

УДК 547.1:546.311:546.26

© 1990 г.

**СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРАФИТЕ
В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ*****Аксёнов В. В., Власов В. М., Шнитко Г. Н.***

В обзоре рассмотрено использование в тонком органическом синтезе слоистых соединений графита с щелочными металлами в качестве катализаторов и реагентов. Показана высокая активность этих соединений в реакциях алкилирования, полимеризации, восстановления и некоторых других.

Библиография — 76 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1267
II. Получение слоистых соединений графита с щелочными металлами	1268
III. Строение слоистых соединений графита с щелочными металлами	1268
IV. Химические свойства	1269

I. ВВЕДЕНИЕ

В химии постоянно проявляется повышенный интерес к нетрадиционным соединениям, обладающим уникальными свойствами. В последнее время отмечается расширение сферы практического применения своеобразных по своим физико-химическим свойствам слоистых соединений графита (ССГ). Например, ССГ, будучи хорошими проводниками электричества, могут использоваться в качестве катодных материалов при создании химических источников тока, а также систем, предназначенных для хранения тепловой энергии [1]. Перспективным представляется применение ССГ как добавок, улучшающих физико-механические свойства некоторых видов абразивных материалов и порошковых легированных сталей, а также как сырья для получения новых углеродных материалов с регулируемыми физико-химическими свойствами [2]. Представляет интерес использование ССГ как катализаторов и реагентов в различных химических процессах, например при получении аммиака, искусственных алмазов [3, 4], а также в тонком органическом синтезе [3].

Имеется несколько обзорных работ, посвященных применению ССГ с щелочными металлами в органических реакциях [5–8]. Обзор [5] посвящен получению ССГ с щелочными металлами, их строению, термодинамическим и физико-химическим свойствам и включает краткое перечисление простейших реакций с участием этих соединений. В работе [6] рассмотрен ограниченный круг органических реакций: димеризации, изомеризации и полимеризации неопределенных алифатических соединений, катализируемых щелочными металлами в графите. В обзорных работах [7, 8] описаны соединения включения графита с различными веществами (кислотами, солями, щелочными металлами и т. д.) и их использование в органической химии без подробного рассмотрения реакций, протекающих в присутствии ССГ с щелочными металлами.

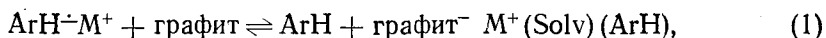
В связи с вышеперечисленным, представлялось целесообразным комплексно рассмотреть характерные свойства ССГ с щелочными металлами, акцентируя внимание на использовании этих своеобразных соединений в синтетической органической химии.

II. ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Описано три основных способа получения ССГ с щелочными металлами. На наш взгляд, самым удобным и распространенным является метод совместного нагревания щелочного металла и графита [5, 9—11], который обычно проводят в токе инертного газа. Таким путем при температурах от 100 до 500°С легко можно получить ССГ с К, Rb и Cs. Состав полученных слоистых соединений варьирует от C_8M до $C_{60}M$ (M — металл). Синтезировать этим способом аналогичные соединения графита с литием или натрием долгое время не удавалось, но в конце концов были получены ССГ состава C_nNa , где $n=60\div 68$, и C_nLi , где $n=4\div 72$ [5]. Способ получения ССГ с калием или литием под давлением ($2,0\div 8,0$ гПа, 200—300°С) позволил синтезировать соединения включения с повышенным содержанием металла $C_{2,00\div 2,5}Li$ и $C_{4,0\div 4,5}K$ [12, 13].

Еще один способ получения ССГ с щелочными металлами основан на реакции графита с металлами в растворителе [5, 11, 14, 15]. Обычно применяют полярные растворители типа аммиака, 1,2-диметоксиэтана, аминов, гексаметилфосфортриамида и т. п., а реакцию проводят при температурах от —50 до —100°С. В этом случае наряду с щелочными металлами в графит внедряется и растворитель [5, 15]. Количество внедрившегося растворителя зависит от размера его молекул. Например, при получении ССГ с калием в аммиаке отношение $K:NH_3=1:2$, а при использовании пиридина или метиламина соответствующее отношение равно 1:1.

Третий способ получения рассматриваемых ССГ предусматривает взаимодействие графита с растворами анион-радикалов ароматических соединений (дифенила, нафталина, фенантрена и др.) [5] по общей схеме



Равновесное количество щелочного металла, внедрившегося в графит, не зависит от природы анион-радикала, которая однако влияет на скорость установления равновесия. Например, равновесие (1) быстрее устанавливается в реакции с участием дифенила, чем нафталина. Это, вероятно, связано в первую очередь с электрохимическим потенциалом ароматических соединений. Так, восстановительный потенциал нафталина по отношению к дифенилу равен +0,9 В [5].

Скорость внедрения металла в графит изменяется по мере протекания реакции. Например, при использовании раствора нафталин-калий за первые 5 ч внедряется 80% калия, а для вхождения остальных 20% требуется еще 45 ч. Помимо щелочного металла в графит при таком способе получения внедряется растворитель и небольшие количества ароматического соединения [5].

III. СТРОЕНИЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Атомы углерода в графите образуют плоские сетчатые структуры с шестиугольными ячейками типа бензольных колец. Каждый атом углерода в такой системе имеет свободный π -электрон на p -орбитали, расположенной перпендикулярно плоскости молекулы. Параллельные сетки углеродных атомов соединены между собой не химическими связями, а слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что делает возможным внедрение в межслоевое пространство различных соединений. При этом графитовые слои раздвигаются и образуются ССГ, в которых нет прочных вертикальных связей, т. е. связей между внедренным соединением и атомами углерода графита.

По своему строению ССГ с щелочными металлами в зависимости от количества внедренного в графит металла подразделяются на 5 ступеней [5, 10, 11] (рис. 1). В соединениях 1-й ступени слои металла и графита чередуются, и атомы металла образуют моноатомный слой, нахо-

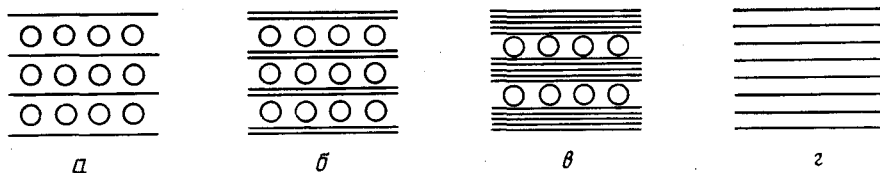


Рис. 1. Расположение слоев графита и атомов щелочных металлов в соединениях внедрения: а — ССГ 1-й ступени (C_8M); б — ССГ 2-й ступени ($C_{24}M$); в — ССГ 5-й ступени ($C_{60}M$); з — графит

дящийся на одинаковом расстоянии от ближайших углеродных слоев. В металлическом слое создается сетка, в которой расстояние между атомами составляет 4,30 Å (рис. 2). В соединениях 2-й ступени ($C_{24}M$) каждый слой металла перемежается двумя слоями графита, в соединениях 5-й ступени ($C_{60}M$) — пятью слоями. Толщина заполненного слоя графита в ССГ с одним и тем же металлом одинакова для соединений любой ступени и зависит только от размера внедрившегося металла. Межплоскостные расстояния равны 3,73, 4,50, 5,33, 5,68 и 5,94 Å для соединений Li, Na, K, Rb и Cs соответственно. При переходе к соединениям более высоких ступеней не только увеличивается число углеродных слоев, приходящихся на один слой металла, но изменяется также строение самого металлического слоя. В соединениях C_8M атомы металла расположены в треугольной сетке (рис. 2), а при переходе к соединениям 2-й ступени они перестраиваются в шестиугольную сетку, т. е. центральный атом металла выходит из плоскости решетки (рис. 2).

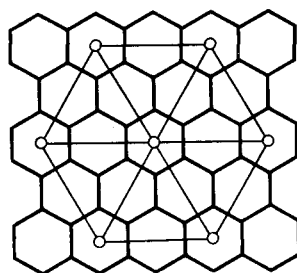
Строение ССГ, содержащих помимо щелочных металлов еще и растворитель, аналогично строению соединений, образующихся в отсутствие растворителя. Молекулы растворителя располагаются в том же слое, что и атомы металла. Расстояние между слоями графита (толщина заполненного слоя) в соединениях внедрения складывается из расстояния между теми же слоями в незаполненном графите (3,35 Å) и толщины слоя сольватированных ионов. Последняя величина равна для аммиака 6,6 Å, для метиламина 6,9 Å, для этилендиамина 8,5 Å. Толщина заполненного слоя не зависит от природы металла и ступени соединения, но зависит от размера молекул растворителя.

Очень важным представляется вопрос о природе связи в ССГ с щелочными металлами. Наиболее вероятной является модель, согласно которой слоистые соединения состоят из «металлоподобных» углеродных сеток графита и слоев ионов металла M^+ . Катионы образуются за счет передачи одного электрона от атомов металла в проводящую зону соседнего слоя графита. Следовательно, атомы щелочных металлов в ССГ полностью ионизированы и образование связи щелочного металла с углеродной сеткой графита обусловлено электростатическим взаимодействием положительно заряженных ионов металла со свободными электронами зоны проводимости соседних слоев графита [10, 11, 16, 17].

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Реакции с газами и протонодонорными соединениями

Слоистые соединения графита с щелочными металлами являются пирофорными и на воздухе воспламеняются. Поэтому их обычно получают и хранят в инертной атмосфере (гелий, аргон). Соединения типа C_8M ($M=K, Rb, Cs$) можно хранить также в атмосфере азота (табл. 1) [6]. Соединения типа $C_{24}M$ сорбируют практически все указанные в



о атом щелочного металла

Рис. 2. Расположение атомов щелочного металла в соединениях внедрения по отношению к углеродной матрице графита

Таблица 1

Отношение количества молекул газа, абсорбированных ССГ, к числу интеркалированных атомов щелочного металла ($-67 \div -190^\circ \text{C}$) [6]

ССГ	He	Ne	Ar	N ₂	H ₂ , D ₂	CH ₄
C ₂₄ K	нет	нет	нет	0,70	2,10	нет
C ₂₄ Rb	нет	нет	1,20	1,00	2,05	0,90
C ₂₄ Cs	нет	нет	1,40	1,30	2,00	1,20
C ₈ M (M = K, Rb, Cs)	нет	нет	нет	нет	нет	нет

Таблица 2

Взаимодействие соединения C₈K с некоторыми оксидами и кислородом [6]

Оксид	Температура реакции, °C		Продукты
	начало	конец	
O ₂	25	120	графит + α -KO ₂
N ₂ O	120	200	графит + α -KO ₂ + N ₂ [↑]
NO *	25	250	графит + Q ** + ?
NO ₂ *	25	100	графит + KNO ₂ + Q
SO ₂	25	300	графит + K ₂ SO ₄ + S ₂
CO ₂	120	400	графит + K ₂ CO ₃ + CO [↑]
CO	200	500	графит + K ₂ CO ₃

* Процесс экзотермический; ** Q — количество тепла, выделившееся в ходе реакции.

табл. 1 газы, включая аргон, но исключая гелий и неон, в то время как соединения C₈M не сорбируют ни один из них. Такое различие, вероятно, обусловлено тем, что в C₈M плотность ионов щелочных металлов ~ в 1,5 раза выше, чем в C₂₄M. Это препятствует вхождению молекул газа в межслоевое пространство соединений типа C₈M.

ССГ с щелочными металлами можно хранить не только в инертной атмосфере, но и в абсолютных растворителях (диэтиловый эфир, пентан и другие). Активность соединений включения в этих условиях сохраняется длительное время.

ССГ с щелочными металлами могут реагировать с различными оксидами и кислородом (табл. 2) [6]. Эти реакции, которые чаще всего начинаются при комнатной температуре, протекают с выделением тепла. В результате обычно образуются двухфазные системы, состоящие из графита и мелкодисперсной неорганической соли. Следует обратить внимание, что при взаимодействии C₈K с O₂ и N₂O образуется α -форма KO₂, которая в отсутствие ССГ обычно получается лишь при температурах ниже -75°C . При комнатной температуре устойчива β -форма этого оксида.

Соединение C₈K способно поглощать водород уже при комнатной температуре [18, 19]. При нагревании реакция ускоряется, образуются продукты состава C₈KN_x, где x зависит от температуры реакции и достигает предельного значения 0,67. Соединения C₈Rb и C₈Cs более устойчивы к водороду, чем C₈K. Максимальное значение x в C₈RbH_x, достигаемое при 60°C , равно 0,05; C₈Cs начинает реагировать с водородом выше 150°C .

Газообразные хлор, бром и йод очень энергично взаимодействуют с C₈K и C₈Cs, образуя мелкодисперсные галогениды металлов [20]. В этом случае структура ССГ полностью разрушается и по данным рентгенографического анализа итоговый образец состоит из двух фаз — графита и галогенида металла [6, 20].

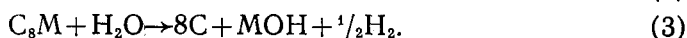
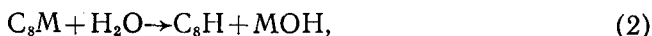
Таблица 3

Количество калия, экстрагируемого из ССГ спиртами и гликолями
(время контакта 48 ч, 23° С) [27]

Спирт (диол)	Число атомов углерода (n) в C _n K	Степень извлечения калия, %		
		циклогексаном	бензолом	ТГФ
Бутанол-2	8	24	55	67
Бутанол-2	24	36	47	64
трет-Бутанол	8	20	43	60
трет-Бутанол	24	18	40	58
Бензгидрол	24	—	20	59
Бензгидрол	12*	—	10	27
Декандиол	24	—	2	17
ПЭГ (300)**	24	—	35	50
ППГ (400)***	24	—	38	53

* Использован C₁₂Li; ** полиэтилен с мол. весом 300; *** полипропилен с мол. весом 400.

При действии воды на ССГ с щелочными металлами (K, Rb, Cs) протекают следующие реакции [21, 22]:



Поскольку в реакции (3) на 1 моль C₈M должно выделяться 0,5 моля водорода, а в опыте при добавлении воды к ССГ с щелочными металлами выделяется только 0,01÷0,08 моля, можно сделать вывод, что преобладает в этом процессе реакция (2), а остальной водород расходуется на гидрирование графита. В условиях эксперимента трудно разграничить вклад реакций (2) и (3). Во всяком случае при взаимодействии ССГ, содержащих щелочные металлы, с водой всегда фиксировалось выделение H₂ [5, 21, 22], причем количество последнего находится в сильной зависимости от размеров частиц используемого графита [23]. Полагают, что при воздействии H₂O на ССГ с щелочными металлами с водой взаимодействует только положительно заряженный слой металла, а слой графита представляет собой инертный макроанион, который не реагирует с водой, а образует с последней соединения включения [24].

Водород выделяется также при обработке водой тройных соединений типа графит/щелочной металл/растворитель, когда в качестве последнего используют ТГФ [21, 25] или аммиак [26].

Аналогично протекает взаимодействие интеркалантов щелочных металлов в графите со спиртами, но в этом случае помимо водорода образуются также соответствующие алкоголяты [21].

Важное значение имеет проведенное в работе [27] подробное исследование реакции интеркаланта калия в графите с различными спиртами и диолами, так как соединения с ОН-группой весьма распространены в синтетической органической химии. В результате обработки ССГ с калием спиртом или диолом наблюдается как выделение водорода, так и образование соответствующего алкоголята.

Количество калия, экстрагируемого из интеркаланта в виде алкоголята, зависит от строения спирта (диола), типа интеркаланта и природы растворителя, используемого для извлечения алкоголята (табл. 3). Естественно, что при уменьшении содержания калия в графите количество экстрагируемого алкоголята уменьшается, но не пропорционально мольному содержанию калия. Например, после обработки ССГ бутанол-2 циклогексан экстрагирует из C₂₄K даже больше алкоголята калия, чем из C₈K (36 и 24% соответственно). Эффективность растворителей, применяемых для извлечения щелочных металлов из интеркалантов, увеличивается в ряду циклогексан ≈ гексан < бензол < тетрагидрофуран (ТГФ) ≈ диметоксиэтан (ДМЭ) [28, 29]. Одноатомные спирты

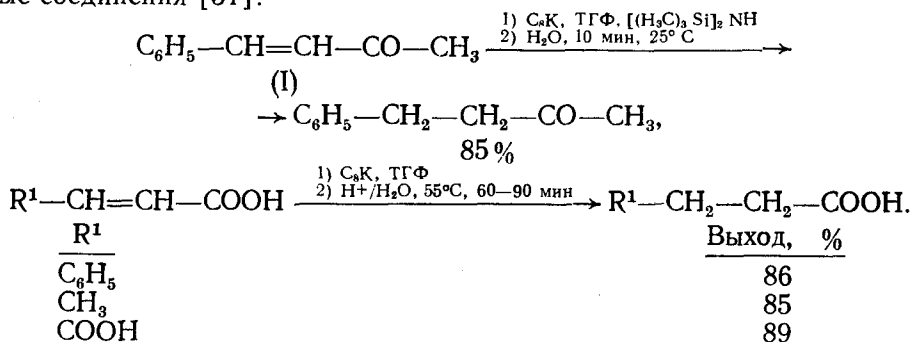
лучше экстрагируют алкоголяты, чем многоатомные. Литий переходит в спирт значительно хуже, чем калий (~в 2 раза). Наиболее полное извлечение калия наблюдается в ТГФ, когда степень извлечения достигает 60—70% (табл. 3). Извлечение затрудняет побочные процессы, протекающие при взаимодействии ОН-содержащих соединений с ССГ с щелочными металлами, а именно реакции, обусловленные выделяющимся водородом, и другие.

По мнению авторов [21] с аминами, обладающими меньшей кислотностью, чем спирты, подобные реакции не идут. Так, при добавлении циклогексиламина или пирролидона к суспензии C_8K в ТГФ выделение водорода не происходило и цвет раствора не изменялся.

2. Реакции гидрирования и восстановления

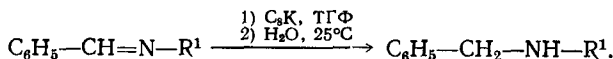
Восстановительные свойства C_8K впервые были продемонстрированы на примере реакции *бис*-(алкилфосфит)дихлорида никеля (2+) с избытком триалкилфосфита, в результате реакции был получен комплекс нульвалентного никеля — *тетракис*-(триэтилфосфит) — никель (0) [30].

Под действием интеркаланта калия в графите протекает гидрирование двойной связи в α,β -ненасыщенных кетонах и кислотах, и с хорошим выходом в мягких условиях образуются соответствующие ненасыщенные соединения [31]:



При гидрировании ненасыщенных кетонов типа (I) наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве реакционной среды смеси тетрагидрофурана и гексаметилдисилозана в соотношении 5:1.

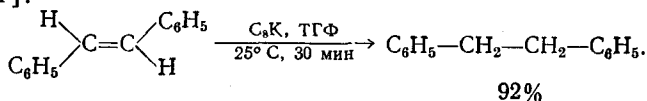
Также в мягких условиях восстанавливаются ароматические основания Шиффа, дающие соответствующие вторичные амины [31]:



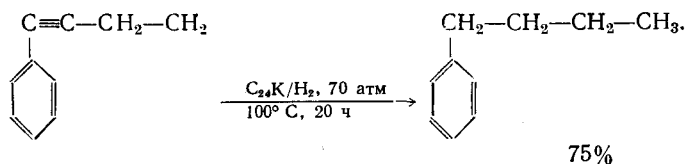
При $R^1 = \text{цикло-}C_6H_{11}$, выход 83%, $R^1 = \text{трет-}C_4H_9$ — 92%. В то же время α,β -ненасыщенные эфиры, такие, как этиловые эфиры фумаровой, гераниоловой и 3-метил-2-бутеновой кислот, образуют в этих условиях в основном продукты димеризации [31].

В работе [32] описано гидрирование водородом смесей олефинов октена-1 и 1-метилциклогексена, октена-1 и додецена-1, *цис*-октена-2 и 1-метилциклогексена-1 в присутствии $C_{24}K$ (70 атм, $100^\circ C$, 20—24 ч). Лучше всего реакция протекала при обработке интеркалантом калия смеси октена-1 и додецена-1, когда с равными выходами (по 28%) образовывались соответственно октан и додекан.

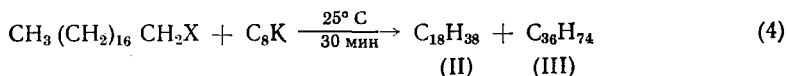
Из *транс*-стильбена в бензоле под действием H_2 и $C_{24}K$ был получен 1,2-дифенилэтан с выходом 92% (70 атм, $100^\circ C$, 60 ч). Такой же выход 1,2-дифенилэтана достигался при обработке *транс*-стильбена пятикратным избытком C_8K в ТГФ, но в более мягких условиях и без добавления водорода [31]:



Известны также примеры гидрирования тройной связи. Например, 1-фенилбутил-1 под действием $C_{24}K$ с хорошим выходом превращается в *n*-бутилбензол [32]



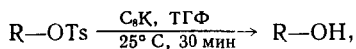
Описано восстановление под действием C_8K в мягких условиях многих первичных галогеналканов [21]



X	Растворитель	Выход, %	
		(II)	(III)
Cl	C_5H_{12}	40	—
Cl	$(C_2H_5)_2O$	93	—
Br	ТГФ	38	56
I	$(C_2H_5)_2O$	47	53
I	ТГФ	26	73

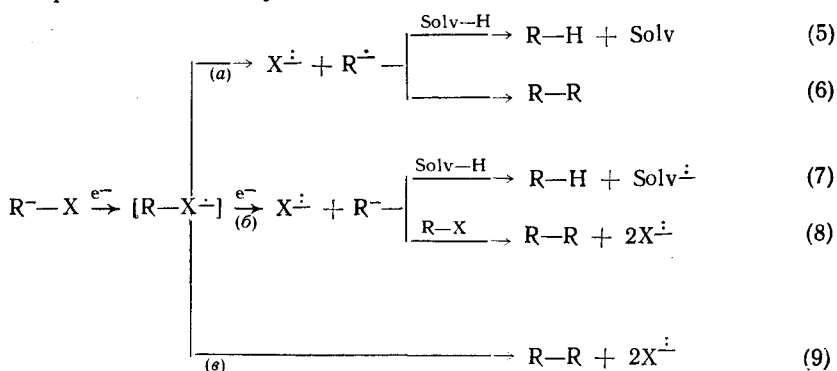
В процессе (4) восстановление является доминирующей реакцией при использовании хлорпроизводных органических соединений, особенно в диэтиловом эфире. При переходе к бром- и иодпроизводным начинает преобладать реакция Вюрца.

Тозильные производные дают в этих условиях главным образом спирты и фенолы [21]:



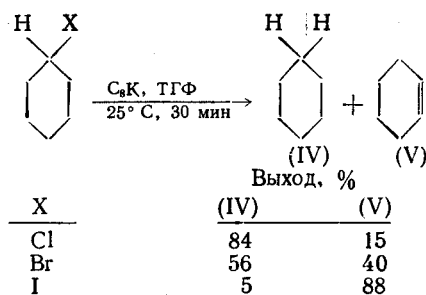
R	Выход, %
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2$	95
C_6H_5	61

Механизм восстановления галогеналканов ССГ с щелочными металлами можно представить следующей схемой:



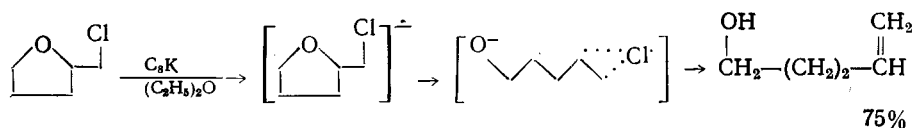
На первом этапе происходит одноэлектронный перенос с образованием анион-радикала, который далее может реагировать по нескольким направлениям (а, б, в). В результате гетеролитического разрыва связи в анион-радикальном комплексе (путь а) образуется свободный радикал, который «снимает» атом водорода с растворителя $\text{Solv}-\text{H}$ (5) или димеризуется (6). Параллельно с этим к анион-радикалу может присоединиться еще один электрон, после чего происходит фрагментация (путь б) и протекают реакции (7) и (8). Нельзя исключить и прямую димеризацию анион-радикала по пути в (9).

Галогенциклогексаны под действием C_8K восстанавливаются до незамещенных циклогексанов или циклогексенов [21]

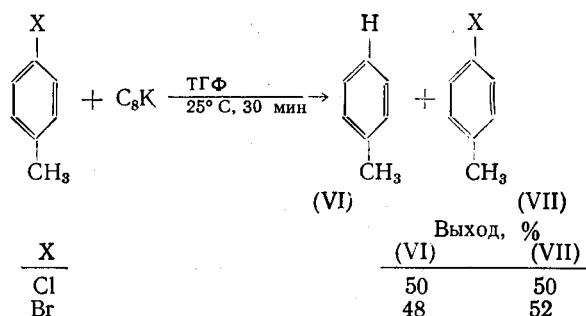


Состав продуктов этой реакции в значительной степени определяется природой заместителя X. Если X=Cl, то основным продуктом является циклогексан, при X=I преобладает дегидрогалондирование с образованием циклогексена.

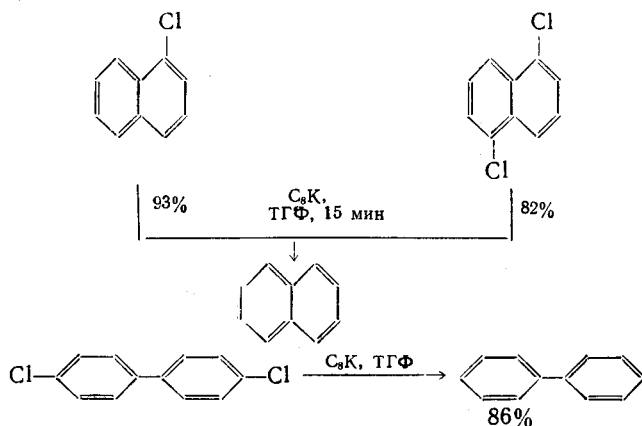
Тетрагидрофурурилхлорид под действием ССГ с калием превращается в пентен-4-ол-1 [21]



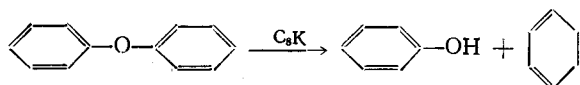
Ароматические галоидпроизводные более устойчивы к действию ССГ с щелочными металлами, и процесс восстановления идет в меньшей степени [21]



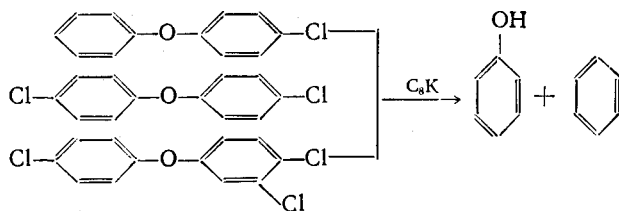
В то же время полиядерные галогенароматические соединения, а именно 1-хлорнафталин, 1,8-дихлорнафталин или 4,4'-дихлордифенил, образуют при комнатной температуре под действием C_8K соответствующие углеводороды с высоким выходом [33]



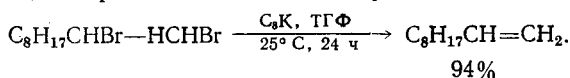
В той же работе описаны примеры расщепления связи Ar—O—Ar [33]



Реакции дегидрогалогенирования и расщепления связи Ag—O—Ag могут идти и одновременно [33]

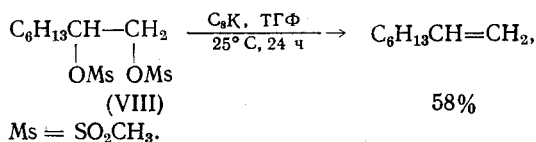


1,2-Дигалогеналканы под действием C_6K легко превращаются в соответствующие олефины [21], причем образующаяся двойная связь не подвергается гидрированию, хотя, например, стильбен количественно гидрируется до 1,2-дифенилметана в этих условиях за 30 мин [31]

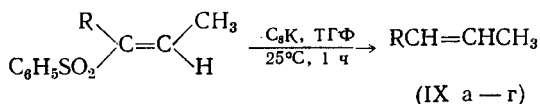


Для восстановления подобных двойных связей, вероятно, требуются более жесткие условия и присутствие избыточного водорода [6].

1,2-Дисульфоновые эфиры типа (VIII) также дают в этих условиях олефины, но с меньшим выходом, поскольку процесс элиминирования осложняется побочными реакциями [21]



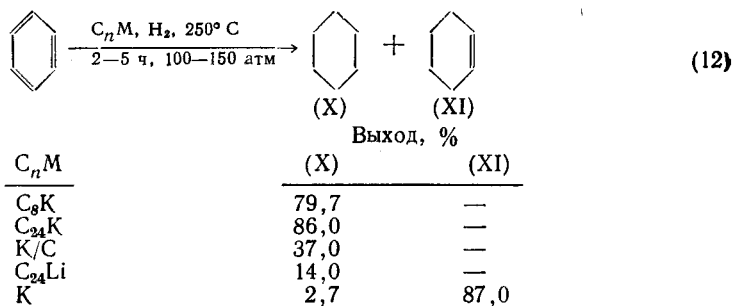
Оригинальный пример стереоселективного восстановления в присутствии C_6K α,β -ненасыщенных фенилсульфонов до алкенов с преимущественным образованием *E*-изомера приведен в работе [34]



R	Выход (IX), % (соотношение Z:E)
(а) $n\text{-C}_4\text{H}_9$	61 (30:70)
(б) $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	65 (35:65)
(в) $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	55 (35:65)
(г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	26 (40:60)

Если восстановление вести в присутствии метиламида лития, из 3-фенилсульфонундецена-2 с выходом 55% образуется ундецен-2, в составе которого изомер *Z* является основным (65%) [34].

С использованием интеркалантов калия в графите удалось провести каталитическое гидрирование бензола и алкилбензолов в относительно мягких условиях [35]

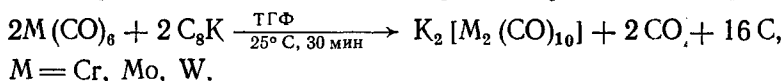


Наиболее эффективными катализаторами этого процесса являются C_6K и C_{24}K . Металлический калий, нанесенный на активный углерод с удель-

ной поверхностью 890 м²/г, значительно уступает по каталитической активности интеркаланта калия (удельная поверхность С₈К и С₂₄К менее 10 м²/г). Еще менее активен ССГ с литием. В присутствии металлического калия основным продуктом реакции является циклогексен.

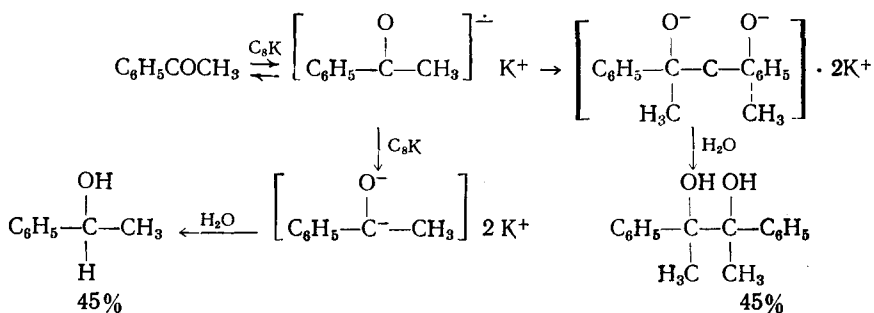
Толуол и пропилбензол также могут быть восстановлены в аналогичных условиях под действием С₂₄К, но выход гидрированных продуктов в этом случае значительно ниже. Из толуола образуется метилциклогексан с выходом 8%, а из пропилбензола — пропилциклогексан с выходом 49%. В этом случае процесс осложняется деалкилированием, и в продуктах реакции присутствуют метан, циклогексан и другие соединения [35].

Свидетельством значительной восстановительной активности ССГ с щелочными металлами является возможность их использования для получения из карбониллов металлов биядерных карбониллов [36]

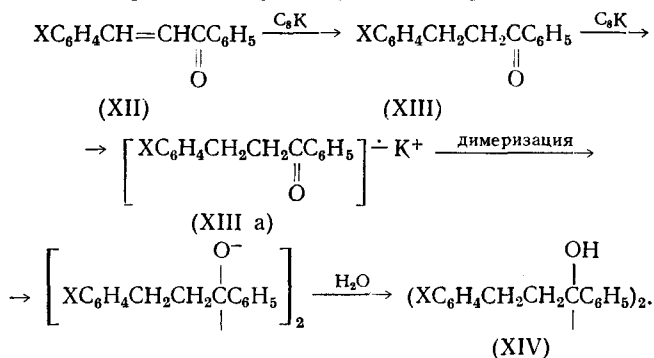


Пентакарбонил железа и дикобальтоктакарбонил также могут быть восстановлены с помощью С₈К до K₄[Fe₂(CO)₈] и K[Co(CO)₄] соответственно. Преимуществами этого способа восстановления, по сравнению со способами, основанными на применении NaBH [37] или амальгамы натрия [38], являются меньшая продолжительность процесса (30 мин против 18—1400 ч) и высокая селективность (99%).

Слоистые соединения графита с щелочными металлами применяются для восстановления ряда кетонов [39]. Например, бензофенон количественно превращается в бензгидрол под действием С₈К в ТГФ при 25°С за 2 ч. Однако процесс восстановления ацетофенона может идти в двух направлениях и после гидролиза водой в равных количествах образуются соответствующий спирт и пинакол. Предполагается, что реакция идет по следующему механизму:



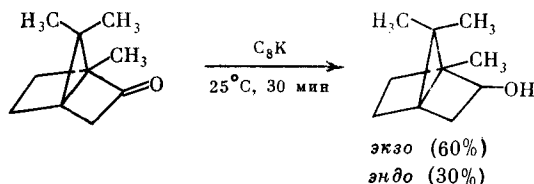
Процесс гидрирования двойной связи и восстановления карбонильной группы описан в работе [7] следующим образом:



В халконе (XII) под действием ССГ с калием вначале, вероятно, гидрируется двойная связь и образуется соединение (XIII), которое потом дает анион-радикал (XIIIa). Димеризация анион-радикала (XIIIa) с

последующим протонированием приводит к получению соединения (XIV). Соотношение выходов соединений (XIII) и (XIV) зависит от природы заместителя X: увеличение его донорного характера способствует образованию соединения (XIV).

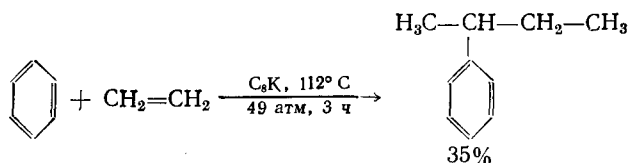
Интересные результаты были получены при восстановлении камфоры в присутствии ССГ с калием, когда в качестве основного продукта реакции был зафиксирован *экзо*-спирт [39]:



Если восстановление камфоры вести традиционными способами (с использованием металлического калия в спирте или неинтеркалированного калия в присутствии графита), то образуется только *эндо*-спирт. Такую региоселективность C_8K можно объяснить специфической адсорбцией кетона на поверхности интеркаланта.

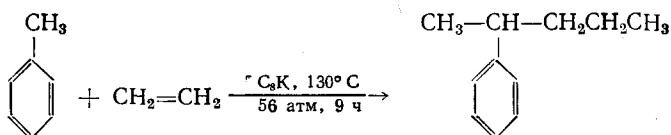
3. Реакции алкилирования

Одним из первых примеров алкилирования в присутствии интеркалантов щелочных металлов было взаимодействие бензола с этиленом [40]



Основным продуктом реакции является 2-фенилбутан, помимо этого образуются другие моноалкилбензолы и *м*-диалкилбензолы. В более жестких условиях (200°C , 20 ч, 63 атм) выход 2-фенилбутана уменьшается до 23% и кроме указанных продуктов образуется 19% дифенила.

При взаимодействии этилена с толуолом в присутствии C_8K происходит алкилирование боковой цепи, и с выходом 50% образуется 2-фенилпентан [40]



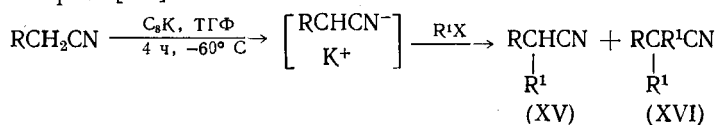
В более жестких условиях (155°C , 68 атм, 3 ч) основным продуктом реакции становится *н*-пропилбензол (48%), а выход 2-фенилпентана падает до 17%. Ранее было показано, что алкилирование в боковую цепь может идти под действием металлического натрия, но только в присутствии промоторов (антрацена, фенантрена и др.) [41]. В этом случае из толуола и этилена образуется преимущественно *н*-пропилбензол (57—71%), а выход 2-фенилпентана не превышает 22%. Таким образом, алкилирование, инициируемое C_8K , является эффективным способом наращивания боковой цепи ароматических соединений.

В работе [42] приведены примеры алкилирования ряда кетонов в присутствии натрия (калия) в графите или на древесном угле. В реакции алкилирования циклогексанона иодистым метилом, катализируемой натрием на древесном угле, наряду с продуктами моно- (53%) и диалкилирования (18%) образуется значительное количество циклогексанола (до 11%). При использовании в этой реакции натрия в графите (растворитель гексан) выход продукта восстановления (циклогексанола)

снижается до 4%, но одновременно падает и выход продукта монозамещения (до 40%), тогда как содержание дизамещенного продукта возрастает до 27%. Если в качестве растворителя применять ТГФ, то алкилирование еще более осложняется восстановлением (до 27%), а выход моноалкилированного продукта (23%) почти сравнивается с выходом диалкилированного соединения (25%). Подобные результаты были получены и при взаимодействии 2-метилциклогексанона или 4-трет-бутил-циклогексана с иодистым метилом [42].

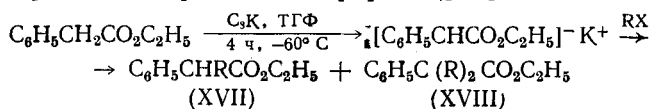
Значительный выход монозамещенного продукта достигается при алкилировании 1- и 2-тетралона бромистым аллилом или иодистым метилом [42]. Например, при взаимодействии 1-тетралона с бромистым аллилом в гексане в присутствии C_8K выход моноалкилированного продукта составил 98%. Сравнимый выход (95%) был получен в присутствии натрия на угле. Однако при иницировании этого процесса C_8K в ТГФ выход монозамещенного соединения снижается до 62%, причем содержание продукта дизамещения одновременно возрастает до 38% [42].

Соединения с активной метиленовой группой, такие, как нитрилы, сложные эфиры и т. п., способны депротонироваться в присутствии интеркалантов щелочных металлов, образуя карбанионы, которые далее подвергаются алкилированию галогеналкилами или реагируют с соединениями, имеющими кратную связь, например с альдегидами. В ТГФ при низкой температуре алкилируется даже такая слабая CN -кислота как ацетонитрил [43]



R	R ¹ X	Выход, %	
		(XV)	(XVI)
H	1-C ₈ H ₁₇ Br	65	7
H	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	42	—
C ₆ H ₅	CH ₃ I	60	6
C ₆ H ₅	1-C ₄ H ₉ Br	67	3

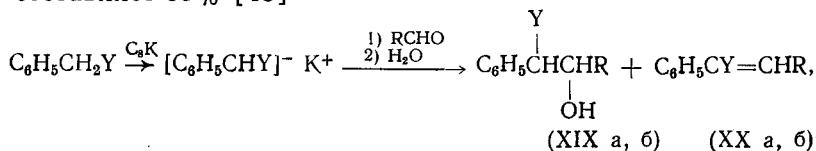
Аналогично протекает и реакция с эфирами [43]



RX	Выход, %	
	(XVII)	(XVIII)
CH ₃ I	70	4
1-C ₄ H ₉ Br	70	5
2-C ₃ H ₇ Br	45	4

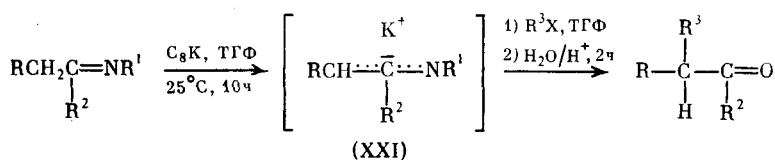
Следует отметить, что в присутствии C_8K идет преимущественно моноалкилирование, тогда как при использовании, например, трет-бутилата или трет-бутоксид лития выход моноалкилированного продукта составил 10 и 14% соответственно [44]. Таким образом, алкилирование в присутствии интеркалантов щелочных металлов является удобным методом получения монозамещенных нитрилов и эфиров.

В присутствии C_8K нитрилы и эфиры реагируют с альдегидами с образованием β-гидроксинитрилов (XIXa) или эфиров (XIXб), а также α,β-ненасыщенных соединений (XXa) и (XXб); общий выход (XIXa) и (XXa) составляет 35% [43]



- а) $Y = CN$; $R = C_3H_7$, C_6H_5 ;
б) $Y = CO_2C_2H_5$; $R = C_3H_7$, C_6H_5 .

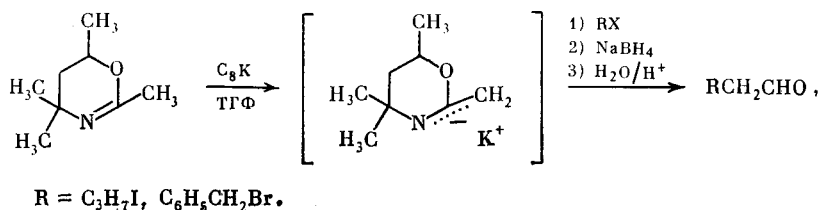
Под действием C_8K различные основания Шиффа дают соответствующие альдегиды или кетоны [45]



$R = H, \text{Alk}, \text{Ar}$; $R^1 = \text{трет-}C_4H_9, \text{цикло-}C_6H_{11}$; $R^2 = H, \text{Alk}$;
 $R^3 = \text{Alk}$; $X = Cl, Br, I$.

На первой стадии получают калиевую соль енаминного аниона типа (XXI), которая взаимодействует с галогеналкилом, а в дальнейшем подвергается кислотному гидролизу. Процесс может осложняться реакцией Вюрца, поэтому для достижения оптимального выхода продуктов важно правильно подбирать соотношение реагентов. Наилучшие результаты (выход 50—70%) были получены при соотношении реагентов имин: $C_8K : R^3X = 1 : 2 : 2$ [45].

Аналогично протекают реакции 2,4,4,6-тетраметил-5,6-дигидро-1,3-оксазина с иодистым пропилом и бромистым бензилом, в результате чего с выходами 50 и 58% образуются соответствующие альдегиды [45]:



4. Реакции полимеризации и изомеризации

Известно, что щелочные металлы катализируют полимеризацию [46], поэтому не удивительно, что одним из первых примеров использования интеркалантов щелочных металлов в органической химии оказались реакции этого типа.

Этилен полимеризуется в присутствии каталитических количеств C_8K в изоктане или *n*-гептане при $200^\circ C$ и 70 атм, и за 6—20 ч образуется набор *транс*-моноолефинов C_8-C_{14} и небольшие количества твердого полиэтилена с низким молекулярным весом, имеющего линейную структуру [47]. При более низких температурах ($120-150^\circ C$) в присутствии этого же катализатора полимеризация этилена не идет даже за время более 120 ч.

При использовании в качестве растворителей бензола, толуола или изопропилбензола наблюдается алкилирование этих соединений этиленом и выход продуктов полимеризации резко снижается [47].

При сравнении полимеризации этилена в присутствии металлического калия, распыленного на хлористом калии или оксиде натрия показано, что металлический калий на Na_2O вообще не инициирует этот процесс, а в присутствии металлического калия на KCl образуется примерно в 3 раза меньше продуктов полимеризации (C_4-C_8), чем под действием C_8K , а твердый полиэтилен не образуется вообще. В то же время известно, что металлический калий на Na_2O является эффективным катализатором взаимодействия толуола и изопропилбензола с алкилгалогенидами [48].

Под действием C_8K и $C_{24}K$ из стирола за 18 ч при $30^\circ C$ образуется полистирол с выходами 17 и 18% соответственно [49, 50], тогда как в присутствии металлического калия выход продукта полимеризации достигает 55%. Однако в первом случае молекулярный вес полимера ~ в 2 раза выше, чем во втором. Выход полимера удается резко повы-

силь, проводя реакцию в растворителях. Так, при полимеризации полистирола в ТГФ в присутствии C_8K (4 ч, $23^\circ C$) полистирол образуется с выходом 98% [51]. Наиболее подходящим растворителем для подобных процессов полимеризации является ТГФ. В 1,2-диметоксиэтане выход полистирола составил 53%, в бензоле 30% и в гептане только 5%. Выход полистирола снижается и при уменьшении содержания калия в графите. Если, как указано выше, в присутствии C_8K (ТГФ, 4 ч, $23^\circ C$) выход полимера достигает 98%, то в присутствии $C_{24}K$ он равен в тех же условиях при использовании $C_{32}K$ только 13% [51]. Метилметакрилат и акрилонитрил полимеризуются хуже, чем стирол. Так, при использовании в качестве катализатора $C_{16}K$ максимальный выход полиметилметакрилата в ТГФ составил 60%, а полиакрилонитрила 10%.

Бутадиен лучше полимеризуется под действием C_8K или $C_{24}K$ в отсутствие растворителей ($30^\circ C$, 30 мин), конверсия составляет 100%. В растворителе (циклогексан) выход полимера обычно ниже ($40\div 80\%$) [49].

Изопрен также лучше полимеризуется в присутствии C_8K и $C_{24}K$ без растворителя, выход полимера (12 ч, $75^\circ C$, содержание катализатора 1%) составляет 100% [43]. Полимер состоит главным образом из 3,4- (56% при использовании C_8K) и 44% при использовании $C_{24}K$) и *транс*-1,4- (37% в обоих случаях) продуктов присоединения. Полимеризация в циклогексане ($75^\circ C$) протекает с выходом $15\div 40\%$. Этим данным противоречат результаты [50], согласно которым изопрен полностью полимеризуется в циклогексане при $75^\circ C$ за 12 ч, в присутствии тех же катализаторов.

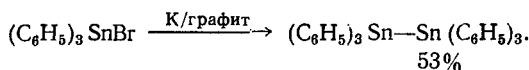
Анионная полимеризация стирола, метилметакрилата, бутадиена и изопрена также успешно инициируется интеркалантом лития [52]. Стирол лучше полимеризуется в толуоле (34,5% за 48 ч), чем в диметоксиэтане (16,5% за 144 ч). Следует отметить большую активность фторида лития по сравнению с $C_{12}Li$ при полимеризации метилметакрилата: в присутствии LiF в толуоле или диметоксиэтане процесс протекает на 100% [53, 54], тогда как в присутствии $C_{12}Li$ в ДМЭ выход полимера составляет 80%, а в толуоле 0%. Для полимеризации бутадиена и изопрена наиболее подходящим растворителем является циклогексан ($15^\circ C$, 42—168 ч), выходы полибутадиена и полиизопрена составляют 51 и 80% соответственно [52].

При полимеризации изопрена под действием ССГ, содержащих переходные металлы и калий, образуется высокомолекулярный аморфный полиизопрен, который состоит преимущественно из продуктов присоединения типа 3,4 [55]. В присутствии соединений графита, содержащих только переходный металл, полимеризация изопрена не идет, а полимер, образующийся под действием ССГ с калием, содержит продукты как 3,4-, так и 1,4-присоединения. Наиболее стереоспецифичными являются катализаторы $C_{9,5}CoK_2$ и $C_{9,5}CoK$, при использовании которых содержание 3,4-звеньев в полиизопрене достигает 95%. Стереоспецифичность соединений общей формулы C_nMK_2 уменьшается в ряду $Co > Mo > Fe > Ni$. Увеличение содержания калия сверх стехиометрического, отвечающего формуле C_nMK_2 , снижает стереоспецифичность этой реакции [55].

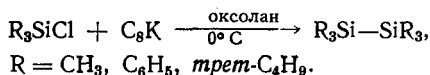
Под действием $C_{24}K$ успешно протекает полимеризация окиси этилена (ТГФ, $20^\circ C$). При оптимальной продолжительности процесса 40—50 мин и концентрации катализатора 0,01 М степень полимеризации составляет 60—70% [56].

На примере полимеризации β -пропиолактона была изучена активность ряда катализаторов, которые можно расположить в порядке убывания активности в следующий ряд (выход полимера, в %): C_8HgK (100) $> C_{24}K$ (98) $> C_{12}Li$ (94) $\simeq C_{24}K \cdot ДМЭ_2$ (94) $> C_{28}K \cdot ДМСО$ (84) $> C_8K$ (77) [57]. Эффективным катализатором полимеризации σ -валеролактона является $C_{24}K$ в ксилоле или ТГФ [58]. Выход поли(σ -валеролактона) в присутствии $C_{24}K$ на 20% выше, чем в присутствии металлического калия (91 и 70% соответственно), и более чем

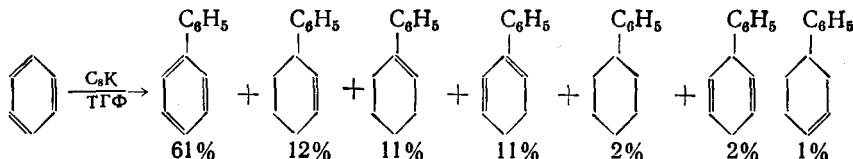
Некоторые металлоорганические соединения под действием ССГ с щелочными металлами претерпевают аналогичные превращения. Например, бромид трифенилолова образует в этих условиях преимущественно гексафенилдиستانнат [60]



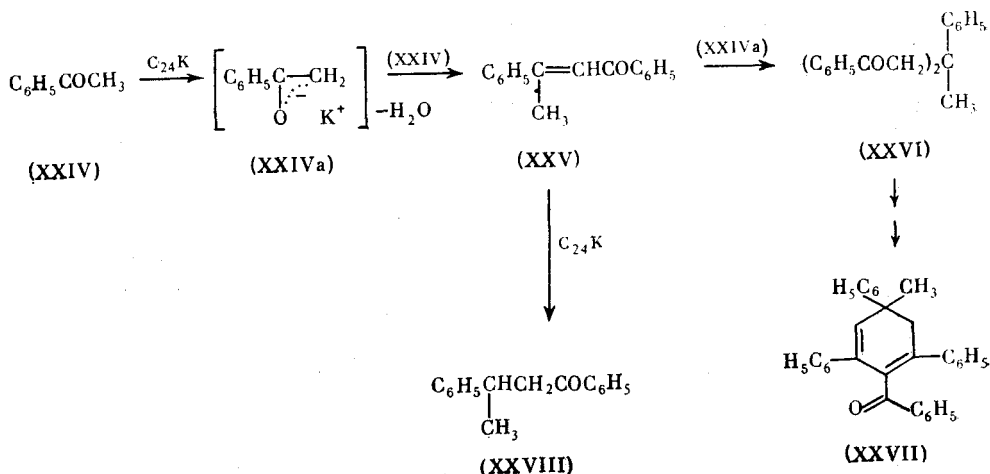
Триалкилпроизводные хлорсиланов под действием C_8K претерпевают аналогичные превращения, давая продукты димеризации [61]



Ранее отмечалось, что бензол в присутствии C_8K и H_2 преимущественно подвергается гидрированию с образованием циклогексана [34]. В отсутствие водорода в среде ТГФ реакция протекает иначе [62]



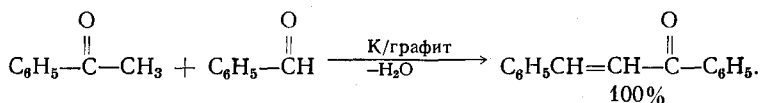
В этих условиях протекает количественная димеризация, сопровождаемая частичным или полным гидрированием одного из колец. Интересно отметить, что продуктов гидрирования обоих бензольных колец зафиксировано не было. Если процесс вести без ТГФ, то никакого превращения бензола под действием C_8K за 4 нед. при 50°C не происходит [62]. Конденсация ацетофенона может инициироваться различными щелочными металлами (Na и K), а также C_{24}K [7]



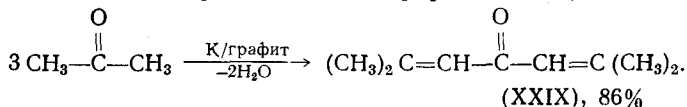
Кротоновая конденсация двух молекул ацетофенона приводит к получению соединения (XXV), которое может подвергаться гидрированию с образованием соединения (XXVIII) или вступать в реакцию Михаэля, давая в результате присоединения енолят-аниона (XXIVa) к активированной кратной связи соединение (XXVI). Последнее также, вероятно, подвергается последовательному превращению по Михаэлю и кротоновой конденсации с образованием продукта (XXVII). Соотношение выходов соединений (XXVI)—(XXVIII) зависит от условий проведения процесса. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве катализатора металлического натрия, когда выход соединения (XXVI) достигает 65—80%. При этом образуется значительное количество гидрированного продукта (XXVIII) (10—15%). Выход последнего снижается, если процесс вести в присутствии C_{24}K , однако в этом случае и вы-

ход (XXVI) падает до 45—55%, так как начинает протекать циклизация (XXVI) в (XXVII). Направление реакции существенно зависит от температуры. При 40° С образуется 40% соединения (XXVI) и 5% соединения (XXVII). При 95° С только 30% ацетофенона (XXIV) превращается в продукт (XXVI), однако выход соединений (XXV) и (XXVII) возрастает до 22%. В присутствии пленки из металлического калия выход соединений (XXV) и (XXVIII) возрастает еще больше, а выход продукта (XXVI) снижается до 20—40%.

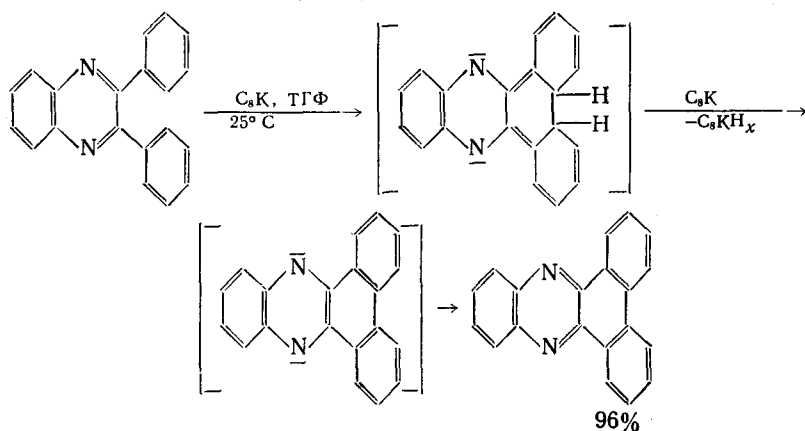
В присутствии ССГ с калием ацетофенон конденсируется с бензальдегидом, давая с количественным выходом халкон [63]



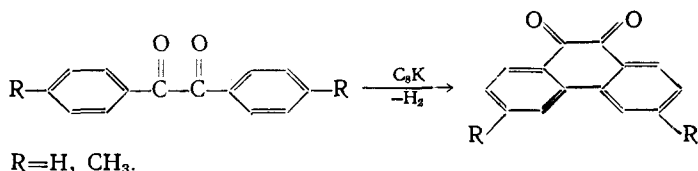
Ацетон в аналогичных условиях дает форон (XXIX) [63]



Оригинальный способ внутримолекулярной карбоциклизации различных гетероциклических систем под действием C_8K приведен в работе [64]. Ряд хиноксалинов (2,3-дифенилхиноксалин, 2,3-дифенилдибензо-[d]-хиноксалин и 2,3-ди-*n*-толилхиноксалин) под действием ССГ с калием образует соответствующие феназины с выходами 60—96%

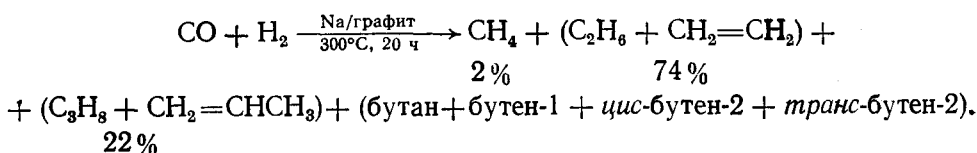


Попытки проведения этой реакции в присутствии диспергированного калия (вместо C_8K) приводят к разложению продуктов. В качестве реакционной среды ДМЭ предпочтительнее, чем ТГФ [64]. Этот способ внутримолекулярной карбоциклизации под действием C_8K является довольно общим и позволяет получать широкий круг полициклических соединений. В частности, таким образом можно получить фенантрехинон из бензила в присутствии C_8K [65]



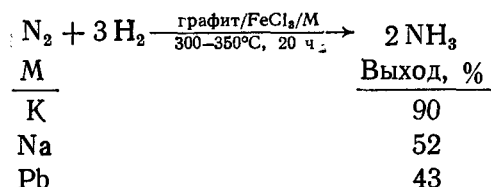
6. Другие реакции

Интеркалант натрия в графите катализирует взаимодействие монооксида углерода с водородом (реакция Фишера-Тропша) [66], приводящее к образованию смеси углеводородов от C_1 до C_4 .



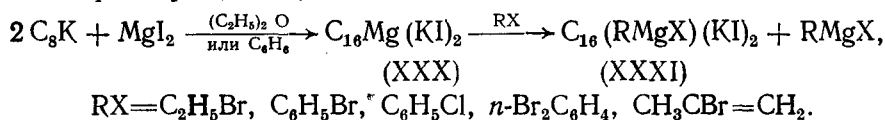
Выход продуктов увеличивается, если используется интеркалант калия в графите совместно с хлоридами переходных металлов (FeCl_3 , RuCl_3 , OsCl_3 , MoCl_3 , PtCl_4 , NiCl_2 , PdCl_2 , WCl_6). В присутствии ССГ, содержащих только хлориды (без металлического калия), эта реакция не идет.

Системы типа графит / FeCl_3 /M ($M=\text{K}$, Na Rb) катализируют также синтез аммиака из азота и водорода [67]



Наиболее активным в этом процессе оказался катализатор, содержащий калий, а наименее — комплекс с рубидием. При использовании в ССГ с калием вместо FeCl_3 других солей (RuCl_3 , OsCl_3 , MoCl_5) процент превращения ниже и составляет соответственно 30, 60 и 1%. Применение системы графит / OsCl_3 /K приводит также к образованию заметных количеств углеводородов (метан, этан и т. д.) [67].

Интересное применение C_8K описано в работе [68]. При обработке этого интеркаланта иодидом магния получают соединение (XXX), которое реагирует с рядом алкил- и арилгалогенидов, давая своеобразный реактив Гриньяра (XXXI):



Реакции идут лучше в неполярном бензоле (выход 83—98%), чем в эфире (40—70%). Выделяемое в виде сыпучего порошка соединение (XXXI) можно использовать в классических реакциях по Гриньяру (табл. 4). Весьма важно, что реактивы Гриньяра, полученные таким способом, могут храниться длительное время без существенной потери своей активности.

В результате реакции интеркалантов щелочных металлов в графите с перфторорганическими соединениями (перфторированные амины, перфтордекалин и др.) образуются соответствующие фториды щелочных металлов, внедренные в графит [69], которые являются активными ос-

Таблица 4

Реакции $\text{C}_{16}(\text{RMgX})(\text{KI})_2$ с электрофильными реагентами [68]

RMgX в $\text{C}_{16}(\text{RMgX})(\text{KI})_2$	Электрофильный реагент	Выход продукта, %		
		RCOOH	$\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH}$	RH
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	—	88 (84)	—
	CO_2	87 (82)	—	—
	H_2O	—	—	96 (93)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	—	87 (84)	—
	CO_2	93 (88)	—	—
	H_2O	—	—	95 (92)

* В скобках указаны выходы, достигаемые при использовании реактива $\text{C}_{16}(\text{RMgX})(\text{KI})_2$, хранившегося в течение 300 сут.

Экстракция калия из $C_{24}K$ ароматическими соединениями [76]
(раствор в ДМЭ $5 \cdot 10^{-2}$ М, время контакта 48 ч, 23° С)

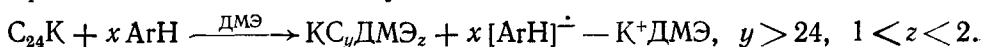
№ п/п	Соединение	Средство к электрону (E_0)	Степень извлечения К, %
1	Дифенил	0,0	15
2	Нафталин	0,09	18
3	Фенантрен	0,17	25
4	Пирен ¹	0,06	38
5	Коронен	0,70	24
6	Антрацен	0,78	49
7	Аценафтен	1,12	76
8	α -Метилстирол	—	11
9	Стильбен	—	18
10	2-Винилнафталин	—	43
11	Бензонитрил	—	75
12	4-Метилбензофенон	—	80
13	Бензофенон	—	83
14	Флуоренон	—	93
15	1-Цианпирен	—	99

* Определено потенциометрически в ДМЭ по отношению к анион-радикалу дифенила.

новными катализаторами некоторых органических реакций [70], а также эффективными фторирующими агентами [71].

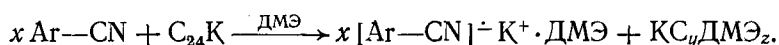
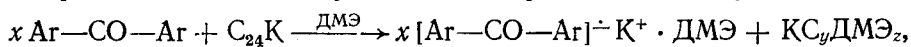
В ряде работ изучался изотопный обмен водорода и дейтерия в присутствии ССГ с щелочными металлами [72—74]. Активность интеркалантов в этой реакции уменьшается в ряду $C_{24}K > C_{36}K \gg C_8K_{0,67} \gg C_8K \approx 0$. Нулевая активность C_8K , вероятно, обусловлена тем, что ни водород, ни дейтерий не могут войти в межслоевое пространство этого соединения включения, из-за высокой плотности ионов щелочного металла [6]. В то же время водород в метане обменивается на дейтерий как в присутствии $C_{24}K$, так и C_8K . Скорость обмена в присутствии $C_{24}K$ более чем в 2 раза превышает скорость обмена при участии C_8K [75].

В работе [76] рассмотрено образование в реакциях $C_{24}K$ с различными органическими соединениями надежно фиксируемых анион-радикалов. Примеры извлечения калия рядом органических соединений с образованием соответствующих анион-радикалов приведены в табл. 5. В случае полициклических ароматических соединений (табл. 5, № 1—7) этот процесс можно описать следующей схемой:



Степень извлечения калия существенно зависит от сродства полициклического соединения к электрону. Если степень извлечения калия нафталином ($E_0 = 0,09$) составляет только 18%, то для аценафтена ($E_0 = 1,12$) эта величина возрастает до 76% [76]. Вероятно, по этой же причине появление двойной связи в боковой цепи арена также способствует увеличению степени извлечения калия (табл. 5, ср. № 1 и 9, 2 и 10).

Значительно более эффективными экстрагентами калия являются ароматические нитрилы и кетоны (табл. 5, № 11—15). Образование анион-радикалов в этих случаях идет, вероятно, по следующим схемам:



Приведенные примеры демонстрируют высокую электронодонорную способность ССГ с щелочными металлами по отношению к слабым акцепторам электронов и подтверждают предположение о том, что слоистый графит в ССГ с щелочными металлами можно рассматривать как макрополианионы, в которых электроны расположены на различных энергетических уровнях.

Таким образом, слоистые соединения графита с щелочными металлами используются в различных областях органического синтеза в качестве льюисовских оснований и одноэлектронных восстановителей. Их преимущества по сравнению с щелочными металлами заключаются в том, что они обеспечивают более мягкие условия проведения реакций, легкое отделение продуктов взаимодействия, позволяют регулировать селективность и стереоселективность процессов путем изменения природы щелочного металла в ССГ и типа интеркаланта.

К недостаткам использования ССГ с щелочными металлами в органическом синтезе следует отнести их высокую чувствительность к присутствию следов кислорода и воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tonzain P., Michel J., Blum P.//Synth. Met. 1983. V. 8. P. 313.
2. Альфер С. А., Скоропанов А. С., Вечер А. А. и др.//Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 2142.
3. Вольпин М. Е.//Вестн. АН СССР. 1980. № 3. С. 21.
4. Kalashnikov Ya. A., Timofeyeva N. V., Farafontov V. I.//Synth. Met. 1982. V. 4. P. 363.
5. Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.//Успехи химии. 1971. № 9. С. 1568.
6. Boersma M. A. M.//Cat. Rev.-Sci. Eng. 1974. V. 10. P. 243.
7. Setton R., Beguin F., Piroelle S.//Synth. Met. 1982. V. 4. P. 299.
8. McKillop A., Young D. W.//Synthesis. 1979. № 7. P. 481.
9. Herold A.//Bull. Soc. chim. France. 1955. № 7. P. 999.
10. Bartlett N., McQuillan B. W.//Intercalation Chemistry/Eds. M. S. Whittingham, A. J. Jacobson N. Y.—L.: Acad. Press, 1982. P. 19.
11. Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures. V. 6. Intercalated Layered Materials/Eds. F. A. Levy. Dordrecht—Boston—London: D. Reidel Publ., 1979. 578 p.
12. Семенов К. Н., Авдеев В. В., Мордкович В. З.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. С. 1402.
13. Семенов К. Н., Авдеев В. В., Мордкович В. З.//Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. С. 2236.
14. Ginderow D., Setton R.//Carbon. 1968. V. 6. P. 81.
15. Beguin F., Setton R.//Ibid. 1975. V. 13. P. 293.
16. Salzano F. J., Aronson S., Bellafiore D.//J. Chem. Phys. 1966. V. 49. P. 434.
17. Salzano F. J., Aronson S.//Ibid. 1965. V. 43. P. 149.
18. Saehr D., Herold A.//Bull. Soc. chim. France. 1965. № 11. P. 3130.
19. Herold A., Saehr D.//Ibid. 1960. № 6. P. 1039.
20. Diebold R., Herold A.//Ibid. 1963. № 3. P. 578.
21. Bergbreiter D. E., Killough J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2126.
22. Bergbreiter D. E., Killough J. M.//J. Chem. Soc. Commun. 1976. № 22. P. 913.
23. Schlögl R., Boehm H. P.//Carbon. 1984. V. 22. P. 351.
24. Ebert L. B.//J. Mol. Catal. 1982. V. 15. P. 275.
25. Stein C., Bonnetain L., Gole J.//Bull. Soc. chim. France. 1966. № 10. P. 3166.
26. Rudorff W.//Angew. Chem. 1959. B. 71. S. 487.
27. Rashkov I. B., Panayotov I. M., Shishkova V. C.//Carbon. 1979. V. 17. P. 479.
28. Merle G., Mai Ch., Gole J., Rashkov I. V.//Ibid. 1977. V. 15. P. 243.
29. Co-Minh-Duc, Mai Ch., Riviere R., Gole J.//J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 991.
30. Jensen K. A., Nygaard B., Elisson G., Nielsen P. H.//Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. P. 768.
31. Contento M., Savoia D., Trombini C., Umani-Ronchi A.//Synthesis. 1979. № 1. P. 30.
32. Lalancette J. M., Roussel R.//Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 2110.
33. Lissel M., Kottmann J., Tamarkin D., Rabinovitz M.//Z. Naturforsch. 1988. B. 43b. S. 1211.
34. Savoia D., Trombini C., Umani-Ronchi A.//J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1977. № 2. P. 123.
35. Ichikawa M., Inoue Y., Tamary K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. № 16. P. 928.
36. Ungurenasu C., Palie M.//Ibid. 1975. № 10. P. 388.
37. Behrens H., Haag W.//Chem. Ber. 1961. B. 94. S. 312.
38. Hayter R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 4376.
39. Lalancette J. M., Rollin G., Dumas P.//Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 3058.
40. Podal H., Foster W. E.//J. Org. Chem. 1958. V. 23. P. 401.
41. Pines H., Veseley J. A., Ipatief V. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 554.
42. Hart H., Chen B. L., Peng C. T.//Tetrahedron Lett. 1977. № 36. P. 3121.
43. Savoia D., Trombini C., Umani-Ronchi A.//Ibid. 1977. № 7. P. 653.
44. Watt D. S.//Ibid. 1974. № 9. P. 707.
45. Savoia D., Trombini C., Umani-Ronchi A.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2907.
46. Clusius K., Mollet H.//Helv. Chim. Acta. 1956. V. 39. P. 363.

47. Podall H., Foster W. E., Giraitis A. P.//J. Org. Chem. 1958. V. 23. P. 82.
48. Claff C. E., Morton A. A.//Ibid. 1955. V. 20. P. 440.
49. Parrod J., Beinert G.//J. Polym. Sci. 1961. V. 53. P. 99.
50. Parrod J., Beinert G. Пат. 1091753 ФРГ//С. А. 1961. V. 55, 25366a.
51. Panayotov I. M., Rashkov I. B.//J. Polym. Sci. 1972. V. 10. P. 1267.
52. Merle G., Pascault J. P., Pham Q. T. et al.//Ibid. 1977. V. 15. P. 2067.
53. Pascault J. P., Kawak J., Gole J., Pham Q. T.//Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 997.
54. Pascault J. P., Chastrette F., Pham Q. T.//Ibid. 1976. V. 12. P. 273.
55. Черненко Г. М., Тилякова Е. И., Какулия Ц. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25. С. 919.
56. Panayotov I. M., Berlinova I. M., Rashkov I. B.//J. Polym. Sci. 1975. V. 13. P. 2043.
57. Rashkov I. B., Panayotov I. M., Gistov I.//Polymer Bulletin. 1981. № 4. P. 97.
58. Rashkov I., Gistov I.//J. Polym. Sci.: Pol. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 905.
59. Volpin M. E., Novikov Yu. N., Kopylov V. M. et al.//Synth. Met. 1982. V. 4. P. 331.
60. Glocing F., Kingston D.//Chem. and Ind. 1961. № 27. P. 1037.
61. Fürstner A., Weidmann H.//J. Organomet. Chem. 1988. V. 354. P. 15.
62. Beguin F., Setton R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 15. P. 611.
63. Rochus W., Kickuth R. Пат. 1095832 ФРГ//С. А. 1962. V. 56, 10976d.
64. Tamarkin D., Cohen Y., Rabinovitz M.//Synthesis. 1987. № 2. P. 196.
65. Tamarkin D., Benny D., Rabinovitz M.//Angew. Chem. 1984. B. 23. S. 642.
66. Ichikawa M., Sudo M., Soma M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1538.
67. Ichikawa M., Kondo T., Kawase K. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. № 3. P. 176.
68. Ungerenasu C., Palie M.//Synt. React. Inogr. Met. Org. Chem. 1977. V. 7. P. 581.
69. Аксенов В. В., Власов В. М., Данилкин В. И. и др. А. с. 1289818 СССР//Б. И. 1987. № 6. С. 90.
70. Аксенов В. В., Власов В. М., Данилкин В. И. и др.//Изв. АН СССР. 1984. № 9. С. 2158.
71. Аксенов В. В., Власов В. М., Данилкин В. И. и др.//Там же. 1984. № 9. С. 2158.
72. Inokuchi H., Wakayama N., Kondow T., Mori Y.//J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 837.
73. Ichikawa M., Kawase K., Tamaru K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. № 3. P. 177.
74. Watanabe K., Kondow T., Soma M. et al.//Ibid. 1972. № 2. P. 39.
75. Kondo T., Ochikawa M., Saito S., Tamaru K.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 1580.
76. Rashkov I. V., Panayotov I. M., Shishkova V. C.//Carbon. 1979. V. 17. P. 103.

Новосибирский институт органической
химии АН СССР