

УДК 547.222

ОРГАНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ  $\text{CO}_2$ *А. Л. Липидус, Ян Юн Бин*

Рассмотрены органические синтезы на основе двуокиси углерода. Наряду с синтезами органических соединений рассмотрены некоторые аспекты механизма координирования  $\text{CO}_2$  комплексами переходных металлов. В обзор включены работы, опубликованные до 1977 г.  
Библиография — 171 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	111
II. Некоторые аспекты механизма фиксации $\text{CO}_2$ комплексами переходных металлов . . . . .	112
III. Реакции $\text{CO}_2$ с органическими соединениями . . . . .	117
IV. Промышленные процессы с участием $\text{CO}_2$ . . . . .	132

## I. ВВЕДЕНИЕ

Использование двуокиси углерода в качестве исходного сырья для органических синтезов является одной из наиболее важных проблем современной органической химии. В последнее время возрос интерес к химии двуокиси углерода, запасы которой в природе практически неисчерпаемы. Наиболее перспективными из природных источников получения двуокиси углерода являются уголь и карбонаты. Интерес к химии двуокиси углерода в значительной степени связан с последними достижениями металлокомплексного катализа, позволяющим активировать молекулу  $\text{CO}_2$ . Имеющиеся в данной области успехи позволяют надеяться на успешное осуществление каталитического синтеза на основе  $\text{CO}_2$ .

В последние годы наблюдается резкое увеличение количества  $\text{CO}_2$ , выбрасываемого в атмосферу двигателями, промышленными предприятиями и электростанциями. Среднее увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере Земли в результате сжигания горючих материалов составляет 0,2% в год, что весьма нежелательно с экологической точки зрения<sup>1</sup>.

В связи с быстрым истощением запасов нефти и развитием углехимических производств синтез практически важных соединений на основе  $\text{CO}_2$  также приобретает важное значение. На основе получаемой из угля двуокиси углерода могут быть синтезированы продукты, для производства которых сейчас в качестве сырья используется нефть; этим обусловлена своевременность разработки эффективных способов получения практически важных органических соединений путем синтезов на основе  $\text{CO}_2$ .

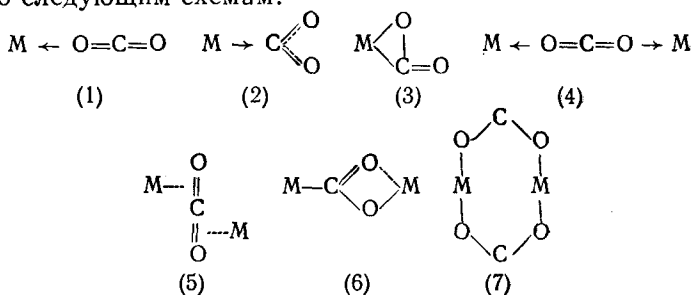
В настоящем обзоре рассмотрены основные литературные данные, опубликованные в 1971—1977 гг. и касающиеся синтезов органических соединений с участием  $\text{CO}_2$  (электрохимические и фотохимические процессы в рассмотрение не включены).

## II. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА ФИКСАЦИИ $\text{CO}_2$ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 1. Координация с комплексами переходных металлов

Двуокись углерода — высшая окисная форма углерода, обладающая значительно большей реакционной способностью по сравнению с азотом. Молекула  $\text{CO}_2$  имеет линейную структуру с величиной ионизационного потенциала 13,7 эВ и сродством к электрону 3,8 эВ.

Связь  $\text{CO}_2$  с металлом в комплексах может в принципе осуществляться по следующим схемам:



Видно, что  $\text{CO}_2$  взаимодействует с металлом как электроноакцептор или сильный нуклеофильный реагент по атому углерода. Связь  $\text{M}-\text{O}$  по схемам (1) и (4) менее вероятна; скорее всего связь осуществляется либо через атом углерода, с переходом на него электронов металла и образованием металлоорганических соединений — производных металл-карбоновых кислот (схема (2)), либо по типу образования  $\pi$ -комплекса с участием двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  (схема (5), (6), (7)). В настоящее время нет данных однозначно подтверждающих ту или иную структуру. Некоторую информацию дают параметры ИК-спектров комплексов переходных металлов с  $\text{CO}_2$ , которые приведены в табл. 1. За исключением комплекса  $\text{Rh}_2(\text{CO}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , синтезированного путем окисления кислородом соединения  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_3$ , а также  $\text{Cu}(\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_4$ , все приведенные в табл. 1 комплексы получены путем непосредственного взаимодействия соединений металлов с  $\text{CO}_2$ .

Присутствие  $\text{CO}_2$  в полученном при пропускании  $\text{CO}_2$  в раствор трифенилфосфинродийхлорида родиевом комплексе, содержащем одну молекулу  $\text{CO}_2$  на два атома родия, подтверждается выделением углекислого газа при нагревании, восстановлением  $\text{LiAlH}_4$  с образованием метанола и количественным замещением  $\text{CO}_2$  окисью углерода<sup>17, 18</sup>. Для обнаружения металл-углеродной связи в этом комплексе используют реакцию алкилирования. Если в комплексе присутствует только связь металл — кислород, то алкилирование должно привести к образованию эфира угольной кислоты. Если же комплекс построен так, что он содержит фрагмент  $\text{CO}_2$ , связанный с металлом по атому углерода, то при алкилировании можно ожидать образования производного алкилкарбоновой кислоты. Оказалось, что при действии нодистого метила на родиевый комплекс происходит образование метилацетата. Эти данные хорошо согласуются со структурой (6), содержащей фрагмент  $\text{Rh}-\text{COO}-\text{Rh}$ .

Чистая газообразная двуокись углерода дает в ИК-спектре две характеристические полосы поглощения в области 2349 и 667  $\text{см}^{-1}$ . Появление трех новых полос поглощения в спектре комплекса  $\text{Rh}_2(\text{CO}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$  в области 1498, 1368 и 813  $\text{см}^{-1}$  трактуется как результат координирования  $\text{CO}_2$  с центральным атомом металла и одно-

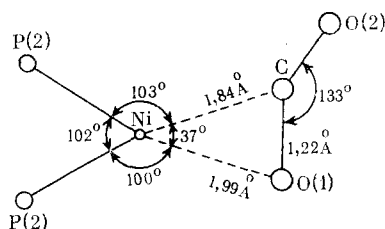
ТАБЛИЦА 1

Параметры ИК-спектров комплексов переходных металлов с CO<sub>2</sub>

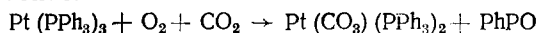
Комплекс	$\nu_{\text{CO}_2}$ , см <sup>-1</sup>	Ссылки
Rh <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1498, 1368, 813	2, 3
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	1630	4, 5
Rh <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1600, 1355, 800	3
Rh(OH)(CO <sub>2</sub> )(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1602, 1351, 821	6
RuH(OMe)(CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	5, 7
Co(CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	8
Ni <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1735	9
Ni(CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1740, 1698, 1150	10
Pt(CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1640, 1370, 1320	4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AgCO <sub>2</sub> Ag	1496, 1326, 828	11
Cu(II)-ephedrine-CO <sub>2</sub>	2350, 2380	12
Cu(OOCMe)(CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2620, 1600, 1302	13
Cu(OOCMe)(CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	821, 1610, 1420, 1380, 830, 650	14
Ir(OH)(CO <sub>2</sub> )(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1636, 1310, 815	6
Mo(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub>	1760, 1510, 1335	15
Cu <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1475, 1330, 835	16

временного образования изогнутой конфигурации молекулы CO<sub>2</sub> типа (2) и (3). Такой комплекс получен также взаимодействием Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> · (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с <sup>18</sup>O<sub>2</sub><sup>2</sup>. Полиядерный комплекс, содержащий CO<sub>2</sub>, дает одну полосу поглощения в области 1735 см<sup>-1</sup>, соответствующую группе CO<sub>2</sub>. Эта группа способна координироваться с двумя атомами Ni с образованием π-связи по типу (5)<sup>9</sup>. Однако родиевому полиядерному комплексу с CO<sub>2</sub>, который имеет характеристическую полосу поглощения в области 1630 см<sup>-1</sup>, приписывают структуру (6); при взаимодействии с иодистым метилом он дает метилацетат<sup>4</sup>.

Рентгеноструктурный анализ комплекса Ni(CO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> подтвердил плоскую структуру соответствующую типу связи (3) с изогнутой конфигурацией CO<sub>2</sub>, координированной с атомом Ni<sup>10</sup>.

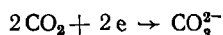


Эти данные об образовании и свойствах комплексов переходных металлов, содержащих CO<sub>2</sub>, открывают пути для поиска новых синтетических и каталитических реакций. О наличии в комплексах CO<sub>2</sub> в качестве лиганда можно судить по выделению CO<sub>2</sub> при нагревании комплексов или при обработке их кислотами, а также по вытеснению CO<sub>2</sub> окисью углерода. В работе<sup>4</sup> из Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> получен комплекс Pt(CO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. В присутствии кислорода эта реакция протекает с образованием карбонатного комплекса платины<sup>19</sup>:

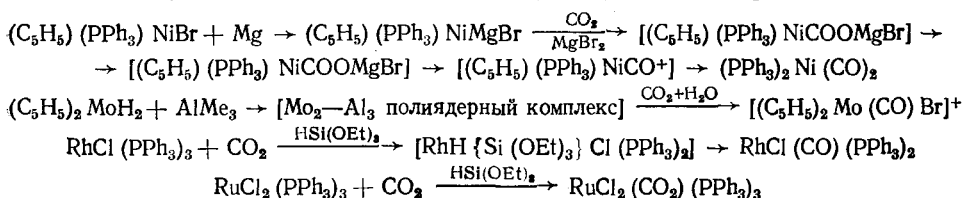


Впоследствии<sup>19</sup> такой карбонатный комплекс платины был получен путем взаимодействия заранее синтезированного PtO<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с CO<sub>2</sub>; в этом случае идет внедрение молекулы CO<sub>2</sub> по связи металл — кисло-

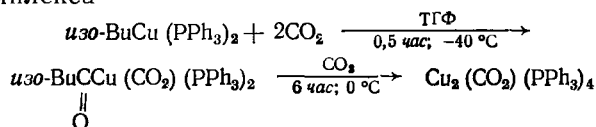
род. Авторы работы<sup>20</sup> осуществили фиксацию  $\text{CO}_2$  в комплексе  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dre})_2$  (где  $\text{dre}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) при комнатной температуре под действием УФ-излучения с образованием молибденового комплекса *цис*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dre})_2$  в среде кипящего толуола. Авторы объясняют образование карбонильного комплекса молибдена разрывом одной связи  $\text{C}-\text{O}$  с одновременным окислением дифенилэтана. Комплекс  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  неустойчив и при попытке перекристаллизации в ТГФ легко превращается в двухъядерный комплекс  $(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\text{CO}) \cdot \text{Mo}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ . Предполагают<sup>15</sup>, что в этом случае происходит восстановление  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}_3^{2-}$  по схеме.



Описаны аналогичные реакции получения карбонильных комплексов из  $\text{CO}_2$  и комплексов переходного металла<sup>20-23</sup>. Из них можно выделить следующие четыре наиболее характерных типа реакции:



В литературе описан и противоположный случай — взаимодействие  $\text{CO}_2$  с трифенилфосфиновым комплексом меди с образованием ее карбонатного комплекса<sup>16</sup>

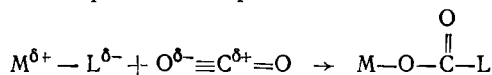


Реакция протекает через стадию образования ацильного комплекса, который при длительном пропускании через его раствор двуокиси углерода превращается в кристаллический карбонатный комплекс меди. При взаимодействии такого комплекса с растворами соляной или серной кислот наблюдается выделение  $\text{CO}_2$  в мольном отношении 1:2 по отношению к меди.

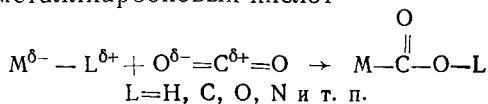
## 2. Реакции внедрения $\text{CO}_2$

Для осуществления синтезов различных органических соединений необходимо, чтобы активированная двуокись углерода при координации с комплексами переходных металлов образовала новый субстрат путем внедрения по связям  $\text{M}-\text{H}$ ,  $\text{M}-\text{C}$ ,  $\text{M}-\text{O}$  или  $\text{M}-\text{N}$ . Такое внедрение можно рассматривать как нуклеофильную атаку на атом углерода в молекуле  $\text{CO}_2$ , протекающую по двум возможным направлениям:

1) нормальное внедрение с образованием связи  $\text{M}-\text{O}$  и формиата



2) аномальное внедрение с образованием соединений с металл-углеродной связью — металлкарбоновых кислот



Аномальное внедрение  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{M}-\text{L}$  встречается весьма редко.

а) Внедрение  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{M}-\text{H}$ .

$$\begin{array}{l} \text{(PPh}_3\text{P)}_3\text{Co (N}_2\text{) H} + \text{CO}_2 \begin{cases} \rightarrow \left[ \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array} \right] \xrightarrow{\text{MeI}} \text{HCOOMe} \\ \rightarrow \left[ \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{COOH} \right] \xrightarrow{\text{MeI}} \text{MeCOOH} \end{cases} \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{FeH}_4(\text{PEtPh}_2)_3 + 2\text{CO}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2} \\ \text{FeH}_2(\text{N}_2)(\text{PEtPh}_2)_3 + 2\text{CO}_2 \xrightarrow{-\text{N}_2} \end{array} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OOCH})_2(\text{PEtPh}_2)_2 + \text{PEtPh}_2$$

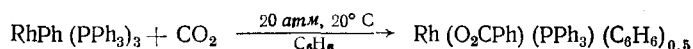
б) Внедрение  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{M}-\text{C}$

$$(\text{PhCH}_2)_3\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \text{CH}_2\text{Ph}$$

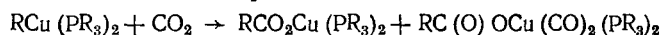
Аналогично при взаимодействии диметилтитаноцена с  $\text{CO}_2$  образуется устойчивый ацетат титаноцена, при реакции которого с метанолом получается метилацетат<sup>31</sup>. Образование упомянутой металлоциклической структуры подтверждено спектроскопически<sup>32</sup>.

Реакция  $\text{CO}_2$  с металлоорганическим соединением кобальта, содержащим этильную группу, протекает по обоим направлениям с образованием в качестве продуктов внедрения пропионата кобальта (нормальное внедрение) и эфира металлкарбоновой кислоты (аномальное внедрение)<sup>18, 33</sup>. Карбоксилатный комплекс кобальта образуется при действии пропионовой кислоты на комплекс  $\text{LCO}(\text{CO}_3)\text{COOEt}$ . При обработке карбонатного комплекса иодистым метилом образуется метиловый эфир пропионовой кислоты и небольшое количество метилового эфира муравьиной кислоты<sup>18</sup>.

Промежуточный комплекс, содержащий  $\text{COOEt}$ -группу ( $\nu_{\text{CO}} = 1713 \text{ см}^{-1}$ ), образуется из комплексов иридия<sup>34</sup>, кобальта<sup>35</sup>, рутения и осмия в присутствии спирта и окиси углерода<sup>36</sup>. По нормальному пути протекает и внедрение  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{Rh}-\text{C}$  в фенилродиевый комплекс<sup>37</sup>:



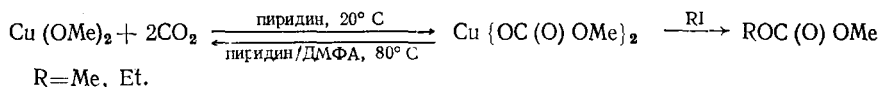
Трифенилфосфиналмедный комплекс легко вступает во взаимодействие с  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре по аномальному пути внедрения (по связи  $\text{Cu}-\text{C}$ ) с образованием неустойчивых комплексов металлкарбоновой кислоты и карбоната меди<sup>13, 14, 38</sup>:



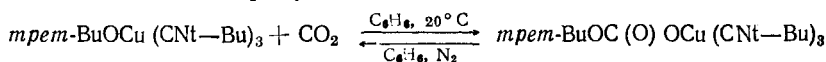
Исходный алкильный комплекс  $\text{Cu}$  применяется в качестве катализатора в реакции синтеза алкилнитрокарбоновой кислоты из  $\text{CO}_2$  и нитроалкана<sup>38</sup>. По нормальному пути внедрения  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{Cu}-\text{C}$  идет реакция с цианометильным комплексом меди с образованием цианоуксуснокислого комплекса меди<sup>39</sup>, который может быть использован для синтеза карбоновых кислот из ацетиленовых углеводородов при атмосферном давлении<sup>40</sup>. Имеются сведения о внедрении двуокиси углерода по связям бензил—титан или бензил—цирконий<sup>41</sup>, метил—титан<sup>7, 42</sup> и  $\text{Pd}-\text{C}$ <sup>43</sup>.

#### в) Внедрение $\text{CO}_2$ по связи $\text{M}-\text{O}$

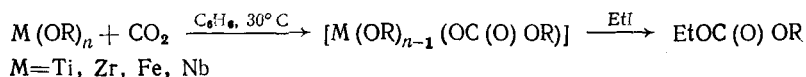
Алкоксиды и гидроксиды переходных металлов вступают во взаимодействие с  $\text{CO}_2$  путем внедрения по связи  $\text{M}-\text{O}$  (нормальное внедрение). Алкоголят меди при комнатной температуре вступает во взаимодействие  $\text{CO}_2$  с образованием ацетата меди, а затем под действием иодистого алкила образуется диалкилкарбонат<sup>44</sup>:



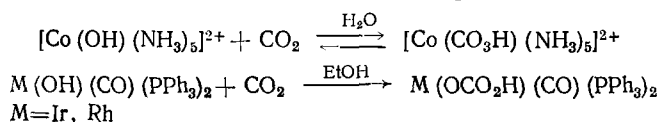
Наличие в ИК-спектре полосы поглощения в области  $1665$  и  $1305 \text{ см}^{-1}$  (ацетатного комплекса меди) и образование несимметричного диалкилкарбоната при взаимодействии с  $\text{RI}$  подтверждает нормальный путь внедрения  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{Cu}-\text{O}$ <sup>44</sup>. В растворе бензола аналогичные соединения меди с  $\text{CO}_2$  образуют алкилкарбонатный комплекс<sup>45</sup>:



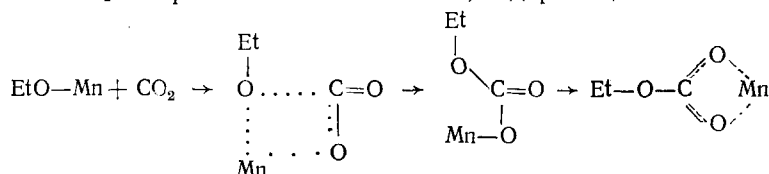
Нормальный путь внедрения  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{M}-\text{C}$  наблюдается также для  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{Nb}(\text{OEt})_3$  и  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ <sup>46</sup>. Все эти реакции протекают по схеме:



По аналогичной схеме внедрения CO<sub>2</sub> по связи M—O протекает реакция с другими соединениями Zn<sup>47</sup>, Hg<sup>48</sup> и Sn<sup>49, 50</sup>. Гидроксильный комплекс кобальта и других переходных металлов также характеризуется внедрением CO<sub>2</sub> по связи M—O с образованием карбонатных комплексов<sup>51, 52</sup>:

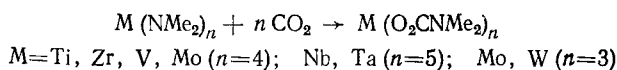


Реакция с гидроксильным комплексом кобальта идет в водной среде, а реакции с гидроксильными комплексами Ir и Rh — в спирте. Алкоксимарганец в присутствии спирта под вакуумом в паровой фазе взаимодействует с CO<sub>2</sub> с образованием комплекса, содержащего связь Mn—O<sup>53</sup>:

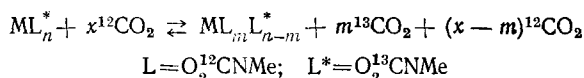


### г) Внедрение CO<sub>2</sub> по связи M—N

Реакции внедрения CO<sub>2</sub> по связи M—N протекают также по нормальному пути по схеме<sup>54–60</sup>



Радикал  $\text{>C=O}$ , входящий в состав карбаматного комплекса металла, легко обменивается на <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, образуя меченое соединение, фиксируемое методом ЯМР<sup>58</sup>:

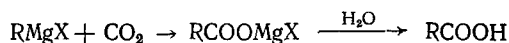


Энергия активации обмена для Zr-комплекса составляет 44(±8) кДж/моль, а для комплекса W — около 96 кДж/моль. При восстановлении натрием бис-салицилалдегидэтилендииминового комплекса Co образуется смешанный NaCo<sup>I</sup>-комплекс, легко вступающий во взаимодействие с CO<sub>2</sub> с образованием Co—C(O)—ONa<sup>61</sup>. Использование последнего в качестве катализатора может открыть новые возможности для синтеза различных функциональных соединений. Амидные соединения алюминия<sup>62</sup>, бора<sup>63</sup>, кремния<sup>64</sup>, германия<sup>6</sup>, олова<sup>65, 68</sup>, фосфора<sup>65</sup>, мышьяка<sup>67</sup>, и цинка<sup>69</sup> также вступают во взаимодействие с CO<sub>2</sub>, образуя карбамидные комплексы (по нормальному пути внедрения).

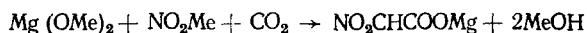
## III. РЕАКЦИИ CO<sub>2</sub> С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

### 1. Присоединение CO<sub>2</sub> к карбанионам

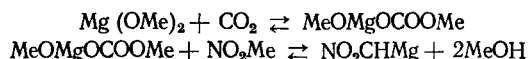
Известно, что при действии CO<sub>2</sub> на магниорганические соединения образуются карбоновые кислоты<sup>70</sup>:



Однако реакция CO<sub>2</sub> с диметоксимагнием протекает с образованием метанола<sup>73</sup>:

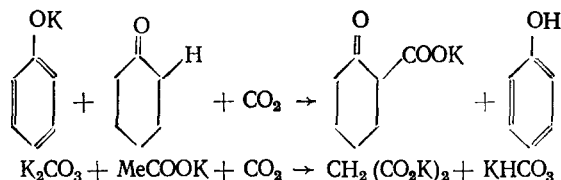


или



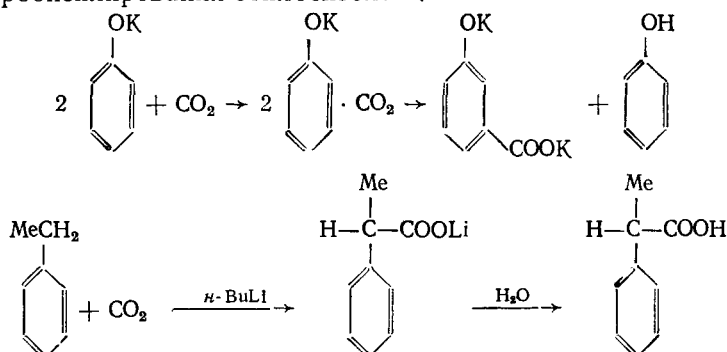
Этилен и пропилен вступают во взаимодействие с  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{EtMgBr}$ <sup>71</sup> и  $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$  с образованием соответственно этилен- и пропиленкарбонатов с количественными выходами при  $100^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{CO}_2$ , равным 5–9 атм.

Иначе — путем замещения подвижных атомов водорода в молекуле — протекает реакция карбоксилирования циклогексанона<sup>74</sup> и соли уксусной кислоты<sup>75</sup>:



В табл. 2 приведены данные по карбоксилированию в присутствии карбоната калия и тетрагидрофурана (ТГФ)<sup>76</sup> различных органических соединений с подвижным атомом водорода в  $\alpha$ -положении. Как видно из приведенных данных, выходы продуктов реакции в единицу времени зависят от основности исходного реагента.

Прототипом приведенных выше реакций является реакция Кольбе — Шмидта, протекающая вследствие передачи  $\pi$ -электрона от ароматического ядра к  $\text{CO}_2$ <sup>77</sup> и нашедшая промышленное применение, а также реакция карбоксилирования этилбензола<sup>78</sup>:



Эти реакции можно рассматривать как нуклеофильное взаимодействие карбаниона, для которого характерна зависимость между реакционной способностью и электроотрицательностью исходных реагентов.

По данным Полинга<sup>1</sup>, алкилпроизводные металлов ( $\text{R}_x\text{M}$ ) с электроотрицательностью  $< 1,5$  взаимодействуют с двуокисью углерода, а при электроотрицательности  $> 1,5$  не вступают с ней во взаимодействие. Так, триалкилалюминий (электроотрицательность алюминия 1,5) легко взаимодействует с  $\text{CO}_2$ , а диалкилцинк (электроотрицательность цинка 1,6) не реагирует с  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре и атмосферном давлении<sup>79, 80</sup>. Лишь введение в реакционную среду третичных аминов типа метилимидазола или пиридина приводит к повышению реакционной способности исходного реагента<sup>81</sup>:

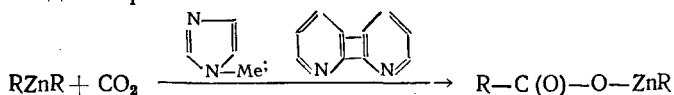
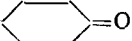
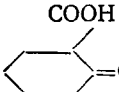
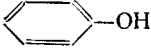
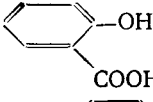
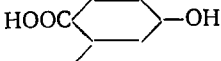

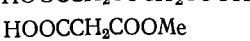
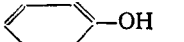
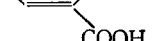
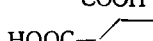
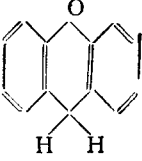
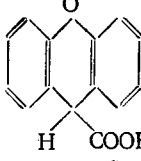
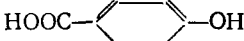
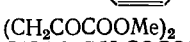
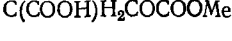


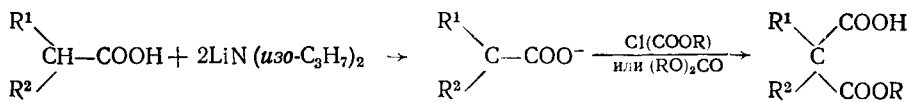


ТАБЛИЦА 2

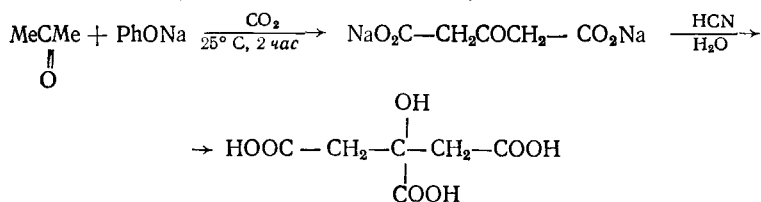
Карбоксилирование органических соединений в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>76</sup>

Исходный реагент	pK <sub>a</sub>	t, °C	pCO <sub>2</sub> , атм	τ, час	Продукты реакции	Выход, %
	<15	комн.	1	2		40
MeNO <sub>2</sub>	11	комн.	1	2	NO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	25
EtNO <sub>2</sub>	9	комн.	1	2	NO <sub>2</sub> C(COOH)HMe	15
PrNO <sub>2</sub>	—	комн.	1	2	NO <sub>2</sub> C(COOH)HEt	10
MeC(NO <sub>2</sub> )HMe	9	комн.	1	2	MeC(COOH)(NO <sub>2</sub> )Me	0
MeCN	25	70	2	45	CNCH <sub>2</sub> COOH	1
	—	70	2	—		0,3
						0,3
MeCOMe	20	комн.	1	11		7
						7
						10
						1
MeCOOMe	24	70	2	72		1
	29	95	1	4		10
						20
MeCOCOOMe	0	—	1	1		33
						15

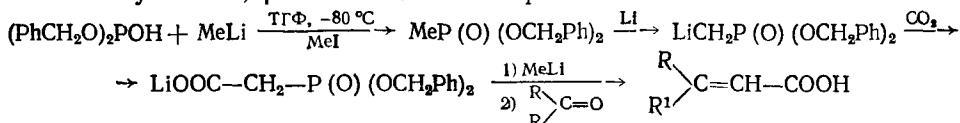
По карбанионному механизму протекает реакция получения кислот *изо*-строения, представляющих собой производные малоновой кислоты (выход 46—80%)<sup>82</sup>:



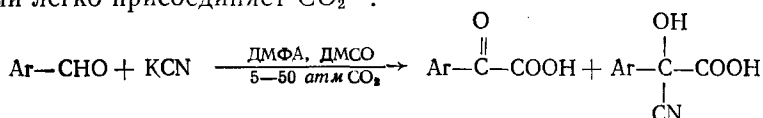
Из ацетона и CO<sub>2</sub> в растворе диглима получена лимонная кислота<sup>83</sup>:



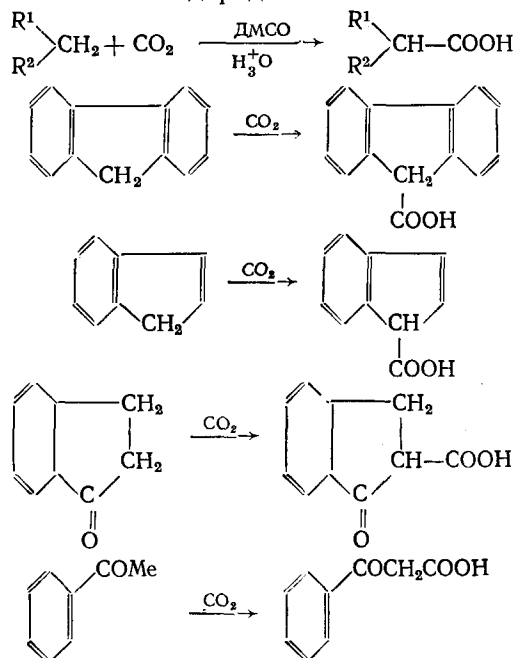
Бутадиен вступает во взаимодействие с  $\text{CO}_2$  в растворе фенолята натрия и ДМФА при  $50^\circ$  с образованием муконовой кислоты (выход 81%)<sup>84</sup>. По аналогии с реакцией винилкарбоксилирования Виттига—Хорнера из дибензилфосфата и  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{Li}$  и  $\text{MeI}$  при  $-80^\circ$  получены  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные карбоновые кислоты<sup>85</sup>:



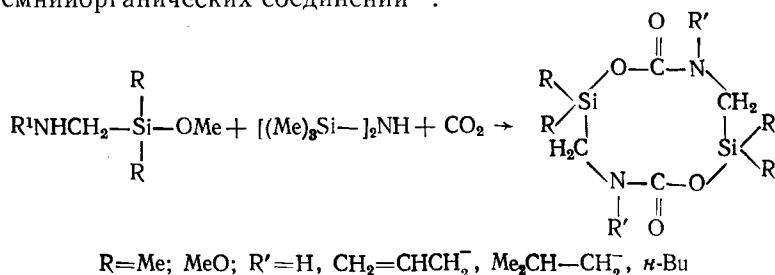
При взаимодействии альдегида с цианистым калием в ДМФА или диметилсульфоксиде (ДМСО) образуется карбанион  $\text{R}(\text{CN})(\text{OH})\text{C}^-$ , который легко присоединяет  $\text{CO}_2$ <sup>86</sup>:



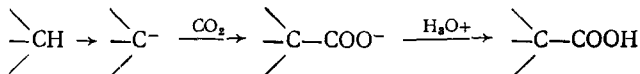
Показана возможность синтеза карбоновых кислот и их производных с выходами 30—80% путем карбоксилирования кетона и углеводов с подвижным атомом водорода<sup>86, 87</sup>:



По карбанионному механизму протекает реакция карбоксилирования кремнийорганических соединений<sup>88</sup>:

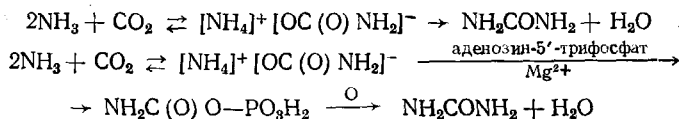


В рассмотренные выше реакции вступают органические соединения, характеризующиеся слабой кислотностью и склонные к металлизации с последующим образованием карбаниона; нуклеофильная атака этого карбаниона по CO<sub>2</sub> приводит к образованию карбоновых кислот или их производных по схеме:



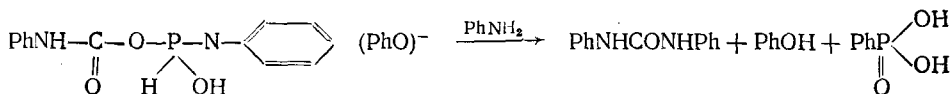
## 2. Реакции CO<sub>2</sub> с азотсодержащими соединениями

Важное в практическом отношении соединение — карбамид получается взаимодействием двуокиси углерода с аммиаком при 200—300° под давлением<sup>89-91</sup>:



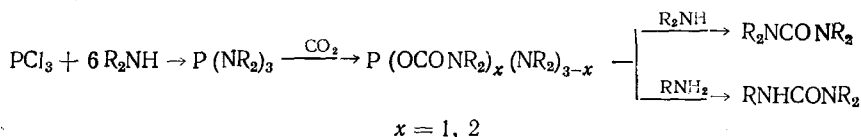
Отметим, что в живом организме протекает непрерывный биосинтез мочевины, благодаря чему происходит фиксация вредного для организма аммиака.

В<sup>92</sup> впервые осуществлен синтез производных мочевины из амина и CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении с количественным выходом. При пропускании CO<sub>2</sub> в раствор (PhO)<sub>2</sub>POH и PhNH<sub>2</sub> в пиридине в течение четырех часов (40°) образовалась N,N'-дифенилмочевина с выходом 85%, а в среде ТГФ — с выходом до 93%:



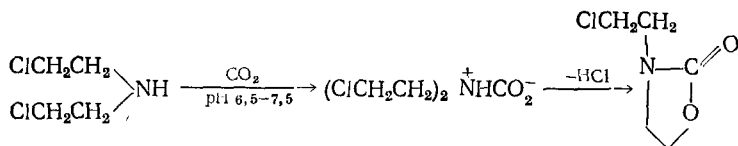
В случае замены в этой реакции двуокиси углерода на сероуглерод образуется PhNHCSNHPH (выход 100%). Эти реакции могут быть использованы для получения полимочевины или политиомочевины<sup>93</sup>.

Первичные или вторичные амины вступают во взаимодействие с CO<sub>2</sub> в присутствии PCl<sub>3</sub> и пиридина при 60° с образованием симметричных дизамещенных мочевины<sup>94</sup>:



В аналогичных условиях ароматические амины с CO<sub>2</sub> в присутствии PhOPCl<sub>2</sub> в среде C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N образуют полимочевины<sup>95</sup>.

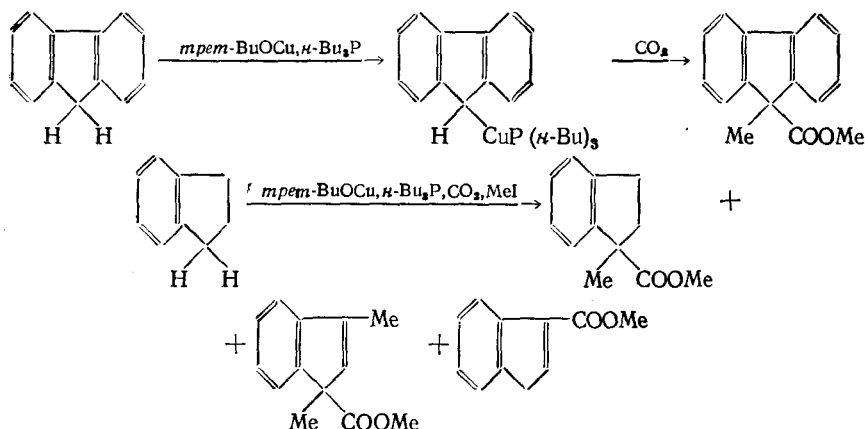
Из CO<sub>2</sub> и 2,2'-дихлордиэтиламина в присутствии 0,6 моля бикарбоната натрия при 31° получен 3-(2-хлорэтил)-2-оксазолидинон<sup>96, 97</sup>:



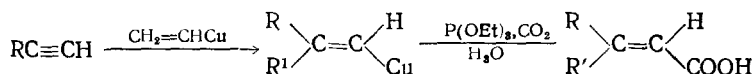
Диалкилзамещенные формальдегиды получены из первичных и вторичных аминов, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> при давлении до 30 атм в присутствии фосфи-



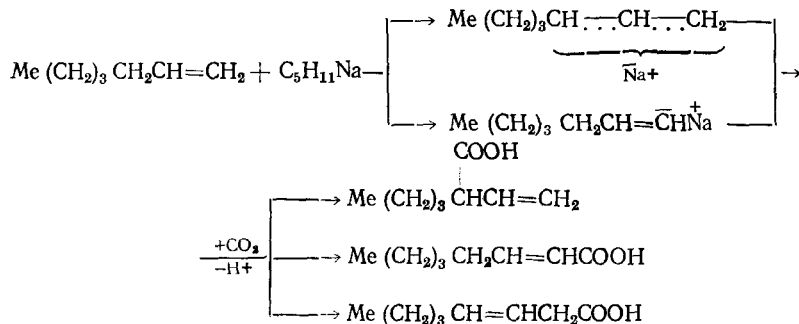
метил- и диметилинденкарбоновой кислот:



Метил- и бутилзамещенные ацетилены реагируют с CO<sub>2</sub> в присутствии винилмеди и триэтоксифосфина P(OEt)<sub>3</sub> в среде гексаметилфосфотриамида при -30° с образованием стереоспецифических β,β'-ненасыщенных карбоновых кислот (выход 96%)<sup>102</sup>:



При металлизации α-олефинов амилнатрием или алкиллитием в среде апротонных растворителей при комнатной температуре происходит замещение атома водорода при углероде в аллильном или винильном положениях с образованием металлоорганических соединений. Карбоксилированием последних получают непредельные кислоты<sup>103, 104</sup>:

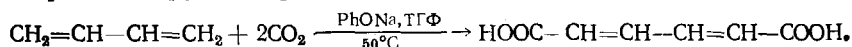


Реакционную способность α-олефинов в реакции металлизации обычно связывают со способностью атома водорода к протонизации под действием оснований соответствующей силы<sup>103</sup>. Применение комплексообразующих растворителей в реакциях металлизации с участием алкиллития<sup>105-109</sup>, а также алкилмagnия<sup>110, 111</sup> приводит к координации у катиона металла электронодонорных групп растворителя, что способствует увеличению полярности связи металл — углерод. Наиболее эффективным растворителем в реакции металлизации оказался триэтиламин, в присутствии которого суммарный выход карбоновых кислот достигал 97,7%<sup>112</sup>.

Инден, флуорен, ацетофенон и бензилтиоацетат карбоксилируются по активной CH<sub>2</sub>-группе в среде триэтиламина или триэтилендиамина в присутствии MgCl<sub>2</sub> при p<sub>CO2</sub> = 5 атм и комнатной температуре с выходом

целевых продуктов до 80%<sup>113</sup>. Из индена получена инден-3-карбоновая, из флуорена — флуорен-9-карбоновая, из ацетофенона — фенилуксусная, из бензилтиоацетата — бензилтиокарбоновая кислоты. Условия реакции: присутствие эквимольного по отношению к карбоксилируемому реагенту количества  $MgCl_2$  при продолжительности опыта от 17 до 72 час.

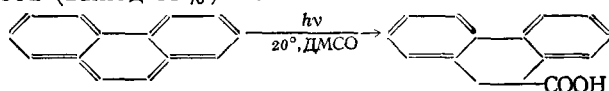
Диеновые углеводороды с сопряженной двойной связью: бутadiен, изопрен, 2,3-диметилбутadiен и 1,3-пентадиен легко карбоксилируются с образованием дикарбоновых кислот в мягких условиях с участием фенолята щелочного металла<sup>114</sup>. Так, бутadiен при атмосферном давлении в среде ТГФ и в присутствии эквимольного количества фенолята натрия карбоксилируется при 50° в муконовую кислоту с выходом 81%:



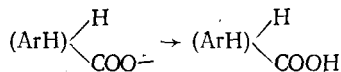
Рассмотренные реакции характерны для непредельных углеводородов и их производных, способных образовывать связь М—С, в которую  $CO_2$  может внедряться по аномальному пути с образованием соединений типа металлкарбоновых кислот.

#### 4. Реакции присоединения $CO_2$ к анион-радикалу

Показано, что  $CO_2$  может легко присоединяться к анион-радикалу с образованием комплекса с переносом заряда между донором-основанием и акцептором. Так, при карбоксилировании фенантрена в растворе  $PhN(CH_3)_2$  и ДМСО при  $p_{CO_2}=4$  атм и комнатной температуре под действием УФ-лучей в течение 17 час получена 9,10-дигидрофенантренкарбоновая кислота (выход 41%)<sup>115</sup>:

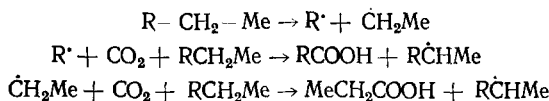


Аналогично реакция протекает с антраценом, нафталином, пиреном и дифенилом в среде третичного амина и диметиланилина<sup>1</sup>. Механизм этих реакций трактуется на основе промежуточного образования под действием УФ-лучей комплекса с переносом заряда между сильным донором электронов — амином и ароматическими углеводородами (типа  $Ag\ddot{H}^+R_3N^+$ ). Затем  $CO_2$  атакует комплекс с образованием радикала  $(AgH)^{\cdot}-COO^-$ , который легко присоединяет гидридный атом водорода из растворителя:



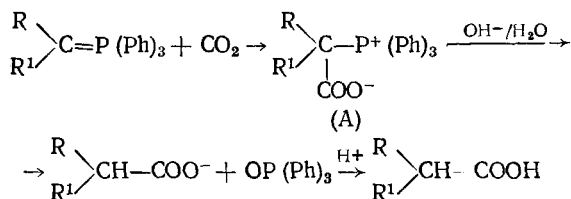
*пара*-Метоксистирол в присутствии ацетонитрила и  $n-NCC_4H_4NC$  под действием УФ-лучей образует катион-радикал метоксистирола, который взаимодействует с  $CO_2$ <sup>116</sup>.

Свободные радикалы, образующиеся при гомолитическом разрыве связи С—С в условиях крекинга алкановых углеводородов, оказались чрезвычайно реакционноспособными по отношению к  $CO_2$ . Так, при паровом крекинге высших парафинов  $C_{17}-C_{19}$  и парафинового воска  $C_{20}-C_{40}$  в среде  $CO_2$  при 500—700° получена смесь насыщенных карбоновых кислот (время контакта 0,1—10 сек)<sup>117</sup>:



## 5. Реакции присоединения $\text{CO}_2$ к илидным соединениям фосфора

Илидные соединения фосфора легко взаимодействуют с  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием бетаиновых соединений (А), способных превращаться в карбоновые кислоты при гидролизе в щелочной среде <sup>118</sup>:



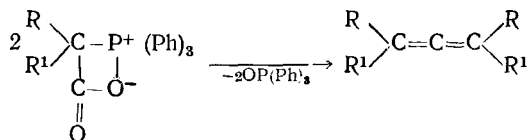
В табл. 3 приведены данные по получению карбоновых кислот из различных Р-илидных соединений и  $\text{CO}_2$ .

ТАБЛИЦА 3

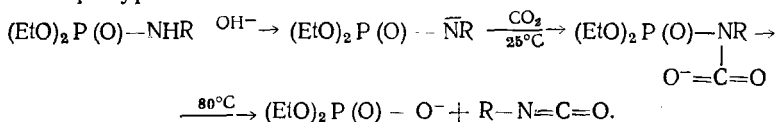
Карбоксилирование Р-илидных соединений<sup>118</sup>

R	R <sup>1</sup>	Выход бетаяна (А), %	Выход карбо- новых к-т, %
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —		94	90
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —		91	89
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		98	86
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —		82	85
Me	Me	99	85
Ph	H	68	80

В работе<sup>118</sup> пиролизом такого бетаина при 200° получены аллен с выходом до 36%:



Предполагают <sup>118</sup>, что реакция протекает через стадию образования кетена. При последующем декарбоксилировании из двух молекул образуется аллен. Такое предположение подтверждается механизмом синтеза изоцианата путем взаимодействия  $\text{CO}_2$  с анионом диалкил-*N*-алкилфосфоамидата, протекающим через стадию образования карбамата при комнатной температуре <sup>119</sup>:



Выход изоцианатов составляет 73% в случае R-изо- $C_4H_9$ , 80% для R= $C_6H_{11}$  и 88% для R-трет- $C_4H_9$ . Отметим, что упомянутый анион диалкил-N-алкилфосфоамидата вступает во взаимодействие с сероуглеродом, образуя изотиоцианат в аналогичных условиях <sup>119</sup>.

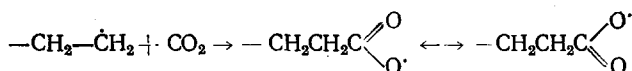
## 6. Органические синтезы на основе $\text{CO}_2$ под действием радиации

Карбоксилирование спиртов, аминов, карбоновых кислот, насыщенных и ненасыщенных углеводородов можно осуществить с помощью ионизирующего излучения, под действием свободных радикалов, ионов-радикалов, свободных атомов, бирадикалов<sup>120</sup>. Химические процессы, вызы-

ваемые ионизирующим излучением, аналогичны фотохимическим процессам. Однако в то время как фотохимические процессы протекают селективно, в случае ионизирующего излучения молекулам передается такое большое количество энергии, что они участвуют в разнообразных химических процессах, протекающих одновременно: это приводит к снижению селективности.

Выход продуктов протекающей под действием излучения реакции ( $G$ ) обычно рассчитывается по числу молекул, образующихся при поглощении энергии 100 эВ. Реакцию проводят в водном растворе, в растворе  $\text{HCOOH}$  или  $\text{HCOONa}$ . Так, при облучении  $\gamma$ -лучами с энергией 2 МэВ смеси твердой угольной кислоты и этанола получена молочная кислота ( $G=0,06$ ), а в случае применения вместо этанола циклогексана, циклогексена и этиламина образуются соответственно циклогексанкарбоновая кислота ( $G=0,07$ )<sup>120</sup>, смесь циклогексенкарбоновых ( $G=0,11$ ) кислот и  $\alpha$ -аланин ( $G=0,17$ )<sup>121</sup>. Кроме того, из  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при газофазной реакции образуется уксусная кислота. Замена  $\text{CO}_2$  муравьиной кислотой не влияет на состав продуктов реакции. Автор работы<sup>122</sup> из  $\text{CO}_2$  и циклогексана,  $n$ -гексана,  $n$ -гептана, циклооктана, бензола и толуола под действием  $\gamma$ -лучей получил карбоновые кислоты с числом атомов углерода большим на единицу, чем в исходном соединении, с выходами 0,15; 2,12; 2,16; 2,24; 0,33 и 0,37 соответственно.

Этилен реагирует с  $\text{CO}_2$  при 100° под действием  $\gamma$ -лучей с образованием смеси линейных карбоновых кислот с молекулярным весом 670<sup>123</sup>. Предполагают, что эти кислоты образуются в результате присоединения  $\text{CO}_2$  к полиэтиленовому радикалу через стабилизированный резонансный радикал, который энергетически не выгоден для дальнейшего наращивания цепи:



При  $\gamma$ -облучении водного раствора  $\text{CO}_2$ , из которого удален кислород, образуются муравьиный и уксусный альдегиды; выходы зависят от pH среды<sup>124-126</sup>. Добавка незначительного количества  $\text{FeSO}_4$  ( $10^{-3}$  М) в щелочной среде приводят к резкому повышению выхода альдегидов. Осуществление реакции в кислой среде приводит к преимущественному образованию карбоновых кислот —  $\text{HCOOH}$ ,  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OCHOH}$  и глиоксала<sup>127</sup>.

Алициклические и циклические олефины в смеси с  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в стальном автоклаве (мольное соотношение олефин :  $\text{CO}_2 = 1 : 100$ ) при комнатной температуре или при 0° под действием  $\gamma$ -лучей превращаются в эпоксидные и карбонильные соединения (см. табл. 4, 5).

Образование *цис*- и *транс*-2,3-эпоксибутана трактуется как результат стереоизомерных превращений аддукта радикального присоединения атома кислорода к *цис*-бутену-2:

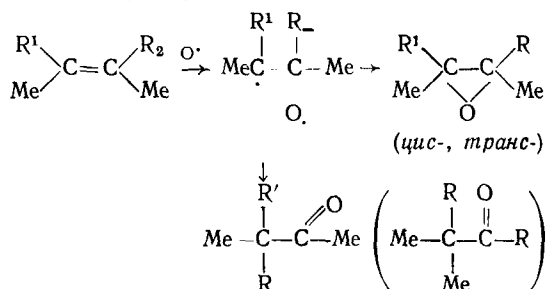




ТАБЛИЦА 4

Радиолиз олефинов и CO<sub>2</sub> при комнатной температуре











Олефин	Относительная скорость, $k_1/k_2$	Продукты реакции (выход %)
<i>цис</i> -Me-CH=CH-Me	1,0	 Me-CH-CHMe (1), MeC(O)CCH <sub>2</sub> Me (17); (Me) <sub>2</sub> CHCHO (6);
(Me) <sub>2</sub> C=CHMe	1,3	 (Me) <sub>2</sub> C-CHMe (1), (Me) <sub>2</sub> CHC(O)Me (16); (Me) <sub>3</sub> CCHO (7);
(Me) <sub>2</sub> C=C(Me) <sub>2</sub>	1,7	 (Me) <sub>2</sub> C-C(Me) <sub>2</sub> (72), (Me) <sub>3</sub> C-COMe (28)
	1,3	 (83),  (17)

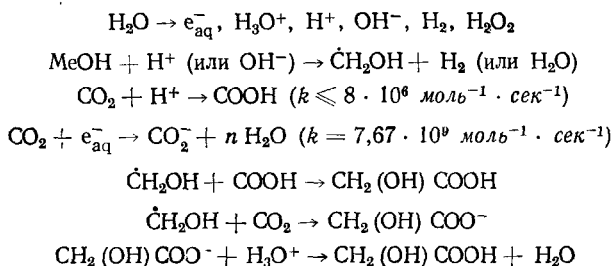
ТАБЛИЦА 5

Радиолиз ароматических олефинов и CO<sub>2</sub> при 0° С

Олефин	Конверсия, %	Продукты реакции (выход %)
Ph-CH=CH <sub>2</sub>	—	 PhCHO (4), PhCH-CH <sub>2</sub> (74) PhCH <sub>2</sub> CHO (22)
PhC(Me)=CH <sub>2</sub>	—	 PhC(O)Me (35), PhC(Me)-CH <sub>2</sub> (31), PhC(Me)HCHO (34)
<i>цис</i> -PhCH=CHPh	75	 PhCHO (21), PhCH-CHPh ( <i>цис</i> -21, <i>транс</i> -53), (Ph) <sub>2</sub> CHCHO (3), PhCH=CHPh ( <i>транс</i> -2)
<i>транс</i> -PhCH=CHPh	52	 PhCHO (37), PhCH-CHPh ( <i>цис</i> -1, <i>транс</i> -56), (Ph) <sub>2</sub> CHCHO (2), PhCH=CHPh ( <i>цис</i> -4)
(Ph) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	97	PhC(O)Ph (13), (Ph) <sub>2</sub> CHCHO (13), олигомер (74)

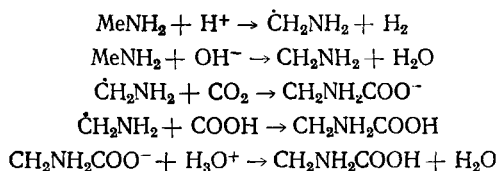
Как видно из данных, приведенных в табл. 5, в случае ароматических олефинов реакция протекает с образованием смеси эпоксидных и карбонильных соединений, за исключением 1,1-дифенилэтилена, который не образует эпоксидных соединений, а превращается в карбонильные соединения и олигомеры (степень конверсии 97 %).

Этиловый спирт под давлением  $\text{CO}_2$  до 1 атм или в присутствии эквивалентного количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  под действием  $\gamma$ -лучей образует молочную кислоту<sup>129, 130</sup>, выход которой зависит от pH среды. В кислой среде  $G=1$ , а в щелочной среде  $G$  достигает 2. Метиловый спирт при pH 4—6 реагирует с  $\text{CO}_2$ , образуя гликолевую кислоту с  $G=1$ —2,3<sup>130, 131</sup>. Реакция идет по схеме:



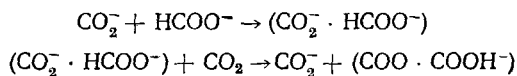
Для подавления образования  $\text{CO}_2^-$  реакцию проводят с очищенным от кислорода метиловым спиртом.

Алифатические амины при радиационном карбоксилировании в условиях, аналогичных карбоксилированию спиртов, образуют аминокислоты<sup>132, 133</sup>. Так, при облучении  $\gamma$ -лучами раствора метиламина, насыщенного  $\text{CO}_2$ , происходит образование глицина с выходом  $G=0,8$  при pH 9:



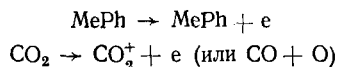
При pH > 9 выход глицина резко снижается за счет уменьшения количества  $\text{CO}_2$  и протекания побочных реакций. Аналогичная картина наблюдается и при карбоксилировании этиламина<sup>133</sup>.

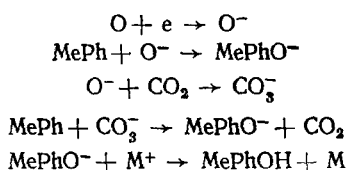
Радиационное карбоксилирование муравьиной кислоты с помощью  $^{14}\text{CO}_2$  при pH 3,5 приводит к образованию меченой щавелевой кислоты ( $^{14}\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ ) с  $G=1,2$ <sup>129, 130</sup>. Повышение pH среды до 5 и 6 приводит к увеличению выхода щавелевой кислоты соответственно до  $G=7,2$  и  $G=7,6$ <sup>134, 135</sup>.



В нейтральной и щелочной среде реакция идет с преимущественным образованием щавелевой кислоты, возникновение которой в кислой среде подавляется вследствие протекания реакции  $\text{COOH} \rightarrow \text{HCOO}^-$ <sup>136</sup>.

Действие  $\gamma$ -лучей на ароматические углеводороды типа бензола, толуола и ксилола в смеси с  $\text{CO}_2$  при 0°С приводит к образованию замещенных фенолов<sup>137</sup>. На основании того, что при реакции  $\text{CO}_2$  с толуолом добавка сильного электроноакцептора  $\text{SF}_6$  не привела к образованию крезолов, а в масс-спектре  $\text{CO}_2$  отмечены линии, соответствующие  $\text{O}^-$  и  $\text{CO}_3^-$ , предложена следующая схема реакции:

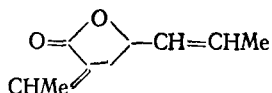




## 7. Каталитические синтезы на основе $\text{CO}_2$

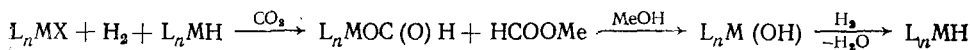
Каталитические реакции на основе  $\text{CO}_2$  — малоизученная область органической химии. Выше было отмечено, что внедрение  $\text{CO}_2$  в молекулы комплексных соединений может быть положено в основу каталитических процессов с целью получения различных функциональных соединений. Так, взаимодействием карбоксилатного комплекса кобальта, содержащего этильную группу, с  $\text{MeI}$  или  $\text{H}^+$  получают соответственно этилацетат или этилформиат<sup>18, 33</sup>. Существование аномального пути внедрения  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{M}-\text{L}$  с образованием соединений с металл-углеродной связью — металлкарбоновых кислот — позволяет предположить возможность осуществления синтеза непредельных карбоновых кислот.

Трифенилфосфиновый комплекс палладия является активным катализатором реакции карбоксилирования этилена с получением пропионовой кислоты. Этилен в присутствии  $(\text{PPh}_3)_2\text{PhCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при суммарном давлении  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CO}_2$ , равном 350 атм, и  $165^\circ$  карбоксилируется с образованием пропионовой кислоты с выходом до 400 молей на моль загруженного катализатора<sup>138</sup>. Пропилен вступает во взаимодействие с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  лишь в более жестких условиях ( $300^\circ$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 1000$  атм) в присутствии карбонила кобальта, модифицированного триалкилфосфином, и конденсированной системы, в состав которой входят карбоновая кислота и азотсодержащее льонсовское основание; в результате реакции образуется 2-этилгексаналь или 2-этилгексанол<sup>139</sup>. При взаимодействии  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  с бутадиеном в присутствии  $\text{Pd}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2$  в ДМФА при  $84-120^\circ$  образуются 12,3% 2-этилиденгепта-5-ен-4-олида:



Реакция сопровождается образованием до 53,3% полиеновых углеводов<sup>140</sup>.

Двуокись углерода может внедряться и по связи  $\text{Co}-\text{H}$  с образованием формиатного фрагмента, который под действием алкилгалогенида превращается в эфир муравьиной кислоты. Эту реакцию катализируют также комплексы:  $\text{L}_3\text{OS}(\text{CO})\text{HCl}$ ,  $\text{L}_3\text{IrHCl}$  и  $\text{L}_2\text{PtHCl}$  (где  $\text{L} = \text{PPh}_3$ )<sup>31</sup>. Применяя в качестве алкилирующего агента раствор  $\text{BF}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , авторы<sup>141</sup> осуществили синтез эфира муравьиной кислоты по схеме:



Реакция протекает при атмосферном давлении и температуре  $20-100^\circ$ . Полученные данные приведены в табл. 6. Гидридные комплексы металлов VIII группы (железа, кобальта, никеля и платины) катализируют эту реакцию, проникающую в среде третичных аминов с выходом метилформиата до 23,4 моль/моль комплекса<sup>142</sup>. Формиат натрия с выходом 73,1% получен взаимодействием карбоната натрия или  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2$  при давлении 108 атм и температуре  $280^\circ$ . В качестве катализатора был применен  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>143</sup>.

ТАБЛИЦА 6

Синтез  $\text{HCOOCH}_3$  из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  <sup>144</sup>

Комплекс	$t$ , °C	Выход $\text{HCOOCH}_3$ *	Комплекс	$t$ , °C	Выход $\text{HCOOCH}_3$ *
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuCl}_2$	100	9,0	$(\text{PPh}_3)_3\text{IrH}_3$	100	38,2
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuCl}_2$	20	1,0	$(\text{PPh}_3)_3\text{IrH}_3$	20	0,9
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuH}_4$	100	4,2	$(\text{PPh}_2)_3\text{IrHCl}_2$	100	0,2
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuH}_2$	20	0,6	$(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	100	0,2
$(\text{PPh}_3)_3\text{RuHCl}$	100	17,0	$(\text{PPh}_3)_3\text{Os}(\text{CO})\text{HCl}$	100	0,6
$(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$	100	9,0	$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	100	0,1

\* Выход приведен в молях  $\text{HCOOMe}$  на моль каталитического комплекса.

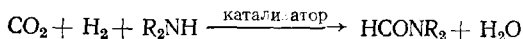
ТАБЛИЦА 7

Синтез диметилформамида на основе  $\text{CO}_2$  и амина <sup>144</sup>

Катализатор	Количество катализатора, ммоль	$(\text{Me})_2\text{NH}$ ммоль	$t$ , °C	Выход ДМФА *
$(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{CoH}$	1,08	138	100	5
$(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{CoH}$	0,05	131	125	1000
$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$	0,3	122	100	43
$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$	0,02	138	125	170
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{RhCl}$	0,38	144	100	1
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{IrCl}$	0,35	133	100	28
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{IrCl}$	0,2	138	125	1200
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO}_3)\text{Pd}$	0,79	159	100	120
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO}_3)\text{Pd}$	0,7	155	125	104
$(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}$	0,56	155	125	19
$(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$	0,39	132	125	8
$(\text{PPh}_3)_3\text{CuCl}$	0,63	133	100	8
$(\text{PPh}_3)_3\text{CuCl}$	0,03	142	125	900
$\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,56	124	125	11

\* Выход приведен в молях ДМФА на моль катализатора.

Вторичные амины в присутствии комплексов металлов VIII группы вступают во взаимодействие с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  при 50—60 атм и 100—125° с образованием диалкилформамидов и эквимольных количеств воды <sup>98, 144</sup>.



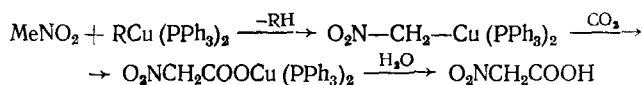
Наибольшую активность проявили катализаторы  $\text{CoH(dpe)}_2$ ,  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ , в присутствии которых в среде бензола выход диметилформамида из диметиламина достигал 1200 молей на моль катализатора. При использовании в качестве растворителя *n*-гексана фосфиновый комплекс рутения катализирует эту реакцию в тех же условиях (выход ДМФА равен 57,4% <sup>144</sup> (см. табл. 7).

Катализаторы на основе Ru, Rh, Pd и Pt активны в синтезе мочевины из  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  при температурах от 0 до 300°С, причем присутствие в исходном  $\text{CO}_2$  небольших количеств  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  не влияет на выходы целевого продукта <sup>145</sup>.

Из диэтиламинопропина в растворе смеси ацетонитрила и эфира, насыщенного  $\text{CO}_2$ , в течение одного часа при —60° (а под давлением  $\text{CO}_2$  — при комнатной температуре) образуется *N*-метил-*N*-фенилдиамидлен-1,3-дикарбоновой кислоты, при гидрировании которого на Pt-катализаторе получен *N*-метил-*N*-фенилдиамид глутаровой кислоты выход до

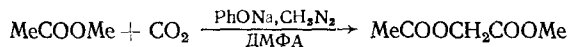
85% <sup>146</sup>. Весьма интересным и перспективным в практическом отношении является непрерывный синтез аминокислот из CO<sub>2</sub> и аминов при атмосферном давлении в присутствии ионообменных смол <sup>146</sup>. Первичные и вторичные амины C<sub>1</sub>—C<sub>16</sub>, ди- и триамины C<sub>1</sub>—C<sub>15</sub>, аминокспирты и алкиламинокарбонаты в присутствии ионообменных смол типа Амберлит-45, А-400, 410, IR-45, Дауэкс 3 и CuCl<sub>2</sub> или Cu(OAc)<sub>2</sub> легко вступают в реакцию с CO<sub>2</sub> при 20—80°, образуя соответствующие α-аминокислоты с выходом до 85%.

Поскольку нитрогруппы носят ярко выраженный электроноакцепторный характер, нитроалканы во многих реакциях проявляют свойства слабой кислоты и способны отщеплять протон с образованием карбаниона, который нуклеофильно присоединяется к CO<sub>2</sub> в присутствии алкилмедных комплексов <sup>101</sup>



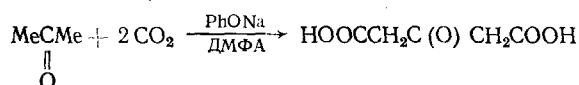
Реакция протекает через стадию образования нитроалкилмедного комплекса с внедрением CO<sub>2</sub> по связи М—С и образованием нитрокарбоновой кислоты при последующем омылении водой. Эту реакцию в настоящее время используют в качестве модельной для исследования химических свойств биотина (витамина К) <sup>76</sup>.

Весьма интересные результаты получены при использовании в качестве катализатора фенолята натрия в реакции карбоксилирования метиловых эфиров алканкарбоновых кислот двуокисью углерода. Реакция протекает через стадию образования карбаниона. Метилацетат в присутствии фенолята натрия в среде ДМФА при атмосферном давлении и температуре 50—70° легко карбоксилируется с образованием эфиров малоновой кислоты (выход 70—90%) <sup>147—151</sup>.



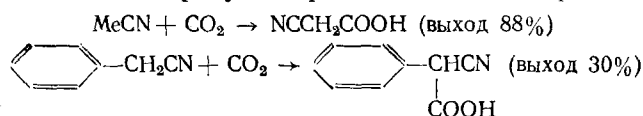
В качестве катализатора вместо PhONa можно использовать *n*-крезолат, 3,5-хсенолат и резорцинат натрия <sup>150</sup>.

При температуре ниже 25° фенолят натрия катализирует реакцию карбоксилирования диалкилкетона в кетоглутаровую кислоту и ее производные (выход 47—75%) <sup>152—154</sup>:



Выход кетоглутаровой кислоты увеличивается до 85% при  $p_{\text{CO}_2} = 10 \text{ атм}$  <sup>153</sup>.

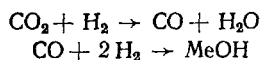
Алифатические и ароматические нитрилы в присутствии фенолята натрия <sup>155</sup> и 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезолята калия <sup>156</sup> легко вступают во взаимодействие с CO<sub>2</sub>, образуя нитрилзамещенные карбоновые кислоты:



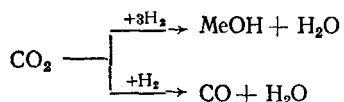
Амальгама натрия Na—Hg катализирует реакцию карбоксилирования хлористого аллила в акролеиновую кислоту в апротонном полярном растворителе <sup>157</sup>. Сам фенолят натрия в присутствии NaCl, KCl и CoI<sub>2</sub> при 450° и  $p_{\text{CO}_2} = 25\text{—}50 \text{ атм}$  карбоксилируется в тримезиновую кислоту (1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота) с выходом 70% <sup>158—159</sup>.

Гидриды металлов  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{LiAl}(\text{OCMe})_3$  оказались активными катализаторами реакции карбоксилирования пиридина, протекающей в ТГФ при атмосферном давлении с образованием никотиновой кислоты<sup>160</sup>, выход которой достигает до 90% при  $p_{\text{CO}_2}=10$  атм в среде диоксиана.

Согласно общепринятой точке зрения<sup>161–165</sup>, каталитический синтез  $\text{MeOH}$  из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  протекает через промежуточное образование окиси углерода:



Однако экспериментальные данные, полученные с использованием меченной  $^{14}\text{CO}_2$ , которые послужили основой для выдвижения новой схемы механизма, позволили предположить, что синтез метанола идет с непосредственным участием  $\text{CO}_2$ <sup>166</sup>:



Наличие превращения  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  доказывается переходом метки из окиси углерода в двуокись углерода. Передача метки через  $\text{MeOH}$  исключена.

Описан синтез углеводородов и диметилового эфира из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в присутствии катализаторной системы графит —  $\text{PdCl}_2\text{—N}$ , протекающий в мягких условиях<sup>167</sup>. Добавка в зону реакции  $\text{HCHO}$  или  $\text{MeOH}$  приводит к увеличению скорости образования диметилового эфира. Использование  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{OsCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  вместо  $\text{PdCl}_2$  приводит к резкому уменьшению выходов продуктов реакции. Предполагают<sup>167</sup>, что реакция протекает через стадию образования промежуточных  $\text{MeO-}$  или  $\text{HCO-}$  радикалов, получаемых в результате восстановления  $\text{CO}_2$  водородом, причем  $\text{Pd}^{2+}$  переходит в низшее состояние окисления ( $\text{Pd}^{1+}$  или  $\text{Pd}^0$ )

#### IV. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ $\text{CO}_2$

Двуокись углерода в виде жидкой угольной кислоты и сухого льда находит применение в качестве хладагента, растворителя, а также в литейной промышленности, в синтезе мочевины, карбоната натрия и углекислого аммония.

Промышленные крупнотоннажные органические синтезы на основе  $\text{CO}_2$  пока практически не осуществлены, за исключением промышленного метода получения салициловой и оксибензойной кислот по реакции Кольбе — Шмидта<sup>168</sup>. Полученные этим методом *n*-оксибензойная кислота и ее производные находят широкое применение в пищевой, легкой и полимерной промышленности.

В табл. 8 приведены результаты карбоксилирования фенолята натрия в гомогенной системе в среде апротонного растворителя. Реакция протекает с преимущественным карбоксилированием в *пара*-положение, в то время как карбоксилирование в гетерогенной системе протекает с преимущественным образованием салициловой кислоты, т. е. карбоксилирование идет в *мета*-положение. Введение в зону реакции калия и повышение температуры до 220° способствует росту выхода целевых продуктов выше 80%<sup>169–171</sup>.

Природа щелочного катиона сильно влияет на состав образующихся продуктов реакции. Так, если фенолят натрия образует салициловую кислоту, то карбоксилирование фенолята калия в тех же условиях дает

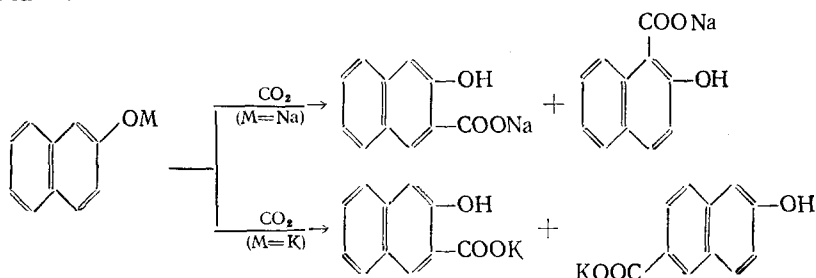
ТАБЛИЦА 8

Карбоксилирование фенолята щелочных металлов PhOM в апротонных растворителях,  $\tau=30$  мин<sup>171</sup>

М	Растворитель	PCO <sub>2</sub> , атм	t, °C	Выход *, %	Состав продуктов реакции, %		
					<i>n</i> -оксибензойная кислота	салициловая кислота	4-гидроксизофталевая кислота
K	ДМФА	барботиров.	100	24,2	88	12	0
K	ДМФА	барботиров.	150	30,8	83	16	1
K	ДМСО	барботиров.	100	22,0	94	2	4
K	ДМФА	5	140	33,5	88	9	3
K	ДМФА	5	180	41,5	83	13	4
K	ДМСО	5	100	23,9	94	2	4
Na	ДМФА	барботиров.	100	10,0	66	32	2
Na	ДМФА	барботиров.	140	22,0	63	36	1
Na	ДМСО	барботиров.	100	18,5	83	11	6
Na	ДМФА	5	140	36,1	70	27	3
Na	ДМФА	5	180	45,4	53	35	12
Na	ДМСО	5	140	41,1	81	13	6

\* Приведен суммарный выход гидроксibenзойной кислоты и ее производных.

смеси салициловой в *n*-оксибензойной кислот. Яркое выражено влияние катиона на направление реакции в ряду производных нафталина и хинолина<sup>168</sup>:



Реакцию осуществляют либо действием CO<sub>2</sub> на сухие щелочные соли соответствующих фенолятов при 120—130°, либо под действием смеси фенола с избытком K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при нагревании. Реакция Кольбе—Шмидта является основным промышленным методом получения салициловой кислоты из фенола, аминсалициловой кислоты из *m*-аминофенола, а также β-оксинафтойной кислоты из β-нафтола.

\* \* \*

Таким образом, синтезы на основе CO<sub>2</sub> позволяют получить широкий круг практически важных органических соединений. В то же время в промышленности реализовано весьма малое число реакций на основе CO<sub>2</sub>, что обусловлено в первую очередь отсутствием эффективных катализаторов карбоксилирования<sup>171</sup>. Успехи в области металлокомплексного катализа, достигнутые в последние годы, а также достижения в области активации малых молекул, позволяют предположить, что будут разработаны активные и селективные каталитические системы, на основе которых будет реализована проблема широкого использования CO<sub>2</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Shin Suzuki, O. Koga, J. Synth. Org. Chem. Japan, **34**, 272 (1976).
2. Y. Iwashita, A. Hayata, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2525 (1969).
3. I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, T. V. Lysyak, M. E. Volpin, J. Organometal. Chem., **67**, C25 (1974).
4. M. E. Volpin, Z. Chem., **12**, 360 (1972).
5. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2084.
6. B. R. Flynn, L. Vaska, Chem. Commun., **1974**, 703.
7. M. E. Volpin, I. S. Kolomnikov, Pure Appl. Chem., **30**, 607 (1972).
8. A. Simon, G. Speier, L. Marko, Proc. XIII Int. Conf. and Coordination Chemistry, v. 1, Crakow — Zakopane, **1970**, p. 154.
9. P. W. Jolly, K. Jonas, C. Kuger, Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., **33**, 109 (1971).
10. M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, Chem. Commun., **1975**, 636.
11. C. D. M. Beverwejk, G. J. M. Van der Kerk, J. Organometal. **49**, C59 (1973).
12. J. Vlckova, J. Barton, Chem. Commun., **1973**, 306.
13. A. Miyashita, A. Yamamoto, J. Organometal. Chem., **49**, C57 (1973).
14. T. Ikariya, A. Yamamoto, J. Organometal. Chem., **49**, C57, (1974).
15. J. Chaff, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason, D. L. Yarrow, Chem. Commun., **1974**, 1033.
16. A. Miyashita, A. Yamamoto, Там же, **1975**, 1336.
17. И. С. Коломников, М. Х. Григорян, Успехи химии, **47**, 603 (1978).
18. М. Е. Вольпин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 396 (1972).
19. P. J. Heyward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5873 (1970).
20. T. Ito, A. Yamamoto, J. Chem. Soc., Dalton, Trans, **1975**, 1398.
21. H. Felkin, P. J. Knowles, J. Organometal. Chem., **37**, C14 (1972).
22. R. A. Forder, M. I. N. Green, R. E. Machenzic, J. S. Polan, K. Prout, Chem. Commun., **1973**, 426.
23. P. Svoboda, T. S. Belopotapova, J. Hetflejs, J. Organometal. Chem., **65**, C37 (1974).
24. L. S. Pu, A. Yamamoto, S. E. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3896 (1968).
25. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, K. Kuse, Chem. Commun., **1968**, 981.
26. S. Komiya, A. Yamamoto, J. Organometal. Chem., **46**, C58 (1972).
27. I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov, T. S. Lobeeva, Yu. T. Struchkov, M. E. Volpin, J. Organometal. Chem., **59**, 349 (1973).
28. S. Kamiya, A. Yamamoto, Asahi Garasu Kogyo Gijitsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, **1973**, 23, 429; C. A., **82**, 67596 (1975).
29. V. D. Bianco, S. Doronzo, M. Rossi, J. Organometal. Chem., **35**, 337 (1972).
30. Y. Zucchini, E. Albizzati, U. Diannini, Там же, **26**, 357 (1971).
31. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2650.
32. I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, B. B. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, M. E. Volpin, Chem. Commun., **1971**, 972.
33. И. С. Коломников, Г. Степовская, С. Тырлик, М. Е. Вольпин, Ж. общ. химии, **48**, 1743 (1974).
34. L. Malatesta, G. Gaglio, M. Angoletta, J. Chem. Soc., **1965**, 6974.
35. G. Costa, G. Mestroni, U. Belluco, J. Organometal. Chem., **11**, 333 (1968).
36. W. Hieber, V. Frey, P. John, Chem. Ber., **100**, 1961 (1967).
37. I. S. Kolomnikov, A. D. Gusev, T. B. Belopotapova, M. H. Grigoryan, T. B. Lysiyak, Yu. T. Struchkov, M. E. Volpin, J. Organometal. Chem., **69**, C10 (1974).
38. A. Miyashita, A. Yamamoto, Asahi Garasu kogyo Gijitsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, **23**, 423 (1973).
39. T. Tsuda, Y. Chuso, T. Saegusa, XXIII Symp. on Organometallic Chemistry, Amsterdam, **1975**, p. 37.
40. A. Yamamoto, T. Ito, T. Yamamoto, A. Miyashita, S. Komiya, T. Ikariya, Asahi Garasu Kogyo Gijitsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, **27**, 55—66 (1976).
41. U. Zucchini, E. Albizzati, V. Giannino, J. Organometal. Chem., **26**, 357 (1971).
42. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин, Ж. общ. химии, **42**, 2232 (1972).
43. T. Ito, H. Tsuchiya, A. Yamamoto, Chem. Letters, **1976**, 851.
44. T. Tsuda, T. Saegusa, Inorg. Chem., **11**, 2561 (1972).
45. T. Ito, A. Yamamoto, J. Synth. Org. Chem. Japan, **34**, 313, 1976.
46. M. Hidai, T. Hikita, Y. Uchida, Chem. Letters, **1972**, 521.
47. S. Inoue, M. Kphayashi, H. Kiomura, T. Tsuruta, Makromol. Chem., **155**, 61 (1972).
48. D. Grdenic, F. Zado, J. Chem. Soc., **88**, 4106 (1966).
49. A. T. Bloodmorth, A. G. Davis, S. C. Vasishtha, J. Chem. Soc., (C), **1967**, 1309.
50. A. G. Davies, P. G. Harrison, Там же, **1967**, 1313.
51. E. Chaffee, T. P. Dasqupta, G. M. Harris, J. Am. Chem. Soc., **95**, 4169 (1973),



52. B. R. Flynn, L. Vaska, Там же, 5081 (1973).
53. A. J. Goodsel, G. Blyholder, Там же, 94, 6725 (1972).
54. G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, J. Chem. Soc., A, 1970, 2550.
55. M. H. Chisholm, M. Extine, J. Am. Chem. Soc., 96, 6214 (1974).
56. M. H. Chisholm, M. Extine, Там же, 97, 1623 (1975).
57. M. H. Chisholm, M. Extine, Там же, 97, 5625 (1975).
58. M. H. Chisholm, Chem. Commun., 1975, 438.
59. M. H. Chisholm, M. Extine, J. Am. Chem. Soc., 99, 792, 782 (1977).
60. P. Sobota, B. Tezowska-Tzebiatowska, Z. Janes, J. Organometal. Chem., 38, (1976), 258.
61. C. Floriani, G. Fachinetti, Chem. Commun., 1974, 615.
62. S. Inoue, Y. Yokoo, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3651 (1972).
63. A. Meller, H. Ossko, Monatsh. Chem., 103, 577 (1977).
64. L. K. Peterson, R. I. The, Canad. J. Chem., 50, 562 (1972).
65. R. F. Dalton, K. Jones, J. Chem. Soc., 1970, A, 590.
66. G. Dertel, H. Maly, H. Hultschmidt, Chem. Ber., 97, 891 (1964).
67. J. Koketsu, Y. Ishii, J. Chem. Soc., (C), 1971, 511.
68. J. G. Noltes, Rec. trav. chim., 84, 126 (1965).
69. M. F. Lappert, B. Prokat, in Advance in Organometallic Chemistry, v. 5, ed. E. G. A. Stone, R. West, New York, Press, 1967, p. 291.
70. V. Drignard, Compt. rend., 130, № 20, p. 1322 (1900).
71. A. Kimura, J. Harada, Y. Takashita, K. Watanabe, H. Sugahara, Яп. пат. 7703064 (1975); С. А., 87, 388644 (1977).
72. J. Harada, A. Kimura, Y. Takeshita, K. Watanabe, H. Sugahara, Яп. пат. 76141871 (1975); С. А., 89, 38863 (1977).
73. M. Stiles, H. L. Finkbeiner, J. Am. Chem. Soc., 81, 505 (1959).
74. G. Bottaccio, G. P. Chiusoli, Chem. Commun., 1966, 618.
75. K. Kudo, H. Takezawa, J. Chem. Soc. Japan, 70, 2147 (1967).
76. T. Kwan, H. Yamamoto, H. Mori, H. Samezima, Kagaku Kogyo, 23, 1618 (1972).
77. J. L. Hales, J. I. Jones, A. S. Lindsey, J. Chem. Soc., 1954, 3145.
78. H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, R. Noyori, Tetrahedron, 27, 905 (1971).
79. K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbeg, Ann. Chem., 629, 251 (1960).
80. H. Lehmkuhl, Angew. Chem., 76, 817 (1964).
81. S. Inoue, Y. Yokoo, J. Organometal. Chem., 39, 11 (1972).
82. A. P. Krapcho, Tetrahedron. Letters, 1974, 2721.
83. Пат. ФРГ 2429627 (1973); С. А., 82, 7233 (1975).
84. M. Kawamata, H. Tanabe, Яп. пат. 7488818 (1972); С. А., 83, 125812 (1975).
85. G. A. Koppel, Tetrahedron Letters, 1974, 711.
86. E. Inomoto, Chem. Letters, 1974, 427.
87. M. Kawamata, H. Tanabe, Яп. пат. 7588004 (1975); С. А., 83, 178338 (1975).
88. В. Д. Шелудяков, А. Д. Кирилин, В. Ф. Миронов, Ж. общ. хим., 45, 707 (1975).
89. Д. И. Горловский, В. И. Кучерявый, А. Н. Сарбаев, Е. В. Поляков, Г. П. Герберт, В. В. Лебедев, З. А. Полякова, Авт. свид. СССР № 555092 (1973); С. А., 87, 84568 (1977).
90. M. Kobayashi, S. Inoue, Kagaku, 25, 992, 1973.
91. M. Ochiai, A. Sumino S. Shimizu, O. Ikeda, M. Hayashi, ПАТ. ФРГ 2604054 (1975); С. А., 86, 139432 (1977).
92. N. Yamazaki, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 785 (1975).
93. N. Yamazaki, Synthesis, 1975, 384.
94. N. Yamazaki, T. Tomioka, F. Higashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3104 (1976).
95. N. Yamazaki, T. Tomioka, F. Higashi, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 14, 55 (1976).
96. C. B. Robinson, H. F. Herbrandson, J. Am. Chem. Soc., 94, 788 (1972).
97. Y. Kiso, K. Soeki, Яп. пат. 7736617 (1977), С. А., 87, 84562, (1977).
98. P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle, Tetrahedron Letters, 1970, 365.
99. L. Dietrich, M. Ernst, S. Gerhard, Пат. ФРГ. 1670666 (1975); С. А., 84, 5958 (1976).
100. S. Enomoto, Яп. пат., 49116007 (1974); С. А., 82, 156725 (1975).
101. T. Tsuda, K. Ueda, T. Saegusa, Chem. Commun., 1974, 380.
102. J. F. Normant, G. Cahies, C. Chuit, J. Villieras, J. Organometal. Chem., 77, 281 (1974).
103. A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. T. Holden, R. L. Letsinger, E. E. Magat, J. Am. Chem. Soc., 67, 2224 (1945).
104. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967, стр. 29.
105. H. Gilman, R. D. Gorish, J. Org. Chem., 22, 687 (1957).
106. H. Gilman, S. Gray, Там же, 23, 1476 (1958).
107. H. Gilman, W. J. Trepka, Там же, 27, 1418 (1962).
108. J. E. Eastham, C. G. Screttas, J. Am. Chem. Soc., 87, 3276 (1965).
109. M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, J. Organometal. Chem., 10, 127 (1967).

110. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. soc. chim. France, 1964, 2000.
111. L. I. Zakharkin, O. Yu. Oklobystin, K. A. Bilevitch, Tetrahedron, 21, 881 (1965).
112. Ю. Т. Гордаш, И. А. Чернышев, В. А. Серов, Нефтехимия, 9, 429 (1969).
113. N. Matsumura, S. Hagashi, E. Imoto, Nippon Kagaku Zasshi, 11, 1801 (1976).
114. M. Kawamata, H. Tanabe, Яп. пат. 7488818 (1972); С. А., 82, 125812 (1975).
115. S. Tazuke, Chem. Communs, 1975, 237.
116. Y. Nishizima, Там же, 1975, 53.
117. J. B. Wilkes, Пат. США 4016185 (1975); С. А., 87, 5410 (1977).
118. H. J. Bestmann, Th. Denzel, H. Salbaum, Tetrahedron Letters, 1974, 1275.
119. W. S. Wadsworth, J. Org. Chem., 29, 2816 (1964).
120. H. Mohler, Radiation Chemistry, Aarau und Frankfurt am Main, 1963, p. 27.
121. B. C. McKusick, W. E. Mochel, F. W. Stacey, J. Am. Chem. Soc., 82, 723 (1960).
122. D. Hummel, H. Barzynski, Angew. Chem., 72, 630 (1960).
123. C. E. Stoops, C. L. Furrow, Science, 1961, 839.
124. N. Getoff, G. Scholes, J. J. Weiss, Tetrahedron Letters, 1960, 17.
125. N. Getoff, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 13, 205 (1962).
126. N. Getoff, Z. Naturforsch., 17b, 751 (1972).
127. F. Gutlbauer, N. Getoff, Radiochim. Acta, 3, 1 (1964).
128. H. Sakurai, K. Akimoto, S. Toki, S. Takamuku, Chem. Letters, 1975, 469.
129. G. Scholes, M. Simic, J. J. Weiss, Nature, 188, 1019 (1960).
130. G. Scholes, M. Simic, J. J. Weiss, Disc. Faraday Soc., 36, 214 (1963).
131. F. Gutlbauer, N. Getoff, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 16, 673 (1965).
132. L. R. de La Paz, N. Getoff, Radiat. Res., 28, 567 (1966).
133. N. Getoff, G. O. Scheneck, Там же, 31, 486 (1967).
134. N. Getoff, Disc. Faraday Soc., 36, 314 (1963).
135. G. Czapski, J. Rabani, G. Stein, Trans. Faraday Soc., 58, 2160 (1962).
136. K. Ishizaki, S. Sato, Chem. Letters, 1975, 123.
137. А. Л. Липидус, С. Д. Пирожков, А. А. Корякин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2814.
138. Н. М. Богородская, Н. С. Имянитов, Авт. свид. СССР № 555081 (1975); Бюлл. изобр., 1977, № 15, 66.
139. Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, Chem. Communs, 1976, 15, 605.
140. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2329.
141. H. Hashimoto, Y. Inoue, Яп. пат. 76138614 (1975); С. А., 87, 67853 (1977).
142. M. Kuraishi, Яп. пат. 7714716 (1975); С. А., 87, 38889 (1977).
143. Y. Kiso, K. Saeki, Яп. пат. 7736617 (1973); С. А., 87, 84562 (1977).
144. Пат. ФРГ 2604054 (1975); С. А., 87, 139432 (1977).
145. S. Enomoto, Яп. пат. 49116007 (1974); Kagaku Kogio, 26, 6 (1975).
146. Яп. пат. 7436612; С. А., 81, 104782 (1974).
147. Яп. пат. 7486317; С. А., 82, 139385 (1975).
148. Яп. пат. 7456911; С. А., 81, 1047814 (1974).
149. Яп. пат. 74102611; С. А., 82, 86090 (1975).
150. Яп. пат. 7564213; С. А., 83, 192583 (1975).
151. Яп. пат. 7532124; С. А., 83, 78967 (1975).
152. Яп. пат. 7571625; С. А., 83, 178325 (1975).
153. Яп. пат. 7588004; С. А., 83, 178338 (1975).
154. Яп. пат. 7571627; С. А., 83, 192602 (1975).
155. G. Bottaccio, M. Marchi, G. Chiusoli, Gazz. Chem. Ital., 107, 499 (1977).
156. Яп. пат. 7300401 (1972); С. А., 78, 83830 (1973).
157. J. Ratusky, Пат. США 159614 (1975); С. А., 86, 1895337 (1977).
158. J. Ratusky, Пат. США 165862 (1975), С. А., 86, 189542 (1977).
159. Яп. пат. 7736670 (1976); С. А., 87, 135089 (1977).
160. E. H. Boomer, H. E. Morris, J. Am. Chem. Soc., 64, 407 (1932).
161. Б. Н. Долгов, М. Н. Карпинский, Хим. тверд. топл., 4, 69 (1933).
162. V. N. Ipatieff, G. C. Monros, J. Am. Chem. Soc., 67, 2168 (1945).
163. М. Г. Розенфельд, М. Т. Русов, в сб. Катализ и катализаторы, «Наукова думка», Киев, т. 9, 1972, стр. 59.
164. М. М. Караваев, А. П. Мастеров, Производство метанола, М., 1973.
165. Ю. Б. Каган, Л. Г. Либеров, Е. В. Слизинский, С. М. Локтев, Г. И. Лин, А. Я. Розовский, А. Н. Баширов, ДАН СССР, 221, 1093 (1975).
166. S. Naito, O. Ogawa, M. Ichikawa, T. Tamari, Chem. Communs, 1972, 1266.
167. A. S. Lindsey, H. Jeskey, Chem. Rev., 57, 583 (1957).
168. I. Hirano, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, 24, 1047 (1966).
169. J. I. Inoue, Chem. Ind., 1958, 228.
170. I. Hirano, Kogyo Kagaku Zasshi, 72, 692 (1969); 73, 742 (1970).
171. С. М. Локтев, Природа, 1956, № 6, 75.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР,  
Москва