

УДК 547.517

ПРОДУКТЫ ПРЯМОГО ГИДРОАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНЕНА СПИРТАМИ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Н-ВЕТА

© 2015 г. Г. З. Раскильдина, А. М. Сулейманова¹, А. Н. Казакова,
Н. Г. Григорьева¹, Б. И. Кутепов¹, С. С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: ngg-ink@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2014 г.

Исследована реакция прямого гидроалкоксилирования норборнена в присутствии цеолитного катализатора Н-Beta. Установлено, что при взаимодействии норборнена с одноатомными спиртами (предельные, непредельные и ароматические) селективность образования экзо-алкоксинорборнанов достигает 98% при конверсии непредельного соединения 78–98%. Реакция норборнена с диолами (этиленгликоль и 2-бутен-1,4-диол) в присутствии цеолита Н-Beta проходит с образованием моно- и диэфиров, выход и соотношение которых можно регулировать, изменяя реакционные параметры.

Ключевые слова: гидроалкоксилирование спиртами, норборнен, цеолитный катализатор.

DOI: 10.7868/S0028242115020161

Производные норборнена находят применение в органическом синтезе и медицинской химии [1, 2] и в парфюмерной промышленности [3, 4]. Помимо первых способов синтеза алкоксинорборнанов, описанных в работах [5–9], было предложено прямое присоединение спиртов по двойной связи норборнена в присутствии серной кислоты [10] и катионита КУ-2-8 [11].

В последние годы появились сообщения о новых каталитических системах, способствующих проведению реакции гидроалкоксилирования норборнена. Большинство их основано на трифторметансульфоновой кислоте TfOH [12, 13] и ее солях, например Cu(OTf)₂ [14, 15], AuClPPh₃–AgOTf [16], Cr^{*}RuCl₂(PPh₃)–AgOTf [17], AgOTf [18]. Высокие выходы (90–98%) алкоксинорборнанов при использовании указанных каталитических систем достигаются в реакции норборнена только со спиртами, содержащими функциональные группы, например Cl или OR. Присоединение незамещенных алифатических спиртов проходит гораздо хуже: выход алкоксинорборнанов в этом случае составляет 25–75% [14]. В продуктах преобладают экзо-изомеры (>95%) [14, 15].

Применение других гетерогенных катализаторов, кроме уже упомянутого сульфокатионита КУ-2-8 [11], для получения алкоксинорборнанов не описано. В тоже время имеются примеры использования цеолита Beta в гидроалкоксилировании лимонена и α-пинена [19], а также гексена [20]. Показана возможность получения алкоксинорборна-

нов присоединением простых спиртов (2–12, см. ниже) к норборнену на цеолите Н-Beta [21, 22].

Эти результаты стимулировали развитие и продолжение изучения взаимодействия спиртов и диолов с норборненом в присутствии промышленно доступного цеолитного катализатора Н-Beta.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series “Carlo Erba” с ПИД, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, фаза SE-30, температура анализа 50–280°C с программированным нагревом 8°C/мин. Хроматомасс-спектры записывали на приборах “Fisons” (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и “Focus” с масс-спектрометрическим детектором Finigan DSQ II (температура ионного источника 200°C, температура прямого ввода 50–270°C, скорость нагрева 10°C/мин, колонка Thermo TR-5MS 50 × 2.5 × 10⁻⁴ м, расход гелия 0.7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker AVANCE-400” (¹H 400.13 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт – бензол-d₆, толуол-d₈. Одно- и двумерные ЯМР-спектры сняты с применением стандартных импульсных последовательностей. 2D гомо- (COSY HH, NOESY) и гетероядерные (HSQC, HMBS) корреляционные эксперименты проведе-

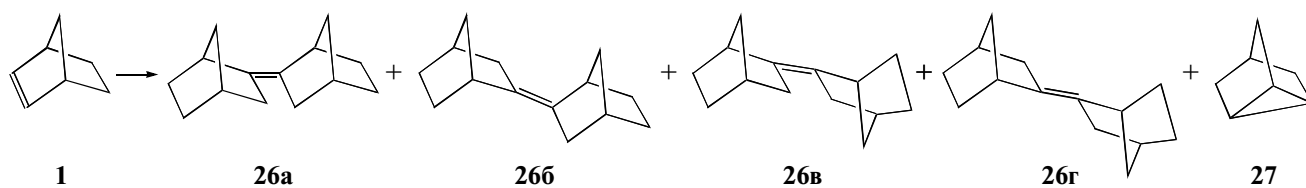
ны с использованием методик импульсных градиентов поля.

Цеолитный катализатор H-Beta приготовлен высокотемпературной обработкой при 540 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха цеолита NH₄-Beta с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 18.0.

Методика взаимодействия норборнена 1 со спиртами (2–10) и диолами (11, 12). Смесь спирта и норборнена **1**, взятых в мольном соотношении 1 : (1–3), 20 мас. % катализатора H-Beta (в расчете на смесь норборнен : спирт = 1 : 1 моль/моль) нагревали при 50–80 °С и интенсивном перемешивании в течение 5 ч. По окончании реакции фильтрованием отделяли катализатор. Для выделения продуктов реакции от реакционной массы отгоняли непрореагировавший спирт и при пониженном давлении выделяли перегонкой эфиры **13–21**, **22–25**.

Взаимодействие норборнена с метанолом и этанолом при 80 °С осуществляли в непрерывно вращающихся термостатированных автоклавах. Конверсию норборнена определяли хроматографически.

Структурные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.



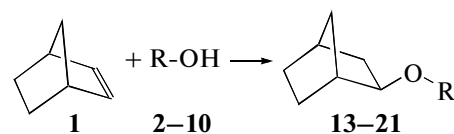
На примере реакции норборнена с бутанолом изучено влияние температуры и мольного соотношения реагентов на конверсию норборнена и селективность образования алкоксинорборнана (оп. 4–6 табл. 2). Показано, что конверсия норборнена возрастает с повышением температуры от 50 до 80 °С. При этом селективность образования бутоксинорборнана незначительно (на 5%) снижается, в результате увеличения количества нортрициклана **27**.

Наиболее существенно на селективность образования простого эфира влияет мольное соотношение реагентов. Так, уменьшение мольного соотношения норборнен : бутанол от 1 : 3 до эквимолярного приводит к значительному снижению селективности образования бутоксинорборнана (на 21%), хотя конверсия циклоалкена практически не меняется. В этом случае (норборнен : бутанол = 1 : 1) увеличивается вклад как реакции циклизации норборнена, так и его димеризации.

Цеолитный катализатор H-Beta проявляет высокую эффективность не только в реакции норборнена с алифатическими спиртами. Образование бензилоксинорборнана проходит с селективностью до

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие норборнена с различными одноатомными спиртами (алифатическими C₁–C₇, аллиловым и бензиловым) под действием цеолитного катализатора H-Beta проходит с образованием соответствующих алкоксинорборнанов **13–21**:



R = Me (**2, 13**); Et (**3, 14**); n-Pr (**4, 15**); n-Bu (**5, 16**); Am (**6, 17**); n-He (**7, 18**); n-Hp (**8, 19**); Bn (**9, 20**); All (**10, 21**).

Полученные данные показывают (табл. 2), что при 80 °С, 20 мас. % катализатора и мольном соотношении норборнен : спирт = 1 : 3 конверсия норборнена достигает 98–99%, а селективность образования алкоксинорборнанов составляет 84–98%.

Помимо алкоксинорборнанов, в реакционной массе присутствуют продукты побочных реакций: нортрициклан (НТЦ), образующийся в результате внутримолекулярной циклизации исходного олефина, и димеры норборнена:

95% при практически полной конверсии олефина. Следует отметить, что эти результаты близки к полученным в работе [14], где бензилоксинорборнан получали в присутствии гомогенного катализатора Cu(OTf)₂, причем реакцию проводили в среде диоксиана в течение 18 ч.

С аллиловым спиртом норборнен реагирует с высокой селективностью (более 90%) только при 50 °С. С повышением температуры до 80 °С основными продуктами реакции становятся олиго- и полимерные соединения.

Как видно из табл. 2, при взаимодействии норборнена с алифатическими спиртами C₁–C₄, а также аллиловым и бензиловым спиртами образуются эфиры *экзо*-конфигурации. Анализ алкоксинорборнанов **17–19**, полученных реакцией норборнена с амиловым, гексиловым и гептиловым спиртами, проведенный методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, показал, что во всех случаях образуются два диастереомерных продукта (*экзо*- и *эндо*-изомеры). Наиболее информативным для строгого количественного определения соотношения изомеров оказался метод ЯМР ¹³C. Согласно получен-

Таблица 1. Спектральные и физико-химические характеристики синтезированных соединений [21]

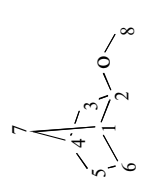
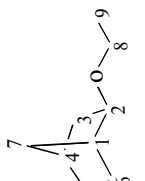
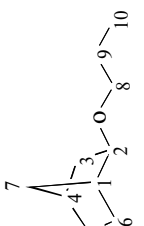
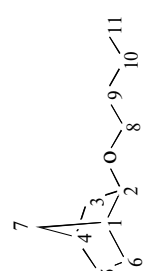
Соединение, $T_{\text{кип.}}$, °С (P , мм рт. ст.)	ЯМР (CDCl ₃ , δ, м.д.)	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)
<p>экто-2-(метокси)бицикло[2.2.1]гептан (13)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 54–55°С (310 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.453$</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.93–1.06 (м, 1H, C⁶H_a), 0.93–1.06 (м, 1H, C⁵H_a), 0.93–1.06 (м, 1H, C⁷H_a), 1.24–1.37 (м, 1H, C³H_a), 1.51–1.58 (м, 1H, C⁶H_b), 1.51–1.58 (м, 1H, C³H_b), 1.51–1.58 (м, 1H, C⁷H_b), 2.19 (с, 1H, C⁴H), 2.28 (с, 1H, C¹H), 3.20–3.78 (м, 1H, C²H), 3.20–3.78 (м, 3H, C⁸H₃).</p> <p>Спектр ЯМР ¹³C: 24.57 C⁶, 28.49 C⁵, 34.69 C⁴, 35.11 C⁷, 39.29 C³, 39.86 C¹, 55.77 C⁸, 84.18 C².</p>	<p>126 M⁺ (1), 97 [M–CHO]⁺ (20.0), 95 [C₇H₁₁]⁺ (13), 94 [C₇H₁₀]⁺ (100), 79 [C₆H₇]⁺ (98.0), 77 [C₆H₅]⁺ (10.0), 71 [C₅H₁₁]⁺ (23.0), 67 [C₅H₇]⁺ (48.0), 66 [C₅H₆]⁺ (81.0), 58 [C₄H₁₀]⁺ (26.0), 55 [C₄H₇]⁺ (18.0), 41 [C₃H₅]⁺ (42.0). Индекс Ковача $I_K = 952$.</p>
<p>экто-2-(этоксид)бицикло[2.2.1]гептан (14)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 52–53°С (80 мм рт. ст.), (лит. 95–97°С/740 мм рт. ст. [21]); $n_D^{20} = 1.455$</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.96–1.03 (м, 1H, C⁶H_a), 1.06–1.08 (м, 2H, C³H_a, C⁵H_b), 1.16 (т, 3H, C⁹H₃), 1.33–1.37 (м, 2H, C⁷H_a, C⁶H_b), 1.42–1.45 (м, 1H, C⁵H_a), 1.50–1.56 (м, 2H, C³H_b, C⁷H_b), 2.21 (с, 1H, C⁴H), 2.29–2.99 (м, 1H, C¹H), 3.31–3.33 (м, 1H, C²H), 3.35–3.46 (м, 1H, C⁴H).</p> <p>Спектр ЯМР ¹³C: 15.53 C⁹, 24.69 C⁶, 28.55 C⁵, 34.79 C⁷, 35.12 C⁴, 39.66 C³, 40.34 C¹, 63.55 C⁸, 82.33 C².</p>	<p>140 M⁺ (1), 112 [M–C₂H₄]⁺ (8.0), 95 [C₇H₁₁]⁺ (44.0), 94 [C₇H₁₀]⁺ (100), 79 [C₆H₇]⁺ (72.0), 71 [C₅H₁₁]⁺ (26), 67 [C₅H₇]⁺ (79.0), 66 [C₅H₆]⁺ (80.0), 58 [C₄H₁₀]⁺ (21.0), 55 [C₄H₇]⁺ (19.0), 45 [C₂H₅O]⁺ (12), 41 [C₃H₅]⁺ (41.0).</p>
<p>экто-2-(пропокси)бицикло[2.2.1]гептан (15)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 64–66°С (41 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.455$</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.82–0.89 (м, 3H, C¹⁰H₃), 0.99–1.06 (м, 1H, C⁶H_a), 0.99–1.06 (м, 1H, C⁵H_a), 0.99–1.06 (м, 1H, C⁷H_a), 1.27–1.42 (м, 1H, C⁵H_b), 1.27–1.42 (м, 1H, C³H_a), 1.50–1.58 (м, 1H, C⁶H_b), 1.50–1.58 (м, 1H, C³H_b), 1.50–1.58 (м, 2H, C⁹H₂), 2.18 (с, 1H, C⁴H), 2.28 (с, 1H, C¹H), 3.19–3.33 (м, 1H, C²H), 3.19–3.33 (м, 2H, C⁸H₂). Спектр ЯМР ¹³C: 10.65 C¹⁰, 23.19 C⁹, 28.58 C⁵, 34.72 C⁷, 35.07 C⁴, 39.58 C³, 40.32 C¹, 69.84 C⁸, 82.33 C².</p>	<p>154 M⁺ (2), 112 [M–C₃H₆]⁺ (12.0), 95 [C₇H₁₁]⁺ (35.0), 94 [C₇H₁₀]⁺ (100), 83 [M–C₃H₆–CHO]⁺ (24.0), 79 [C₆H₇]⁺ (82.0), 68 [C₅H₈]⁺ (17.0), 67 [C₅H₇]⁺ (62.0), 66 [C₅H₆]⁺ (82.0), 57 [C₄H₉]⁺ (16.0), 55 [C₄H₇]⁺ (20.0), 44 [C₃H₇]⁺ (11), 43 [C₃H₇]⁺ (38), 41 [C₃H₅]⁺ (51.0). $I_K = 1093$.</p>
<p>экто-2-(бутокси)бицикло[2.2.1]гептан (16)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 89–90°С (18 мм рт. ст.), (лит. 59–60°С/2 мм рт. ст. [5]); 120°С/25 мм рт. ст. [14]; $n_D^{20} = 1.456$</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.91 (м, 3H, C¹¹H₃), 0.96–1.07 (м, 1H, C⁶H_a), 0.96–1.07 (м, 1H, C⁵H_a), 0.96–1.07 (м, 1H, C⁷H_a), 1.32–1.41 (м, 1H, C⁵H_b), 1.32–1.41 (м, 1H, C³H_a), 1.32–1.41 (м, 2H, C¹⁰H₂), 1.46–1.55 (м, 1H, C⁶H_b), 1.46–1.55 (м, 1H, C³H_b), 1.46–1.55 (м, 1H, C⁷H_b), 1.46–1.55 (м, 2H, C⁹H₂), 2.20 (с, 1H, C⁴H), 2.29 (с, 1H, C¹H), 3.24–3.40 (м, 1H, C²H), 3.24–3.40 (м, 2H, C⁸H₂). Спектр ЯМР ¹³C: 13.87 C¹¹, 19.47 C¹⁰, 24.64 C⁶, 28.59 C⁵, 32.15 C⁹, 34.75 C⁷, 35.10 C⁴, 39.61 C³, 40.33 C¹, 67.92 C⁸, 82.38 C².</p>	<p>168 M⁺ (≤1), 112 [M–C₄H₈]⁺ (12.0), 95 [C₇H₁₁]⁺ (39.0), 94 [C₇H₁₀]⁺ (100), 83 [M–C₄H₈–CHO]⁺ (19.0), 79 [C₆H₇]⁺ (65.0), 68 [C₅H₈]⁺ (16.0), 67 [C₅H₇]⁺ (56.0), 66 [C₅H₆]⁺ (74.0), 57 [C₄H₉]⁺ (28.0), 56 [C₄H₈]⁺ (13.0), 55 [C₄H₇]⁺ (17.0), 41 [C₃H₅]⁺ (49.0). $I_K = 1190$.</p>

Таблица 1. Продолжение

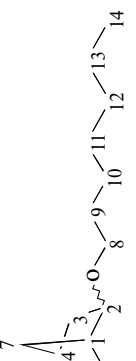
Соединение, $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ (P , мм рт. ст.)	ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.)	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}, \%$)
<p>2-(амилокси)бицикло[2.2.1]гептан (17)</p>  <p>$T_{\text{кип.}} 91-92^\circ\text{C}$ (10 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.457$</p>	<p>Спектр ЯМР ^1H: 0.87–0.93 (м, 3H, C^{12}H_3), 0.95–1.08 (м, 1H, C^6H_a), 0.95–1.08 (м, 1H, C^5H_a), 0.95–1.08 (м, 1H, C^7H_a), 1.25–1.33 (м, 1H, C^5H_b), 1.25–1.33 (м, 1H, C^3H_a), 1.25–1.33 (м, 2H, C^9H_2), 1.25–1.33 (м, 2H, C^{10}H_2), 1.25–1.33 (м, 2H, C^{11}H_2), 1.48–1.57 (м, 1H, C^6H_b), 1.48–1.57 (м, 1H, C^3H_b), 1.48–1.57 (м, 1H, C^7H_b), 2.20 (с, 1H, C^4H), 2.29 (с, 1H, C^1H), 3.73–3.77 (м, 1H, C^1H), 3.73–3.77 (м, 2H, C^8H_2).</p> <p>Спектр ЯМР ^{13}C: <i>экзо</i>-13.99 C^{12}, 20.13 C^{11}, 22.56 C^6, 28.52 C^{10}, 28.59 C^5, 29.76 C^9, 34.75 C^7, 35.10 C^4, 37.10 C^3, 39.61 C^1, 68.26 C^8, 82.38 C^2; <i>эндо</i>-13.99 C^{12}, 20.13 C^{11}, 24.64 C^6, 28.52 C^{10}, 28.59 C^5, 29.71 C^9, 34.75 C^7, 35.10 C^4, 37.03 C^3, 40.32 C^1, 69.12 C^8, 80.24 C^2.</p>	<p>182 M^+ (≤ 1), 112 [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}$]$^+$ (15.0), 95 [C_7H_{11}]$^+$ (51.0), 94 [C_7H_{10}]$^+$ (100), 83 [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{CHO}$]$^+$ (18.0), 79 [C_6H_7]$^+$ (57.0), 71 [C_5H_{11}]$^+$ (15), 70 [C_5H_{10}]$^+$ (16), 68 [C_5H_8]$^+$ (17.0), 67 [C_5H_7]$^+$ (56.0), 66 [C_5H_6]$^+$ (72.0), 55 [C_4H_7]$^+$ (26.0), 43 [C_3H_7]$^+$ (59), 42 [C_3H_4]$^+$ (11), 41 [C_3H_3]$^+$ (42.0). $I_K = 1291$.</p>
<p>2-(гексилокси)бицикло[2.2.1]гептан (18)</p>  <p>$T_{\text{кип.}} 106-107^\circ\text{C}$ (10 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.453$</p>	<p>Спектр ЯМР ^1H: 0.88 (м, 3H, C^{13}H_3), 0.98–1.11 (м, 1H, C^6H_a), 0.98–1.11 (м, 1H, C^5H_a), 0.98–1.11 (м, 1H, C^7H_a), 1.28 (м, 1H, C^5H_b), 1.28 (м, 1H, C^3H_a), 1.28 (м, 2H, C^9H_2), 1.28 (м, 2H, C^{10}H_2), 1.28 (м, 2H, C^{11}H_2), 1.28 (м, 2H, C^{12}H_2), 1.50–1.54 (м, 1H, C^6H_b), 1.50–1.54 (м, 1H, C^3H_b), 1.50–1.54 (м, 1H, C^7H_b), 2.21 (с, 1H, C^4H), 2.29 (с, 1H, C^1H), 3.25–3.40 (м, 1H, C^2H), 3.25–3.40 (м, 2H, C^8H_2). Спектр ЯМР ^{13}C: <i>экзо</i>-14.06 C^{13}, 22.64 C^{12}, 24.68 C^6, 26.00 C^{10}, 28.60 C^5, 30.04 C^9, 31.74 C^{11}, 34.80 C^7, 35.13 C^4, 39.64 C^3, 40.34 C^1, 68.29 C^8, 82.41 C^2; <i>эндо</i>-14.06 C^{13}, 22.64 C^{12}, 24.68 C^6, 26.00 C^{10}, 28.60 C^5, 29.86 C^9, 31.74 C^{11}, 34.80 C^7, 35.13 C^4, 36.51 C^3, 37.12 C^1, 68.32 C^8, 82.38 C^2.</p>	<p>196 M^+ (≤ 1), 112 [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}$]$^+$ (14.0), 95 [C_7H_{11}]$^+$ (55.0), 94 [C_7H_{10}]$^+$ (100), 83 [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{CHO}$]$^+$ (17.0), 79 [C_6H_7]$^+$ (51.0), 68 [C_5H_8]$^+$ (13.0), 67 [C_5H_7]$^+$ (51.0), 66 [C_5H_6]$^+$ (65.0), 57 [C_4H_9]$^+$ (12.0), 55 [C_4H_7]$^+$ (21.0), 43 [C_3H_7]$^+$ (69), 41 [C_3H_3]$^+$ (44.0). $I_K = 1393, 1397$.</p>
<p>2-(гептилокси)бицикло[2.2.1]гептан (19)</p>  <p>$T_{\text{кип.}} 104-105^\circ\text{C}$ (8 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.453$</p>	<p>Спектр ЯМР ^1H: 0.88 (м, 3H, C^{14}H_3), 0.95–1.11 (м, 1H, C^6H_a), 0.95–1.11 (м, 1H, C^5H_a), 0.95–1.11 (м, 1H, C^7H_a), 1.26 (м, 1H, C^5H_b), 1.26 (м, 1H, C^3H_a), 1.26 (м, 2H, C^9H_2), 1.26 (м, 2H, C^{10}H_2), 1.26 (м, 2H, C^{11}H_2), 1.26 (м, 2H, C^{12}H_2), 1.26 (м, 2H, C^{13}H_2), 1.49–1.55 (м, 1H, C^6H_b), 1.49–1.55 (м, 1H, C^3H_b), 1.49–1.55 (м, 1H, C^7H_b), 2.21 (с, 1H, C^4H), 2.29 (с, 1H, C^1H), 3.24–3.40 (м, 1H, C^2H), 3.24–3.40 (м, 2H, C^8H_2). Спектр ЯМР ^{13}C: <i>экзо</i>-14.02 C^{14}, 22.60 C^{13}, 24.64 C^6, 26.31 C^{11}, 28.60 C^5, 29.17 C^{12}, 30.02 C^9, 30.07 C^{10}, 34.76 C^7, 35.10 C^4, 39.55 C^3, 40.32 C^1, 68.27 C^8, 82.39 C^2; <i>эндо</i>-14.02 C^{14}, 22.60 C^{13}, 24.64 C^6, 26.31 C^{11}, 28.60 C^5, 29.17 C^{12}, 30.02 C^9, 30.07 C^{10}, 34.76 C^7, 35.10 C^4, 36.51 C^3, 37.10 C^1, 69.14 C^8, 80.24 C^2.</p>	<p>210 M^+ (≤ 1), 112 [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}$]$^+$ (15.0), 95 [C_7H_{11}]$^+$ (60.0), 94 [C_7H_{10}]$^+$ (100), 83 [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{CHO}$]$^+$ (14.0), 79 [C_6H_7]$^+$ (44.0), 68 [C_5H_8]$^+$ (11.0), 67 [C_5H_7]$^+$ (40.0), 66 [C_5H_6]$^+$ (54.0), 57 [C_4H_9]$^+$ (48.0), 55 [C_4H_7]$^+$ (18.0), 43 [C_3H_7]$^+$ (26), 41 [C_3H_3]$^+$ (39.0). $I_K = 1496$.</p>

Таблица 1. Продолжение

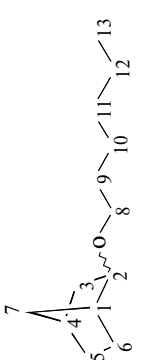
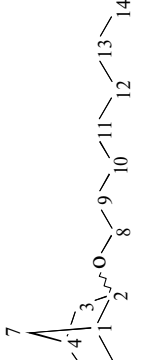
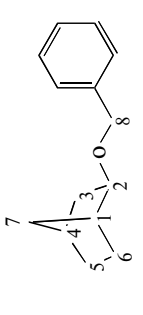
Соединение, $T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$ (P , мм рт. ст.)	ЯМР (CDCl ₃ , δ , м.д.)	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{опт.}}$, %)
2-(гексилокси)бицикло[2.2.1]гептан (18)  $T_{\text{кип.}}$ 106–107°C (10 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.457$	Спектр ЯМР ¹ H: 0.88 (м, 3H, C ¹³ H ₃), 0.98–1.11 (м, 1H, C ⁶ H _a), 0.98–1.11 (м, 1H, C ⁵ H _a), 0.98–1.11 (м, 1H, C ⁷ H _a), 1.28 (м, 1H, C ⁵ H _b), 1.28 (м, 1H, C ³ H _a), 1.28 (м, 2H, C ⁹ H ₂), 1.28 (м, 2H, C ¹⁰ H ₂), 1.28 (м, 2H, C ¹¹ H ₂), 1.28 (м, 2H, C ¹² H ₂), 1.50–1.54 (м, 1H, C ⁶ H _b), 1.50–1.54 (м, 1H, C ³ H _b), 1.50–1.54 (м, 1H, C ⁷ H _b), 2.21 (с, 1H, C ⁴ H), 2.29 (с, 1H, C ¹ H), 3.25–3.40 (м, 1H, C ² H), 3.25–3.40 (м, 2H, C ⁸ H ₂). Спектр ЯМР ¹³ C: <i>экзо</i> - 14.06 C ¹³ , 22.64 C ¹² , 24.68 C ⁶ , 26.00 C ¹⁰ , 28.60 C ⁵ , 30.04 C ⁹ , 31.74 C ¹¹ , 34.80 C ⁷ , 35.13 C ⁴ , 39.64 C ³ , 40.34 C ¹ , 68.29 C ⁸ , 82.41 C ² ; <i>эндо</i> - 14.06 C ¹³ , 22.64 C ¹² , 24.68 C ⁶ , 26.00 C ¹⁰ , 28.60 C ⁵ , 29.86 C ⁹ , 31.74 C ¹¹ , 34.80 C ⁷ , 35.13 C ⁴ , 36.51 C ³ , 37.12 C ¹ , 68.32 C ⁸ , 82.38 C ² .	196 M ⁺ (≤ 1), 112 [M–C ₆ H ₁₂] ⁺ (14.0), 95 [C ₇ H ₁₁] ⁺ (55.0), 94 [C ₇ H ₁₀] ⁺ (100), 83 [M–C ₆ H ₁₂ –CHO] ⁺ (17.0), 79 [C ₆ H ₇] ⁺ (51.0), 68 [C ₅ H ₈] ⁺ (13.0), 67 [C ₅ H ₇] ⁺ (51.0), 66 [C ₅ H ₆] ⁺ (65.0), 57 [C ₄ H ₉] ⁺ (12.0), 55 [C ₄ H ₇] ⁺ (21.0), 43 [C ₃ H ₇] ⁺ (69), 41 [C ₃ H ₅] ⁺ (44.0). $I_K = 1393, 1397$.
2-(гептилокси)бицикло[2.2.1]гептан (19)  $T_{\text{кип.}}$ 104–105°C (8 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.453$	Спектр ЯМР ¹ H: 0.88 (м, 3H, C ¹⁴ H ₃), 0.95–1.11 (м, 1H, C ⁶ H _a), 0.95–1.11 (м, 1H, C ⁵ H _a), 0.95–1.11 (м, 1H, C ⁷ H _a), 1.26 (м, 1H, C ⁵ H _b), 1.26 (м, 1H, C ³ H _a), 1.26 (м, 2H, C ⁹ H ₂), 1.26 (м, 2H, C ¹⁰ H ₂), 1.26 (м, 2H, C ¹¹ H ₂), 1.26 (м, 2H, C ¹² H ₂), 1.49–1.55 (м, 1H, C ⁶ H _b), 1.49–1.55 (м, 1H, C ³ H _b), 1.49–1.55 (м, 1H, C ⁷ H _b), 2.21 (с, 1H, C ⁴ H), 2.29 (с, 1H, C ¹ H), 3.24–3.40 (м, 1H, C ² H), 3.24–3.40 (м, 2H, C ⁸ H ₂). Спектр ЯМР ¹³ C: <i>экзо</i> - 14.02 C ¹⁴ , 22.60 C ¹³ , 24.64 C ⁶ , 26.31 C ¹¹ , 28.60 C ⁵ , 29.17 C ¹² , 29.83 C ⁹ , 30.07 C ¹⁰ , 34.76 C ⁷ , 35.10 C ⁴ , 39.55 C ³ , 40.32 C ¹ , 68.27 C ⁸ , 82.39 C ² ; <i>эндо</i> - 14.02 C ¹⁴ , 22.60 C ¹³ , 24.64 C ⁶ , 26.31 C ¹¹ , 28.60 C ⁵ , 29.17 C ¹² , 30.02 C ⁹ , 30.07 C ¹⁰ , 34.76 C ⁷ , 35.10 C ⁴ , 36.51 C ³ , 37.10 C ¹ , 69.14 C ⁸ , 80.24 C ² .	210 M ⁺ (≤ 1), 112 [M–C ₇ H ₁₄] ⁺ (15.0), 95 [C ₇ H ₁₁] ⁺ (60.0), 94 [C ₇ H ₁₀] ⁺ (100), 83 [M–C ₇ H ₁₄ –CHO] ⁺ (14.0), 79 [C ₆ H ₇] ⁺ (44.0), 68 [C ₅ H ₈] ⁺ (11.0), 67 [C ₅ H ₇] ⁺ (40.0), 66 [C ₅ H ₆] ⁺ (54.0), 57 [C ₄ H ₉] ⁺ (48.0), 55 [C ₄ H ₇] ⁺ (18.0), 43 [C ₃ H ₇] ⁺ (26), 41 [C ₃ H ₅] ⁺ (39.0). $I_K = 1496$.
<i>Экзо</i> -2-(бензилокси)бицикло[2.2.1]гептан (20)  $T_{\text{кип.}}$ 102–103°C (3 мм рт. ст.); (лит. 80°C/1 мм рт. ст. [14]); $n_D^{20} = 1.542$	Спектр ЯМР ¹ H: 0.92–1.05 (м, 1H, C ⁶ H _a), 0.92–1.05 (м, 1H, C ⁵ H _a), 0.92–1.05 (м, 1H, C ⁷ H _a), 1.25–1.40 (м, 1H, C ⁵ H _b), 1.25–1.40 (м, 1H, C ³ H _a), 1.51–1.56 (м, 1H, C ⁶ H _b), 1.51–1.56 (м, 1H, C ³ H _b), 1.51–1.56 (м, 1H, C ⁷ H _b), 2.19 (с, 1H, C ⁴ H), 2.28 (с, 1H, C ¹ H), 3.64–4.51 (м, 1H, C ² H), 3.64–4.51 м, 2H, C ⁸ H ₂), 7.00–7.05 (м, 5H, Ar). Спектр ЯМР ¹³ C: 24.73 C ⁶ , 28.70 C ⁵ , 35.05 C ⁷ , 35.33 C ⁴ , 39.72 C ³ , 40.52 C ¹ , 70.25 C ⁸ , 72.20 C ² , 127.58–128.50 (Ar), 139.20 C ⁹ .	202 M ⁺ (1), 95 [C ₇ H ₁₁] ⁺ (42.0), 94 [C ₇ H ₁₀] ⁺ (58), 93 [C ₇ H ₉] ⁺ (18), 91 [C ₇ H ₇] ⁺ (72), 79 [C ₆ H ₇] ⁺ (27.0), 77 [C ₆ H ₅] ⁺ (98), 67 [C ₅ H ₇] ⁺ (63.0), 66 [C ₅ H ₆] ⁺ (41.0), 41 [C ₃ H ₅] ⁺ (21.0).

Таблица 1. Продолжение

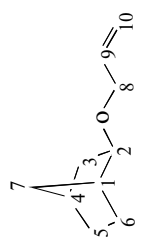
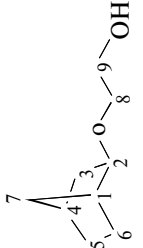
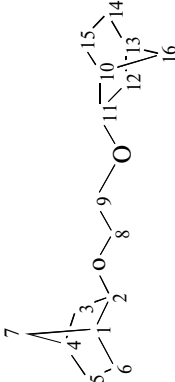
Соединение, $T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$ (P , мм рт. ст.)	ЯМР (CDCl ₃ , δ , м.д.)	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)
<p>Экзо-2-(аллилокси)бицикло[2.2.1]гептан (21)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 78°C (10 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.472$</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.95–1.12 (м, 3H, C⁶H_а, C⁶H_б, C³H_а), 1.37–1.60 (м, 5H, C³H_б, C⁷H_а, C⁷H_б, C⁴H_а, C⁴H_б), 2.25 (с, 1H, C²H), 2.30 (м, 1H, C¹H), 2.33 (д, 1H, C⁵H), 3.89–4.00 (м, 2H, C⁸H_а, C⁸H_б), 5.10–5.18 (д, 1H, C¹⁰H_а, ²J = 1.6, ³J = 10.4), 5.22–5.32 (д, 1H, C¹⁰H_б, ²J = 1.6, ³J = 17.2). Спектр ЯМР ¹³C: 24.40 C⁶, 28.10 C⁵, 35.16 C⁷, 35.41 C⁴, 40.38 C³, 42.36 C¹, 69.20 C⁸, 82.14 C², 116.27 C¹⁰, 135.47 C⁹.</p>	<p>152 M⁺ (1), 95 [C₇H₁₁]⁺ (41.0), 94 [C₇H₁₀]⁺ (51), 93 [C₇H₉]⁺ (23), 91 [C₇H₇]⁺ (11), 79 [C₆H₇]⁺ (29.0), 77 [C₆H₅]⁺ (11), 67 [C₅H₇]⁺ (100.0), 66 [C₅H₆]⁺ (34.0), 55 [C₃H₃O]⁺ (27.0), 41 [C₃H₅]⁺ (56.0). $I_K = 1101$.</p>
<p>Экзо-2-(бицикло[2.2.1]гептил-2-окси)этанол (22)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 130°C (4 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1.416$</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.95–1.10 (м, 3H, C³H_а, C³H_б, C⁶H_а), 1.38–1.59 (м, 5H, C⁶H_б, C⁵H_а, C⁵H_б, C⁷H_а, C⁷H_б), 2.23 (м, 1H, C¹H), 2.33 (м, 1H, C⁴H), 2.55 (1H, OH), 3.39 (д, 1H, C²H), 3.49–3.57 (м, 2H, C⁹H_а, C⁹H_б), 3.70–3.77 (м, 2H, C⁸H_а, C⁸H_б). Спектр ЯМР ¹³C: 24.61 C⁶, 28.55 C⁵, 34.77 C⁷, 35.17 C⁴, 39.56 C³, 40.36 C¹, 63.71 C⁹, 67.66 C⁸, 83.0 C².</p>	<p>156 M⁺ (2), 155 [M–H]⁺ (19), 111 [C₇H₁₁O]⁺ (18), 95 [C₇H₁₁]⁺ (100), 94 [C₇H₁₀]⁺ (16), 67 [C₅H₇]⁺ (49), 66 [C₅H₆]⁺ (15), 41 [C₃H₅]⁺ (15). $I_K = 1834$.</p>
<p>экзо-2,2'-[этан-1,2-дилбис(окси)]бис-бицикло[2.2.1]гептан (23)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 158°C (2 мм рт. ст.)</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.86–1.26 (м, 8H, C³H_а, C³H_б, C¹²H_а, C¹²H_б, C⁶H_а, C⁶H_б, C¹⁵H_а, C¹⁵H_б), 1.32–1.40 (м, 8H, C⁵H_а, C⁵H_б, C¹⁴H_а, C¹⁴H_б, C¹⁶H_а, C¹⁶H_б), 1.55–1.58 (м, 2H, C⁷H_а, C¹⁶H_а), 1.63 (м, 1H, C¹H), 1.73 (м, 2H, C⁵H_а, C¹⁴H_а), 2.04 (м, 2H, C⁴H, C¹³H), 3.20 (м, 2H, C¹⁰H_а, C¹⁰H_б), 3.42 (м, 2H, C¹¹H_а, C¹¹H_б), 3.57 (д, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 24.60 C^{6,15}, 28.52 C^{5,14}, 34.71 C^{7,16}, 35.18 C^{4,13}, 39.54 C^{3,12}, 40.32 C^{1,10}, 63.72 C^{8,9}, 83.5 C^{2,11}.</p>	<p>250 M⁺ (1), 95 [C₇H₁₁]⁺ (100), 94 [C₇H₁₀]⁺ (95), 83 [C₆H₁₁]⁺ (17), 79 [C₆H₇]⁺ (77), 77 [C₆H₅]⁺ (13), 67 [C₅H₇]⁺ (52), 66 [C₅H₆]⁺ (87), 65 [C₃H₅]⁺ (13), 57 [C₄H₉]⁺ (18.0), 55 [C₄H₇]⁺ (19.0), 45 [C₂H₅O]⁺ (47), 44 [C₂H₄O]⁺ (16), 43 [C₃H₇]⁺ (14), 41 [C₃H₅]⁺ (33). $I_K = 1229$.</p>

Таблица 1. Окончание

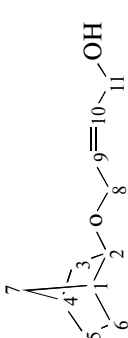
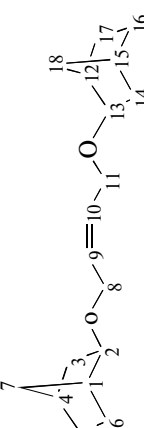
Соединение, $T_{\text{кип.}}$, °С (P , мм рт. ст.)	ЯМР (CDCl ₃ , δ, м.д.)	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)
<p>экзо-4-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)бут-2-ен-1-ол (24)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 141 °С (2 мм рт. ст.); n_D^{20} = 1.492</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.95–1.03 (м, 2H, C⁶H_b, C³H_a), 1.03–1.14 (м, 2H, C⁶H_a, C³H_b), 1.37–1.48 (м, 1H, C⁵H_b), 1.50–1.60 (м, 1H, C⁵H_a), 2.17 (с, 1H, C¹H), 2.25 (с, 1H, –OH), 2.34 (д, 1H, C⁴H), 3.40 (д, 1H, C²H), 3.95–4.09 (м, 1H, C⁸H_a), 4.19 (м, 1H, C⁸H_b), $^2J = 6.4$, $^3J = 18.8$, 4.22 (д, 2H, C¹H_a, C¹H_b), $^2J = 4.4$, $^3J = 16.8$, 5.67–5.75 (м, 1H, C⁹H), 5.76–5.85 (м, 1H, C¹⁰H). Спектр ЯМР ¹³C: 24.58 C⁶, 28.40 C⁵, 35.14 C⁴, 39.51 C³, 40.28 C¹, 58.53 C¹¹, 64.03 C⁸, 82.67 C², 128.82 C¹⁰, 131.82 C⁹.</p>	<p>182 M⁺ (2), 164 [M–H₂O]⁺ (7), 138 [M–H₂O–C₂H₂]⁺ (12), 109 [C₇H₉O]⁺ (12), 95 [C₇H₁₁]⁺ (100), 94 [C₇H₁₀]⁺ (22), 79 [C₆H₇]⁺ (46), 77 [C₆H₅]⁺ (10), 71 [C₅H₁₁]⁺ (17), 70 [C₅H₁₀]⁺ (27), 67 [C₅H₇]⁺ (90), 66 [C₅H₆]⁺ (40), 57 [C₄H₉]⁺ (10), 55 [C₄H₇]⁺ (27), 53 [C₄H₅]⁺ (18), 43 [C₃H₇]⁺ (40).</p>
<p>экзо-экто-[(2Z)-бут-2-ен-1,4-диилбис(окси)]бицикло[2.2.1]гептан(25)</p>  <p>$T_{\text{кип.}}$ 183 °С (2 мм рт. ст.)</p>	<p>Спектр ЯМР ¹H: 0.97–1.12 (м, 6H, C⁶H_a, C¹⁴H_a, C⁵H_a, C¹⁷H_a, C¹⁸H_a), 1.34–1.48 (м, 6H, C⁵H_b, C¹⁴H_b, C¹⁶H_b, C⁶H_b, C¹⁷H_b), 1.49–1.58 (м, 4H, C⁷H_b, C¹⁸H_b, C³H_b, C¹⁴H_b), 2.23 (с, 2H, C⁴H, C¹⁵H), 2.30–2.34 (д, 2H, C¹H, C¹²H), 3.35–3.40 (д.д, 2H, C²H, C¹³H), 3.95–4.05 (м, 2H, C⁸H_a, C⁸H_b), 4.09 (д.д, 1H, C¹¹H_a), 4.19 (д.д, 1H, C¹¹H_b), 5.63–5.74 (м, 1H, C¹⁰H), 5.75–5.88 (м, 1H, C⁹H). Спектр ЯМР ¹³C: 23.75 C⁶, 27.62 C⁵, 33.93 C⁷, 34.27 C⁴, 38.71 C³, 39.42 C¹, 57.54 C¹¹, 63.04 C⁸, 81.25 C², 129.41 C¹⁰, 131.96 C⁹.</p>	<p>276 M⁺ (1), 164 [M–C₇H₁₁–H₂O]⁺ (6), 95 [C₇H₁₁]⁺ (100), 93 [C₇H₉]⁺ (6), 79 (6), 70 [C₅H₁₀]⁺ (10), 67 [C₅H₇]⁺ (42), 66 [C₅H₆]⁺ (82.0), 41 [C₃H₅]⁺ (13).</p>

Таблица 2. Взаимодействие норборнена 1 с одноатомными спиртами 2–10 в присутствии цеолита H-Beta (20 мас. % катализатора H-Beta, 5 ч)

№ оп.	ROH	T, °C	Мольное соотношение 1 : ROH	Конверсия 1, %	Селективность, %			
					эфир		НТЦ	димеры 1
					экзо-	эндо-		
1	MeOH	80	1 : 3	96	84	—	12	4
2	EtOH	80	1 : 3	93	92	—	8	—
3	n-PrOH	80	1 : 3	88	87	—	13	—
4	n-BuOH	50	1 : 3	70	98	—	2	—
5	n-BuOH	80	1 : 3	96	93	—	7	—
6	n-BuOH	80	1 : 3	98	77	—	17	6
7	n-AmOH	80	1 : 3	93	77	9	14	—
8	n-HeOH	80	1 : 3	95	74	18	8	—
9	n-HpOH	80	1 : 3	99	63	27	10	—
10	n-BnOH	80	1 : 3	99	95	—	5	—
11	AlOH	50	1 : 3	78	90	—	8	2

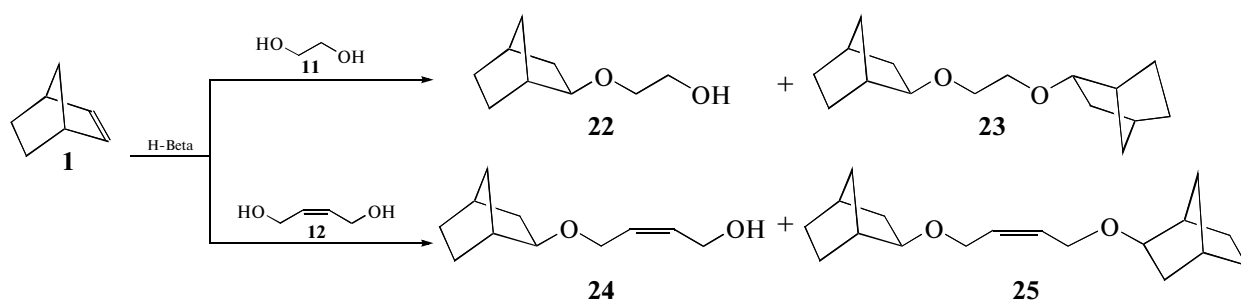
ным данным, соотношение *экзо:эндо*-изомеров эфиров **17–19** составляет 8.5, 4.1 и 2.3, соответственно.

Структура всех синтезированных алкоксинорборнанов доказана методами одномерной и двумерной гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии. В ЯМР ^{13}C -спектре сигналы атома С-7 алкоксипроизводных норборнена **13–21** расположены в области 34.7...35.1 м.д., что указывает на *экзо*-конфигурацию эфиров, поскольку сигналы *эндо*-изомеров располагаются в более слабом поле (~40 м.д.) [23].

В качестве прямого доказательства стерео-конфигурации алкоксинорборнанов были использованы данные NOESY-эксперимента. Например, в

NOESY-спектре *экзо*- метоксинорборнана **13** наблюдаются кросс-пики между протонами атомов С-6 и С-2. Сближенность в пространстве указанных протонов возможна лишь в случае *экзо*-расположения заместителя относительно каркаса норборнена. В NOESY-спектрах амилокси-, гексокси- и гептоксинорборнанов, представляющих собой смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров, помимо указанных кросс-пииков для *экзо*-изомеров, наблюдается взаимодействие протонов атомов С-2 и С-7.

При взаимодействии норборнена с диолами (этиленгликоль **11** и 2-бутен-1,4-диол **12**) под действием цеолитного катализатора H-Beta последовательно образуются моно- **22, 24** и диэфиры **23, 25**:



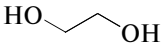
Реакции проходят с высокой конверсией норборнена и достаточно селективно (табл. 3).

На примере взаимодействия норборнена с этиленгликолем в присутствии цеолита H-Beta показано, что выход диэфира возрастает с повышением температуры. Так, при 50°C содержание диэфира **23** в продуктах реакции составляет около 5% (табл. 3), тогда как при 80°C он образуется в сопоставимых количествах с моно-

эфиром **22**. Суммарная селективность образования эфиров **23, 25** с повышением температуры уменьшается, поскольку растет количество побочных продуктов — нортрициклана (НТЦ) и димеров норборнена.

Варьирование мольного соотношения норборнен : диол от 1 : 3 до 3 : 1 в реакции норборнена с 2-бутен-1,4-диолом приводит к увеличению в составе продуктов диэфира **25** (табл. 3).

Таблица 3. Взаимодействие норборнена с диолами в присутствии цеолита H-Beta (мольное соотношение норборнен : диол = А : В, 20% мас. катализатора, 5 ч)

Диол	А : В	T, °C	Конверсия 1, %	Селективность, %			
				моноэфир	диэфир	НТЦ	димеры
 11	1 : 3	50	80	92	4	2	2
		60	88	84	12	1	3
		80	92	58	32	3	7
 12	3 : 1 1 : 1 1 : 3	80	78*	25	68	2	5
			90	46	41	5	8
			91	60	30	2.5	7.5

* Конверсия диола.

Таким образом, полученные данные показывают высокую эффективность цеолитного катализатора H-Beta в реакциях прямого гидроалкоксилирования норборнена.

При взаимодействии норборнена с одноатомными спиртами цеолит H-Beta по своей активности и селективности не уступает, а в случае предельных алифатических спиртов превосходит гомогенные каталитические системы на основе трифторметансульфоновой кислоты. Конверсия норборнена в реакции с предельными и непредельными алифатическими и ароматическими одноатомными спиртами составляет 78–98%, а селективность образования алкоксинорборнанов достигает 98%.

Продуктами взаимодействия норборнена с диолами в присутствии цеолита H-Beta являются моно- и диэфиры, выход и соотношение которых можно регулировать, изменяя реакционные параметры.

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части, а также с частичным финансированием по программе фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К.» (Участник молодежного научно-инновационного конкурса).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McCague R., Rowlands M.G., Barrie S.E., Houghton J. // J. Med. Chem. 1990. V. 33. P. 3050.
- Hanifin J.M., Chan S.C., Cheng J.B., Tofte S.J., Henderson W.R., Kirbyand Jr.D.S., Weiner E.S. // J. Invest. Dermatol. 1996. V. 107. № 1. P. 51.
- Мамедов М.К., Гаджиева И.Н., Алимарданов Х.М. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. С. 180.
- Мамедов М.К., Сулейманова Э.Т. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. № 6. С. 1138.
- Плате А.Ф., Меерович Т.А. // Изв. АН СССР. 1947. № 2. С. 219.
- Brown H.C., Reie M.-H. // JACS. 1969. V. 24. P. 5646.
- Shackelford S.A. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 3485.
- Shellhamer D.F., Curtis C.M., Dunham R.H., Hollingsworth D.R., Ragains M.L., Richardson R.E., Heasley V.L., Shackelford S.A., Heasley G.E. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2751.
- Druelinger M.L., Shellhamer D.F., Chapman R.D., Shackelford S.A., Riner M.E., Carter S.L., Callahanb R.P., Youngstrom C.R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1997. № 2. P. 787.
- Tschan M.J.-L., Thomas C.M., Strub H., Carpentier J.-F. // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 2496.
- Гасанов А.Г., Хагеев А.В. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. № 5. С. 707.
- Rosenfeld D.C., Shekhar S., Takemiya A., Utsunomiya M., Hartwig J.F. // Org. Lett. 2006. V. 8. № 19. P. 4179.
- Mathers R.T., LeBlond C., Damodaran K., Kushner D.I., Schram V.A. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 524.
- Taylor J.G., Whittall N., Hii K.K. (Mimi) // Chem. Commun. 2005. P. 5103.
- Tschan M.J.-L., Thomas C.M., Strub H., Carpentier J.-F. // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 2496.
- Hirai T., Hamasaki A., Nakamura A., Tokunaga M. // Org. Lett. 2009. V. 11 (23). P. 5510.
- Oe. Y. Ohta, T. Ito Y. // Synlett. 2005. № 1. P. 179.
- Dang T.T., Boeck F., Hintermann L. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 9353.
- Hensen K., Mahaim C., Hölderich W.F. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. V. 105. P. 1133.
- Radhakrishnan S., Franken J., Martens J.A. // Green Chem. 2012. V. 14. P. 1475.
- Раскильдина Г.З., Сулейманова А.М., Казакова А.Н., Григорьева Н.Г., Кутенов Б.И., Злотский С.С. // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 10. С. 29.
- Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Мустафина Э.А., Григорьева Н.Г. // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность. Сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием 21–22 ноября 2013 г. С. 24.
- Whitesell J.K., Minton M.A. // Stereochemical analysis of alicyclic compounds by C-13 NMR spectroscopy. L., N.-York: CHAPMAN AND HALL. 1988. P. 231.