

УДК 541.138.3-183; 543.253; 541.128; 547.484.34

© 1991 г.

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ,
ВЫЗЫВАЮЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА
И ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Майрановский С. Г.

Критически рассмотрена эволюция представлений о механизме влияния катализаторов электрохимического каталитического выделения водорода (в частности алкалоидов) на электровосстановление органических веществ разных классов и наведение оптической активности у электродных продуктов при участии в электрохимической реакции прохиральных веществ. Особое внимание удалено процессам, протекающим на электродах, модифицированных хиральными соединениями, а также получению оптически активных продуктов в средах, содержащих асимметрические сорасторовители.

Библиография – 98 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2113
II. Природа электрохимического каталитического выделения водорода	2114
III. Первые наблюдения явления	2114
IV. Влияние различных факторов на облегчение электровосстановления и наведение хиральности	2115
V. Об обратимом характере разряда катализатора и особенностях адсорбции органических веществ на поверхности электрода	2129
VI. Механизм действия асимметрических индукторов	2131
VII. Использование электролов с модифицированной поверхностью	2136
VIII. Внутримолекулярная индукция	2139
IX. Об использовании электролов-катализаторов	2140

I. ВВЕДЕНИЕ

В конце 60-х гг. тремя группами исследователей в разных странах независимо друг от друга было установлено, что катализаторы, вызывающие появление на полярограммах токов каталитического выделения водорода, могут также облегчать электровосстановление органических соединений некоторых классов. Кроме того, если катализатор оптически активен, то при участии в электродной реакции прохиральных соединений возможно образование энантиомеров, т. е. при электровосстановлении или электроокислении в присутствии таких катализаторов можно проводить асимметрический электросинтез.

Несмотря на значительное число работ, посвященных таким электродным процессам, механизм их еще неясен. В данном обзоре сделана попытка собрать воедино результаты многочисленных исследований в этой области и критически рассмотреть по возможности в хронологическом порядке эволюцию представлений различных школ исследователей на природу влияния катализаторов каталитического выделения водорода при облегчении электровосстановления ряда классов органических соединений и – в случае прохиральных субстратов и оптически активных катализаторов – на механизм образования энантиомерных продуктов.

II. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Явление каталитического выделения водорода в полярографии открыто в начале 30-х годов известным чехословацким ученым Брдичкой (об истории изучения этого явления и его сущности см. в [1]).

Брдичка обнаружил, что возникновение в растворах некоторых веществ катодных полярографических волн обусловлено не восстановлением этих веществ, а электрохимическим выделением водорода, которое облегчается (катализируется) в их присутствии. Такими веществами-катализаторами являются органические основания (В), имеющие в своем составе гетероатомы с неподеленной парой электронов (азот, фосфор, кислород, сера, мышьяк и т. п.), которые могут присоединять ион водорода по этому атому (от любого донора протонов DH^+) и образовывать ониевые катионы:



Ониевые катионы BH^+ могут разряжаться на электроде (причем перенос электрона обычно протекает обратимо) с образованием частиц, имеющих характер свободных радикалов.



Бимолекулярное взаимодействие этих радикалов [1] приводит к образованию молекулы водорода и регенерации катализатора в основной форме



Основание В вновь протонируется и весь цикл повторяется, так что результатом процесса является разряд донора протонов под действием катализатора с образованием водорода. При этом в качестве доноров могут выступать как катионы, например H_3O^+ , NH_4^+ , и незаряженные молекулы H_2O , CH_3COOH и т. д., так и анионы, способные отдавать протон, например $H_2PO_4^-$ [1].

III. ПЕРВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ЯВЛЕНИЯ

Как уже отмечалось, указанные катализаторы облегчают также электровосстановление органических соединений некоторых классов. Так, Гримшоу и соавт. [2] показали, что волны электровосстановления кумарина и 4-метилкумарина в цитратном буферном растворе в присутствии алкалоидов (наркотина, никотина, кодеина, бруцина, спартеина и иохимбина) становятся менее отрицательными, причем в условиях препаративного электролиза в большинстве случаев выход димерного пинакона падает, а вторичного спирта — дигидрокумарина — повышается по сравнению с опытами в отсутствие алкалоидов [2]. На основании приведенной выше схемы каталитического выделения водорода было высказано предположение [2], что образовавшийся по реакции (II) радикал BH^\cdot — передает атом водорода промежуточному продукту восстановления кетона — свободному радикалу, что способствует повышению выхода вторичного спирта за счет снижения выхода пинакона. В той же работе [2] было показано, что в ряде случаев получаемый спирт обладает оптической активностью. Различие в действии изученных алкалоидов объясняли их различной адсорбируемостью на поверхности электрода.

Нами было показано [3], что продукты электровосстановления ароматических нитроспиртов — соответствующие гидроксиламины и амины ускоряют электровосстановление исходных молекул, так что процесс носит автокатализический характер. Ускорение электровосстановления

нитроспиртов некоторыми аминами (пиридин, 2-пиколин, 2,6-лутидин), аминокислотами (цистеин) и алкалоидами (эфедрин, хинин) было объяснено [3] тем, что протонированная форма амина облегчает протонизацию деполяризатора. Специальными опытами с добавлением в раствор соли тетраалкиламмония было показано [3], что наблюдаемое в присутствии аминов смещение волны восстановления нитросоединения в сторону менее катодных потенциалов в рассмотренном случае не связано с изменением строения двойного электрического слоя у поверхности электрода.

В последующей работе [4] было показано, что пиридин и диэтиланилин ускоряют электровосстановление нитроэтана, а также увеличивают первую кинетическую волну восстановления ацетофенона, которая наблюдается на полярограммах при недостаточно высокой протонодонорной активности среды, например в ацетатных буферных растворах с pH выше 5,0 [5]. Эти явления были объяснены [4] ускорением реакции протонизации при электровосстановлении указанных соединений катализаторами, вызывающими каталитическое выделение водорода. Специальными опытами установлено [4], что эти катализаторы могут облегчать электровосстановление органических соединений, ускоряя химические реакции протонизации, протекающие как на поверхности электрода, так и в объемном реакционном слое.

Хорнер и соавт. [6] показали, что при электровосстановлении ацетофенона в метанольном растворе, содержащем в качестве электролита оптически активный хлоргидрат эфедрина (в концентрации 0,5 М), был получен соответствующий спирт с оптической чистотой 5%; образующийся пинакон (выход 40%) оптической активностью не обладал [6]. Авторы полагали, что на восстановление влиял адсорбированный на электроде эфедрин. При уменьшении концентрации эфедрина до 0,3 М оптическая чистота спирта снижалась до 3,1%, а при ее повышении до 1 М не изменялась. В той же работе [6] было изучено, как влияет изменение температуры в пределах от -20°C до кипения раствора на оптическую чистоту получаемого спирта: этот показатель оказался максимальным при $25-35^{\circ}\text{C}$.

IV. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ОБЛЕГЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ И НАВЕДЕНИЯ ХИРАЛЬНОСТИ

Вслед за краткими сообщениями [2, 6] последовали более подробные статьи тех же авторов [7-9], в которых изложены детали проведенных исследований, а также приведены некоторые новые данные. Так, в работе [7] дополнительно сообщается об электровосстановлении в присутствии того же ряда алкалоидов 5-метокси-4-метилкумарина.

Восстановление N-бензилимина ацетофенона в присутствии тетразамещенных хиальных солей аммония, типа производных иодида trimethylbenzylammonium или диметилированного (по азоту) эфедриния, в зависимости от условий идет до амина или до дигидродимера [8]. В результате электролиза получены амины с оптической чистотой 5-7%. Наибольшее число исследований проведено с жирноароматическими кетонами, поэтому в работе [9] изучено влияние длины алкильного радикала арилалкилкетона на соотношение образующихся пинакона и спирта: в метанольном растворе на фоне соли тетраметиламмония выход спирта с ростом длины алкильного радикала кетона повышался за счет снижения выхода пинакона.

Также изучено влияние длины алкильного радикала соли тетраалкиламмония на выход гидродимера при электровосстановлении эфира коричной кислоты [10]. Итоги этих работ кратко суммированы в обзоре [11].

В следующей работе Хорнера и соавт. [12] показано, что обращение абсолютной конфигурации катализатора-индуктора ведет к обращению конфигурации получаемого спирта, причем оптическая чистота и конфигурация спирта могут изменяться в зависимости от степени метилирования атома азота эфедрина (максимальная оптическая чистота 13,9% достигается при полностью метилированном эфедринии), а при замене гидроксильной группы эфедрина на водород оптическая чистота получаемого спирта падает, но конфигурация сохраняется. Указанные данные обобщены в обзоре [13], а детальное описание этих и других экспериментов содержится в обстоятельной статье Хорнера и Дегнера [14]. В частности, отмечено, что метилирование атома азота эфедрина способствует не только повышению оптической чистоты, но и обращению конфигурации образующегося карбинола. Интересно, что введение гидроксильной группы в β -положение к четвертичному атому азота дезоксиэфедрина приводит к изменению конфигурации получаемого спирта [14]. Показано также, что образующийся при восстановлении ацетофенона в присутствии хиральных индукторов пинакон не обладает оптической активностью, однако в присутствии тетразамещенных солей аммония и эфедрина образуется главным образом мезо-форма пинакона, тогда как в присутствии хлоргидрата эфедрина почти исключительно D, L -форма. Отсутствие оптической активности у пинакона побудило авторов [14] считать, что хиральность индуцируется при переносе второго электрона (и протона) на молекулу кетона.

Эти работы послужили стимулом для проведения подобных исследований в ряде других лабораторий; особенно большой вклад в развитие этого направления внесли французские ученые: Жюбо, Рау, Азар, Таллек, а также Карив, Миллер, Гиллеади (Израиль) и в последнее время Вендт (ФРГ) и Нонака (Япония).

При preparативном электровосстановлении ацетофенона на фоне ацетатного буфера в метаноле в присутствии алкалоидов выход спирта повышался за счет снижения выхода пинакона, что может объясняться торможением димеризации радикалов адсорбированным алкалоидом [15]. Образующийся в присутствии алкалоидов фенилэтиловый спирт обладал оптической активностью, максимальный оптический выход (14,9%) достигался в присутствии хинина. Сопоставление оптических выходов, достигаемых в присутствии хинина и хинидина, с одной стороны, и цинхонина и цинхонидина (эта пара отличается от первой отсутствием метоксигруппы в хинолиновом кольце), с другой, показало, что в присутствии алкалоидов, не имеющих метоксигруппы, выход заметно ниже. Авторы [15] связывают это с более слабой адсорбируемостью последних (хотя адсорбируемость алкалоидов в этой работе не оценивали). Авторы [15] считают, что имеет место специфическое взаимодействие между адсорбированным алкалоидом и реагентом на электроде, которое вызывает появление оптической активности у продукта; в качестве подтверждения этого взгляда рассматривается тот факт, что в присутствии алкалоидов с противоположной конфигурацией, как в указанных выше парах, происходит обращение знака вращения у продуктов. В условиях опытов работы [15] электровосстановление проходило до потенциалов наступления каталитического выделения водорода, поэтому авторы [15] подвергли сомнению предположение Гримшоу и соавт. [2, 7] о передаче водорода от катализатора на свободный радикал кетона.

В следующей работе тех же авторов [16] было изучено электровосстановление ацетофенона в присутствии ряда алкалоидов, и особенно детально в присутствии хинидина, в водно-метанольных ацетатных буферных растворах (рН 4,8). Хинидин в этих опытах предварительно восстанавливали электрохимически в смесь продуктов гидрирования азот-

содержащего хинолинового цикла, причем метоксигруппа оставалась незатронутой. В присутствии гидрированного цинхонина полярографическая волна ацетофенона несколько смешалась к отрицательным потенциалам, тогда как каталитическая волна водорода в присутствии ацетофенона становилась менее отрицательной. Критикуя механизм действия катализатора, предложенный Гриншоу и соавт., авторы [16] указывают, что каталитическое выделение водорода наступает при более отрицательных потенциалах, чем само электровосстановление ацетофенона. Однако из рис. 1, приведенного в работе [16], следует, что даже в отсутствие ацетофенона при потенциале $-1,8$ В (при котором наблюдается наибольший оптический выход спирта) каталитический ток водорода составляет около 10% от предельного тока волны ацетофенона, причем, как уже отмечалось, ацетофенон заметно облегчает каталитическое выделение водорода. Авторы [16] показали, что метилирование атома азота хинидина резко снижает оптический выход и меняет знак вращения у получаемого спирта. Сохранение индукционной способности метилированного хинидина также рассматривается как аргумент против критикуемой схемы процесса, предложенной Гриншоу и соавт [2, 7]. Однако известно [17, 18], что при разряде катионов тетраалкиламмония, содержащих разные заместители у атома азота, происходит отщепление одного из заместителей (или его перенос на субстрат) от образовавшегося свободного радикала и при этом образуется тризамещенный амин, способный протонироваться и катализировать выделение водорода. По нашему мнению, образованием такого амина, который может отличаться по конформации от исходного алкалоида, или же алкилированием субстрата, вероятно, объясняется изменение знака вращения у продукта. Кроме того, свободный радикал, образовавшийся при распаде тетразамещенного аммония, может служить также переносчиком электрона [18, 19].

Отщепление алкила при разряде полностью алкилированного амина происходит очевидно не всегда. Если не происходит отщепление алкила и протонизации дезалкилированного катализатора, то оказываемое полностью алкилированным катализатором действие обусловлено созданием асимметричного поля вблизи субстрата при возникновении гидрофобного аддукта между ними. Наблюдаемый при этом [16] значительно меньший оптический выход достигается очевидно при переносе атома водорода от разряженного протонированного амина в пределах его аддукта с субстратом. Полностью алкилированный индуктор может служить лишь переносчиком электрона от электрода на субстрат. Изменение знака вращения у продукта при восстановлении субстрата в присутствии полностью алкилированного амина [16] можно объяснить тем, что протонизация анион-радикала субстрата в его аддукте идет только за счет доноров протонов раствора, которые очевидно подходят к субстрату с противоположной индуктору стороны. Напряженность асимметричного поля, создаваемая алкилированным алкалоидом на противоположной ему части аддукта, куда присоединяется протон из раствора, заметно ниже, чем у самого алкалоида, поэтому оптический выход при индукции алкилированным алкалоидом существенно ниже, чем в случае протонированного алкалоида.

Отсутствие корреляции между способностью различных алкалоидов катализировать выделение водорода и величиной оптического выхода авторы [16] также считают доводом против механизма, предложенного в работах [2, 7]. Однако уместно подчеркнуть, что лишь в случае простых катализаторов, вызывающих объемные каталитические волны водорода, удалось установить связь между строением катализатора (точнее его pK_a) и его способностью катализировать выделение водорода

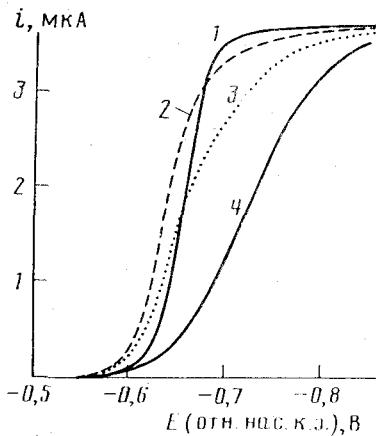


Рис. 1. Полярограммы восстановления фенилглиоксиловой кислоты ($5 \cdot 10^{-4}$ М) на фоне 0,5 М ацетатного буферного раствора (pH 4,8) в присутствии стрихнина при его концентрациях (в 10^{-5} М); 1 – 0; 2 – 1,81; 3 – 2,94; 4 – 16,7 [25]

ние облегчается в результате взаимодействия промежуточного продукта с протонированным индуктором или же с его разряженной формой, передающей восстанавливающейся частице атом водорода. В первом случае сдвиг волны к менее катодным потенциалам обусловлен (см. [1], с. 198 или [27]) связыванием восстановленной формы обратимой редокс-системы (в данном случае фенилглиоксиловой кислоты, которая судя по форме полярограммы на рис. 1, восстанавливается обратимо!). Еще более весомым аргументом в пользу того, что эффекты двойного слоя не играют определяющей роли в ускорении электродного процесса в рассматриваемом случае служат данные работы [25], из которых следует, что $i-t$ -кривые восстановления метилового эфира фенилглиоксиловой кислоты в ацетатном буфере резко повышаются в присутствии стрихнина при потенциале даже несколько более положительном, чем точка нулевого заряда, когда ψ_f -потенциал хотя и мал, но положителен. Более того, известно (см., например, гл. VII в [28]), что перенос первого электрона на карбонилсодержащие соединения во многих случаях является обратимым, а на обратимые электродные процессы строение двойного слоя не влияет. Как уже отмечалось выше, форма волны восстановления фенилглиоксиловой кислоты (см. рис. 1) отвечает обратимому переносу электрона в потенциалопределяющей стадии процесса.

Интересно, что добавление алкалоидов не оказывает заметного влияния на восстановление *n*-нитробензойной и пикриновой кислот, что, по-видимому, указывает на некоторую специфичность взаимодействия индуктора и субстрата; в то же время стрихнин ускоряет восстановление пировиноградной кислоты [25].

Исходя из предположения, что для наведения оптической активности у продукта электровосстановления необходимо образование аддукта между субстратом и асимметрическим индуктором, Жюбо и соавт. [29] в качестве модели для всестороннего исследования избрали эфир фенилглиоксиловой кислоты и (–)-ментола, в котором асимметрическим индуктором является одна часть молекулы, а восстанавливаемым прохиральным субстратом – другая. В большинстве случаев в продуктах электровосстановления этого эфира преобладает *R*-конформер ментилового эфира миндалевой кислоты. Его оптический выход сильно зависит от pH среды [29]: он максимальен (20,6%) в 1 N H_2SO_4 и падает с повышением pH, проходит через минимум при pH 3–4 и вновь увеличивается в нейтральных и щелочных растворах. Важно отметить, что добавление ди-*n*-бутиламина в аммиачный буферный раствор повышает оптический выход с 19,8 до 30%, тогда как тетразамещенная соль аммония снижает выход в этих условиях до 5%. Влияние pH объясняют конкуренцией

между реакциями протонизации промежуточного анион-радикала и его трансформации с обращением конфигурации, причем, естественно, скорость протонизации наиболее высока в кислых растворах. Протонизацией же объясняется и влияние добавляемого в щелочной раствор дигидроамина, образующего аддукт с анион-радикалом, в котором и осуществляется перенос протона. Подобный же механизм, по мнению авторов [29], имеет место и при электровосстановлении в присутствии индукторов-алкалоидов. Тормозящее действие катионов тетраалкиламмония объясняется [29] вытеснением протонируемой частицы с поверхности электрода. Установлено [29], что максимальный оптический выход наблюдается при электролизе вблизи потенциала нулевого заряда; при более отрицательных потенциалах оптический выход снижается, что объясняют ускорением $R \rightarrow S$ -трансформации анион-радикала под действием поля электрода [29]. Повышение оптического выхода в кислой среде при увеличении интенсивности перемешивания раствора в электролизере связывают с дополнительной подачей доноров протонов к поверхности электрода, где их концентрация понижена вследствие протекания их реакции с субстратом [29].

Наиболее интересные результаты получены в последующей работе Рай, Жюбо и Пельтье [30] путем детального изучения влияния стрихнина и N-метилстрихнина (который лишен способности быть донором протонов) на электровосстановление фенилглиоксиловой кислоты, ее метилового эфира, двух оксимов кислоты (*анти-* и *син-*), двух изомерных оксимов метилового эфира кислоты, а также фенилгидразона этой же кислоты. Введение алкалоида в поляриграфируемый раствор указанных веществ изменяет вид полярограмм, что является отражением изменения кинетики отдельных стадий процесса. Восстановление кетогруппы в целом требует участия двух электронов и двух протонов и сопровождается образованием вторичного спирта, тогда как оксимы восстанавливаются с участием 4-х электронов и протонов до первичного амина. При этом преимущественная конфигурация продукта, по мнению авторов [30], определяется либо стереоселективной протонизацией промежуточного продукта восстановления — анион-радикала — оптически активным донором протона — индуктором (как и предполагалось в работах [5, 31]), либо взаимодействием субстрат-индуктор [14, 22, 25, 29], которое, по мнению авторов работы [30] сохраняется в течение многих стадий процесса. Именно образование аддукта с оптически активным индуктором определяет преимущественную конфигурацию продукта, а природа донора протонов в данном случае роли не играет.

В кислой среде (1 N H_2SO_4) добавление в раствор возрастающих количеств как стрихнина, так и метилстрихнина, приводит к сдвигу E_{η_2} волн всех изученных веществ, к более отрицательным потенциалам, причем наибольший сдвиг наблюдается при малых концентрациях добавки, а с ее ростом величины E_{η_2} стремятся к пределу. При этом смещение E_{η_2} волн восстановления кетогруппы намного больше, чем оксимной. Очевидно, что в этих условиях (т. е. при избытке сильного донора протонов) обе добавки тормозят электродный процесс вследствие блокировки поверхности электрода, обусловленной их адсорбцией.

В случае оксими эфира фенилглиоксиловой кислоты при pH раствора выше 7 стрихнин, так же как и ионы аммония, облегчает восстановление, тогда как метилстрихнин почти не влияет на полярограммы. Важно отметить, что в отсутствие добавок при pH выше 7 наблюдается уменьшение высоты волны этого оксими и приобретение ею кинетического характера; метилстрихнин не влияет на высоту кинетической волны, тогда как стрихнин повышает ее до уровня диффузионного тока (рис. 2). Последний эффект обусловлен протонодонорными свойствами

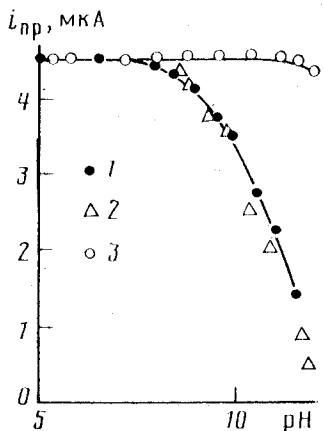


Рис. 2

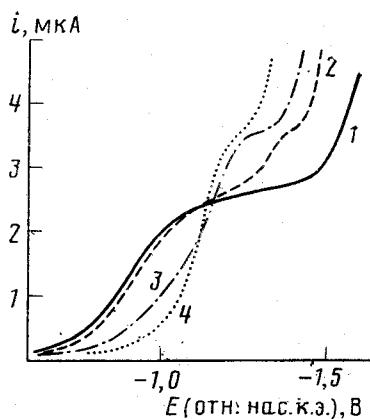


Рис. 3

Рис. 2. Влияние pH на высоту волны восстановления оксима метилового эфира фенилглиоксиловой кислоты ($5 \cdot 10^{-4}$ M) в буферных растворах Бриттона-Робинсона (с 10% этианола); 1 – без добавок; 2 – в присутствии $9 \cdot 10^{-5}$ M метилстрихниния, 3 – в присутствии $9 \cdot 10^{-5}$ M стрихнина [30]

Рис. 3. Полярограммы восстановления оксима фенилглиоксиловой кислоты в ацетатном буферном растворе (без этианола) при pH 5,4; 1 – в отсутствии добавок; 2 – 4 – в присутствии стрихнина (в 10^{-5} M); 2 – 1,5; 3 – 4,5; 4 – 10 [30]

протонированного стрихнина – иона стрихниния. Этими же свойствами объясняется существенное смещение $E_{1/2}$ волны восстановления оксима эфира к менее катодным потенциалам в нейтральных средах при введении в раствор стрихнина. При $pH > 10$ $E_{1/2}$ этой волны в присутствии стрихнина почти такой же, как в отсутствие добавок или в присутствии метилстрихниния [30]. В слабокислой среде и стрихнин, и метилстрихнин тормозят процесс, причем действие последнего существенно сильнее. Интересно, что pK_a катиона стрихниния составляет 7,4, поэтому с ростом pH выше 7,4 смещение $E_{1/2}$ под действием стрихнина уменьшается.

В случае восстановления (анти-) оксима фенилглиоксиловой кислоты в ацетатном буферном растворе с pH 5,4 добавление стрихнина (см. рис. 3) приводит к сдвигу нижней части волны в сторону более катодных потенциалов и одновременно к появлению более отрицательной волны, которая при увеличении концентрации стрихнина становится все менее отрицательной и сливается с основной волной восстановления. Возникающая единственная волна в присутствии стрихнина оказывается намного круче и почти в 1,5 раза выше, чем в его отсутствие (см. рис. 3). Авторы [30] объясняют это явление подавлением поверхностной протонизации оксима при адсорбции стрихнина и увеличением волны, ограниченной объемной препротонизацией оксима. По нашему мнению, в этом случае происходит изменение механизма процесса: катион стрихниния разряжается и образовавшийся радикал передает свой атом водорода субстрату [2, 4], восстанавливая его. Происходящее при этом изменение формы волны отражает переход от необратимого восстановления оксима к обратимому разряду иона стрихниния [1] (в этом случае $E_{1/2}$ катализаторской волны водорода около $-1,1$ В). Разряд иона стрихниния является при этом стадией, определяющей скорость всего процесса.

В ряде случаев авторы работы [30] наблюдали облегчение электровосстановления некоторых изученных веществ в буферном растворе с pH 9,8, содержащем катион Li (т. е. в условиях, когда предшествующей

между реакциями протонизации промежуточного анион-радикала и его трансформации с обращением конфигурации, причем, естественно, скорость протонизации наиболее высока в кислых растворах. Протонизацией же объясняется и влияние добавляемого в щелочной раствор дигидроамина, образующего аддукт с анион-радикалом, в котором и осуществляется перенос протона. Подобный же механизм, по мнению авторов [29], имеет место и при электровосстановлении в присутствии индукторов-алкалоидов. Тормозящее действие катионов тетраалкиламмония объясняется [29] вытеснением протонирующей частицы с поверхности электрода. Установлено [29], что максимальный оптический выход наблюдается при электролизе вблизи потенциала нулевого заряда; при более отрицательных потенциалах оптический выход снижается, что объясняют ускорением $R \rightarrow S$ -трансформации анион-радикала под действием поля электрода [29]. Повышение оптического выхода в кислой среде при увеличении интенсивности перемешивания раствора в электролизере связывают с дополнительной подачей доноров протонов к поверхности электрода, где их концентрация понижена вследствие протекания их реакции с субстратом [29].

Наиболее интересные результаты получены в последующей работе Рай, Жюбо и Пельтье [30] путем детального изучения влияния стрихнина и N-метилстрихнина (который лишен способности быть донором протонов) на электровосстановление фенилглиоксиловой кислоты, ее метилового эфира, двух оксимов кислоты (анти- и син-), двух изомерных оксимов метилового эфира кислоты, а также фенилгидразона этой же кислоты. Введение алкалоида в поляриграфируемый раствор указанных веществ изменяет вид полярограмм, что является отражением изменения кинетики отдельных стадий процесса. Восстановление кетогруппы в целом требует участия двух электронов и двух протонов и сопровождается образованием вторичного спирта, тогда как оксимы восстанавливаются с участием 4-х электронов и протонов до первичного амина. При этом преимущественная конфигурация продукта, по мнению авторов [30], определяется либо стереоселективной протонизацией промежуточного продукта восстановления — анион-радикала — оптически активным донором протона — индуктором (как и предполагалось в работах [5, 31]), либо взаимодействием субстрат-индуктор [14, 22, 25, 29], которое, по мнению авторов работы [30] сохраняется в течение многих стадий процесса. Именно образование аддукта с оптически активным индуктором определяет преимущественную конфигурацию продукта, а природа донора протонов в данном случае роли не играет.

В кислой среде (1 N H_2SO_4) добавление в раствор возрастающих количеств как стрихнина, так и метилстрихнина, приводит к сдвигу $E_{1/2}$ волн всех изученных веществ, к более отрицательным потенциалам, причем наибольший сдвиг наблюдается при малых концентрациях добавки, а с ее ростом величины $E_{1/2}$ стремятся к пределу. При этом смещение $E_{1/2}$ волн восстановления кетогруппы намного больше, чем оксимной. Очевидно, что в этих условиях (т. е. при избытке сильного донора протонов) обе добавки тормозят электродный процесс вследствие блокировки поверхности электрода, обусловленной их адсорбцией.

В случае оксима эфира фенилглиоксиловой кислоты при pH раствора выше 7 стрихнин, так же как и ионы аммония, облегчает восстановление, тогда как метилстрихнин почти не влияет на полярограммы. Важно отметить, что в отсутствие добавок при pH выше 7 наблюдается уменьшение высоты волны этого оксима и приобретение ею кинетического характера; метилстрихнин не влияет на высоту кинетической волны, тогда как стрихнин повышает ее до уровня диффузионного тока (рис. 2). Последний эффект обусловлен протонодонорными свойствами

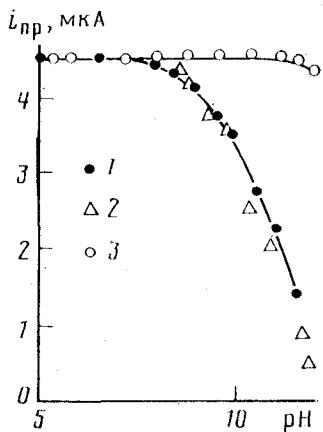


Рис. 2

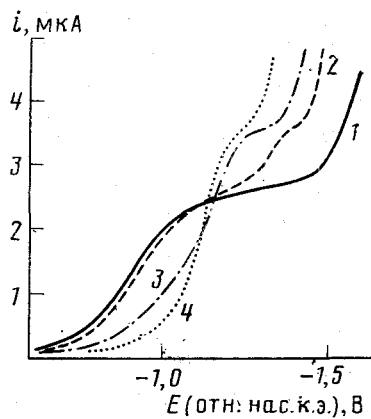


Рис. 3

Рис. 2. Влияние pH на высоту волны восстановления оксима метилового эфира фенилглиоксиловой кислоты ($5 \cdot 10^{-4}$ М) в буферных растворах Бриттона-Робинсона (с 10% этианола); 1 - без добавок; 2 - в присутствии $9 \cdot 10^{-5}$ М метилстрихниния, 3 - в присутствии $9 \cdot 10^{-5}$ М стрихнина [30]

Рис. 3. Полярограммы восстановления оксима фенилглиоксиловой кислоты в ацетатном буферном растворе (без этианола) при pH 5,4; 1 - в отсутствии добавок; 2 - в присутствии стрихнина (в 10^{-5} М); 3 - 1,5; 4 - 4,5; 4 - 10 [30]

протонированного стрихнина - иона стрихниния. Этими же свойствами объясняется существенное смещение $E_{1/2}$ волны восстановления оксима эфира к менее катодным потенциалам в нейтральных средах при введении в раствор стрихнина. При $\text{pH} > 10$ $E_{1/2}$ этой волны в присутствии стрихнина почти такой же, как в отсутствие добавок или в присутствии метилстрихниния [30]. В слабокислой среде и стрихнин, и метилстрихнин тормозят процесс, причем действие последнего существенно сильнее. Интересно, что $\text{p}K_a$ катиона стрихниния составляет 7,4, поэтому с ростом pH выше 7,4 смещение $E_{1/2}$ под действием стрихнина уменьшается.

В случае восстановления (анти-) оксима фенилглиоксиловой кислоты в ацетатном буферном растворе с pH 5,4 добавление стрихнина (см. рис. 3) приводит к сдвигу нижней части волны в сторону более катодных потенциалов и одновременно к появлению более отрицательной волны, которая при увеличении концентрации стрихнина становится все менее отрицательной и сливается с основной волной восстановления. Возникающая единственная волна в присутствии стрихнина оказывается намного круче и почти в 1,5 раза выше, чем в его отсутствие (см. рис. 3). Авторы [30] объясняют это явление подавлением поверхностью протонизации оксима при адсорбции стрихнина и увеличением волны, ограниченной объемной препротонизацией оксима. По нашему мнению, в этом случае происходит изменение механизма процесса: катион стрихниния разряжается и образовавшийся радикал передает свой атом водорода субстрату [2, 4], восстанавливая его. Происходящее при этом изменение формы волны отражает переход от необратимого восстановления оксима к обратимому разряду иона стрихниния [1] (в этом случае $E_{1/2}$ катионической волны водорода около $-1,1$ В). Разряд иона стрихниния является при этом стадией, определяющей скорость всего процесса.

В ряде случаев авторы работы [30] наблюдали облегчение электровосстановления некоторых изученных веществ в буферном растворе с pH 9,8, содержащем катион Li (т. е. в условиях, когда предшествующей

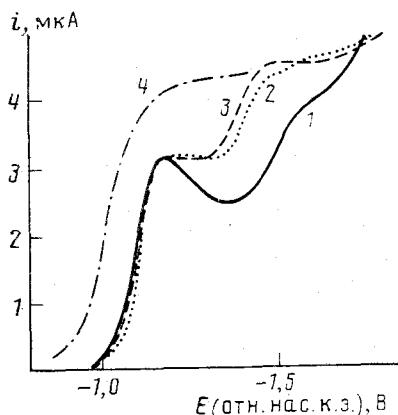


Рис. 4

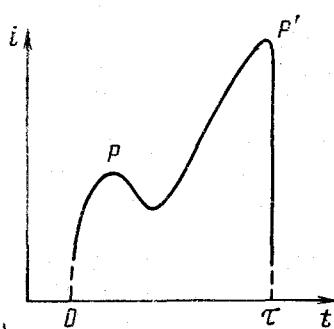


Рис. 5

Рис. 4. Полярограммы восстановления оксима метилового эфира фенилглиоксиловой кислоты ($5 \cdot 10^{-4}$ М) в буферном растворе Бриттона-Робинсона (с 10% этиловым спиртом и 0,01 М Li^+) pH 9,8 в отсутствие (1) и в присутствии метилстрихнина (в 10^{-5} М): 2 – 4,5; 3 – 5,0; 4 – полярограмма эфира фенилглиоксиловой кислоты в 0,5 М аммиачном буфере с 10% этиловым спиртом, pH 9,8 [30]

Рис. 5. Схема, поясняющая форму кривых $i-t$ во время роста ртутной капли в забуференных растворах фенилглиоксиловой кислоты (и ее эфиров и оксимов) в присутствии стрихнина и метилстрихнина [30]

протонизации нет), при введении в раствор метилстрихнина (рис. 4). Авторы [30] объясняли это образованием гидрофобных («физических») положительно заряженных комплексов (точнее аддуктов) между катионом тетразамещенного аммония и органической молекулой [32], которое способствует повышению приэлектродной концентрации субстрата [33]. Нельзя, однако, исключить, что наблюдаемый сдвиг связан также и с эффектами двойного слоя, ибо они проявляются в случае наиболее катодных волн на полярограммах, которые могут соответствовать восстановлению как отрицательно заряженных ионов, образующихся при диссоциации субстрата, так и промежуточных анион-радикалов. Например, из рис. 4 следует, что добавление метилстрихнина к раствору антиоксимида эфира фенилглиоксиловой кислоты на фоне буфера Бриттона-Робинсона (pH 9,8) практически не влияет на первую волну, но существенно – почти на 200 мВ – смещает вторую волну к менее отрицательным потенциалам и одновременно устраняет спад тока после первой волны (очевидно вызванный десорбцией деполяризатора). Устранение спада может быть связано с увеличением адсорбции деполяризатора вследствие образования им аддукта с метилстрихнином, а значительный сдвиг $E_{1/2}$ второй волны – с дополнительным влиянием уменьшения ϕ -потенциала в результате адсорбции катиона метилстрихнина.

Увеличение области потенциалов адсорбции *n*-бромацетофенона и соли тетраэтиламмония при их совместном присутствии в водной среде, описанное в работе Ван Тилборга и соавт. [34], также свидетельствует, по нашему мнению, об образовании сильно адсорбирующегося аддукта между ними, хотя авторы [34] считают, что аддукты не образуются, а роль катиона R_4N^+ , облегчающего восстановление кетона, сводится к «поляризации $\text{C}=\text{O}$ -связи при соударении R_4N^+ с карбонильной группой». При очень высокой концентрации соли тетраэтиламмония ее катионы, по мнению авторов [34], вытесняют кетон с поверхности электрода, так

что он располагается на слое адсорбированных на электроде катионов аммония, что и оказывает свое действие на индуцирование асимметричного восстановления при десорбции на электроде хиральных катионов.

В последующей работе Ван Тилборг и соавт. [35] изучили влияние солей тетраалкиламмония на восстановление ацетофенона в сухом ацетонитриле. Они обнаружили очень интересное явление: на фоне LiF ацетофенон не восстанавливается вплоть до потенциала $-3,0$ В, тогда как при добавлении в раствор соли тетраалкиламмония — наблюдается двухступенчатая волна восстановления. При низкой концентрации соли R_4NClO_4 высота первой волны ацетофенона изменяется с ростом его концентрации по кривой, напоминающей по форме изотерму Ленгмюра, откуда, по мнению авторов [35], следует, что идет восстановление только адсорбированного ацетофенона. При этом зависимость предельного тока волны от корня квадратного из высоты ртутного столба указывает на кинетическое ограничение тока. При повышении концентрации соли тетраалкиламмония предельный ток становится диффузионным по характеру и изменяется пропорционально концентрации ацетофенона. Судя по работе [35], зависимость i_{pr} волны ацетофенона от его концентрации начинает становиться нелинейной при величинах, сравнимых с концентрацией ионов тетраэтиламмония. По нашему мнению, на электроде восстанавливается в условиях работы [35] лишь аддукт ацетофенона с катионом R_4N^+ , причем кинетический характер тока при избытке ацетофенона обусловлен тем, что освобождающиеся после восстановления ацетофенона катионы R_4N^+ , которые находятся на поверхности электрода, соединяются с другими молекулами ацетофенона, диффундирующими из раствора. Сравнительно невысокая скорость образования таких аддуктов и является, очевидно, причиной кинетического ограничения тока.

Необходимо также отметить наблюдавшуюся в ряде случаев в процессе роста ртутной капли весьма интересную форму кривых сила тока — время [30]. Если в растворе присутствуют стрихнин или метилстрихнин, то ток восстановления эфира оксима фенилглиоксалевой кислоты с момента зарождения ртутной капли возрастает, достигает некоторого предела, снижается, а затем вновь начинает возрастать (рис. 5). Наличие первого максимума очевидно обусловлено торможением электродного процесса при полном заполнении поверхности капающего электрода адсорбирующейся добавкой. Последующий подъем тока в случае добавления метилстрихниния связан, по-видимому, с образованием гидрофобных аддуктов и их адсорбцией на электроде, которая может с успехом конкурировать с адсорбцией самой добавки; в случае добавления в раствор стрихнина этот подъем тока можно объяснить проявлением катализического эффекта. Многочисленные примеры такого увеличения тока приведены в рассмотренных выше работах.

Как уже отмечалось, оптический выход продукта восстановления фенилглиоксиловой кислоты и ее оксимов в присутствии стрихнина зависит от pH среды и потенциала электрода [22, 36]. Так, например, при восстановлении на ртутном катоде в потенциометрическом режиме как син-, так и анти-изомеров оксима фенилглиоксиловой кислоты из ацетатного буфера в присутствии стрихнина при потенциале катода $-0,95$ В (относительно нас. к. э.) с оптическим выходом 17,1% образуется R-энантиомер фенилглицина [36]. С увеличением катодного потенциала оптический выход R-энантиомера падает, достигая нуля при $-1,14$ В, а при дальнейшем увеличении катодного потенциала образуется преимущественно S-энантиомер, оптический выход которого возрастает с потенциалом и достигает 11,1% при потенциале $-1,35$ В [36]. Как было показано Жюбо [37], оптический выход сильно зависит также и от концентрации

стрихнина ($c_{\text{стр}}$). На примере электровосстановления на ртутном электроде фенилглиоксиловой кислоты и ее анти-оксима в ацетатном буферном растворе с $\text{pH} 4,7$ показано, что оптический выход сначала быстро растет с увеличением $c_{\text{стр}}$, достигает максимума при $c_{\text{стр}}=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, а затем медленно уменьшается, стремясь к некоторому постоянному значению. Интересно, что оптический выход достигает наивысших значений при потенциале электрода $-0,85 \text{ В}$ (нас. к. э.) для кислоты и $-0,95 \text{ В}$ для оксима, а при дальнейшем увеличении катодного потенциала уменьшается до нуля. При этом в условиях высоких концентраций стрихнина ($c_{\text{стр}} > 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ для кислоты и $c_{\text{стр}} > 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ для оксима) меняется даже знак вращения получаемой смеси энантиомерных продуктов: при малых $c_{\text{стр}}$ и невысоких катодных потенциалах образуются преимущественно $R-(-)$ -миндальная кислота и $R-(-)$ -фенилглицин соответственно, а при больших катодных потенциалах и высоких $c_{\text{стр}}$ — преимущественно $S- (+)$ -энантиомеры (рис. 6). Это явление пока не нашло своего объяснения. По нашему мнению, при высоких концентрациях стрихнина он не только полностью заполняет поверхность электрода монослоем, но и адсорбируется во втором слое, подобно хинину [24]. Комплекс иона стрихнина и субстрата, адсорбированный на поверхности электрода, дает при восстановлении $R-(-)$ -энантиомер, но во втором слое возможна иная — по сравнению с поверхностью электрода — ориентация стрихнина и он может иначе взаимодействовать с субстратом, что приводит к противоположному, чем на поверхности электрода, эффекту, т. е. к образованию $S- (+)$ -энантиомера. По мере увеличения $c_{\text{стр}}$ количество стрихнина во втором слое возрастает, а его количество в первом слое (т. е. непосредственно на поверхности электрода) остается неизменным. Следовательно, неизменным остается и количество образующейся R -формы, поэтому с ростом $c_{\text{стр}}$ доля S -формы повышается, что и отражается на кривых, приведенных в работе Жюбо [37]. При не очень отрицательных потенциалах с ростом $c_{\text{стр}}$ оптический выход приближается к нулю [37]. Можно предположить, что в этом случае образование R -формы в первом слое компенсируется образованием примерно такого же количества S -формы во втором слое. По мере увеличения катодного потенциала при высоких $c_{\text{стр}}$ за счет электростатического притягивания катионов стрихнина и положительно заряженных аддуктов этих катионов с молекулами субстрата происходит полислойная адсорбция, так что количество аддуктов во втором и последующем слоях становится больше, чем в первом слое, и доля образующегося S -энантиомера превышает долю R -формы. Изменение потенциала электрода в случае адсорбции на нем сложных органических молекул, какими являются индукторы, часто вызывает переориентацию адсорбированных молекул, что также может оказаться на направлении вращения плоскости поляризации образующегося при восстановлении продукта. Таким может быть объяснение весьма интересных наблюдений, описанных в работах [36, 37].

Атомы галогенов в органических молекулах, по-видимому, особенно склонны взаимодействовать с катионами тетразамещенного аммония с образованием гидрофобных аддуктов [38]. Поэтому при введении в кислый полярографируемый раствор 1,1-дibром-2,2-дифенилциклоопропана алкалоидов — стрихнина, эметина и иохимбина, а также соли метилстрихнина — наблюдается существенный сдвиг волны восстановления этого соединения к менее катодным потенциалам [39]. Электровосстановление указанного соединения протекает с общим потреблением $2e^-$, отщеплением иона брома и протонированием промежуточного аниона. Потенциал $E_{1/2}$ волны восстановления не зависит от pH и равен $-1,46 \text{ В}$ (отн. нас. к. э.), однако в присутствии алкалоидов он становится более положительным при снижении pH . Так, в присутствии стрихнина при изменении pH от

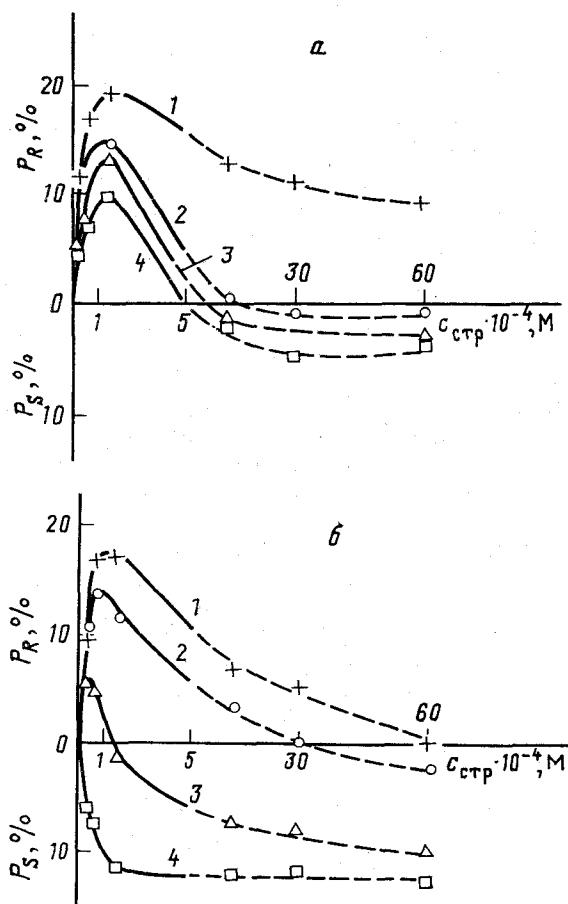


Рис. 6. Зависимость состава энантиомеров (% R- и S-форм) продуктов восстановления фенилглиоксиловой кислоты (а) и ее оксима (б) из ацетатного буферного раствора pH 4,7 от концентрации стрихнина (после $c_{стри} > 0,5$ мМ шкала его концентраций уменьшена в 5 раз) при потенциалах электролиза (отн. нас. к.э., В); для а: 1 - 0,85; 2 - 1,10; 3 - 1,20; 4 - 1,30; для б: 1 - 0,958; 2 - 1,05; 3 - 1,15; 4 - 1,30 [37]

10 до 4 $E_{1/2}$ смещается от -1,45 В (нас. к. э.) до 1,25 В. Еще больший сдвиг наблюдается в присутствии эметина; от -1,41 до -1,05 В при таком же изменении pH. Метилстрихнин также облегчает восстановление: в его присутствии $E_{1/2} = -1,27$ В и не зависит от pH. Эти явления авторы [39] объясняют взаимодействием катионной формы алкалоида с деполяризатором. Тот факт, что стрихнин облегчает восстановление в заметно большей степени, чем метилстрихнин, и $E_{1/2}$ в его присутствии зависит от pH, говорит о влиянии на величину $E_{1/2}$ также и кинетики протонизации промежуточного продукта. О важной роли протонизации при протекании электродных процессов свидетельствует образование оптически активных продуктов электровосстановления: R-энантиомера в присутствии стрихнина и эметина и S-формы — в присутствии иохимбина, при введении в раствор метилстрихниния, не имеющего подвижного водорода, оптический выход равен нулю [39]. В присутствии алкалоида восстановление указанного дигромида облегчается как электрокаталитическим действием образующихся аддуктов с участием катиона алкалоида (передачей протона индуктора или атома водорода от разря-

женного алкалоида), так и изменением строения двойного слоя, т. е. снижением абсолютной величины ψ_1 -потенциала в присутствии сильно адсорбирующихся катионов — протонированных алкалоидов или метилстрихниния, которые облегчают необратимый электрохимический разрыв связи C—Br.

Копылов с соавт. в работах [31, 40, 41] изучили электровосстановление трех изомерных ацетилпиридинов в ацетатных водно-спиртовых буферных растворах в присутствии алкалоидов. При восстановлении ацетилпиридинов образуются как вторичные спирты, так и пинаконы. В присутствии стрихнина и бруцина 2- и 4-ацетилпиридины дают оптически активный спирт [41]; из 3-изомера образуется только рацемат. Пинаконы во всех случаях оптически неактивны. Максимальный оптический выход при восстановлении 2-ацетилпиридина достигается в присутствии бруцина и составляет 31,2 %. В присутствии хинидина ни один из ацетилпиридинов не давал оптически активного продукта восстановления. Интересно, что добавление алкалоида к 2- и 4-изомерам заметно повышает выход спирта за счет снижения количества образующегося пинакона [31, 41], тогда как выход спирта из 3-ацетилпиридина уменьшается в присутствии алкалоидов. По мнению авторов [41], стадией, определяющей оптический выход, является протонизация интермедиата хиральным алкалоидом, находящимся на поверхности электрода в катионном протонированном состоянии. Что касается 3-изомера, то в отличие от 2- и 4-изомеров, он дает устойчивый цвиттер-ион, промежуточный продукт восстановления которого протонируется не алкалоидом, а кислотами буферного раствора [41]. Повышение выхода спирта из 2- и 4-изомеров в присутствии алкалоида также свидетельствует о важной роли в этом процессе протонизации алкалоидом. В случае 3-изомера, когда алкалоид не участвует в протонизации, выход спирта в его присутствии даже заметно снижается [41].

В работе [31] изучено влияние одиннадцати различных алкалоидов на электровосстановление изомерных ацетилпиридинов. Наивысший оптический выход спирта достигнут в присутствии стрихнина: 47,5 % для 2-изомера и 41 % для 4-изомера. Во всех случаях, когда шло асимметрическое восстановление, образовывался (+)-энантиомер, только в присутствии иохимбина был получен (−)-энантиомер с выходами для 2- и 4-изомеров 5 и 4 % соответственно. В присутствии хинина, хинидина, резерпина, эзерина и эфедрина продукты восстановления ацетилпиридинов не обладают оптической активностью [31], хотя, как уже указывалось, некоторые из этих алкалоидов являются индукторами асимметрии при восстановлении других соединений. По нашему мнению, важным фактором, способствующим асимметрической индукции, является возможность образования ассоциата между субстратом и индуктором, которая, очевидно, определяется специфичностью взаимодействия между ними. Эта специфичность, в частности, проявляется в различном сдвиге потенциала $E_{\frac{1}{2}}$ полярографической волны восстановления бромистых алкилов в присутствии солей тетразамещенного аммония в зависимости от природы алкильного радикала [42]. Авторы [31] особо отмечают, что в тех случаях, когда наблюдается асимметрическая индукция, происходит также заметное повышение выхода спирта за счет снижения выхода пинакона, т. е. образование аддукта способствует протонизации промежуточного продукта восстановления водородом индуктора, что и облегчает перенос второго электрона.

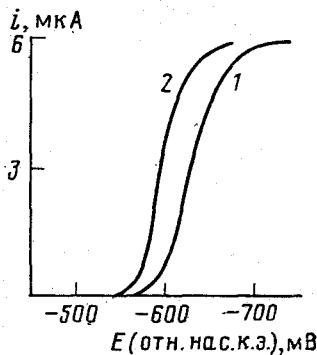
Подобное же явление наблюдалось неоднократно при восстановлении ацетофенона в присутствии производных эфедрина [43, 44].

Довольно детальное изучение влияния различных факторов на оптический выход и соотношение пинаконов: вторичный спирт при электровос-

становлении ацетофенона в присутствии метилэфедрина [44] в частности показало, что максимальный оптический выход спирта (18%) при проведении электролиза в выбранных ранее [43] стандартных условиях достигается при потенциале катода $-1,37$ В и падает до 12–13% при увеличении потенциала до $-1,80$ В, тогда как выход продукта (спирта) при этом повышается от 14 до 70%. Снижение оптического выхода с ростом катодного потенциала объясняют повышением скорости непосредственного переноса второго электрона на радикал, а не на его аддукт с индуктором; как предполагалось ранее [14], оптическая активность наводится при переносе второго электрона. Максимальный оптический выход достигается при рН раствора 3,0 [44]. Природа растворителя также влияет на оптический выход спирта, максимальная величина наблюдается при проведении электролиза в этаноле; добавление воды к спиртам или диоксану приводит к снижению оптического выхода, минимальный выход имеет место в чисто водном растворе. При снижении температуры оптический выход сначала растет, максимум (20%) достигается при $-10\div-30$ С, но затем вновь уменьшается [44].

Если лишить индуктор протонодонорной способности, например посредством полного метилирования аминогруппы эфедрина, и проводить электровосстановление ацетофенона в безводном ацетонитриле в присутствии этого индуктора, то практически единственным продуктом восстановления становится пинакон с энантиомерным избытком 26,3% [45]. Кстати, это первый случай асимметрического синтеза пинакона. Любопытно, что в присутствии доноров протонов, т. е. в условиях, когда взаимодействуют не два анион-радикала, а два радикала, оптический выход пинакона падает до нуля [45]. Таким образом, асимметрическая индукция возникает только при димеризации анион-радикалов, когда по крайней мере один из них образует тесную ионную пару с катионом индуктора [45].

Так же, как и при восстановлении фенилглиоксиловой кислоты и ее производных [22, 36], максимальный оптический выход пиридинилэтанола наблюдается при потенциале электрода $-0,7\div-0,8$ В, а при более отрицательных потенциалах он падает [31]. Оптический выход карбинола при восстановлении ацетофенона в присутствии индуктора, замещенного эфедрина, достигает максимума (18%) при потенциале $-1,37$ В и с увеличением катодного потенциала несколько уменьшается, хотя общий выход карбинола при этом растет за счет снижения выхода соответствующего пинакона [44]. Оптический выход зависит также от концентрации индуктора: в случае стрихнина он достигает максимального значения при $c_{\text{стР}}=5\cdot10^{-4}$ М. Снижение температуры вызывает рост оптического выхода [31], что, по-видимому, объясняется как увеличением адсорбции компонентов, так и облегчением образования аддукта промежуточного продукта восстановления со стрихнином. Изменение содержания спирта и замена этанола на метанол и изопропанол в смеси с водным ацетатным буфером мало сказывается на оптическом выходе пиридинилэтанола, однако добавление ацетона резко снижает оптический выход 4-изомера [31]. Зависимости выхода как 2-, так и 4-изомеров пиридинилэтанола от рН раствора проходят через максимум при рН 4,5, снижаясь как в более кислых, так и в щелочных растворах [31]. При постепенном добавлении в раствор со стрихнином хинидина оптический выход спирта непрерывно снижается [31]. Сам хинидин не является индуктором оптической активности, но его сильная адсорбция на электроде способствует вытеснению стрихнина и его аддуктов с промежуточными продуктами восстановления ацетилпиридинов. Авторы [31] считают, что спирт становится оптически активным на стадии протонизации продукта 2-восстановления карбонильной группы – енола (если вещество протони-



ровано по атому азота) или аниона, причем протонизация идет за счет иона водорода, принадлежащего катиону стрихнина, который находится на электроде в адсорбированном состоянии. Поэтому метилированный по азоту стрихнин не индуцирует оптическую активность [31].

Важно отметить, что поверхностный характер химической стадии электродного процесса, ответственной за наведение оптической активности, предъявляет особые требования к чистоте реагентов и даже ртути для электрода [40]. Тщательная очистка всех компонентов раствора и ртути, уменьшение плотности тока путем увеличения поверхности ртутного катода, постепенное, по каплям прибавление в электролизер раствора исходных ацетилпиридинов [16] и уменьшение длительности электролиза, т. е. использование всех факторов, уменьшающих влияние адсорбирующихся на электроде примесей, привело к повышению оптических выходов при электровосстановлении 2- и 4-ацетилпиридинов в присутствии стрихнина до 50% и общего выхода спиртов до 80% [40].

При изучении восстановления ацетилпиридинов в присутствии алкалоидов Вендтом и соавт. [46] было, в частности, найдено, что волна восстановления 2-ацетилпиридинина в ацетатном буферном растворе с pH 4,5 после добавления $5 \cdot 10^{-4}$ М стрихнина становится заметно более положительной и значительно более крутой (рис. 7). Как справедливо отмечено [46], это связано с протонодонорными свойствами иона стрихнина, адсорбированного на электроде и реагирующего с промежуточным продуктом — свободным радикалом.

Однако по нашему мнению, не исключено, что одновременно с переносом электрона (а, возможно, и протона) на ацетилпиридин происходит также разряд иона стрихнина, что и увеличивает крутизну общей волны вследствие обратимого разряда иона стрихнина [47] (см. следующую гл.).

V. ОБ ОБРАТИМОМ ХАРАКТЕРЕ РАЗРЯДА КАТАЛИЗАТОРА И ОСОБЕННОСТЯХ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

Приведем сначала некоторые дополнительные сведения о механизме катализитического выделения водорода под действием органических катализаторов, а также о закономерностях адсорбции органических веществ на электродах.

Как уже упоминалось в начале этого обзора, перенос электрона на катализатор в протонированной форме (т. е. реакция (II)) обычно протекает обратимо. Обратимый характер процесса разряда ионов пиридиния продемонстрирован в работе [48]; доказана и обратимость переноса электрона на протонированную молекулу алкалоида пахикарпина при катализитическом выделении водорода в его буферных растворах [49]. Об обратимости стадии переноса электрона при катализитическом выделе-

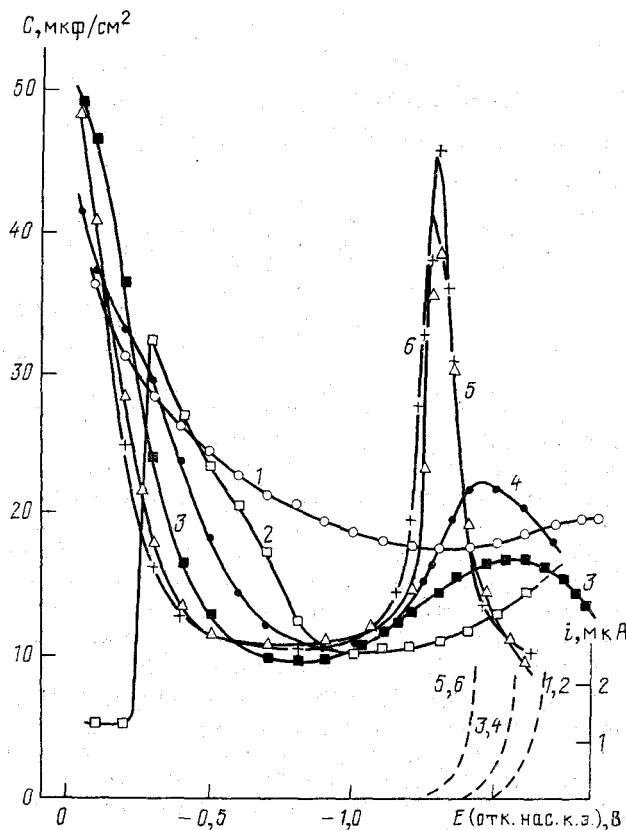


Рис. 8

Рис. 8. Кривые дифференциальной емкости (C) (частота переменного тока 179 Гц) для 0,1 мМ растворов алкалоидов в 0,5 М ацетатном буфере. 1 – буферный раствор; 2 – иодид N-метилстрихниния; 3 – эметин; 4 – кодеин; 5 – бруцин; 6 – стрихнин; внизу кривые представляют начальные участки классических кривых каталитических волн водорода и фона [47]

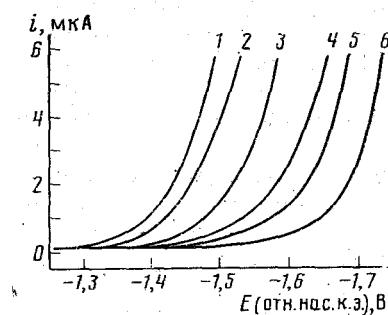


Рис. 9

Рис. 9. Классические полярографические кривые каталитического выделения водорода из буферного раствора с различной концентрацией стрихнина (в 10^{-5} М): 1 – 50; 2 – 14,3; 3 – 6,52; 4 – 4,55; 5 – 2,38; 6 – 0 [47]

ния водорода из буферных растворов стрихнина и бруцина свидетельствуют пики псевдоемкости на кривых дифференциальной емкости (рис. 8), обусловленные процессом разряда-ионизации протонированной формы катализатора при наложении на электрод переменного тока. О том, что упомянутые пики являются пикими реакционной псевдоемкости, а не адсорбции-десорбции, свидетельствует совпадение их потенциалов с потенциалами, при которых происходит подъем тока на каталитических волнах водорода на классических полярограммах, полученных в растворах этих катализаторов (кривые в нижней части рис. 8), а также наличие депрессии емкости после этих пиков.

Примечательно, что каталитические волны водорода в буферных растворах стрихнина с ростом концентрации катализатора претерпевают

значительный сдвиг в сторону менее катодных потенциалов — приблизительно на 140 мВ при десятикратном увеличении концентрации стрихнина (рис. 9). Это обусловлено рядом причин: увеличение концентрации деполяризатора всегда вызывает его более ранний разряд, т. е. в данном случае разряд при менее отрицательных потенциалах; кроме того, последующая бимолекулярная реакция в каталитическом цикле (реакция (III)) резко ускоряется при увеличении концентрации катализатора, что в свою очередь, также приводит к заметному сдвигу обратимой волны в направлении менее катодных потенциалов [50].

В соответствии с теорией А. Н. Фрумкина [51], адсорбция нейтральных органических молекул на электроде максимальна при так называемом потенциале максимальной адсорбции (E_m), который близок к потенциалу нулевого заряда электрода или максимума электрокапиллярной кривой, и при удалении потенциала электрода как в положительную, так и в отрицательную стороны адсорбируемость вещества β падает в соответствии с уравнением

$$\beta = \beta_0 \exp(-a\varphi^2), \quad (1)$$

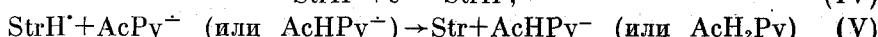
где β_0 — максимальная адсорбируемость при потенциале E_m ; φ — потенциал, отмеренный от E_m , т. е. $\varphi = E - E_m$; a — константа, характерная для каждого вещества. Значительное уменьшение адсорбируемости катализатора по мере увеличения разности между потенциалом электрода и E_m является причиной характерной горбообразной формы поверхностных каталитических волн водорода (см. гл. VI в [1], а также [52]).

Вернемся к каталитическим волнам водорода, которые наблюдаются при увеличивающейся концентрации стрихнина, когда эти волны становятся менее отрицательными. В этих условиях значительно повышается адсорбируемость стрихнина, что опять-таки приводит к росту каталитического тока и сдвигу волны к менее отрицательным потенциалам. Указанные три фактора, по нашему мнению, и определяют упомянутый выше резкий сдвиг каталитической волны водорода в буферном растворе стрихнина при увеличении концентрации последнего, как это следует из рис. 9.

Постепенное уменьшение количества адсорбированного катализатора, которое наблюдается при увеличении катодного потенциала по мере возрастания каталитического тока вдоль каталитической волны водорода, является (см. гл. VI в [1]) причиной того, что наклон полулогарифмических графиков каталитических волн водорода, намного больше, чем в случае обычных обратимых волн. Примером могут служить каталитические волны в буферных растворах стрихнина (рис. 9). Однако в условиях полного заполнения поверхности электрода адсорбированным катализатором, когда не происходит его заметной десорбции, наклон полулогарифмического графика (в отсутствие последующей бимолекулярной реакции, как это имеет место в случае каталитических волн водорода, вызываемых пахикарпином) равен 59 мВ при 25°C [49], т. е. отвечает теоретически предсказываемому значению.

VI. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ ИНДУКТОРОВ

Возвращаясь к данным о влиянии стрихнина на крутизну волны восстановления ацетилпиридина (см. рис. 7) отметим, что хотя разряд иона стрихнина происходит при заметно более отрицательных потенциалах, чем восстановление ацетилпиридина, но если продукт обратимого разряда адсорбированного на электроде стрихнина быстро реагирует с продуктом переноса электрона на ацетилпиридин (т. е. с его анион-радикалом или — при протонизации — с радикалом)



то это (эти) взаимодействие смещает разряд стрихния к менее катодным потенциалам. Наконец, электровосстановление ионов стрихния может также облегчаться образованием их аддуктов с ацетилпиридином; это было показано на примере каталитической волны водорода, вызываемой цинхонином, которая в присутствии ацетофенона становится менее отрицательной [16].

Все сказанное выше о возможности начала разряда ионов протонированного катализатора в присутствии субстрата при намного менее отрицательных потенциалах, чем в случае каталитической волны водорода в чистом растворе катализатора, объясняет и описанное выше наблюдение (Карива и соавт. [15]), согласно которому влияние алкалоида на восстановление субстрата проявляется еще до достижения потенциала, отвечающего появлению каталитической волны водорода.

Необходимо отметить, что при препартивном электролизе ацетилпиридина в присутствии стрихнина на ртутном катоде образуется соответствующий спирт с оптическим выходом 47,5% [46]. На свинцовом катоде, который по своим свойствам близок к ртутному, также достигается высокий оптический выход, тогда как на кадмиевом электроде, на котором стрихнин почти не адсорбируется, образуются только рацемические продукты [46]. Факторы, способствующие вытеснению с электрода адсорбированных на нем исходных веществ и промежуточных продуктов, например добавление сильно адсорбирующегося алкалоида или соли тетрабутиламмония, резко снижает выход димерного пинакона и за счет этого увеличивает выход спирта [46]. Можно, однако, добавить, что внесенные в раствор электролиты не только вытесняют с поверхности электрода исходные вещества и промежуточные продукты их восстановления, но часто повышают их растворимость благодаря так называемому эффекту «всаливания» (см., например, обзор [53]). Еще раньше был рассмотрен вопрос о влиянии адсорбции участвующих в электродном процессе органических веществ на кинетику и селективность их превращений как на платиновом аноде, так и ртутном катоде [54]. Действие индуктора резко возрастает из-за значительного увеличения его концентрации в зоне реакции вследствие адсорбции. Роли адсорбции компонентов химической реакции протонизации на электроде в кинетике электровосстановления прохиральных веществ в присутствии индукторов посвящено специальное весьма обстоятельное исследование Кёстера, Вендта и Лебу [55]. В нем изучен механизм и кинетика электровосстановления трех изомерных ацетилпиридинов на электродах из различных металлов; особенно подробно рассмотрено восстановление ацетилпиридинов на ртутном капающем электроде и — препартивно — на большом ртутном катоде в присутствии и в отсутствие стрихнина, соли тетрабутиламмония и камфорной кислоты. Изучена также адсорбируемость ацетилпиридинов, продуктов их восстановления, а также стрихнина на твердых электродах из различных металлов. При $pH \leq 10$ катион стрихния, очень хорошо адсорбирующийся на свинцовом электроде, так же, как и на ртутном (или медном амальгамированном) электроде, вызывает интенсивное каталитическое выделение водорода. При этом стрихнин адсорбируется намного сильнее, чем ацетилпиридины и продукты их восстановления. Несколько слабее адсорбция стрихнина и его действие на каталитическое выделение водорода проявляются при использовании висмутового и сурьмянного катодов, тогда как на кадмиевом и цинковом электродах не наблюдается ни адсорбции стрихнина, ни каталитического выделения водорода [55].

Влияние природы металла катода на оптический выход при восстановлении в присутствии хлорметилата эфедриния изучено также Хорнером и Шнейдером [43]. Оптический выход спирта уменьшается в ряду

$Cd > Hg > Pb > Al > Sn$, тогда как общий выход вторичного спирта в последовательности $Pb > Cd > Al > Hg > Sn$. Добавление стрихнина в электролизер при восстановлении 2-ацетилпиридина в кислой среде вызывает заметный сдвиг вольтамперограммы, имеющей квазиобратимый характер, к менее катодным потенциалам на медном амальгамированном и свинцовом катодах. Небольшой сдвиг в том же направлении имеет место на висмутовом и сурьмяном катодах, тогда как на полностью необратимую волну восстановления 2-ацетилпиридина на кадмииевом и цинковом электродах стрихнин не оказывает никакого действия [56]. При полярографировании в сильнокислой среде 2- и 4-ацетилпиридинов [55] форма первой одноэлектронной волны восстановления отвечает обратимому процессу с последующей поверхностной димеризацией образовавшихся радикалов, так же, как это наблюдалось, например, при восстановлении 2-ацетилтиофена в кислой среде при не очень низких его концентрациях (см. последний раздел гл. VIII в [1] и [56]). Все приведенные выше факты убедительно свидетельствуют, что критической стадией процесса наведения оптической активности в присутствии индуктора является взаимодействие в адсорбированном состоянии протонированного индуктора и промежуточного продукта восстановления субстрата, в данном случае кетильного радикала.

Еще в работах [31, 40] было отмечено, что 3-ацетилпиридин электрохимически отличается от 2- и 4-изомеров: в частности, на восстановление 3-изомера не влияет присутствие стрихнина и продуктом его восстановления является оптически неактивный пинакон. С целью выяснения причины особого положения 3-изомера Кёстер, Вендт и Лебу [55] изучили полярографическое поведение всех трех изомеров ацетилпиридина в ДМФ в отсутствие и присутствии доноров протонов и из значений потенциалов полуволн оценили относительную основность кетильных радикалов всех трех изомеров. Оказалось, что основность радикала 2-изомера на семь порядков, а радикала 4-изомера на пять порядков превышает основность кетил-радикала 3-изомера. Относительно низкая скорость протонизации кетил-радикала 3-изомера и является причиной особого электрохимического поведения 3-изомера по сравнению с 2- и 4-изомерами. Учитывая низкую основность кетил-радикала 3-ацетилпиридина, авторы [55] остроумно использовали в качестве индуктора и донора протонов сравнительно сильную камфорную кислоту. В ее присутствии наблюдался небольшой сдвиг волны восстановления 3-ацетилпиридина к менее катодным потенциалам, что, по-видимому, при preparативном электролизе должно привести к получению оптически активного продукта. И действительно, в последующей работе тех же авторов [57] путем preparативного электролиза 3-ацетилпиридина в присутствии камфорной кислоты удалось получить оптически активный спирт, правда, с невысоким оптическим выходом (7%). В той же работе приведены данные о preparативном электролизе 2- и 4-ацетилпиридинов на ртутном и некоторых твердых электродах в присутствии стрихнина и получено подтверждение высоких оптических выходов спирта, достигнутых, в частности, на свинцовом катоде, которые ранее наблюдали Карив и сотр. [16].

В обстоятельном обзоре [58] Вендт на многочисленных примерах показал сущность трех основных видов электрокатализа в органической электрохимии и, в частности, рассмотрел катализ с асимметричными индукторами — донорами протонов.

Большой интересный экспериментальный материал и весьма ценные обобщения и выводы относительно механизма наведения оптической активности при восстановлении органических веществ в присутствии хиральных индукторов содержатся в работе Хазара и соавт. [59]. Изу-

чалось действие ряда алкалоидов — стрихнина, иод-метилата стрихниния, бруцина, эметина, иохимбина, наркотина и спартеина — на восстановление 1-моно- и 1,1-дигромпроизводных 2,2-дифенилциклогептана при различных условиях. Наиболее высокие оптические выходы продуктов (до 44,3 % при восстановлении дигромдифенилциклогептана) получены в присутствии эметина, наиболее низкие — в присутствии наркотина и спартеина. Интересно, что в присутствии эметина оптический выход не зависит от потенциала электрода и pH среды. Отмечая важность адсорбции индуктора, авторы [59] тем не менее подчеркивают обнаруженное ранее [22] отсутствие корреляции между оптическим выходом и адсорбируемостью индуктора, а основным фактором, определяющим появление асимметрии у продукта восстановления, считают образование аддукта между субстратом и индуктором [32, 42], который после принятия электрона протонируется. Эта протонизация анион-радикала в аддукте с асимметричным индуктором (а чаще всего с передачей от него протона [31]) определяет образование энантиомера. Об образовании аддукта, как указывают авторы, свидетельствует сдвиг $E_{1/2}$ волн восстановления изученных циклогептанбромидов к менее катодным потенциалам при добавлении в полярографируемый раствор индуктора. Следует, однако, отметить, что в данном случае сдвиг $E_{1/2}$ волны необратимого разрыва C—Br-связи в известной мере определяется изменением строения двойного слоя при введении в раствор сильно адсорбирующихся на электроде катионных индукторов. Тем не менее, как следует из таблиц, приведенных в работе [59], в присутствии стрихнина в достаточно кислых растворах (чтобы стрихнин находился в протонированной форме) сдвиг $E_{1/2}$ волн восстановления бромциклогептанов к менее катодным потенциалам заметно больше, чем в присутствии метилстрихниния. Это подтверждает справедливость заключения [59] об образовании аддукта и передачи в нем протона от протонированного индуктора.

Весьма интересным представляется отмеченное в [50] заметное повышение оптического выхода при переходе от монобром- к дигромпроизводным дифенилциклогептана, по-видимому, за счет наличия двух стереотопных мест в восстанавливющейся молекуле [50]. Авторы [59] считают, что помимо аддукта, образуемого индуктором и анион-радикалом (промежуточным продуктом восстановления), возникают также ионные пары; этим объясняется [59] получение в некоторых случаях оптически активного продукта (правда, с невысоким оптическим выходом) и в присутствии метилстрихниния. Примечательно, что знак вращения продукта в этом случае является противоположным по отношению к продукту восстановления в присутствии стрихнина при прочих равных условиях. Это связано с тем, что протонизация анион-радикала в присутствии стрихнина идет за счет протона стрихниния, тогда как в присутствии метилстрихниния донор протонов находится в растворе, причем протон подходит к анион-радикалу со стороны, противоположной той, откуда он подходит в случае стрихниния [59].

В качестве одного из объектов исследования в работе [59] была использована 1-бром-2,2-дифенилциклогептан-1-карбокислота, дающая две волны на полярограммах, причем вторая волна, имеющая в слабокислых средах кинетическую природу, возрастает в присутствии индукторов вследствие ускорения протонизации. Интересно, что в растворе ацетата аммония сдвиг $E_{1/2}$ волн изученных в [59] бромидов при добавлении индукторов уменьшается. Очевидно, это вызвано конкуренцией между ионами аммония и индукторами как при образовании аддуктов с субстратом, так и при построении внешней обкладки двойного электрического слоя у электрода.

Большой экспериментальный материал, содержащийся в работе [59], подтверждает ряд сделанных ранее наблюдений и выводов: зависимости оптического выхода от потенциала электрода и pH раствора описываются, как правило, колоколообразной кривой (хотя в присутствии стрихнина и бруцина выход растет с увеличением катодного потенциала); наиболее высокие выходы достигаются при сравнительно низких концентрациях индукторов и при понижении температуры электролиза. Наблюдаемое иногда обращение знака вращения у энтиомера при увеличении катодного потенциала связано с влиянием электрического поля на анион-радикал [36].

Интересно, что электровосстановление 2,2-дизамещенных 1,1-дигалогенпропанов в отсутствие индукторов в водно-спиртовой среде на ртутном катоде с двухэлектронным разрывом одной C-Br-связи происходит стереоселективно с образованием *цис*-изомера, особенно если одним из заместителей в положении 2 является водород, а вторым $-\text{CO}_2\text{H}$ (или CO_2Me , CO_2Et); в присутствии соли тетраалкиламмония выход *цис*-изомера превышает 90% [60].

Несколько ранее вопрос о преимущественном образовании того или иного диастереоизомера при электровосстановлении кетонов, имеющих в α -положении к карбонильной группе хиральный атом углерода и различные по геометрическим размерам заместители, в зависимости от ориентации исходного кетона при его адсорбции на электроде был детально рассмотрен в работе Нонака и сотр. [61].

Для объяснения индуцированного метилэфедринием асимметрического электровосстановления ацетофенона Хорнером было проанализировано взаимное расположение этих частиц на электроде, причем, по мнению автора [62] определенная ориентация ацетофенона на электроде обеспечивает образование хирального анион-радикала при переносе на молекулу ацетофенона электрона от электрода.

При электровосстановлении 4-карбетоксикумарина в присутствии малых количеств алкалоидов почти с количественным выходом образуется 3,4-дигидроизоцумарин с оптическим выходом до 20%; однако вследствие обратимого гидролиза полученного левовращающего лактона образуется правовращающий *o*-гидроксифенилмоноэтилсукиннат [63], т. е. в растворе после электролиза происходит изменение во времени направления вращения плоскости поляризации света.

Согласно Е. И. Клабуновскому (см. стр. 4 в [64]) для получения асимметрического продукта необходимо наличие в переходном состоянии дисимметрического компонента, который стереохимически контролирует процесс. Таким компонентом, в частности, может являться оптически активный растворитель или один из составляющих смешанного растворителя. Описаны процессы получения энантиомерных продуктов при проведении электролиза в оптически активном растворителе. Так, в работах Зеебаха и соавт. (см., например, одну из итоговых работ [65]) в качестве оптически активного компонента растворителя использовали (S, S) -1,4-бис-диметиламино-2,3-диметоксибутан (т. е. диметокситетраметиламид янтарной кислоты) в смеси с метанолом; при электровосстановлении ацетофенона в этой смеси на фоне бромистого лития получен пинакон, обогащенный *R, R*-конформером. Специальными опытами с фотолизом электролизируемого раствора показано [65], что образование пинакона происходит на некотором расстоянии от поверхности электрода. О димеризации промежуточных продуктов восстановления ацетофенона в пределах некоторого объемного реакционного слоя свидетельствует также то, что форма полярографической волны ацетофенона, как правило, описывается уравнением для обратимого переноса электрона с последующей объемной димеризацией полупродуктов [66]. В качестве тако-

вых, по мнению Зообаха и соавт. могут выступать [65] комплексы анион-радикалов (или радикалов) с диметокситетраметилсукциниамидом (или его катионной формой в кислой среде) [65]. Таким образом, адсорбция исходных веществ или интермедиатов значительно ускоряет процесс и способствует увеличению оптического выхода энантиомеров, но не является строго обязательной. Об этом же свидетельствует и ускоряющее влияние пиридина, создающего объемную каталитическую волну водорода, на электровосстановление ароматических карбонилсодержащих соединений [4].

Энантиомерный спирт, правда с очень невысоким оптическим выходом (около 2%), был получен при электровосстановлении ацетофенона в присутствии калиевых комплексов хиральных краун-эфиров [67]. Известно, что краун-эфиры могут давать комплексы типа «хозяин—гость» с органическими молекулами, имеющими кислый атом водорода [68], в результате образования водородных связей между этим атомом и кислородными мостиками полости краун-эфира. Однако у ацетофенона нет достаточно кислого водородного атома, так что он не может образовывать подобный комплекс. Влияние краун-эфира в этом случае можно объяснить тем, что он адсорбируется на поверхности электрода [69], создавая, вследствие своей хиральности, локальное асимметрическое поле, вблизи которого и происходит асимметрическое восстановление ацетофенона. Можно также предположить, что имеющиеся в растворе доноры протонов образуют комплекс с краун-эфиром и тем самым оказывают асимметрическое действие при протонировании анион-радикала или радикала. В частности, таким донором может служить молекула воды, которая часто также входит в полость краун-эфира [70].

Нонака и соавт [71] при восстановлении на ртутном катоде метилового эфира ацетоуксусной кислоты в присутствии *L*-цистеина или цистина получили с оптическим выходом около 1% энантиомер эфира 3-гидроксимасляной кислоты. Из цитраконовой кислоты в тех же условиях удалось получить (*R*)-(+) -метилянтарную кислоту с оптическим выходом 2,4%. Использование в качестве индуктора бромида *R*-(*—*)-бензилметилфенилпропилфосфония при восстановлении оксима фенилглиоксиловой кислоты в безводном и водном метаноле позволило выделить соответственно *S*-(+)- и *R*-(*—*)-фенилглицины с оптическим выходом в обоих случаях около 1,9% [71].

VII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Электровосстановление гексанона-2 на порошкообразном электроде — никеле Ренея — протекает при $-1,0$ В (нас. к. э.) с выходом по току выше 67% (на ртутном катоде восстановление начинается при потенциалах более $-2,0$ В) [72]. При модификации такого электрода оптически активной винной кислотой с оптическим выходом 2—6% получен энантиомер гексанола-2. Подобным образом восстанавливаются также гептанон-2 и октанон-2 [72].

Действие хирального индуктора, очевидно, должно значительно усиливаться, если он не адсорбирован на поверхности электрода, но химически связан с ней [73]. Эта плодотворная мысль впервые была использована Уоткинсом, Белингом, Каривом и Миллером [73], они окисляли графитовые стержни (путем нагревания на воздухе до 160°C), так что на их поверхности образовывались карбоксильные группы, которые можно было оттитровать щелочным раствором. Обработкой тионилхлоридом в среде сухого бензола эти поверхностные карбоксильные группы превращали в хлорангидриды, которые затем, путем их взаимо-

действия с эфиром хиального фенилаланина в среде хлористого метилена, переводили в замещенные амиды карбокислот. Такие электроды как по внешнему виду, так и по снятым на них вольтамперограммам (при поляризации от $-0,5$ до $-1,5$ В) ничем не отличались от немодифицированных графитовых электродов. Восстановление на модифицированном электроде 4-ацетилпиридина в ацетатном водно-спиртовом буферном растворе позволило получить соответствующий энантиомерный спирт, правда с небольшим оптическим выходом. При электролизе раствора фенилаланина в ацетатном буфере на немодифицированном графитовом катоде наблюдается каталитическое выделение водорода, которое подавляется при введении в раствор 4-ацетилпиридина; при восстановлении последнего в этой системе практически не удалось получить оптически активного спирта. При восстановлении же на модифицированном фенилаланином графитовом электроде эфира фенилглиоксиловой кислоты с выходом 94% и оптической чистотой 9,7% образовывался диастереоизомер эфира миндальной кислоты [73]. Хотя в работе [74] эти результаты воспроизвести не удалось, тем не менее после публикации статьи [73] появился ряд работ, в которых модифицированные хиальные соединениями электроды применяли для проведения асимметричных электросинтезов.

В работе [75] было установлено, какая из граней кристаллического графита (существует два типа таких граней) при обработке приобретает свойство индуцировать асимметрию у продукта электродной реакции. На образце высокоупорядоченного пиролитического графита (фирмы «Юнион Карбайд корпорэйшн», Парма, Огайо) четко различаются отдельные грани. При закрытии то одной, то другой из граней силиконовой резиной и модифицировании их аминокислотами как на грани концевых атомов, так и на грани, отвечающей основному слою, общий выход спирта при восстановлении 4-ацетилпиридина достигал 90%, тогда как энантиомерный избыток (2%) наблюдался только на концевых атомах углерода, которые, как известно, легко окисляются с образованием карбоксильных групп.

Было также установлено [75], что модифицированный аминокислотами графитовый электрод позволяет работать при высоких анодных потенциалах; модифицированный метиловым эфиром фенилаланина графитовый электрод был использован для окисления *n*-толилметилсульфида до сульфоксида. Выход сульфоксида достигал 90%, причем энантиомерный избыток (–)-сульфоксида составлял 2,5%.

Абе, Нонака и Фучигами [76] вместо модифицирования электродов хиальными веществами, что обеспечивает лишь сравнительно небольшое заполнение ими поверхности, предложили использовать электроды, покрытые полимерными пленками, полученными из хиальных мономеров [76].

Ранее уже была описана, например, электрохимическая полимеризация пиррола на платиновом электроде и свойства полученного таким образом модифицированного электрода описаны в работе [77]. Оказалось [78], что при изменении структуры мономера (использовались N-фенилзамещенные катионы пирроля, имеющие различные заместители в пара-положении фенильного кольца), применяемого для получения полимерных покрытий, заметно меняется константа скорости переноса электрона от молекулы ферроцена в растворе ацетонитрила на покрытый полимером платиновый электрод.

В уже упомянутой работе [76] для электрохимического получения оптически активных веществ был впервые использован электрод, покрытый полимерной пленкой, полученной на основе хиальных мономеров. Так, при восстановлении цитраконовой кислоты на графитовом электро-

де, покрытом пленкой поли-*L*-валина, в фосфатном буферном растворе с pH 6,0 получена энантиомерная метилянтарная кислота с оптическим выходом 25%, что примерно в 10 раз выше, чем на обычном электроде в присутствии адсорбированных на нем индукторов [71].

Описано использование графитового электрода, покрытого поли-*L*-валином, для электровосстановления прохиральных кетонов, оксидов и гем-дигалогенидов [79]. Наивысший оптический выход (16,6%) был получен при восстановлении 1,1-дигидро-2,2-дифенилциклогептана до соответствующего монобромпроизводного.

Имеется методика, обеспечивающая образование ковалентных связей аминокислот с графитом, что позволяет получать более прочные полимерные покрытия и многократно использовать электроды [80].

Нонака, Абе и Фучигами [81] использовали модифицированные хиральными полиаминоислотными покрытиями графитовые электроды для асимметрического восстановления цитраконовой кислоты, ее диметилового эфира и мезаконовой кислоты [81]. Восстановление цитраконовой кислоты проводили на электродах, покрытых шестью различными полиамидами; наивысший выход — 26% метилянтарной кислоты — получен с поли-*L*-валиновым покрытием. Покрытие такой же пленкой свинцового, а особенно цинкового, электродов не позволяло достигать столь же высоких оптических выходов, как на графитовом электроде. Это связано, по-видимому, с меньшей адгезионной способностью полимерной пленки по отношению к металлическому электроду [81]. Оптический выход при восстановлении диметилового эфира цитраконовой кислоты в оптимальных условиях (pH 6,0; 0°C; $E=-1,0$ В) намного меньше (2,3%), чем при восстановлении самой кислоты. Это указывает, очевидно, на важную роль водородных связей при наведении хиральности [81]. Восстановление мезаконовой кислоты протекало с заметно более низким оптическим выходом (10%), чем восстановление цитраконовой кислоты, но обе они давали преимущественно энантиомеры в *S*-конфигурации. Поскольку полиамидная пленка неэлектропроводна, но проницаема для протонов и молекул субстрата (пленка не повышает напряжения), процесс, по мнению авторов [81], идет на границе графит/пленка, причем индукция осуществляется при переносе электрона, а не протона.

Комори и Нонака [82] описали способы модификации поверхности электродов, в частности, — покрытия поверхности платинового электрода полиамидной пленкой. Установлено, что такой электрод устойчив до высоких анодных потенциалов, что дает возможность использовать его для хирального электроокисления [82]. Так, на покрытом пленкой поли-*L*-валина платиновом электроде циклогексилфенилсульфид окисляется до сульфоксида с оптическим выходом до 54% [82].

В следующей работе тех же авторов [83] описано окисление на платиновых анодах, покрытых пленками полимерных хиральных соединений, семи различных несимметричных алкилфенил- и циклогексилфенилсульфидов до соответствующих сульфоксидов. Наивысший оптический выход (93%) получен при окислении *трет*-бутилфенилсульфида на платиновом электроде, покрытом двойным слоем полипиррола и поли-*L*-валина.

Интересно, что такой же модифицированный электрод был использован Комори и Нонака [84] для энантиомерно-дифференцирующего окисления рацемического 2,2-диметил-1-фенил-1-пропанола до кетона [84]. После окисления половины этого спирта на окисносвинцовом аноде, дважды покрытым полипирролом и поли-*L*-валином, в непрореагированном остатке находилось 43% оптически чистого *S*-(-)-энантиомера спирта. Это первый пример кинетического энантиомерного электрохимического разделения рацемического спирта.

Обращают на себя внимание высокие оптические выходы продуктов при электроокислении сульфидов на модифицированных анодах.

Большой интерес представляет электрод, покрытый тонким слоем глины. Адсорбированные на глине некоторые рацемические *тристис*-комплексы ионов металлов с органическими лигандами, например *тристис*-фenantролиновые комплексы железа (II), покрывают поверхность таким образом, что их энантиомеры чередуются в шахматном порядке [85]. При этом энантиомерный *тристис*-комплекс занимает лишь половину площади электрода, т. е. только «свои» места. Это позволило использовать окиснооловянный покрытый глиной и энантиомерным *тристис*-комплексом $\text{Ru}(\text{phen})_3^{+}$ электрод для селективного электроокисления рацемического $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$ [86].

Изготовлению и применению электродов, поверхность которых модифицирована пленками органических веществ и полимерами, а также влиянию таких электродов на электрохимические процессы, посвящен обзор [87].

VIII. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ИНДУКЦИЯ

Наличие в молекуле асимметричного атома и proximity от него проксимального центра позволяет, как уже указывалось [61], получать в результате электродных процессов диастереомеры. Внутримолекулярная индукция наблюдается в случае прохиральных кетонов, имеющих асимметрический центр в α - или β -положении к кетогруппе [88]. Так, при восстановлении 2,2,3-триметил-инданона-1 на ртутном катоде в воднометанольном щелочном растворе образуется диастереомер с оптическим выходом до 82%.

Введение внутримолекулярного асимметрического центра в молекулы восстанавливающихся кислот может быть обеспечено их этирификацией *L*-ментоловом или *D*-неоментоловом [89]. Такой этирификацией итаконовой, мезаконовой, цитраконовой и фенилмалеиновой кислот с их последующим восстановлением удалось индуцировать хиральность продукта, причем оптический выход достигал 5%.

Электровосстановительное алкилирование фенилацетатов *L*-ментола или *L*-борнеола в присутствии диметилсульфата (а также метилэтил- и метилизопропилсульфата) при $-20 \div -40^\circ\text{C}$ на платиновом катоде приводит к замещению α -атома водорода (относительно карбоксильной группы) на алкил с общим выходом до 78% и с оптическим выходом до 22% [90].

При обработке продуктов депротонизации катиона циклопентадиенилгетралинил железа хиральным ментилнитритом образуется хиральный оксим, дающий в результате гидролиза хиральный кетон; из оксима при электровосстановлении в кислой среде образуется оптически активный эндоамин, а из кетона — эндоспирт [91]. Малые оптические выходы продуктов обусловлены очень низким оптическим выходом нитрозирования (4–7%). При двухэлектронном электровосстановлении *S*(+)-1-бром-1-карбокси-2,2-дифенилциклооптана и его эфира на ртутном электроде в водном ацетатном буферном растворе, содержащем ионы аммония, продукт реакции (дебромирования) сохраняет исходную конфигурацию (для эфира до 70%), тогда как в присутствии соли тетраалкиламмония конфигурация обращается, степень обращения не зависит от потенциала электрода, но увеличивается при увеличении длины радикала катиона тетраалкиламмония [92]. В случае восстановления эфира в присутствии тетрабутиламмония инверсия достигает 60%. В аммиачном буфере получены подобные результаты, но инверсия в присутствии соли тетраалкиламмония в этом случае зависит от потенциала [92].

При электровосстановлении из водно-спиртовых буферных растворов *S*-(-)-N-(α -метилбензил)бензоилформамида на ртутном катоде почти количественно образуется амид миндальной кислоты, причем в сильно-кислой среде образуется, главным образом, *R*,*S*-изомер (с максимальным оптическим выходом 12,5%), тогда как в аммиачном буфере — *S*,*S*-изомер (оптический выход 8,5%) [93]. Однако при более отрицательном потенциале в присутствии соли тетрабутиламмония образуется преимущественно *RS*-изомер.

Несколько лет назад А. Таллек опубликовал довольно подробный обзор [94] по электрохимическому синтезу хиральных соединений, описание условий электролиза, способствующих повышению оптических выходов. Механизм наведения оптической активности автор почти не затрагивает, однако, отвергает гипотезу Гrimшоу [2, 7] о переносе атома водорода от разряженной формы протонированного индуктора на молекулу субстрата в пределах аддукта между ними, как стадию, на которой обеспечивается асимметричность продукта, ссылаясь при этом на статью Карива и сотр. [16]. Указанный обзор [94] может служить хорошим справочным пособием по работам в области асимметрического электросинтеза: в нем приведен большой фактический материал по условиям электролизов и выходам получаемых продуктов.

IX. ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОДОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ

Е. И. Клабуновским и сотр. [95] была обнаружена высокая энантиоселективность при гидрировании эфиров на никелевой черни, модифицированной *R*,*R*-винной кислотой. В последующей работе [96] этот катализатор был использован для электрогидрирования этилацетоацетата. Мелкодисперсный катализатор наносили равномерным слоем на горизонтальную платиновую пластинку (7 см²), служившую катодом; при гидрировании этилацетоацетата в 0,1 М водном растворе NaOH или 50%-ном водно-этанольном 0,3 М растворе KCl как при потенциале водородной области электрода (т. е. в слое адсорбированного на электроде водорода), так и в области потенциалов водородного перенапряжения был получен практически с количественным выходом по току этил- β -оксибутират, причем оптический выход *R*-изомера во всех случаях был близок к 10%.

Шленку [97] описал использование диэлектрического электрета, насыщенного слоем 1 мм на металлическую подложку, в качестве электрода для восстановления фумаровой кислоты из водного щелочного раствора. При напряжении 500 В и силе тока около 1 мА в течение 150 ч при 100°С достигался 18%-ный избыток левовращающего энантиомера образующейся яблочной кислоты. Электрет представлял собой чешуйки слюды и титанат бария, вплавленные в карнаубский воск; последний, очевидно, обеспечивал хиральность поверхности электрода. Остается неясным, почему образуется яблочная, а не янтарная кислота. Возможно, электрический ток стимулировал гидратацию фумаровой кислоты без ее электровосстановления.

Наконец, в самое последнее время кондуктометрическим методом было показано [98], что фенилглиоксиловая кислота образует в водном растворе аддукт со стрихтином состава 1:1, в пределах которого и происходит наведение оптической активности у образующейся при электровосстановлении миндальной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966. 288 с.
2. Gourley R. N., Grimshaw J., Millar P. G. // Chem. Commun. 1967. N 24. P. 1278.

3. Лейбзон В. Н., Беликов В. М., Майрановский С. Г. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 290; 1970. Т. 6. С. 1792.
4. Майрановский С. Г., Долгая О. М. // Там же. 1968. Т. 4. С. 879.
5. Майрановский С. Г., Павлов В. Н. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 1804.
6. Horner L., Degner D. // Tetrahedron Lett. 1968. N 56. P. 5889.
7. Gourley R. N., Grimshaw J., Millar P. G. // J. Chem. Soc. C. 1970. N 17. P. 2318.
8. Horner L., Skaletz D. H. // Tetrahedron Lett. 1970. N 42. P. 3679.
9. Horner L., Degner D. // Ibid. 1971. N 17. P. 1241.
10. Horner L., Ruprecht H. D. // Ibid. 1970. N 32. P. 2803.
11. Horner L. // Chemie-Ing. Techn. 1970. B. 42. N 4. S. 189.
12. Horner L., Degner D. // Tetrahedron Letters. 1971. N 17. P. 1245.
13. Horner L., Degner D., Skaletz O. // Chemie-Ing. Techn. 1972. B. 44. N 4. S. 209.
14. Horner L., Degner D. // Electrochim. acta. 1974. V. 19. P. 611.
15. Kariv E., Terni H. A., Gileadi E. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 639.
16. Kariv E., Terni H. A. // Gileadi E. // Electrochim. acta. 1973. V. 18. P. 433.
17. Ross S. D., Finkelstein M., Peterson R. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 6003.
18. Martigny P., Simonet J. // J. Electroanalyt. Chem. 1979. V. 101. P. 275.
19. Kariv-Miller E., Nanjundiah Ch., Eaton J., Swenson K. E. // Ibid. 1984. V. 167. P. 141.
20. Турова И. А., Левинсон И. М., Майрановский В. Г., Эршлер А. Б. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 424.
21. Jubault M., Raoult E., Peltier D. // Compt. rend. Acad. Sci. 1973. V. 277c. P. 583.
22. Jubault M., Raoult E., Peltier D. // Electrochim. acta. 1974. V. 19. P. 865.
23. Лошкарев М. А., Лошкарев Ю. М. // Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1985. С. 35.
24. Майрановский С. Г., Чурилина А. П. // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 1706; 1973. Т. 9. С. 278.
25. Jubault M., Raoult E., Peltier D. // Electrochim. acta. 1976. V. 21. P. 407.
26. Майрановский С. Г. Двойной слой и его эффекты в полярографии, М.: Наука, 1971, 88 с.
27. Kern D. M. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 1011.
28. Майрановский С. Г., Страбынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. 352 с.
29. Jubault M., Raoult E., Peltier D. // Electrochim. acta. 1977. V. 22. P. 67.
30. Raoult E., Jubault M., Peltier D. // Ibid. 1979. V. 24. P. 1219.
31. Kopilov J., Kariv E., Miller L. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3450.
32. Майрановский С. Г., Рубинская Т. Я. // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 424.
33. Майрановский С. Г., Игнатьева Ф. К. // Там же. 1978. Т. 14. С. 876.
34. Van Tilborg W. J. M., Dekker L. J. G., Smit C. J. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1978. V. 97. P. 321.
35. Van Tilborg W. J. M., Smit C. J., Van Santen R. A. // Ibid. 1979. V. 98. P. 526.
36. Jubault M., Raoult E., Armand J., Boulares L. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1977. P. 250.
37. Jubault M. // Ibid. 1980. P. 953.
38. Майрановский С. Г. // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 757.
39. Hazard R., Jaouannet S., Tallec A. // Tetrahedron Lett. 1979. N 13. P. 1105.
40. Hermolin K., Kopilov J., Gileadi E. // J. Electroanalyt. Chem. 1976. V. 71. P. 245.
41. Kopilov J., Shatzmiller S., Kariv E. // Electrochim. acta. 1976. V. 21. P. 535.
42. Бутин К. И., Белоконева Н. А., Зенкин А. А. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 878.
43. Horner L., Schneider R. // Tetrahedron Lett. 1973. V. 33. P. 3133.
44. Brown D., Horner L. // Liebigs Ann. Chem. 1977. S. 77.
45. Van Tilborg W. J. M., Smit C. J. // Rec. Trav. Chim. Pay-Bas. 1979. V. 98. P. 532.
46. Köster K., Wendt H. // J. Electroanalyt. Chem. 1982. V. 138. P. 209.
47. Tronel-Peyroz E., Schuhmann D., Jubault M. // Ibid. 1981. V. 129. P. 265.
48. Тедорадзе Г. А., Майрановский С. Г. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1963. С. 577.
49. Майрановский С. Г., Бишимибаева Г. К. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1247.
50. Koutecký J., Hanus V. // Coll. Czech. Chem. Communns. 1955. V. 20. P. 124.
51. Frumkin A. N. // Z. Physik. Chem. 1926. B. 35. S. 792.
52. Mairanovskii S. G., Frumkin A. N. // Rev. Polarography (Japan). 1963. V. 11. P. 96.
53. Майрановский С. Г. // Электросинтез и биоэлектрохимия. М.: Наука, 1975. С. 252.
54. Köster K., Riemenschneider P., Wendt H. // Israel J. Chem. 1979. V. 18. P. 141.
55. Köster K., Wendt H., Lebouc A. // J. Electroanalyt. Chem. 1983. V. 157. P. 89.
56. Майрановский С. Г., Барашкова Н. Е., Волькенштейн Ю. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1539.
57. Köster K., Wendt H., Lebouc A. // J. Electroanalyt. Chem. 1983. V. 157. P. 113.
58. Wendt H. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 1513.
59. Hazard R., Jaouannet S., Tallec A. // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 93.
60. Hazard R., Jaouannet S., Tallec A. // Electrochim. acta. 1983. V. 28. P. 1095.
61. Nonaka T., Kusayanagi Y., Fuchigami T. // Ibid. 1980. V. 25. P. 1679.

62. Хорнер Л. // Органическая электрохимия/Под ред. М. Байзера и Х. Лунда М.: Химия, 1988. Гл. 29–6.
63. Raoult E., Sarrazin J., Tallec A. // Bull. Soc. chim. France. 1981. Pt II. P. 420.
64. Клабуновский Е. И. // Стереоспецифический анализ. М.: Наука, 1968. С. 4.
65. Seebach D., Oei H.-A., Daum H. // Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 2316.
66. Майрановский С. Г. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1961. С. 2140.
67. Horner L., Brich W. // Chem. Ber. 1978. B. 111. S. 574.
68. Майрановский С. Г., Ербеков С. Х., Вахобова Р. У. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. С. 1400.
69. Ербеков С. Х., Вахобова Р. У. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещания по полярографии. Усть-Каменогорск, 1987. Т. 2. С. 234.
70. Watson W. H., Golloy J., Grossie D. et al. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 347.
71. Nonaka T., Kumai Y., Ito M., Fuchigami T. // Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol. (Japan). 1978. V. 32. P. 155; C. A. 1979. V. 91. 98972.
72. Fujihira M., Ikozawa A., Kinoshita H., Osa T. // Chem. Lett. 1982. P. 1089.
73. Watkins B. F., Behling J. R., Kariv E., Miller L. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3549.
74. Horner L., Brich W. // Liebigs Ann. Chem. 1977. S. 1354.
75. Firth B. E., Miller L. L., Mitani M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 8271.
76. Abe S., Nonaka R., Fuchigami T. // Ibid. 1983. V. 105. P. 3630.
77. Diaz A. F., Kanazawa K. K., Gardini G. P. // Chem. Communns. 1979. P. 635.
78. Salmon M., Aguilar M., Saloma M. // Ibid. 1983. P. 570.
79. Abe S., Fuchigami T., Nonaka T. // Chem. Lett. 1983. P. 1033.
80. Abe S., Nonaka T. // Ibid. 1983. P. 1541.
81. Nonaka T., Abe S., Fuchigami T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 2778.
82. Komori T., Nonaka T. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5690.
83. Komori T., Nonaka T. // Ibid. 1984. V. 106. P. 2656.
84. Komori T., Nonaka T. // Chem. Letters. 1984. P. 509.
85. Yamagishi A., Soma M. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4640.
86. Yamagishi A., Aramata A. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. P. 452.
87. Nonaka T. // Hyomen. (Japan). 1987. V. 25. P. 283; C. A. 1987. V. 107. 143478.
88. Nonaka T., Kusayanagi Y., Yoshikazu A. // Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol. (Japan), 1980. V. 36. P. 185; C. A. 1981. V. 94. 199672.
89. Nonaka T., Ito M., Fuchigami T. // Ibid. 1979. V. 34. P. 227; C. A. 1981. V. 95. 24103.
90. Fuchigami T., Sato A., Nonaka T. // Chem. Express. 1986. V. 1. P. 363; C. A. 1987. V. 106, 32485.
91. Le Rudulieur M., Moinet C. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 352. P. 337.
92. Hazard R., Jaouanne S., Raoult E., Tallec A. // Nouv. J. Chim. 1982. V. 6. P. 325.
93. Boulmedais A., Jubault M., Tallec A. // Bull. Soc. chim. France. 1988. N 4. P. 610.
94. Tallec A. // Bull. Soc. Chim. France, 1985. N 5, P. 743.
95. Веденяпин А. А., Чанкетадзе Б. Г., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 701.
96. Бугарова М. Д., Кузнецова Т. И., Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2674.
97. Slemci N. Пат. 67279 Румыния // РЖХим. 1981. № 12, 017 II.
98. Sakai Y., Sato K., Ito I., Takahashi F. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1989. V. 62. P. 975.

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