, менее активный донор гидрид-иона, чем триэтилсилан или комплексы Ru и Pt (см. главу III), не способен в этих условиях восстанавливать метилциклогексен. Добавление *n*-толуолсульфокислоты резко увеличивает концентрацию ионов карбения (XXX) и способствует ионному гидрированию. Циклогексен в этих условиях необратимо присоединяет CF_3COOH с образованием трифторацетата циклогексанола, вследствие чего выход продукта гидрирования — циклогексана — снижается.

На основании всего сказанного выше можно сделать вывод, что гидрирование на гетерогенных катализаторах в достаточно кислых средах может протекать по ионному механизму, причем катализаторы служат переносчиками гидрид-иона.

* * *

Каталитическое ионное гидрирование представляет собой новый путь каталитического гидрирования, при котором ненасыщенный субстрат активируется растворителем — кислотой, превращающей его в протонированную форму (карбкатион), а катализатор активирует водород и пе-

переносит его в виде гидрид-иона к образовавшемуся катиону. Этот процесс позволяет проводить каталитическое гидрирование с избирательностью, характерной для реакций ионного гидрирования. Есть основания считать, что многие известные катализаторы гидрирования могут изменять механизм своего действия в средах, где возможно образование активных протонированных форм ненасыщенных субстратов, и служить катализаторами ионного гидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Н. М. Лойм, *Synthesis*, 1974, 633.
2. C. Walling, L. Ballyky, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3750 (1964).
3. M. Siskin, J. Porcelli, *Там же*, 96, 3640 (1974).
4. M. Siskin, *Там же*, 96, 3641 (1974).
5. M. Siskin, *Там же*, 100, 1838 (1978).
6. J. Wristers, *Там же*, 97, 4312 (1975).
7. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, A. F. Bickel, *Rec. trav. chim.*, 88, 703 (1969).
8. H. M. Buck, M. J. van der Sluys-van der Vlugt, H. P. J. M. Dekkers, H. H. Brongersma, L. J. Oosterhoff, *Tetrahedron Letters*, 1964, 2987.
9. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, A. F. Bickel, *Rec. trav. chim.*, 88, 719 (1969).
10. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5051 (1977).
11. H. H. Brongersma, H. M. Buck, H. P. J. M. Dekkers, L. J. Oosterhoff, *J. Catalysis*, 10, 149 (1968).
12. З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Реакции гидридного перемещения в органической химии, «Наука», М., 1969.
13. Э. Мюттертиз, Гидриды переходных металлов, «Мир», М., 1975.
14. Б. Джеймс, Гомогенное гидрирование, «Мир», М., 1976.
15. H. C. Clark, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.*, 12, 1566 (1973).
16. J. R. Sanders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 743.
17. N. C. Deno, N. Friedman, J. D. Hodge, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4713 (1962).
18. З. Н. Парнес, Г. Д. Коломникова, М. И. Калинкин, Д. Х. Шаапуни, С. М. Маркосян, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2506.
19. М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, Г. Ж. Дыскина, Д. Н. Курсанов, *Там же*, 1976, 2137.
20. М. И. Калинкин, С. М. Маркосян, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, *Там же*, 1978, 1472.
21. J. Wender, H. Greenfield, S. Meltin, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4079 (1952).
22. М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, Д. Х. Шаапуни, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, 219, 1367 (1974).
23. R. A. Porter, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.*, 90, 41 (1975).
24. A. Spencer, *Там же*, 93, 389 (1975).
25. М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, Д. Х. Шаапуни, Н. П. Шевлякова, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, 229, 626 (1976).
26. D. Rose, J. D. Gilbert, R. P. Richardson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2610.
27. Р. Уго, Аспекты гомогенного катализа, «Мир», М., 1973, стр. 73.
28. R. S. Coffey, *Chem. Commun.*, 1967, 923.
29. R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Там же*, 1970, 567.
30. М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, Д. Х. Шаапуни, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, 230, 99 (1976).
31. J. H. Simons, A. C. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1921 (1941).
32. З. Н. Парнес, М. И. Калинкин, Д. Х. Шаапуни, В. Г. Харченко, А. Ф. Блинохвратов, Д. Н. Курсанов, Авт. свид. СССР № 534454 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 41, 68.
33. J. Horiuchi, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1164 (1934).
34. Э. Мюттертиз, Гидриды переходных металлов, «Мир», М., 1975, стр. 17.
35. Д. В. Сокольский, ЖВХО им. Менделеева, 22, 589 (1977).
36. F. A. Lewis, *Platinum Metals Rev.*, 21, 134 (1977).
37. W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 24, 11 (1960).
38. J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6361 (1954).
39. F. J. McQuillin, *Chem. Ind.*, 1957, 251.
40. F. J. McQuillin, *J. Chem. Soc.*, 1963, 5996.
41. E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5386 (1959).
42. R. L. Augustine, *J. Org. Chem.*, 23, 1853 (1958).
43. R. L. Augustine, A. D. Brown, *Там же*, 25, 802 (1960).
44. R. L. Augustine, D. C. Migliorini, R. E. Foscante, C. S. Sodano, M. J. Sisbarro, *Там же*, 34, 1075 (1969).
45. P. E. Peterson, C. Casey, *Там же*, 29, 2325 (1964).
46. J. W. ApSimon, P. V. Demarco, J. Lemne, *Canad. J. Chem.*, 43, 2793 (1965).

47. *R. Baltzly*, *J. Org. Chem.*, **41**, 920 (1976).
48. *H. C. Yao, P. H. Emmet*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 799 (1961).
49. *S. Siegel, J. R. Cozort*, *J. Org. Chem.*, **40**, 3594 (1975).
50. *M. J. F. Burman, D. R. Elliott, M. H. Gordon, R. G. Peck, M. J. T. Robinson*, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 1535.
51. *З. Н. Парнес, Г. Д. Коломникова, М. И. Калинкин, Д. Н. Курсанов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1911.
52. *J. Wristers*, *Chem. Commun.*, **1977**, 575.
53. *A. E. Feiring*, *J. Org. Chem.*, **42**, 3255 (1977).
54. *М. И. Калинкин, Г. Д. Коломникова, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов*, Материалы V Всесоюзн. конф. по катализическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1978, стр. 138.
55. *G. M. Felder*, *Chem. Rev.*, **55**, 787 (1955).
56. *Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Г. Д. Коломникова, М. И. Калинкин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2413.
57. *J. Auerbach, M. Zamore, S. M. Weinreb*, *J. Org. Chem.*, **41**, 725 (1976).
58. *Г. Д. Коломникова, М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 795.

Институт элементоорганических соединений АН СССР,
Москва