

ПОЛУЧЕНИЕ ФТАЛАТОВ КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ *o*-ДИБРОМБЕНЗОЛОВ В РАСТВОРАХ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СВЯЗЕЙ Ar–Br

© А. Р. Эльман,^{1@} А. М. Перепухов,² Л. В. Овсянникова,¹ А. В. Максимычев²

¹ООО «Ростхим»

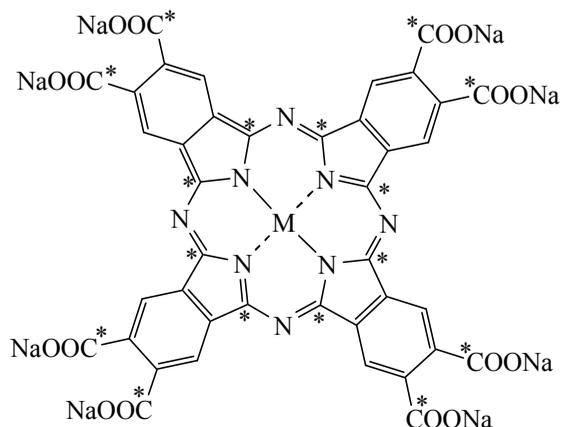
Россия, 123995, Москва, ул. Б. Садовая, 1, стр. 4; e-mail: elmanar@yandex.ru

²Московский физико-технический институт (Государственный университет), Москва

*Карбонилирование *o*-дибромбензола и его производных в присутствии палладий-фосфиновых комплексов с добавками NaOAc или Et₃N приводит к получению фталатов с высокими выходами в мягких условиях. Корреляционная спектроскопия ЯМР и полуэмпирические расчеты показали, что реакционная способность связи C–Br возрастает с увеличением положительного заряда на атоме углерода, что подтверждается данными кинетических экспериментов.*

Ключевые слова: карбонилирование, производные *o*-дибромбензола, комплексы палладия, реакционная способность связей Ar–Br.

Ароматические поликарбоновые кислоты и их эфиры находят широкое применение в качестве мономеров для термостойких волокон, ЖК-полимеров, лаков, защитных пленок, красителей, а также используются в качестве растворителей, пластификаторов, репеллентов, для производства лекарственных средств и других ценных продуктов [1]. Широко применяются также эфиры фталевой кислоты, в том числе для получения медицинских препаратов фталоцианиновой (Pc) структуры для фотодинамической терапии и диагностики опухолей [2], разрабатываются перспективные диагностические препараты, меченные изотопом ¹³C [3], для диагностики опухолей методом ЯМР ¹³C.



Одним из наиболее перспективных методов получения фталатов и других производных ароматических кислот можно считать жидкофазное каталитическое карбонилирование арилгалогенидов по реакции: $ArX_2 + 2CO + 2ROH = Ar(COOR)_2 + 2HX$ (где X = галоген, R=H или Alk). В сравнении с традиционными процессами окисления алкилароматических соединений [4], которые характеризуются рядом существенных недостатков, метод обладает такими преимуществами, как высокий выход и селективность по целевому продукту, сравнительно мягкие условия и хорошие скорости протекания процессов. Однако имеющиеся в литературе данные относятся, в основном, к процессам карбонилирования моноарилгалогенидов Ar–X с получением бензойной кислоты и ее производных [5].

Сведения о синтезе ароматических поликарбоновых кислот карбонилированием полигалогенпроизводных ароматических соединений, а также о влиянии заместителя на реакционную способность связей C–X весьма ограничены. Так, карбонилирование 1,2- и 1,4-дидибромбензолов в растворах Pd(OAc)₂ приводит к образованию фталевой и терефталевой кислот [6]. 1,8-Дидиоднафталин в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂–PPh₃–R₂NH превращается в диамиды 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты [7]. Из замещенного 2,4-дибромбензофенона

в атмосфере CO получены диэфиры с выходом 92%, наибольшую активность проявили каталитические системы на основе PdCl₂-dppf [dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен] [8].

Реакционная способность различных дихлорпиридинов в присутствии Pd-фосфиновых систем и оснований (NaOAc и Et₃N) показана в работах [9–11]. При этом 5-метоксиметил-2,3-дихлорпиридин в присутствии системы Pd(OAc)₂-dppf-NaOAc (146°C, 15 атм CO) превращается в диэфир с селективностью 99% и выходом 90% [11]. Комплексы с dppf были гораздо более активны, чем с 1,1'-бис(дифенилфосфино)бутаном (dppb) и другими дифосфинами, а природа заместителя в ароматическом кольце [5-МеОСН₂ или 5-МеОС(О)] практически не влияла на выход продукта.

Влияние заместителя на карбонилирование замещенных бромбензолов в бутилбензоаты показано в работе [12]: выходы эфиров в присутствии системы Pd(OAc)₂-dtbpx-Cs₂CO₃ [dtbpx – бис(ди-*трет*-бутилфосфино)-*о*-ксилол] (80°C, 2.8 атм CO) менялись от 36 до 95%; при этом акцепторные заместители в *пара*-положении по отношению к бромбу активировали субстрат по сравнению с донорными, а в *орто*-положении – снижали реакционную способность субстрата примерно на 15%.

Интересные данные содержатся также в недавних работах [13, 14]. Ионные жидкости заметно активируют Pd-катализатор в процессе карбонилирования замещенных бромбензолов, позволяя снизить давление CO до 1 атм [15, 16] и получить высокие выходы (90–95%) эфиров бензойной кислоты.

Установлено, что активация арилгалогенидов ArX комплексами Pd(0) в реакциях карбонилирования [14] протекает по механизму нуклеофильного замещения [17, 18]. При этом активной формой комплекса Pd(0) (нуклеофилом) является анионный комплекс L₂Pd⁰X⁻ (X = Hlg, OAc), что подтверждают данные по повышению активности катализатора ионными жидкостями, образующими частицы [L₂Pd⁰X]⁻[NR₄]⁺ [16]. Показано также, что окислительное присоединение (активация) арилгалогенидов к комплексам никеля и кобальта происходит в результате нуклеофильной атаки связи Ar–X анионными комплексами L_nMX⁻ этих металлов [19–21].

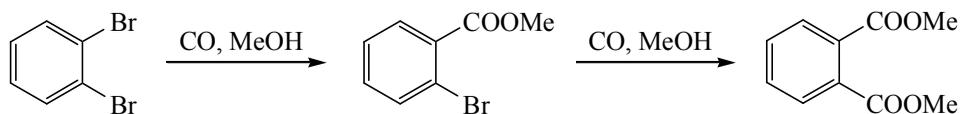
Легкостью нуклеофильной атаки комплексом Pd по связи C–Br гетероароматического кольца объясняются и высокие выходы продуктов в реакции аминкарбонилирования 4,5-дибром-2-метилпиридазин-3(2*H*)-она [22].

Однако, на наш взгляд, имеющихся литературных данных недостаточно для широкого практического использования процессов карбонилирования ароматических полигалогенидов с получением ароматических поликарбоновых кислот и их производных. Кроме того, представляет практический интерес разработка эффективного синтеза замещенных фталевых эфиров, меченных изотопом ¹³C [например, RC₆H₃(¹³COOMe)₂], и дальнейшее получение ¹³C_n-фталоцианинов для медицинской диагностики, начатое в наших предыдущих работах [2, 3]. Целью данной работы явилось изучение влияния заместителя в ароматическом кольце на реакционную способность атомов брома на примере жидкофазного карбонилирования *о*-дибромбензола и его *трет*-бутильного производного, а также выяснение природы активации связей C–Br в этом субстрате катализаторами на основе комплексов палладия.

В предварительных экспериментах были подобраны условия реакции карбонилирования арилдибромидов на примере *о*-дибромбензола. Реакцию проводили в метаноле в присутствии каталитических систем Pd(OAc)₂-PPh₃, либо Pd(OAc)₂-dppf; в качестве добавок использовали триэтиламин или ацетат натрия. Хромато-масс-спектрометрический (ГХ/МС) анализ реакционной массы показал, что в результате реакции образуется диметилфталат, а промежуточным продуктом является метиловый эфир 2-бромбензойной кислоты (схема 1).

Результаты подбора условий проведения процесса и состава каталитической системы приведены в таблице. Установлено, что каталитическая система Pd(OAc)₂-PPh₃-NaOAc обладает хорошей активностью (оп. № 1) лишь в жестких условиях (150°C, p_{CO} 60 атм): при снижении давления, несмотря на увеличение концентрации *о*-дибромбензола, выход диметилфталата заметно снижается (со 100 до 65.2%, оп. № 3). Замена PPh₃ на dppf существенно повышает активность каталитической системы и позволяет смягчить условия проведения реакции:

Схема 1



Карбонилирование 1,2-дибромбензола в диметилфталат в присутствии Pd(OAc)₂

№ опыта	p , ^a атм	t , °C	τ , ч	Концентрация, моль/л·10 ²				Конверсия <i>o</i> -дибром- бензола, %	Содержание в продуктах, %			
				<i>o</i> -дибром- бензол	Pd ^b	L	добавка		<i>o</i> -дибром- бензол	моно- эфир	диметил- фталат	
PPh ₃ -NaOAc												
1	60	150	9.5	9.8	1.1	10.6	29.8	100.0	0	0	100.0	
2	60	150	9.25	2.8	1.0	10.4	86.5	90.1	8.3	11.6	80.1	
3	5	150	8.0	28.8	1.2	11.9	64.8	88.9	16.5	18.3	65.2	
PPh ₃ -Et ₃ N												
4	60	150	8.0	25.7	0.9	9.2	77.2	100.0	0	0	100.0	
5	5	150	8.0	25.7	0.9	9.1	77.2	100.0	0	3.6	96.4	
6	5	130	8.0	26.4	0.9	9.4	60.3	100.0	0	0	100.0	
7	3	130	5.67	26.4	0.9	9.4	60.3	68.1	32.9	24.7	42.3	
8	1	130	4.83	26.4	1.6	13.6	60.3	0	100.0	0	0	
dppf-NaOAc												
9	5	150	9.0	28.8	1.5	0.9	60.9	95.1	5.6	0	94.4	
10	2	100	7.25	28.8	1.7	0.9	60.5	80.4	18.9	11.4	69.7	
11	2	100	5.0	28.8	1.7	1.8	62.6	91.4	10.0	6.7	83.3	
dppf-Et ₃ N												
12	2	100	1.33	26.4	1.5	1.9	60.3	98.3	1.8	1.0	97.3	
13	1	100	4.33	26.4	1.5	1.6	60.3	99.1	1.0	4.3	94.7	
14	0	100	0.67	26.4	1.5	1.7	60.3	73.2	31.7	12.4	55.9	
15	1	100	1.08	26.4	2.7	3.1	60.3	99.9	0.2	0.6	99.3	
16	2.5	100	1.58	24.7	2.2	2.0	54.5	99.8	0.2	0	99.8	

Примечания. а) Избыточное давление (в оп. № 14 абсолютное давление CO 1 атм). б) Pd(OAc)₂.

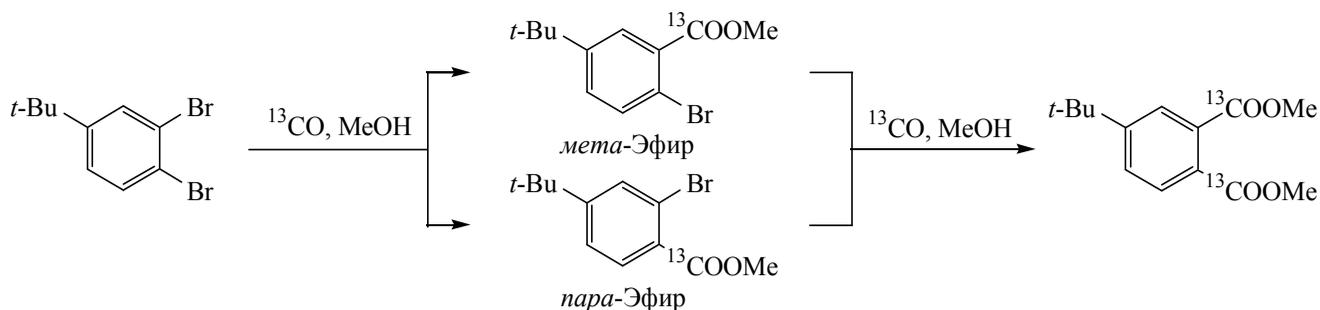
так, в сходных условиях (оп. № 3 и 9) при замене лиганда доля диметилфталата в смеси продуктов повышается почти на 30% и составляет более 94%, а при дальнейшем снижении давления и температуры (до 2 атм и 100°C, оп. № 10 и 11) доля диметилфталата все же превышает 83%, причем dppf требуется в значительно меньших количествах, чем PPh₃ (ср. оп. № 3). Более наглядно преимущества использования dppf видны при сравнении оп. № 8 (реакция не идет) и 13 (доля диметилфталата в продуктах составляет почти 95%). Кроме того, в качестве основания лучше использовать триэтиламин, а не ацетат натрия. Так, система Pd(OAc)₂-dppf-Et₃N, 1:1:20, (оп. № 15) обеспечивает количественный выход диметилфталата при 100°C и p_{CO} 1 атм (изб.) за 1 ч. При этом в мягких условиях частота оборо-

тов катализатора $\{TOF = [o\text{-дибромбензол}]/([Pd] \cdot \tau)\}$ увеличивается примерно в 10 раз (ср. № оп. 1 и 15).

Следует отметить, что повышению селективности процесса – снижению доли моноэфира в составе продуктов – способствует увеличение отношения dppf/Pd и давления CO. Так, повышение соотношения dppf-Pd с 0.5:1 до 1:1 привело к снижению доли моноэфира в продуктах с 11.4 до 6.7% (оп. № 10 и 11), а при увеличении p_{CO} с 1 до 3.5 атм (абс.) доля промежуточного моноэфира в продуктах снизилась с 12.4 до 0% (оп. № 14–16).

Условия, подобранные для процесса карбонилирования *o*-дибромбензола, были использованы для изучения реакционной способности атомов Br в 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензоле. При соотношении 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензол: Pd(OAc)₂: dppf:

Схема 2



: Et_3N = 39:1:1:83 в растворе метанола (100°C , p_{CO} 3 атм) выход диметилового эфира 4-*трет*-бутилфталевой кислоты составил 98%. Анализ реакционной массы незавершенного процесса методом ГХ/МС показал, что промежуточными продуктами являются метиловые эфиры 2-бромбензойных кислот с *трет*-бутильным заместителем в ароматическом кольце, m/z : 270, 272 [M] $^+$; 255, 257 [$M - \text{CH}_3$] $^+$; 239, 241 [$M - \text{OCH}_3$] $^+$; 227, 229 [$M - \text{C}_3\text{H}_7$] $^+$. Присутствие сильного σ -донорного заместителя в исходном дибромбензоле обуславливало неравноценность связей $\text{C}-\text{Br}$, поэтому соотношение концентраций промежуточных моноэфиров в ходе процесса составляло не менее 5:1.

Однако полученные масс-спектры не позволяли надежно установить положение *трет*-бутильной группы в ароматическом кольце каждого из промежуточных эфиров, поэтому для определения структур моноэфиров был применен метод корреляционной спектроскопии ЯМР продуктов реакции, меченых изотопом ^{13}C (схема 2).

ЯМР-Анализ позволил сделать однозначное отнесение сигналов всех 3 ароматических протонов каждого из компонентов реакционной смеси. В спектре $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY присутствуют сигналы спин-спинового взаимодействия протонов *t*-Bu-группы с соседними протонами (*o*-H) ароматического кольца. Гетероядерный спектр $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС содержит сигналы спин-спинового взаимодействия протонов (*o*-H) ароматического кольца с ядрами ^{13}C группы $^{13}\text{COOMe}$. Поскольку на спектрах видны сигналы лишь одного из двух моноэфиров, преобладающего в реакционной смеси, установлено, что именно в преобладающем моноэфире имеется ароматический протон, взаимодействующий как с *трет*-бутильной, так и со сложноэфирной группой (т. е. расположенный между этими группами). Таким образом, было установлено, что основным промежуточным продуктом процесса является метиловый эфир 5-*трет*-бутил-2-бромбензойной кислоты – продукт замеще-

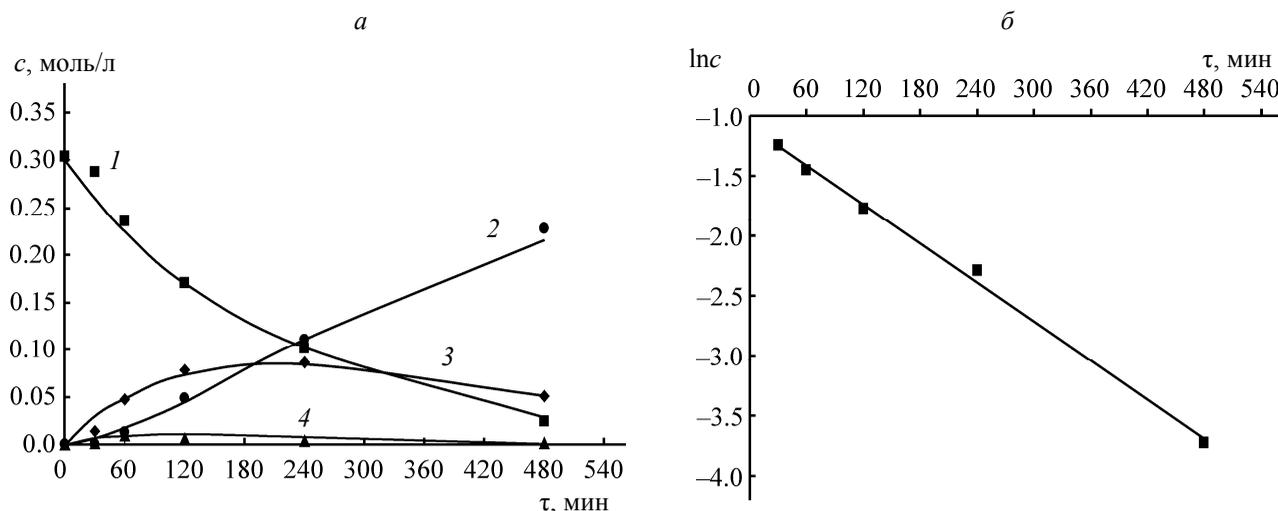
ния атома Br в *мета*-положении по отношению к *трет*-бутильной группе 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензола.

Определение строения промежуточных моноэфиров позволило изучить реакционную способность связей $\text{C}-\text{Br}$ в *орто*- и *пара*-положении к *трет*-бутильной группе исходного 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензола. Для этого были проведены кинетические эксперименты и определены константы скорости образования промежуточных и конечного продуктов. Кинетику реакции карбонилирования 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензола изучали в следующих условиях: 100°C , p_{CO} 2 атм, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензол: : $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: dppf : Et_3N = 46:1:1:98, растворитель – метанол. Типичные кинетические зависимости представлены на рисунке.

Полученные кинетические зависимости процесса карбонилирования 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензола (см. рисунок, а) имеют вид, типичный для последовательно-параллельных процессов, а расходование исходного дибромиды подчиняется уравнению первого порядка (δ) вплоть до глубоких значений конверсии (без учета относительно короткого индукционного периода). При этом сходимость материального баланса в ходе процесса указывает на отсутствие обнаруженных побочных продуктов.

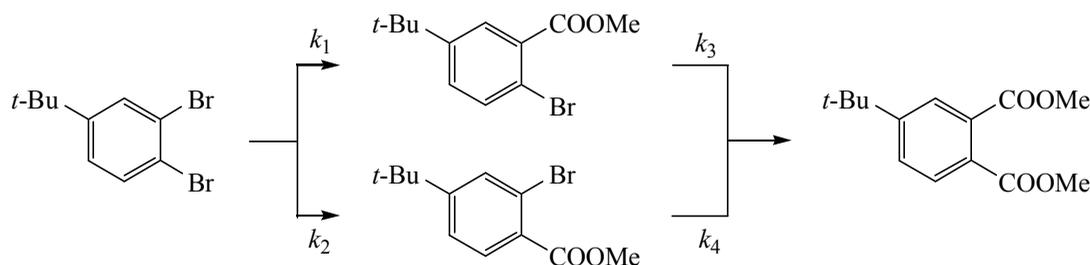
На основе полученных данных, с учетом допущения о 1-ом порядке реакций расходования промежуточных моноэфиров, а также стационарности концентраций растворенных комплексов палладия, была составлена кинетическая модель процесса жидкофазного каталитического карбонилирования 4-*трет*-бутил-1,2-дибромбензола в соответствии со схемой (3).

Значения констант скоростей, полученные методом оптимизации параметров при решении системы уравнений модели процесса, составили: k_1 $(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$, k_2 $(0.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$, k_3 $(5.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$, k_4 $(21.8 \pm 16.0) \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$. Полученная модель хорошо



Кинетика реакции карбонилирования 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензола в метаноле (а) и определение порядка реакции по 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензолу (б). $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензол–Pd(OAc)₂–dppf–Et₃N = 46:1:1:98, 100°C, p_{CO} 2 атм. 1 – 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензол, 2 – диметилфталат, 3 – *мета*-эфир, 4 – *пара*-эфир; точки – эксперимент, линии – расчет по схеме 3.

Схема 3

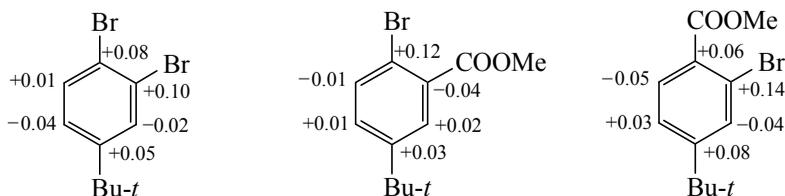


описывает экспериментальные данные (см. рисунок). Отношение констант скоростей $k_1/k_2 = 4.6$ стадий образования моноэфиров свидетельствует о том, что связь С–Br в *мета*-положении к *tert*-бутильной группе значительно активнее, чем в *пара*-положении, что может быть связано с концентрацией положительного заряда на *мета*-атоме углерода 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензола вследствие $+I$ -эффекта *t*-Bu-группы. Кроме того, значение $k_4/k_3 = 4.0$ для стадий расходования моноэфиров подтверждает увеличение реакционной способности *мета*-связи С–Br в результате дополнительного ак-

цепторного влияния группы COOMe в *пара*-эфире (схема 2).

Для подтверждения предположения о росте положительного заряда на углеродных атомах связей С–Br в *мета*-положении к *t*-Bu-группе 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензола и моноэфиров были проведены расчеты величины частичного заряда методом CNDO с оптимизацией геометрии молекулы.

Полученные данные показывают, что положительный заряд на ароматических С-атомах связей С–Br в *мета*-положении к *tert*-бутильной группе 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензола заметно выше,



чем в *para*-положении, что облегчает нуклеофильную атаку *meta*-связи Ag–Br активным комплексом Pd на стадии окислительного присоединения; то же относится и к изомерным моноэфирам. При этом величины зарядов хорошо коррелируют с константами скорости карбонилирования по связям C–Br, определенными ранее: наименее активен Br в *para*-положении к *t*-Bu-группе 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензола (k_2), а наиболее активен – в *meta*-положении к *t*-Bu-группе метилового эфира 4-*tert*-бутил-2-бромбензойной кислоты (k_4). Эти данные подтверждают представления об активации арилгалогенидов комплексами Pd в реакциях карбонилирования по механизму нуклеофильного замещения.

На основе проведенных исследований разработан эффективный метод синтеза 4-*tert*-бутил[2,2'- $^{13}\text{C}_2$ -карбонил]диметилфталата [23] (схема 2) со степенью изотопного обогащения 99% (по данным ЯМР ^{13}C) для получения перспективных препаратов фталоцианинового ряда, используемых в диагностике опухолей [2, 3].

Таким образом, установлено, что синтез производных фталевой кислоты карбонилированием арилдибромидов в растворах комплексов Pd может протекать в мягких условиях (80–100°C, 1–3 атм CO) с высоким выходом целевых продуктов (не менее 98%). На примере *tert*-бутилзамещенного *o*-дибромбензола показано, что данная реакция карбонилирования ускоряется с ростом положительного заряда на углеродных атомах связи C–Br. Полученные данные позволяют прогнозировать протекание процессов карбонилирования арилбромидов и выбирать пути синтеза производных ароматических поликарбоновых кислот заданной структуры в мягких условиях с высокими выходами продуктов.

Экспериментальная часть

Количественный анализ продуктов проводили с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (пламенно-ионизационный детектор, фаза SE-54, колонка 15 м × 0.32 мм, внутренний стандарт – 2-метоксиацетофенон). Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Agilent 6890N (масс-детектор 5975, колонка HP-5MS 30 м × 0.25 мм, электронный удар, 70 эВ). Для корреляционной спектроскопии ЯМР ^1H – ^1H COSY и ^1H – ^{13}C HMBC использовали прибор Varian Unity Inova 500М (растворитель – ДМСО- d_6 , 99.8%, стандарт – ТМС). Расчеты величины частичного заряда на атомах молекул субстратов проводили методом

CNDO (программа HyperChem, v. 8.0.3), включая оптимизацию геометрии молекулы по методу Полака–Рибьера [24].

Реакции проводили в стеклянном реакторе, помещенном в стальной автоклав, для предотвращения контакта материала автоклава с реакционной массой [25]. При использовании ^{13}C O его загружали из небольшого баллона, предварительно взвешенного с точностью 0.01 г, а по окончании процесса остаточный меченый газ собирали в аналогичный баллон для дальнейшего использования и расчета материального баланса. Моноксид углерода ^{13}C O получали восстановлением $^{13}\text{CO}_2$ изотопной чистотой 99 ат% по методике [26].

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Москвы. Авторы выражают благодарность Е.А. Лукьянцу и сотрудникам Государственного научного центра «НИОПИК» за предоставление образца 4-*tert*-бутил-1,2-дибромбензола.

Список литературы

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. Vol. 7. P. 113. doi 10.1002/14356007.a05_249.
2. Лукьянец Е.А. // Фотодинамическая терапия и фотодиагностика. 2013. Т. 2. № 3. С. 3.
3. Эльман А.Р., Корнеева Г.А., Носков Ю.Г., Хан В.Н., Шишкина Е.Ю., Негримовский В.М., Пономаренко Е.П., Кононов Л.О., Брук Л.Г., Ошанина И.В., Тёмкин О.Н., Кузьмин С.Г. // Рос. хим. ж. 2013. Т. 57. № 5. С. 3.
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. С. 351.
5. Brennführer A., Neumann H., Beller M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Vol. 48. N 23. P. 4114. doi 10.1002/anie.200900013.
6. Pri-Bar I., Alper H. // J. Org. Chem. 1989. Vol. 54. N 1. P. 36. doi 10.1021/jo00262a015.
7. Takács A., Ács P., Kollár L. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. N 6. P. 983. doi 10.1016/j.tet.2007.10.026.
8. Tisserand S., Baati R., Nikolas M., Mioskowski C. // J. Org. Chem. 2004. Vol. 69. N 25. P. 8982. doi 10.1021/jo0492281.
9. Beller M., Mägerlein W., Indolese A.F., Fischer C. // Synthesis. 2001. N 7. P. 1098. doi 10.1055/s-2001-14576.
10. Najiba D., Carpentier J.-F., Castanet Y., Biot C., Brocard J., Morteux A. // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. N 19. P. 3719. doi 10.1016/S0040-4039(99)00597-3.
11. Bessard Y., Roduit J.P. // Tetrahedron. 1999. Vol. 55. N 2. P. 393. doi 10.1016/S0040-4020(98)01037-0.
12. McNulty J., Nair J.J., Sliwinski M., Robertson A.J. // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. N 20. P. 2342. doi 10.1016/j.tetlet.2009.02.200.
13. Li Y., Xue D., Wang C., Liu Z.-T., Xiao J. // Chem. Commun.

2012. Vol. 48. P. 1320. doi 10.1039/c2cc16611a.
14. *Kalck P., Urrutigoity M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. Vol. 431. P. 110. doi 10.1016/j.ica.2015.02.007.
 15. *McNulty J., Nair J.J., Robertson A.J.* // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. N 22. P. 4575. doi 10.1021/ol702081g.
 16. *Calò V., Gianniccaro P., Nacci A., Monopoli A.* // *J. Organomet. Chem.* 2002. Vol. 645. N 1–2. P. 152. doi 10.1016/S0022-328X(01)01401-2.
 17. *Amatore C., Jutand A.* // *Acc. Chem. Res.* 2000. Vol. 33. N 5. P. 314. doi 10.1021/ar980063a.
 18. *Grigg R., Mutton S.P.* // *Tetrahedron.* 2010. Vol. 66. N 30. P. 5515. doi 10.1016/j.tet.2010.03.090.
 19. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. *Металлоорганическая химия переходных металлов. Основы и применения.* М.: Мир, 1989. Ч. 1. С. 301.
 20. Боярский В.П., Ларионов Е.В., Полякова С.М., Боярская И.А., Жеско Т.Е. // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 819; *Boyarskii V.P., Larionov E.V., Polyakova S.M., Boyarskaya I.A., Zhesko T.E.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. N 5. P. 915. doi 10.1134/S1070363207050179.
 21. Валаева В.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. 23 с.
 22. *Takács A., Czompa A., Krajovszky G., Mátyus P., Kollár L.* // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68. N 38. P. 7855. doi 10.1016/j.tet.2012.07.030.
 23. Эльман А.Р., Овсянникова Л.В. Пат. РФ 2470008 (2012). // Б. И. 2012. № 35.
 24. HyperChem 8.0, Sophisticated molecular modeling environment. Hypercube, Inc., Gainesville (USA), 2011. <http://www.hyper.com>.
 25. *Elman A.R., Smirnov V.I.* // *J. Environment. Sci. Eng.* 2011. Vol. 5. N 8. P. 1006.
 26. Рупасов С.И., Эльман А.Р., Батов А.Е. Пат. РФ 2319664 (2008) // Б. И. 2008. № 8.
-