

УДК 541.49; 543.872

ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ\*.

Э. В. Стерн

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	232
II. Окисление олефинов при реакции с нуклеофилами	234
III. Окисление спиртов в карбонильные соединения	243
IV. Реакции окислительного сочетания	244
V. Ацетоксилирование алкилбензолов	254
VI. Автоокисление	257
VII. Комплексы с кислородом и их реакции	262

## I. ВВЕДЕНИЕ

Окисление органических соединений — это большая важная область химических исследований, охватывающая многочисленные реакции синтеза и разложения. Несмотря на то, что соединения металлов широко используются в таких реакциях<sup>1</sup>, они чаще функционируют в качестве стехиометрических реагентов чем катализаторов. Такие реакции могут классифицироваться как каталитические лишь в тех случаях, когда восстановленная форма металла легко возвращает свою первоначальную степень окисления. Именно эти реакции представляют большой интерес как для промышленного применения, так и в качестве удобных моделей для исследования биологических окислительных процессов.

Участие металлокомплексных катализаторов в окислительных процессах желательно рассматривать в свете общих представлений о механизмах этих реакций<sup>2,3</sup>. Такой всеобъемлющий подход к данному предмету выходит, однако, за рамки настоящего обзора, ограниченного несколькими примерами из области гомогенного катализа. Тем не менее, прежде чем перейти к дальнейшему изложению, следует рассмотреть некоторые трактовки протекания окислительных реакций, а также описать назначение катализаторов окисления и предъявляемые к ним требования.

Обычно химико-органики основывают классификацию окислительных процессов на превращениях отдельных функциональных групп или типов молекул.

Под окислением органических молекул в широком смысле слова понимают удаление водорода или присоединение кислорода или галогена. Перемещение водорода с одним электроном определяется как гомолитическое окисление. Оставшаяся часть молекулы, имеющая один неспаренный электрон, может инициировать протекание цепной реакции путем отрыва радикала от недиссоциированной молекулы, или присоединением к недиссоциированному электрофилу. Первично образовавшийся радикал может также реагировать с другим радикалом в этой системе,

\* Erik W. Stern, Homogeneous Metal Catalyzed Oxidation of Organic Compounds in «Transition metals in homogeneous catalysis», Ed. by G. N. Schrauzer, N.-Y., Dekker, 1971. Перевод с англ. В. Я. Кугеля, под ред. И. И. Монсеева.

давая продукт рекомбинации или терять второй атом водорода, что приводит к продуктам диспропорционирования или дегидрирования.

Под гетеролитическим окислением понимают процесс удаления водорода с двумя электронами. Образовавшаяся положительно заряженная (кислотная) частица может отрывать гидрид от нейтральной молекулы и присоединяться к нуклеофильной молекуле в цепном процессе, либо присоединяться к отрицательно заряженной (основной) молекуле, а также терять протон. Часто положительно заряженная частица понижает свою энергию до вступления в следующую реакцию путем внутримолекулярной перегруппировки (изомеризации).

Не всегда просто различить гомолитический и гетеролитический процессы только на основе состава продуктов реакции. Часто возникает необходимость обращаться к другим критериям. Так, например, гомолитические реакции могут инициироваться радикалами, а гетеролитические — кислотами и основаниями. Скорости гетеролитических процессов часто возрастают при проведении реакции в растворителях с высокой диэлектрической постоянной, в которых снижается электростатический вклад в энергию, необходимую для гетеролитического расщепления. Для гомолитических реакций характерно взаимодействие промежуточных веществ с радикалами, или ингибирование реакций веществами, способными взаимодействовать с радикалами, тогда как реакция между промежуточными веществами и основаниями указывает на гетеролитический процесс.

С точки зрения неорганической химии, вполне естественно, что участие металлов в реакциях окисления органических веществ заключается в переносе электрона к иону металла или комплексу, то есть в восстановлении металла. Современные представления о переносе электрона базируются, в основном, на изучении электронного переноса между ионами металлов<sup>4-7</sup>. Такой перенос называется «внутрисферным», если электронному переносу предшествует замещение в первой координационной сфере реагирующего иона и «внешнесферным», если перенос осуществляется без предварительного замещения. Здесь также возникают трудности при распознавании этих категорий, так как электронный перенос может осуществляться и через лигандные мостики (внутрисферно) без обязательного перемещения мостиковых групп. Ион металла может вступить в превращения с участием одного или двух электронов и если это превращение совершается в одном акте, то не представляет особого труда решить какое из них реализуется. Реакции взаимно дополняют друг друга, если окислитель и восстановитель претерпевают эквивалентные электронные превращения, в противном случае — реакции не являются взаимно дополняющими. Очевидно, адекватное описание катализа окисления органических соединений металлами, должно включать в себя информацию о судьбе как органической, так и неорганической частей системы. Как было сказано раньше, формально к окислению можно отнести процессы отрыва водорода от молекулы, или присоединения к ней окислителя. В первом случае основная роль катализатора заключается в облегчении такого отрыва путем «активации», субстрата. Во втором случае возможна активация как окислителя, так и субстрата. В этих случаях, при рода «активации», вероятно, зависит от связей в промежуточных соединениях и активированных комплексах. «Активация» будет зависеть от природы металла, его степени окисления, типа и количества лигандов в координационной оболочке.

Если способность катализатора участвовать в стадии, ведущей к продуктам реакции зависит от степени окисления, особую важность приобретает способность металла легко возвращаться к первоначальной степени окисления. Это зависит от того, в какой мере осуществимо до-

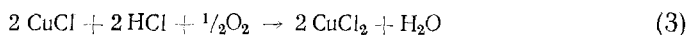
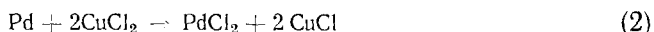
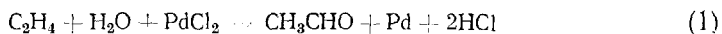
статочное быстрое реокисление, либо за счет восстановления компонента реакционной смеси, либо путем использования внешнего окислительного агента. Безусловно реокисление возможно лишь при таких условиях, которые не приводят к разложению органического субстрата, или к нежелательным побочным реакциям. Аналогично, способность металла к взаимодействию с субстратом или окислителем не должна необратимо ослабляться за счет образования стабильных комплексов. Наиболее важно для гомогенных процессов, чтобы металл не выделялся из раствора. В идеальном случае такие условия могут реализоваться, если катализатор выполняет роль «мостика» для переноса электрона от органического субстрата к окислителю.

Несомненно, выше были сделаны большие упрощения. В настоящее время о детальном механизме большинства гомогенных реакций, катализируемых металлами, можно только предполагать, поэтому изучение доказательств этих предположений безусловно представляет большой интерес.

При дальнейшем обсуждении гомогенного катализа окисления органических соединений, мы ограничимся лишь несколькими примерами. Однако, мы надеемся, что они в достаточной мере будут иллюстрировать состояние исследований в этой области.

## II. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ ПРИ РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛАМИ

Многие из актуальных проблем гомогенного катализа можно разобрать на примере хорошо известного в настоящее время Вакер-процесса производства ацетальдегида из этилена<sup>8</sup>. В этом процессе стехиометрическое восстановление (ур. 1) и дальнейшее реокисление металла (ур. 2) объединяются в общую последовательность реакций (1—4), в которых  $\text{Pd}^{\text{II}}$  действует как катализатор.



В дальнейших исследованиях показано, что стадия, ведущая к образованию продукта, носит общий характер и сводится к взаимодействию олефинов с нуклеофилами, в результате которого возникают в качестве конечных продуктов карбонильные соединения в воде и ненасыщенные простые и сложные эфиры, амины, амиды, нитрилы и углеводороды — в неводных средах. Результаты исследования различных аспектов этой реакции суммированы в обзорах<sup>9-11</sup>. Существенными моментами являются следующие:

### А. Распределение продуктов

#### 1. Водные системы

Реакция, в которой этилен превращается в ацетальдегид, приводит к образованию смеси альдегидов и кетонов при использовании пропилена и высших  $\alpha$ -олефинов и к смеси кетонов в случае  $\beta$ -олефинов. В реакцию, ведущую к карбонильным соединениям с тем же углеродным скелетом, что и у исходного олефина, способны вступать лишь непредельные углеводороды, имеющие по крайней мере один атом водорода при

каждом углеродном атоме двойной связи. Замещение обоих атомов водорода при одном из атомов углерода алкильными, или арильными группами в общем случае приводит к гидратации, окислительному распаду и перегруппировкам<sup>8, 12</sup>. Соотношение альдегид/кетон в продуктах реакции, хотя это и не выяснено до конца, по-видимому, слабо зависит от длины и сложности боковой цепи исходного  $\alpha$ -олефина<sup>8, 12-14</sup>. Замена одного атома водорода при двойной связи на арильную группу, по-видимому, способствует образованию альдегидов<sup>13</sup>. Этому же благоприятствуют электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре. Электронодонорные заместители облегчают образование кетонов<sup>15</sup>.

Увеличение концентрации кислоты и хлорида способствует повышению доли альдегидов по сравнению с кетонами при окислении пропилена<sup>13</sup> и стирола<sup>15</sup>. Этот эффект не связан с ростом ионной силы<sup>15</sup>. Повышение температуры способствует образованию альдегида из пропилена<sup>13</sup>. Однако, в случае пропилена и других олефинов с более высоким молекулярным весом, повышение температуры приводит к образованию  $\pi$ -аллильных комплексов, которые дают ненасыщенные карбонильные соединения при реакции с водой<sup>12, 16</sup>.

На соотношении альдегид/кетон оказывает значительное влияние природа аниона  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , а также тип кислоты, если реакцию проводят в кислой среде<sup>13</sup>. В разбавленной азотной кислоте  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  катализируют превращение этилена в глиоксаль, причем расходуется  $\text{HNO}_3$ <sup>17</sup>. Присутствие веществ, способствующих окислению  $\text{Pd}^0$  в  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , таких как  $\text{CuCl}_2$  и *p*-бензохинон, может оказывать влияние на состав продуктов реакции. Однако, в то время как *p*-бензохинон не оказывает влияния ни на соотношение альдегид/кетон<sup>15</sup>, ни на образование побочных продуктов<sup>18</sup>, присутствие  $\text{CuCl}_2$  приводит к существенному образованию хлоргидрина<sup>19</sup> из этилена при высоких концентрациях  $\text{CuCl}_2$  и хлорид-ионов, а также к хлор-замещенным альдегидам и кетонам<sup>20, 21</sup>.

## 2. Неводные системы

Распределение продуктов реакции в неводных средах значительно сложнее, чем в воде. Состав зависит не только от типа нуклеофила, но и при одном и том же нуклеофиле могут образовываться монозамещенные производные аллильного и винильного типов, а также дизамещенные насыщенные продукты.

Из-за возможности образования нескольких стереоизомеров ненасыщенного продукта и вследствие изомеризации двойной связи и олигомеризации, набор конечных продуктов может быть достаточно широк. Поэтому во многих случаях очень трудно провести полную идентификацию полученных веществ. Из-за большой промышленной важности получения винилацетата из этилена<sup>22, 23</sup>, образование эфиров изучено более полно, чем другие реакции в неводных средах.

Влияние структуры исходного олефина на распределение продуктов реакции часто маскируется рядом других переменных и поэтому его бывает трудно оценить. Однако, в случае  $\alpha$ -олефинов, образование вторичных виниловых эфиров превалирует над образованием первичных эфиров<sup>24-27</sup>. Тенденция к увеличению выхода первичных эфиров наблюдается при переходе к арилзамещенным олефинам<sup>25, 28</sup>. Образованию аллиловых эфиров способствует увеличение длины исходного углеводорода<sup>25-27, 29, 30</sup> и переход от  $\alpha$ - к  $\beta$ -олефинам<sup>27-29, 31</sup>.  $\alpha$ -Олефины образуют преимущественно первичные аллиловые эфиры, тогда как  $\beta$ -олефины — в основном вторичные аллиловые эфиры<sup>27</sup>. Циклические моноолефины образуют аллильные и другие эфиры<sup>32-34</sup>.

Состав конечных продуктов в большой степени зависит от природы растворителя. Например, выход первичных виниловых эфиров при окислении пропилена и уксусной кислоты в 1,2-диметоксиэтаноле заметно выше чем в изооктаноле<sup>10</sup>. Аналогичный эффект был обнаружен при добавлении бензонитрила в уксуснокислую среду<sup>25</sup>. Диметил-сульфоксид способствует образованию аллиловых эфиров<sup>27</sup>. Что касается насыщенных продуктов реакции, то образование 1,1-диацетатов, обычно наблюдалось при проведении реакции в уксусной кислоте<sup>22, 35, 36</sup>. Как было показано, их выход является функцией концентрации уксусной кислоты при проведении реакции в таких растворителях, как N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, сульфонамиды, сульфоксиды, сульфоны, нитрилы, кетоны и сложные эфиры<sup>36</sup>. В углеводородах<sup>23, 24</sup> и простых эфирах<sup>10</sup> при низких концентрациях уксусной кислоты образования диацетатов не наблюдалось.

Необходимо отметить, также влияние концентрации и природы анионов на состав продуктов реакции. Увеличение концентрации ионов хлора и ацетата-иона относительно концентрации  $\text{Pd}^{\text{II}}$  в уксусной кислоте повышает способность 1-гексена к замещению при концевом атоме углерода двойной связи<sup>31</sup>. При реакции между этиленом и  $\text{PdCl}_2$  в ледяной уксусной кислоте добавление нитратов приводит к образованию ди- и моноацетатов гликоля<sup>37</sup>. Аналогичные результаты были получены при использовании  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ <sup>39</sup>. В уксусной кислоте, не содержащей следов ионов хлора, в присутствии хлорной кислоты  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  окисляет циклогексен в циклогексанон, циклогексилацетат, ацетаты циклогексен-1-ила и 2-циклогексен-1-ила, бензол, циклогексанол и фенол. В отсутствие  $\text{HClO}_4$  главным продуктом реакции является бензол, образуются лишь следы остальных продуктов<sup>39</sup>. Реакция стирола с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в уксусной кислоте приводит к образованию  $\alpha$ - и  $\beta$ -ацетоксистеролов и 1,4-дифенилбутадиена. При применении  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  в этой реакции наблюдалось, кроме перечисленных продуктов, образование ацетофенона, тогда как при использовании  $\text{PdSO}_4$  ненасыщенных ацетатов обнаружено не было; образовывались ацетофенон,  $\alpha$ -фенилэтилацетат и 1,3-дифенил-1-бутен<sup>28</sup>.

Окислители, используемые для регенерации палладия также влияют на состав продуктов. Так, присутствие *p*-бензохинона увеличивает выход продуктов аллильного типа<sup>26</sup>. Место замещения, относительные количества аллиловых, виниловых эфиров и 1,1-диэфиров зависят от концентрации хлорид- и ацетат-ионов при регенерации с помощью  $\text{CuCl}_2$ <sup>31</sup> и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ <sup>40</sup>. При высоких концентрациях хлорид-ионов в системах, содержащих  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , образование ненасыщенных эфиров существенно затруднено, продуктами реакции являются 1,2-ди- и моноацетаты, а также хлорацетаты<sup>34, 38, 40-42</sup>. Относительное содержание этих веществ в продуктах реакции зависит от концентрации ионов хлора, ацетата и воды<sup>41</sup>. Кроме этого были обнаружены 1,3- и 1,4-дизамещенные соединения<sup>41</sup>.

### Б. Кинетика

Как в водных, так и в неводных средах параметры, влияющие на состав продуктов, оказывает воздействие и на скорость реакции. Реакция является весьма сложной и состоит из ряда последовательных стадий, чувствительность каждой из которых к внешним факторам различна.

#### 1. Водные системы

Измерение скоростей по уменьшению объема или давления олефина показало, что абсорбция протекает в две отчетливо выраженные стадии: вслед за быстрым начальным поглощением олефина в количестве боль-

шем, чем необходимо для насыщения раствора, протекает более медленное поглощение. Предполагают, что первая из этих стадий обязана образованию комплекса, тогда как вторая обусловлена окислением<sup>13, 43</sup>.

Общая скорость обычно подчиняется первому порядку по концентрации олефина и соли палладия<sup>11, 18, 43–45</sup>. Структура исходного олефина влияет как на быструю реакцию образования комплекса, так и на более медленную реакцию его разложения. Качественно,  $\alpha$ -олефины вступают в реакцию легче, чем *цис*- $\beta$ -олефины, которые, в свою очередь, превосходят по реакционной способности *транс*- $\beta$ -олефины<sup>8, 13, 46</sup>. Структура олефина в значительно большей степени влияет на положение равновесия образования комплекса, чем на скорость его разложения<sup>43, 44</sup>. Исследование в узком интервале температур показало, что температура влияет как на образование, так и на разложение комплекса, причем это влияние проявляется сильнее на скорости разложения<sup>43, 47</sup>. Кислоты тормозят окисление этилена, пропилена, бутенов<sup>21, 43, 44</sup>, стирола<sup>15</sup>, но не циклогексена<sup>18</sup>. В общем случае, торможение подчиняется уравнению первого порядка по концентрации  $H^+$ . Изменение концентрации кислоты влияет на стадии разложения, а не образования комплекса. При очень низких концентрациях кислоты наблюдается линейный рост скорости с концентрацией кислоты<sup>15, 48</sup>. Скорость реакции возрастает в ряду галогенид-ионов в порядке:  $I^- > Br^- > Cl^-$ <sup>21</sup>. При низких концентрациях хлоридов наблюдалось повышение скорости реакции с увеличением концентрации галогена<sup>15, 48</sup>. При средних концентрациях хлоридов скорость реакции уменьшается, подчиняясь уравнению обратного второго порядка по концентрации хлорида<sup>18, 43, 44, 49</sup>. При высоких концентрациях хлоридов и  $Pd^{II}$ , зависимость скорости реакции от концентрации каждого из компонентов реакционной смеси значительно усложняется<sup>11</sup>. В отсутствие хлоридов, зависимость скорости реакции от концентрации  $Pd^{II}$  подчиняется уравнению второго порядка<sup>50</sup>. Фосфаты, фториды, нитраты и сульфаты значительно меньше влияют на скорость реакции, однако при достаточных концентрациях тормозят процесс<sup>21</sup>. Некоторые из перечисленных явлений, возможно, обязаны образованию нерастворимых соединений  $Pd^{II}$ .

С увеличением ионной силы раствора, изменяемой путем добавления перхлоратов, скорость реакции возрастает в области низких значений и падает в области высоких значений ионной силы<sup>15, 43, 50</sup>. Однако влияние этого фактора незначительно. Реакция таких регенерирующих агентов, как  $CuCl_2$  и *p*-бензохинон, с  $Pd^0$  протекает несколько быстрее, чем реакция олефинов с водой и  $Pd^{II}$ . Поэтому присутствие этих веществ, как правило, не создает трудностей в изучении кинетики реакций, если принимать меры для поддержания концентраций кислоты и галогенид-иона<sup>21</sup>. Однако, как отмечалось раньше, присутствие высоких концентраций  $CuCl_2$  направляет реакцию в сторону образования насыщенных 1,2-дизамещенных продуктов. Это может быть причиной наблюдаемого увеличения скорости реакции в присутствии ионов  $Cu^{2+}$ <sup>51, 52</sup>.

В общем, уравнения скорости реакции, полученные разными авторами<sup>11, 43, 45</sup> для средней области концентраций ионов хлорида и водорода, хорошо коррелируется между собой. В этом уравнении  $K$  — произведение константы равновесия образования комплекса и константы скорости разложения комплекса.

$$-d[\text{олефин}]/dt = k[PdX_2][\text{олефин}]/[H^+][X^-]^2 \quad (5)$$

При низких концентрациях кислот и хлоридов, постоянном парциальном давлении олефина и постоянной концентрации  $Pd^{II}$  (регенерация с

помощью *p*-бензохинона), скорость реакции определяется уравнением (6):

$$-d[\text{олефин}]/dt = a[\text{H}^+][\text{Cl}]/b + [\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^3 \quad (6)$$

При высоких концентрациях хлоридов и  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , получено следующее выражение для скорости <sup>11</sup>.

$$d[\text{олефин}]/dt = k_1[\text{PdCl}_4^{2-}]/[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}^+][\text{Cl}]^2 + k_2[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{H}^+][\text{Cl}]^3 \quad (7)$$

## 2. Неводные системы

Как и в водных системах, поглощение олефина в неводных системах также осуществляется в две стадии <sup>36</sup>, что указывает на образование комплекса, за которым следует его разложение. Качественное сравнение скоростей обнаружило, что  $\alpha$ -олефины вступают в реакцию легче, чем олефины с другим положением двойной связи <sup>31</sup>. Обычно скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка по олефину и  $\text{Pd}^{\text{II}}$  <sup>53, 54</sup>. Однако в системах, содержащих  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{NaOAc}$  и *p*-бензохинон в уксусной кислоте, эта зависимость сохраняется лишь при двух-, трехкратном избытке одного из реагентов по отношению к другому. Если же концентрации  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и олефина соизмеримы, то реакция имеет более низкий порядок <sup>55, 56</sup>.

Зависимость скорости от концентрации ацетата достаточно сложна. Реакция может протекать в отсутствие ацетата в среде уксусной кислоты при повышенных температуре и давлении <sup>57</sup>, или в *N,N*-диметилацетамиде, но скорость в таких условиях невелика и значительно возрастает при добавлении ацетата <sup>22, 36, 53, 56</sup>. Скорость реакции повышается линейно с увеличением концентрации ацетата, достигает максимума, а затем резко падает <sup>53, 56</sup>. В области падения скорости она изменяется обратно пропорционально квадрату концентрации ацетат-иона <sup>56</sup>. Точно определить зависимость скорости реакции образования эфиров в системах, содержащих ацетат-ионы от концентрации хлоридов довольно трудно из-за изменений в составе продуктов. Добавление небольших концентраций хлорид-ионов в системы, содержащие ацетат-ионы, по-видимому, увеличивает скорость образования виниловых эфиров <sup>38</sup>. Большие концентрации хлорид-ионов ингибируют протекание этой реакции <sup>42</sup>. Скорость реакции зависит от квадрата концентрации уксусной кислоты <sup>53</sup> и не зависит от концентрации *p*-бензохинона <sup>11, 53</sup> и  $\text{Cu}^{\text{II}}$  при небольших концентрациях хлоридов. Однако при высоких концентрациях хлоридов выполняется первый порядок по  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . В этих условиях наблюдалось образование моно- и диэфиров гликоля. Использование в качестве регенерирующего агента  $\text{Fe}(\text{OAc})_3$  увеличивает общую скорость реакции без образования эфира гликоля <sup>38</sup>.

## В. Изотопные эффекты

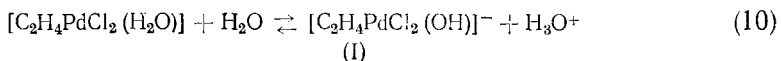
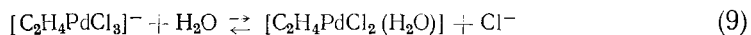
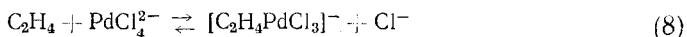
Реакция этилена в тяжелой воде протекает медленнее, чем в обычной <sup>21, 49</sup>, соотношение констант скоростей  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 4,05 \pm 0,15$  <sup>49</sup>. Полученный альдегид не содержит дейтерия <sup>21</sup>. Скорости реакций  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{D}_4$  в воде практически равны, первичный изотопный эффект отсутствует:  $k_{\text{C}_2\text{H}_4}/k_{\text{C}_2\text{D}_4} = 1,07$  <sup>43</sup>. Для неводных систем, в настоящее время, не имеется экспериментальных данных для сопоставлений. Однако, в этилидендиацетате, полученном в  $\text{CH}_3\text{COOD}$ , не было обнаружено дейтерия <sup>58</sup>. Реакция пропена-2 *d* с  $\text{PdCl}_2$  в изооктане, содержащем уксусную кислоту и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  приводит к образованию изопропенил и *n*-пропенилацетатов, 75% которых сохраняют один атом дейтерия.

## Г. Механизм

Трудно сделать выводы, удовлетворительно обобщающие все данные о механизме реакций, поскольку как состав продуктов, так и скорости реакций зависят от большого числа переменных. Хотя мнение большинства исследователей согласуется в интерпретации главных закономерностей, которым подчиняется реакция, относительно деталей механизма существует некоторое разногласие.

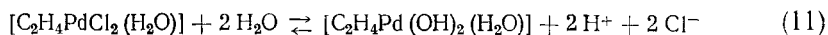
На основании имеющихся данных был сделан вывод, что как олефин, так и нуклеофил до начала взаимодействия между ними образуют комплекс с  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и что в некоторый момент в олефиновой части молекулы во время разложения такого комплекса происходит гидридный сдвиг. Комплексы олефина с  $\text{Pd}^{\text{II}}$  можно обнаружить и даже выделить в условиях, когда дальнейшая реакция заторможена. Во всех случаях <sup>8, 12, 21, 36</sup> отмечено, что эти комплексы представляют димерные  $\pi$ -комплексы, типа  $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{PdCl}_2]_2$ , которые могут образовываться при реакции олефинов с  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{PdCl}_2$  <sup>59</sup>. Подобные комплексы быстро реагируют с водой <sup>8, 60</sup> или неводными нуклеофилами <sup>22, 23, 36</sup>, образуя такие же конечные продукты, которые могут быть получены прямым путем. С другой стороны,  $\pi$ -аллильные комплексы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{PdCl}_2$  являются менее реакционноспособными и приводят к другим конечным продуктам <sup>12, 27, 33</sup>. Кроме того, распад  $\pi$ -аллильных комплексов не должен давать разных продуктов в случае  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефинов <sup>27</sup>, так как оба изомера образуют одинаковый комплекс. Несомненно, что реакция действительно протекает через образование олефиновых  $\pi$ -комплексов, однако их состав должен зависеть от условий реакции и состава растворителя.

В зависимости от этих двух факторов  $\pi$ -комплексы могут быть мономерны или димерны, содержать две молекулы олефина на атом палладия или одну молекулу олефина на два атома палладия. В водных системах при достаточно высокой концентрации хлоридов, при которой большая доля ацидокомплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}$  существует в форме  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , образование  $\pi$ -комплексов и взаимодействие их с нуклеофилами, может быть представлено, на примере этилена, следующими уравнениями <sup>11, 43, 44, 61</sup>:



Равновесие <sup>8</sup> которое, как было показано ранее, соответствует начальной абсорбции олефина, подавляется ионами  $\text{Cl}^-$  <sup>43</sup>. Реакция <sup>9</sup> объясняет причину дополнительного уменьшения скорости с увеличением концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ , а уравнение <sup>10</sup> — причину ингибирования реакции кислотами и изотопного эффекта, наблюдаемого в  $\text{D}_2\text{O}$ .

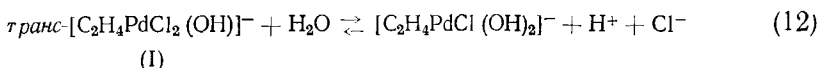
Ускорение реакции, вызываемое ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  при низких концентрациях кислоты и хлорида, объясняется образованием менее активного, или же совершенно неактивного комплекса в данных условиях <sup>15</sup>, например, по уравнению



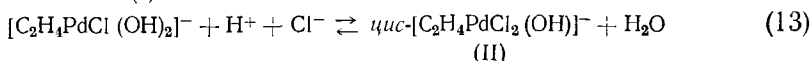
Другое объяснение этого эффекта заключается, по-видимому, в том, что происходит перегруппировка *транс*-оксиолефинового комплекса (I) в



более реакционноспособный *цис*-комплекс (II) <sup>15, 48</sup>

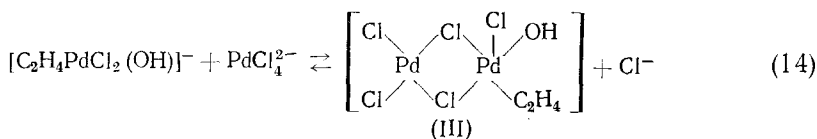


(I)



(II)

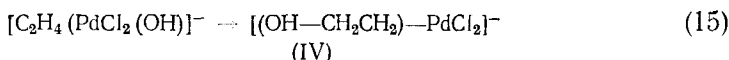
Так как вопрос о стереохимии комплексов широко не рассматривался <sup>10</sup>, создается впечатление, что большинство авторов, по крайней мере считают очевидным необходимость образования *цис*-оксидолефинового комплекса как существенный момент для дальнейших последовательных реакций <sup>11, 44, 62</sup>. Дополнительный (второй) член в уравнении для скорости, проявляющий себя при высоких концентрациях палладия и хлорида <sup>11</sup> объясняется образованием ди-палладия-олефинового комплекса (III)



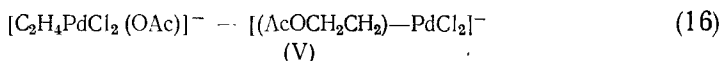
(III)

Реакция олефинов с ацетатом в уксусной кислоте и других неводных средах, вероятно, осуществляется через аналогичные равновесные стадии. Предполагается образование таких комплексов как  $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{PdCl}_2(\text{OAc})]^-$  <sup>38, 40</sup>,  $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{PdCl}(\text{OAc})_2]^-$  <sup>38</sup> или  $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot (\text{HOAc})]$  <sup>11</sup> в зависимости от относительной концентрации хлоридов и ацетатов.

Зависимость скорости от концентрации  $\text{Cu}^{\text{II}}$  при высоких концентрациях меди и хлоридов связывают с образованием хлоридных мостиков в двудерных комплексах типа  $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{PdCl}_3\text{CuCl}_2]^-$ . Широко принято, что общей стадией в последовательности реакций, протекающих как в водных, так и в неводных средах <sup>27, 33, 40, 43, 48, 61, 63</sup>, является перегруппировка образующегося в начале  $\pi$ -олефинового комплекса в  $\sigma$ -комплекс, в ходе которой олефин внедряется по связи нуклеофила с Pd:

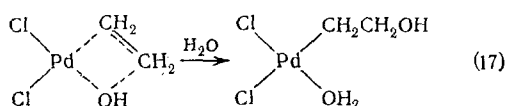


(IV)



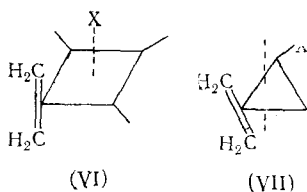
(V)

Как известно, продукты оксиметаллирования образуются в подобных реакциях с участием  $\text{Tl}^{\text{III}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$  и  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  <sup>64</sup>. Однако, устойчивые продукты, в случае  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , были получены лишь при реакции некоторых циклических диенов с солями  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и спиртами в присутствии слабых оснований <sup>65, 66</sup>. Попытки получить VI и V реакцией  $\text{PdCl}_2$  с соответствующими соединениями  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , приводили к образованию  $\text{Pd}^0$  и ацетальдегида или винилацетата, соответственно. Это явилось доказательством того, что предполагаемые продукты оксипалладирования действительно образуются и распадаются в условиях реакции и, следовательно  $\sigma$ -комплекс может быть промежуточным соединением <sup>63</sup>. Слабое влияние строения олефина на скорость разложения  $\pi$ -комплекса указывает на тот факт, что переходное состояние для  $\pi$ — $\sigma$  превращения имеет слабо выраженный ионный характер. В противоположность этому строение олефина оказывает значительное влияние на образование продуктов оксиметаллирования в реакциях  $\text{Tl}^{\text{III}}$  и  $\text{Hg}^{\text{II}}$  <sup>67</sup>. В случае палладия перегруппировку изображают как согласованное четырехцентровое присоединение <sup>44</sup>:

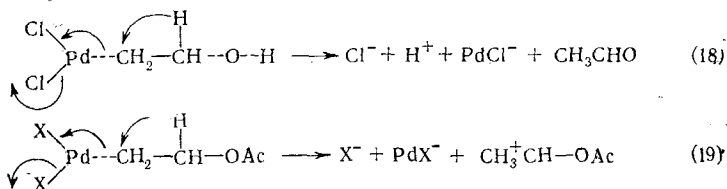


Такое *цис*-внедрение этилена находится в противоречии с *транс*-строением стабильных продуктов оксипалладирования<sup>66</sup>. Последнее объясняют атакой несвязанного в комплекс нуклеофила из раствора. Однако кинетика обсуждаемых реакций показывает, что нуклеофил входит в комплекс до перегруппировки и что переходное состояние, вероятно, имеет слегка ионный характер. Эти факты говорят в пользу *цис*-присоединения<sup>11, 44</sup>. Такая стереохимия требует плоского переходного состояния и, следовательно, *цис*-расположения олефина и нуклеофила в комплексе до акта внедрения. Планарность может достигаться путем вращения олефина вокруг координационной связи. Доказательства такого вращения имеются для комплексов  $\text{Rh}^{\text{I}}$ <sup>68</sup> и  $\text{Pt}^{\text{II}}$ <sup>69</sup> с этиленом, но отсутствуют для комплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .

Можно избежать предположений, касающихся перегруппировки комплекса для достижения *цис*-конфигурации, а также вращения олефина, если допустить образование промежуточного пятикоординационного комплекса (VI), в котором атакующий нуклеофил занимает аксиальную позицию в координационной сфере перед внедрением<sup>10, 15</sup>. Реальность этого предположения была продемонстрирована на примере внедрения 1,5-циклооктадиена по связи  $\text{Ir}-\text{H}$ <sup>70</sup>:



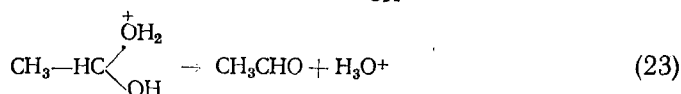
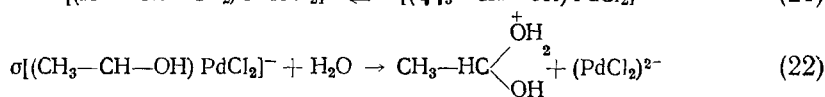
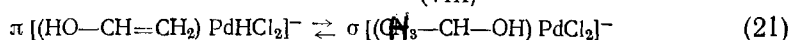
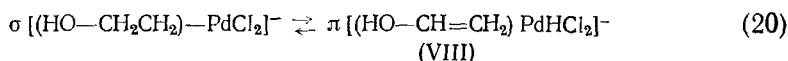
Другими словами, тригональная бипирамидальная конфигурация (VII), по достижении которой первоначально аксиально и *транс*-расположенные лиганды становятся копланарными относительно двойной связи и равноудаленными от нее, также делает не нужными перегруппировки или вращение олефина<sup>10</sup>. Был сделан ряд предположений относительно способа превращения  $\sigma$ -оксипалладиевых комплексов (IV) из (V) в конечные продукты. Во всех случаях постулируется необходимость гетеролизного сдвига в этом процессе. Простейшая схема предполагает гетеролитический разрыв связи  $\text{Pd}-\text{C}$  в (IV) или (V)<sup>61, 63</sup>.



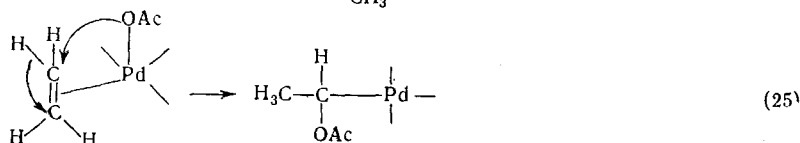
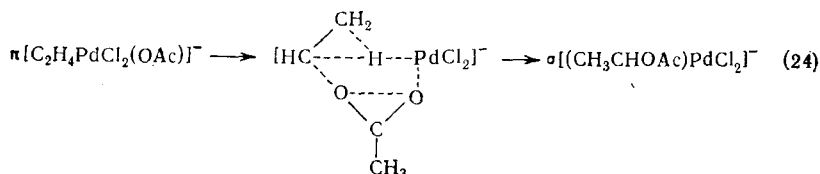
В неводных средах (ур. 19) такой разрыв приводит к образованию карбоний-иона, который может терять протон, превращаясь в винилацетат или реагировать с ацетатом (или уксусной кислотой) с образованием этилидендиацетата. Кажется разумным, что если оксипалладирование имеет место и промежуточные комплексы склонны к гетеролизу, то связь  $\text{Pd}-\text{C}$  может подвергаться, в некоторой степени, сольволизу с образованием 1,2-дизамещенных продуктов. Эти превращения действи-

тельно происходят в реакциях с  $Ti^{III}$  и  $Hg^{II}$  <sup>64</sup>. Однако в случае  $Pd^{II}$ , как отмечалось выше, 1,2-дизамещенные продукты реакции получены только в присутствии нитратов или высоких концентраций  $Cu^{II}$  и  $Cl^-$ , поэтому за исключением этих случаев, предположение о гетеролизе не оправдывается. Более того, предположение об образовании частиц карбониево-ионного характера наталкивается на противоречие, заключающееся в том, что не было обнаружено продуктов скелетных перегруппировок <sup>24, 27, 31</sup>.

Так как нет достаточно убедительных причин ожидать гетеролитический распад связи, было высказано предположение, что первоначально образующийся продукт 1,2-оксипалладирования перегруппировывается в продукт 1,1-оксипалладирования <sup>48, 71</sup> путем серии равновесных последовательных реакций, включающих отщепление и повторное присоединение гидрида палладия <sup>48</sup> с последующим сольволизом связи  $Pd-C$ :

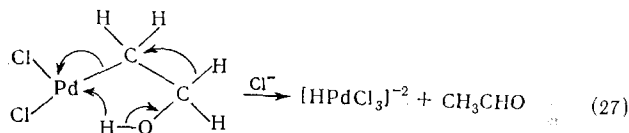
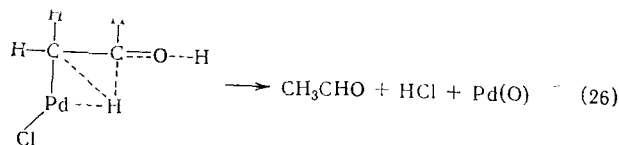


Альтернативно продукты 1,1-внедрения могут образовываться в одну стадию непосредственно из  $\pi$ -олефинового комплекса посредством гидридного сдвига или в (IV) <sup>31</sup> (ур. 24), или в (V) <sup>10</sup> ур. 25):



Элиминирование — присоединение  $Pd-H$  соответствует известной способности гидридов  $Pt^{II}$  обратимо присоединяться к олефинам <sup>72</sup> и наблюдаемому  $\beta$ -отщеплению водорода в палладий-алкилах <sup>63, 73</sup>. Такое предположение требует, однако, чтобы промежуточный  $\pi$ -комплекс типа (VIII) был достаточно стабильным, чтобы участвовать в дальнейших превращениях. Так как единственное синтезированное в настоящее время соединение — гидрид палладия — неустойчиво в присутствии окислителей и кислот <sup>74</sup>, а именно эти условия реализуются в рассматриваемом процессе, возникает сомнение в правомочности предложенной схемы. Прямое элиминирование  $Pd-H$  из 1,2-оксипалладиевых соединений с образованием винильных или аллильных производных <sup>27</sup>, не согласуется с отсутствием внедрения или обмена дейтерия при реакциях в среде дейтерированных растворителей. Кроме того, как известно, 1,2-гидридный сдвиг в органических перегруппировках протекает без изотопного обме-

на <sup>75</sup>. Все это приводит к предположению, что гидридный сдвиг при разложении продуктов 1,2-внедрения может происходить как с участием <sup>43</sup> (ур. 26), так и без участия <sup>62</sup> (ур. 27) палладия

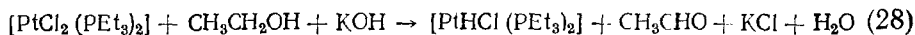


Эти предположения ставят и другой вопрос, касающийся реакции разложения. А именно, восстанавливается ли  $\text{Pd}^{\text{II}}$  путем переноса электрона или гидрида. Также неизвестно включает <sup>11</sup>, <sup>24</sup> или не включает <sup>43</sup> в себя лимитирующая стадия гидридный сдвиг. Наконец рассматриваемые механизмы в основном объясняют образование винильных продуктов. Необходимо допустить другие стадии для объяснения образования аллильных <sup>33</sup>, <sup>40</sup> и других продуктов <sup>27</sup>, <sup>31</sup>.

Таким образом, в настоящее время не существует единого механизма, объясняющего образование всех продуктов реакции олефинов с нуклеофилами и  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Это обстоятельство лишь указывает на то, что  $\pi$ -олефиновые комплексы подобно таким реакционноспособным промежуточным соединениям, как карбониевые ионы или радикалы, могут подвергаться различным превращениям в зависимости от их окружения.

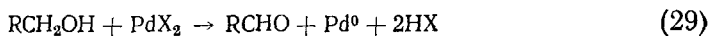
### III. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соли различных металлов, в особенности благородных металлов 8 группы периодической системы, способны окислять спирты в соответствующие альдегиды и кетоны. Сравнительно немного работ посвящено изучению механизма этой реакции и ее препаративному использованию. Однако этот процесс использовался для получения стабильных гидридов платины, иридия, рутения и осмия <sup>76-80</sup>:



В частности, эту реакцию изучали в связи с ранними представлениями, согласно которым появление ацетальдегида при гидролизе соли Цейзе  $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]$  обязано гидратации этилена до этанола и последующему окислению его до ацетальдегида <sup>79</sup>. Было показано, что такой механизм исключен. Среди продуктов гидролиза соли Цейзе не было обнаружено этанола. Более того, скорость окисления этанола  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  значительно ниже, чем скорость гидролиза олефинового комплекса в сравнимых условиях <sup>80</sup>. Аналогичные результаты получены при сравнении соответствующих реакций с участием палладия <sup>13</sup>, <sup>81</sup>.

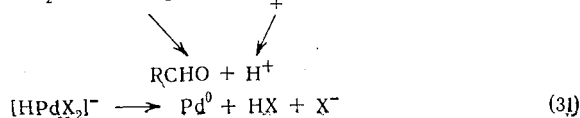
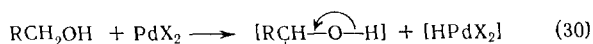
Более поздние исследования показали, что реакцию спиртов с солями  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , приводящую к стехиометрическому восстановлению  $\text{Pd}^{\text{II}}$  до  $\text{Pd}^0$  (ур. 29), можно сделать каталитической, если регенерировать  $\text{Pd}^{\text{II}}$  путем реокисления:



В системе, содержащей  $\text{PdSO}_4$  в 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , регенерирующим агентом является кислород<sup>39</sup>, тогда как  $\text{PdCl}_2$  в спиртах можно регенерировать, применяя  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 1,4-нафтохинон<sup>82</sup>, которые, в свою очередь, могут быть регенерированы кислородом.

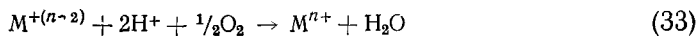
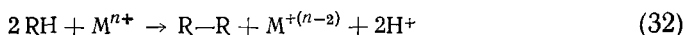
Альдегиды, образующиеся из первичных спиртов, могут быть окислены до карбоновых кислот, которые можно выделить как таковые или в виде эфиров исходных спиртов<sup>39, 82, 83</sup>. Альдегиды также могут реагировать со спиртами с образованием ацеталей. Соотношение продуктов реакции в основном зависит от природы реагирующего спирта и используемого регенерирующего агента. Как оказалось, при проведении процесса в чистых спиртах, реакция ингибируется водой при концентрации последней более 20 мол. %<sup>82</sup>. Для осуществления реакции необходимо присутствие в исходном веществе, по крайней мере, одного  $\alpha$ -водородного атома. Так, *трет.*-бутанол не окисляется, тогда как 2,2-диметил-1-пропанол легко превращается в альдегид<sup>82</sup>.

Поскольку не имеется кинетических данных, невозможно говорить о детальном механизме процесса. Однако, основываясь на аналогии с системами, где образуется устойчивый гидрид металла, уместно предположить, что гидрид палладия образуется путем отрыва  $\alpha$ -водорода от спирта в синхронном или ступенчатом процессе (ур. 30). Гидрид палладия далее распадается до  $\text{Pd}^0$  (ур. 31):



#### IV. РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ

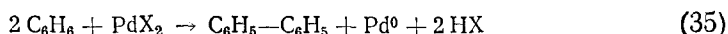
В общем случае, реакции этого типа осуществляются путем отрыва молекулы водорода от двух молекул субстрата. Если в качестве катализатора используется соль металла, она восстанавливается в этом процессе, но может возвратиться в первоначальную активную окисленную форму, реагируя с кислородом (ур. 31 и 33). Общим итогом является соединение двух фрагментов субстрата и превращение отщепляемого водорода в воду (ур. 34):



С точки зрения органической химии, эти реакции могут быть отнесены по своему характеру либо к радикальным, либо к ионным, в зависимости, во-первых, от состава конечных продуктов и от того, вступает ли катализатор в одно- или двухэлектронный обмен перед реокислением. Однако в большинстве исследованных случаев точная природа промежуточных соединений (радикальная или ионная) далеко не ясна. Исчерпывающая обработка материала, посвященного реакциям этого типа, практически невозможна из-за обилия информации. Поэтому обсуждение ограничено несколькими последними примерами исследований гомогенного катализа в этой области.

### А. Сочетание ароматических соединений

Ароматические соединения реагируют с солями  $\text{Pd}^{\text{II}}$  образуя, преимущественно, продукты сочетания и  $\text{Pd}^0$ . Так, бифенил образуется из бензола в уксусной кислоте, содержащей  $\text{PdCl}_2$  и ацетат натрия<sup>84</sup> или при взаимодействии с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ <sup>85</sup> (ур. 35):



Реакция становится каталитической по отношению к палладию, если проводится в атмосфере кислорода в уксусной кислоте, содержащей хлорную кислоту<sup>86</sup>.

#### 1. Продукты реакции и скорость процесса

Состав продуктов реакции и ее скорость зависят от природы ароматического соединения и состава среды. Монозамещенные бензолы образуют смесь замещенных бифенилов с преимущественным содержанием пара- и орто-изомеров. Вероятно, из-за стерических затруднений орто-изомер присутствует в незначительных количествах<sup>84, 85</sup>. Однако индуктивные эффекты заместителей; по-видимому, также оказывают некоторое влияние на соотношение продуктов<sup>84</sup>. В отсутствие ионов хлора, помимо бифенила из бензола получается фенилацетат<sup>85</sup>. Из толуола образуется бензилацетат. Добавление ацетата лития увеличивает скорость реакции ацетоксилирования по сравнению со скоростью реакции сочетания. Хлорная кислота препятствует образованию ацетата<sup>85, 86</sup>; в присутствии кислорода фенилацетат не образуется<sup>86</sup>. Реакции сочетания не идут в присутствии  $\text{PdBr}_2$  и  $\text{PdI}_2$ <sup>84</sup>. В растворе  $\text{PdSO}_4$  в 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протекает сочетание бензола и толуола, но в последнем случае наблюдается также побочное окисление боковой цепи<sup>85</sup>.

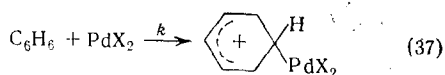
Скорость превращения бензола в бифенил зависит от ряда факторов. Реакция не идет в растворе уксусной кислоты, содержащем  $\text{PdCl}_2$ , если отсутствует ацетат натрия<sup>84</sup>. Реакция с участием  $\text{Pr}(\text{OAc})_2$  ускоряется в присутствии  $\text{HClO}_4$ <sup>85, 86</sup>. Скорость сочетания монозамещенных бензолов слегка увеличивается, если заместители электроннодонорные, и уменьшается, если заместители электроноакцепторные<sup>84</sup>. В уксусной кислоте скорость образования бифенила подчиняется первому порядку по бензолу и  $\text{PdCl}_2$ , но не зависит от концентрации ацетата натрия<sup>84</sup>.

$$d[\text{бифенил}]/dt = k_2 [\text{PdCl}_2] [\text{C}_6\text{H}_6] \quad (36)$$

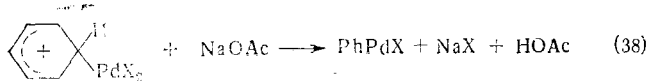
Аналогичный закон справедлив для систем, не содержащих ионов хлора. При проведении реакции с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в  $\text{DOAc}$  не было обнаружено дейтерирования ядра. Реакция  $\text{C}_6\text{D}_6$  имеет значительный изотопный эффект,  $k_{\text{C}_6\text{H}_6}/k_{\text{C}_6\text{D}_6} = 5,0$ <sup>86</sup>.

#### 2. Механизм

Результаты, приведенные выше, указывают, что взаимодействие бензола и  $\text{Pd}^{\text{II}}$  определяет общую скорость процесса и носит характерные черты реакции электрофильного ароматического замещения. Таким образом, стадия образования комплекса определяет как продукты реакции, так и общую ее скорость<sup>84</sup>:



На необратимость этой реакции указывает отсутствие обмена в среде  $\text{DOAc}$ . По аналогии с реакциями  $\text{Ti}(\text{OAc})_3$  и  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  с бензолом можно предположить<sup>85</sup>, что в следующих быстрых стадиях первоначальный аддукт бензол-палладий (II) превращается в производное  $\sigma$ -фенилпалладия (II) (ур. 38), которое затем распадается на бифенил и палладий:

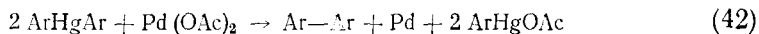
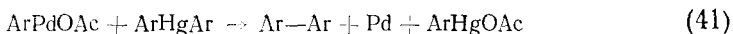
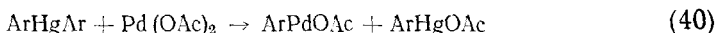


Распад  $\text{PhPdX}$  по радикальному механизму исключается, так как при проведении реакции в атмосфере кислорода не образуется фенола<sup>84</sup>. Возможно, однако, что реакция включает одноэлектронный перенос. При реакции бензола с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в смеси уксусной и хлорной кислот в отсутствие кислорода при температуре ниже  $60^\circ$  не наблюдалось осаждения металлического палладия. Вместо этого был выделен ярко красный осадок, идентифицированный как комплекс  $\text{Pd}^{\text{I}}$ ,  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_4]_n$ <sup>86</sup>. Это вещество в присутствии галоидов диспропорционирует на  $\text{Pd}^0$  и  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и легко окисляется до  $\text{Pd}^{\text{II}}$  кислородом или другими окислителями.

Поскольку разложение  $\text{PhPdX}$ , очевидно, включает в себя одноэлектронный перенос к палладию, но не имеется доказательств образования фенильных радикалов, была предположена быстрая бимолекулярная реакция разложения<sup>86</sup>:

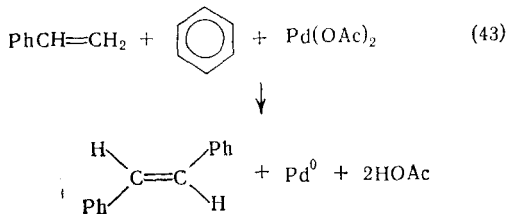


Хотя точный механизм разложения  $\sigma$ -арильных комплексов выяснен не до конца, вполне разумно предположить их промежуточное участие в реакциях ароматического сочетания. Так, устойчивый *p*-толилмеркурацетат и бис-*p*-толилртути реагируют с ацетатом палладия с образованием дитолила и  $\text{Pd}^0$ <sup>87</sup>. Эта реакция протекает через стадию замещения ртути и образования, таким образом, более реакционноспособной частицы со связью палладий — арил. В случае очень быстрой реакции бис-*p*-толилртути с ацетатом палладия II, наблюдаемая стехиометрия позволяет предположить, что промежуточный *p*-толилпалладий (II) — ацетат атакует вторую молекулу бис-*p*-толилртути:



#### Б. Реакция сочетания олефинов с ароматическими соединениями

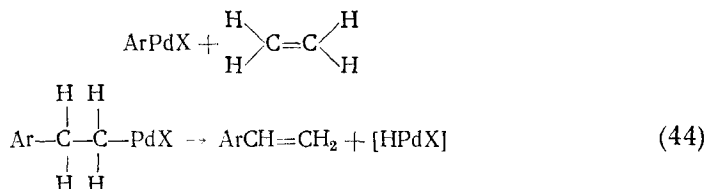
Реакции этого типа тесно связаны с реакциями ароматического сочетания. Типичным примером такой реакции является сочетание бензола и этилена в уксусной кислоте, содержащей  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  или  $\text{PdCl}_2$ , в присутствии ацетата натрия, приводящее к образованию стирола. Аналогично, стирол реагирует с бензолом с образованием *транс*-стильбена<sup>88, 89</sup>



Выход стильбена повышается с увеличением концентрации ацетата. Присутствие ацетата, по-видимому, существенно, так как реакция не идет в присутствии только одного  $\text{PdCl}_2$ , за исключением случая, когда в качестве среды используется уксусная кислота<sup>90</sup>. Выход продуктов реакции сочетания несколько выше при использовании  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , чем в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и ацетата натрия.

Как говорилось выше,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  восстанавливается до  $\text{Pd}^0$ , который, однако, можно регенерировать ацетатом серебра (I) или ацетатом меди (II)<sup>91</sup>. Поэтому можно считать, что реакция катализируется  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .

Увеличение количества ароматических заместителей в этилене влияет только на скорость реакции сочетания. Реакционная способность фенилзамещенных этиленов в реакции с бензолом возрастает в ряду: стирол > 1,1-дифенилэтилен > *транс*-стильбен > трифенилэтилен<sup>92</sup>. Заместитель в бензоле оказывает влияние лишь на место сочетания и только незначительно воздействует на общую скорость процесса<sup>93</sup>. При реакции бензола с пропиленом и 1-бутенем замещаются атомы водорода концевых углеродов. В случае других олефинов, таких, как акрилонитрил или винилацетат, в реакции принимает участие  $\beta$ -углерод, то есть опять же концевой олефиновый углеродный атом<sup>93</sup>. Хотя механизм этой реакции не был специально исследован, можно обобщить известные к настоящему времени данные на основе допущения об образовании  $\sigma$ -арилпалладиевого комплекса из ароматических соединений и  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Внедрение олефина по связи  $\text{Pd}-\text{C}$  в таких комплексах и последующее отщепление гидрида палладия приводит к образованию наблюдаемых продуктов реакции:

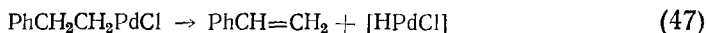
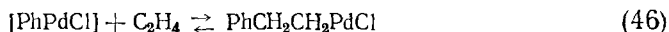
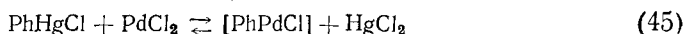


Такой же механизм был предложен для реакций арил- или алкилзамещенных солей ртути (II) с солями металлов 8 группы периодической системы<sup>94</sup>. Эта интересная реакция широко исследована<sup>94-100</sup>. Изучены алкилирование, арилирование и карбоксилирование олефинов с использованием солей или эфиров алкилов и арилов ртути, олова и свинца, а также солей  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  или  $\text{Ni}^{\text{II}}$  в таких полярных растворителях, как метанол, ацетонитрил, уксусная кислота. Лучшие результаты были получены с солями  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Для реакций алкилирования необходимо, чтобы алкильные группы не имели  $\beta$ -водородного атома. По-видимому, единственным другим ограничением является требование устойчивости металлоорганического соединения и растворимости соли металла 8 группы периодической системы. Большинство таких реакций было проведено с  $\text{PhHgCl}$  и  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ . Эти реакции легко протекают при комнатной температуре и не зависят от присутствия влаги и воздуха.  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , который восстанавливается в  $\text{Pd}^0$  можно регенерировать как обычно, применяя  $\text{CuCl}_2$  и кислород. Однако присутствие  $\text{CuCl}_2$  приводит к образованию небольшого количества продуктов хлорирования.

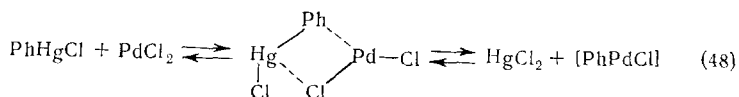
Имеются и другие наблюдения, касающиеся реакций сочетания ароматических соединений и олефинов в присутствии  $\text{Pd}^{\text{II}}$  в качестве катализатора. Так, в реакциях с несимметрично замещенными олефинами, алкильные и арильные группы присоединяются исключительно к менее замещенному углероду двойной связи. Реакционная способность олефина падает с увеличением числа заместителей.



Многие детали механизма остаются пока невыясненными. Предполагают, что первая стадия этого процесса заключается в образовании  $\sigma$ -арилпалладиевого комплекса в результате обмена между солью  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и арилзамещенными солями ртути (ур. 45). Вслед за этой стадией происходит внедрение олефина и затем образуется гидрид палладия (ур. 46 и 47) так же, как и в системах с одним палладием.



Возможно обменная реакция образования  $\sigma$ -арилпалладиевого комплекса обратима, на что указывает образование аллильных производных ртути из  $\pi$ -аллильного комплекса палладия и ртути<sup>101</sup>. Эта стадия, если ее рассматривать как внедрение, может протекать через промежуточный комплекс со связью металл — металл:



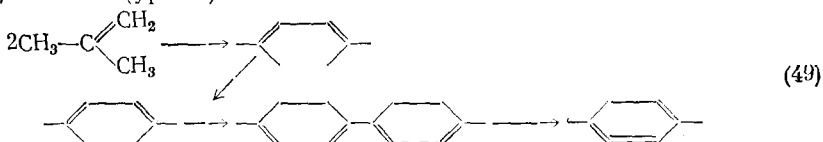
В реакции с участием как палладия, так и палладия совместно с ртутью не возникает ни ионных, ни радикальных промежуточных соединений. Разложение продуктов внедрения олефина в результате элиминирования гидрида палладия, согласуется с известной нестабильностью таких  $\sigma$ -алкильных производных с  $\beta$ -водородным атомом по сравнению с олефином. Однако эта реакция в большой степени зависит от характера системы. Так, реакция этилена,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$  и  $\text{PdCl}_2$  в ацетонитриле приводит к образованию винилацетата<sup>94</sup>, а в ТГФ при 90°, образуется метилпропионат<sup>102</sup>.

### В. Реакции сочетания $\beta$ -замещенных $\alpha$ -олефинов

Реакция сочетания  $\beta$ -алкил- или арил- $\alpha$ -олефинов в 1,1,4,4-тетразамещенные бутадиены<sup>28, 103</sup>, а также винилацетата в 1,4-диацетоксибутадиен<sup>104</sup> представляет собой еще один пример окислительного сочетания ненасыщенных соединений, промотируемого соединениями  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Обе эти реакции протекают только в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . В случае винилацетата замена  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  на  $\text{PdCl}_2$  и ацетат лития или  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  приводит исключительно к катализируемому  $\text{Pd}^{\text{II}}$  разложению на ацетальдегид и уксусный ангидрид<sup>105</sup>, что также наблюдается в качестве второстепенной побочной реакции, когда реакция сочетания является доминирующей<sup>105</sup>. Это еще раз подчеркивает, что в гомогенных, катализируемых металлами, реакциях состав продуктов главным образом зависит от состава координационной сферы.

Как и в предыдущих примерах,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  стехиометрически восстанавливается до  $\text{Pd}^0$ , но может быть регенерирован при помощи  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ <sup>104</sup>. При сочетании винилацетата повышение концентрации уксусной кислоты в реакционной среде приводит к понижению скорости и образованию продуктов присоединения уксусной кислоты, таких как 1,1,4-триацетоксибутен-2 и 1,1,4,4-тетраацетоксибутан, при одновременном уменьшении выхода целевых продуктов в сочетании<sup>104</sup>. Вероятно, подобные реакции осложняют анализ продуктов сочетания  $\beta$ -ацетокси, или  $\beta$ -хлор,  $\alpha$ -олефинов<sup>103</sup>. В реакции с участием винилацетата также наблюдалось образование 1-ацетоксибутадиена<sup>104</sup>.

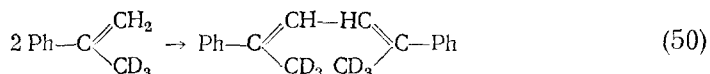
При сочетании  $\beta$ -алкил- или арил  $\alpha$ -олефинов в присутствии избытка  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  происходит дальнейшее окисление до ди- или тетразамещенных бензолов<sup>103</sup>. Например, изобутен в ледяной уксусной кислоте, содержащей  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и ацетат натрия, образует при  $85^\circ$  2,5-диметил-2,4-гексадиен и 2,5-диметил-1,5-гексадиен, которые, в свою очередь, превращаются в *p*-ксилол (ур. 49)



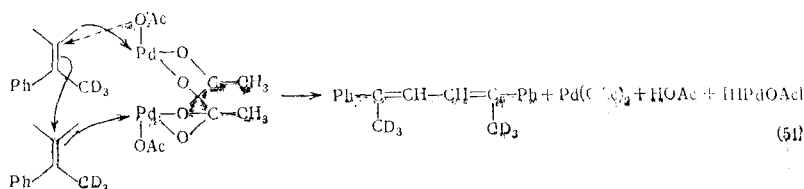
В связи с тем, что 2,5-диметил-1,5-гексадиен превращается в ксилол легче, чем 2,4-изомер, можно заключить, что изомеризация предшествует циклизации. Конечная стадия, представляет дегидрирование циклогексадиена, которое должно быть быстрым в присутствии свежесозданного  $\text{Pd}^0$ .

Влияние растворителей на реакцию незначительно, поэтому процесс можно проводить в таких средах, как ДМФ, 1,2-диметоксиэтан или в уксусной кислоте. В отсутствие ацетата натрия в уксусной кислоте происходит неокислительная димеризация. Например, из 2-фенилпропена образуется 4-метил-2,4-дифенил-пентен-2, а не 2,5-дифенил-2,4-гексадиен. Такой эффект не был обнаружен в апротонных растворителях.

Отщепление атома водорода от винильного углерода подтверждается образованием 2,5-дифенил-2,4-гексадиена-1,6- $d_3$  из 2-фенил-1-пропена-3- $d_3$ , не сопровождающееся потерей или перераспределением дейтерия:

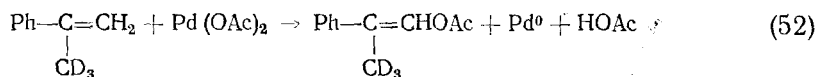


Дейтерий не внедряется в продукты сочетания при проведении процесса в  $\text{DOAc}$ . Это указывает, что  $\pi$ -аллильные промежуточные соединения не участвуют в реакции и участие стабильных органических радикалов или промежуточных веществ ионного характера мало вероятно. Обнаруженная неспособность  $\text{PdCl}_2$  участвовать в таких реакциях, привела к предположению, что активные палладиевые частицы, ответственные за сочетание как винилацетата, так и  $\beta$ -алкил- или арил- $\alpha$ -олефинов, представляют собой димеры с ацетатными мостиками, в которых палладиевые центры сближены. Образование комплекса молекулы субстрата с каждым из палладиевых ядер сближает винильные  $\text{CH}_2$ -группы для последующего сочетания. Предполагают, что приближение ацетат-иона к одной из  $\pi$ -связанных молекул олефина облегчает перенос гидрида от метиленовой группы к палладию<sup>103</sup>. Синхронное окисление гидрида в протон, сопровождающееся обратным переносом электронной пары к олефину, приводит к образованию винил-карбаниона. Образующийся карбанион атакует соседний олефин, что сопровождается переходом гидрида к  $\text{Pd}$  и приводит к сочетанию и образованию одной молекулы  $\text{Pd}^0$  из димера (ур. 51):

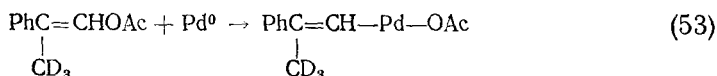


Однако это предположение вызывает некоторые вопросы. Во-первых, процесс должен протекать совершенно синхронно для того, чтобы можно было объяснить отсутствие обмена с DOAc. Во-вторых, ацетат, присутствующий в двухкратном избытке по отношению к палладию, должен способствовать превращению димерного ацетата палладия в мономер. Этим, вероятно, можно объяснить понижение выхода продуктов реакции сочетания по сравнению с ацетатами енолов, наблюдаемое в случаях стирола и метилстирола<sup>28</sup>.

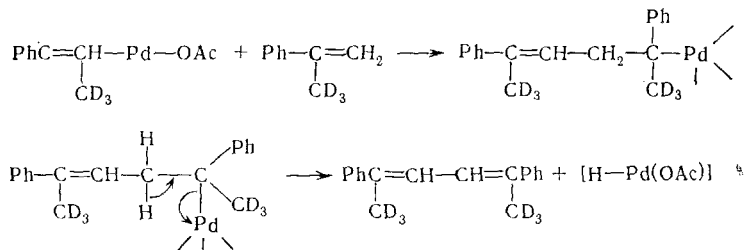
Другая схема реакции, лучше согласующаяся с механизмами выше обсужденных реакций сочетания, промотируемых  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , предполагает в качестве первой стадии, образование винилового эфира из олефина:



Действительно, ацетаты енолов образуются в качестве побочных продуктов реакции<sup>103</sup>. Кроме того, известно, что в винилацетате, полученном в среде DOAc, не обнаружено дейтерия<sup>58</sup>. Следующим актом реакции является окислительное присоединение ацетата енола к  $\text{Pd}^0$  (ур. 53). Реакции этого типа наблюдались для некоторых винилгалогенидов<sup>106</sup>:



Образующийся  $\sigma$ -винилпалладиевый комплекс присоединяется к олефину, после чего элиминируется гидрид палладия (ур. 54, 55)

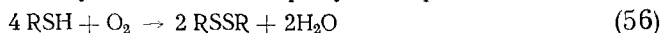


Вышеприведенная схема, хотя и объясняет ход реакции в случае  $\beta$ -алкил- и арил- $\alpha$ -олефинов, для реакции винилацетата объясняет только образование одного побочного продукта — 1-ацетоксибутадиена. С другой стороны, схема, включающая образование промежуточного винил-карбаниона также неприменима для частного случая сочетания винилацетата. Поэтому, вполне вероятно, что реакция сочетания винилацетата может протекать по совершенно иному механизму.

#### Г. Реакции сочетания тиолов

Реакции окислительного сочетания алкил- или арилтиолов до дисульфидов явились предметом нескольких тщательных исследований<sup>107–109</sup>. Реакцию часто проводят в водных средах, обязательно в присутствии основания, например  $\text{NaOH}$ <sup>107</sup>. Катализаторами могут быть различные соли металлов, причем соли меди, кобальта и никеля, обычно наиболее эффективны<sup>108</sup>. Реакция идет со стехиометрическим потреблением кислорода, что указывает на высокую селективность в отношении

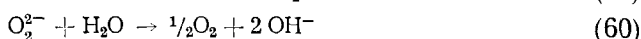
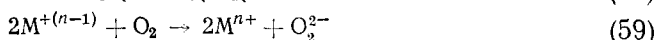
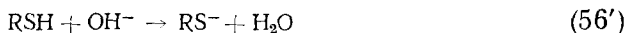
дисульфидов, подтвержденную анализом продуктов реакции<sup>108</sup>:



Качественное сравнение показывает, что органическая часть молекулы тиола значительно влияет на скорость процесса<sup>107, 108</sup>. Однако неясна относительная роль стерических и электронных факторов.

Во всех исследованных случаях скорость реакции зависит от парциального давления кислорода и не зависит от концентрации основания<sup>108, 109</sup>. Зависимость скорости реакции от концентрации тиола, по-видимому, определяется типом катализатора и особенно природой используемого тиола, однако в многочисленных работах показано, что скорость не является функцией концентрации тиола<sup>108, 109</sup>. Так как многие соли металлов и их комплексы, используемые в качестве катализаторов превращаются в нерастворимые соединения, лишь в редких случаях можно было измерить зависимость скорости от концентрации катализатора. В общем случае скорость реакции возрастает с увеличением величины отношения катализатор/субстрат<sup>107</sup>. При реакции ферроцианида, скорость подчиняется первому порядку по концентрации катализатора<sup>109</sup>.

Для объяснения основных явлений рассматриваемой реакции<sup>107</sup> предложена следующая схема:



Необходимость присутствия оснований, определенно указывает на то, что тиолы превращаются в тиол-анионы до начала реакции. Однако серьезная дискуссия развернулась относительно того, какая из стадий в последовательности (ур. 57—60) лимитирует скорость, а также о деталях электронного переноса от тиол-аниона к металлу и о том, свободны ли в общепринятом смысле тиольные радикалы.

Если концентрация тиола не влияет на общую скорость процесса, стадией, определяющей скорость, по-видимому, является реокисление металла<sup>108</sup>. При этом, однако, остаются без ответа вопросы, касающиеся деталей действия катализатора. На ряде примеров оказалось возможным продемонстрировать, что в растворах образуются металлтиольные комплексы<sup>109</sup>. В присутствии сильных комплексообразователей, как цианид или этилендиамин, комплексы тиола не обнаруживаются. В этих условиях, реакция несколько замедляется и в продуктах реакции присутствуют лишь небольшие количества дисульфидов. Это указывает, что, вероятно, существует два механизма для катализа реакции сочетания тиолов: «внутрисферный» механизм, в котором внедрение анионов тиола в координационную сферу металла предшествует переносу электрона, и «внешнесферный» механизм, в котором такое внедрение блокируется сильными лигандами. В условиях, при которых, как полагают, применим внутрисферный механизм, не обнаружены тиольные радикалы при добавлении веществ, способных захватывать радикалы. Это привело к предположению об участии в реакции двух металлических центров. Предложенная схема, в которой образование дисульфида является следствием сочетания радикалов, может быть справедлива только для «внешнесферного» механизма. Однако сочетание тиольных радикалов происходит чрезвычайно быстро<sup>110</sup> и поэтому неизвестно можно ли исключать из рассмотрения их промежуточное участие во внутрисферном механизме.

Весьма вероятно, что присутствие таких лигандов, как цианид или этилендиамин влияет на скорость реокисления. Тем не менее, в случае катализа при помощи ферроцианида было показано, что общая скорость реакции, измеряемая по абсорбции кислорода, все еще на несколько порядков ниже скорости восстановления  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Эти наблюдения, а также то, что скорость «внешнесферной» реакции не зависит от концентрации тиола, еще раз указывает, что общая скорость процесса контролируется стадией реокисления комплекса металла.

Несмотря на то, что «внешнесферный» перенос электронов объясняет сочетание в условиях, по-видимому, препятствующих комплексообразованию тиолов, было отмечено значительное влияние структуры тиола на скорость реакции. Так как электронный перенос не лимитирует, это влияние можно объяснить необходимостью предпочтительной ориентации тиольных анионов относительно комплекса металла.

Как можно видеть, механизм реакции остается неясным даже для относительно простой реакции с одним продуктом. Однако в этом примере основные трудности при интерпретации результатов возникают из-за наложения реакций сочетания и реокисления, поэтому изучение реакции в анаэробных условиях (т. е. стехиометрических по металлу) может оказаться плодотворным.

#### Д. Сочетание фенолов

Гомогенное окислительное сочетание фенолов, катализируемое металлами, привлекло значительное внимание в связи с большим синтетическим интересом и возможным участием в естественном биосинтезе<sup>111</sup>. Обычно реакция приводит к образованию связей углерод — углерод или углерод — кислород. Селективность реакции зависит от условий проведения реакции, катализатора и особенно от типа используемого фенола.

Особый интерес представляют каталитические системы, состоящие из солей меди и аминов, которые являются эффективными и для сочетания ацетиленовых углеводородов<sup>111–114</sup>. При реакции 2,6-дизамещенных фенолов, тип продуктов реакции ( $\text{C}—\text{C}$ - или  $\text{C}—\text{O}$ -сочетание) зависит прежде всего от соотношения амина и меди в катализаторе. Так, для каталитической системы пиридин —  $\text{CuCl}$  в полярных или неполярных растворителях большое значение отношения пиридин/ $\text{Cu}$  способствует сочетанию 2,6-диметилфенола в поли-2,6-диметил-1,4-фениленовый эфир. Низкое отношение пиридин/ $\text{Cu}$  благоприятствует образованию 3,3,5,5-тетраметилдифенохинона<sup>115</sup>. При постоянном соотношении пиридин/ $\text{Cu}$ ,  $\text{C}—\text{C}$ -сочетанию способствует наличие объемных орто-заместителей в феноле<sup>116</sup>. Во всех случаях абсорбция кислорода не прекращается до полного расходования фенольного субстрата.

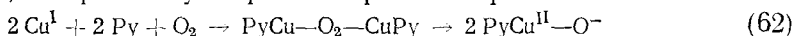
Работы последних лет посвящены главным образом выяснению природы катализатора. Поскольку известно, что кислород быстро превращает  $\text{Cu}^{\text{I}}$  в  $\text{Cu}^{\text{II}}$  в присутствии основных лигандов, было проверено, может ли простой комплекс  $\text{Cu}^{\text{II}}$  вызывать сочетание фенолов<sup>117, 118</sup>. Найдено, что такие соединения, как  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Pu}_2\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pu}_2\text{Cu}(\text{OR})_2$  не активны. С другой стороны, вещества, возникающие *in situ* при окислении системы пиридин —  $\text{CuCl}$ , оказались активными в некаталитических (анаэробных) условиях; они окисляют субстраты в те же продукты с теми же выходами в зависимости от соотношения пиридин/ $\text{Cu}$ , что и в каталитической реакции<sup>118</sup>. Некоторая дезактивация катализатора наблюдалась при его хранении на воздухе<sup>117</sup>. Добавление хелатирующих аминов, таких как этилендиамин или диэтилентриамин не оказывало влияния на активность катализатора, тогда как триэтилентетрамин при соотношении амин/ $\text{Cu} \geq 1$  полностью его дезактивировал.

Скорость реакции сочетания 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в 3,3,5-тетра-*(трет*-бутил)-дифенохинон в пиридине подчиняется следующей зависимости от концентрации фенола, меди и кислорода <sup>117</sup>:

$$-d[\text{O}_2]/dt = k[\text{Cu}]^2[\text{ArOH}][P_{\text{O}_2}] \quad (61)$$

Спектр поглощения активного катализатора напоминает спектр  $[\text{Ru}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})]^-$ . Спектр ЭПР отчетливо указывает на присутствие  $\text{Cu}^{\text{II}}$  в активных системах. Добавление фенола понижает интенсивность сигнала ЭПР, что указывает на восстановление  $\text{Cu}^{\text{II}}$  в  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Однако некоторый остаточный сигнал обнаруживается и в присутствии фенола, что указывает на возможность образования радикалов из субстрата.

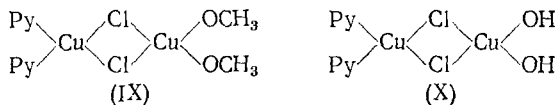
Эти результаты объясняют тем, что первоначально образующийся комплекс пиридин— $\text{Cu}^{\text{I}}$  окисляется до частиц, содержащих  $\text{O}_2^-$  или  $\text{OH}^-$  (ур. 62), которые могут отрывать протон от фенола в комплексе.



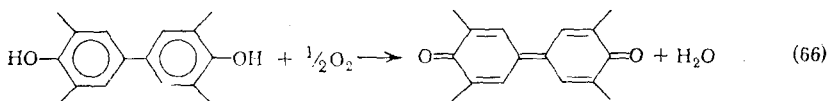
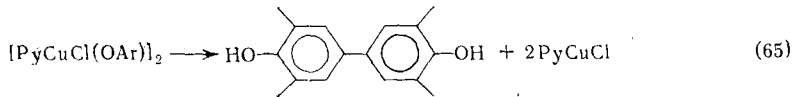
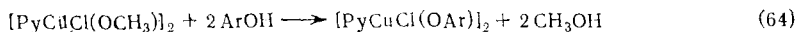
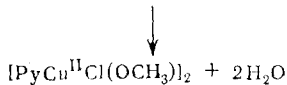
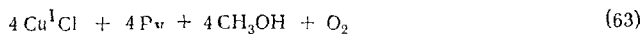
Образующийся фенолят-анион затем восстанавливает  $\text{Cu}^{\text{II}}$  в  $\text{Cu}^{\text{I}}$  и получающиеся в результате этого радикалы рекомбинируют.

Спектроскопические исследования каталитических систем типа пиридин —  $\text{CuCl}$  в среде метанола указали на образование при низких соотношениях пиридин/ $\text{CuCl}$  двух веществ. Количество одного возрастает за счет другого при увеличении соотношения пиридин/ $\text{Cu}$ <sup>118</sup> в согласии с предположением о необходимости существования двух каталитических форм для объяснения  $\text{C}—\text{C}$ - и  $\text{C}—\text{O}$ -сочетания<sup>115</sup>.

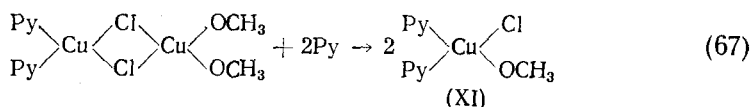
Окисление  $\text{CuCl}$  в среде пиридин/метанол приводит к образованию соединений, имеющих эмпирическую формулу  $\text{PyCuCl}(\text{OCH}_3)$ , активных при сочетании фенолов. Хотя нельзя было определить молекулярную массу этого соединения, предложена димерная структура (IX) с хлорными мостиками.



Это предположение согласуется с цитированной выше работой, в которой предполагается существование активных частиц типа  $[\text{PyCuCl}(\text{OH})_2] \cdot (\text{X})$  (X) или  $[\text{PyCuCl}(\text{O}^{2-})_2]$ . Попытки замены метокси-групп в IX на фенокси-группу либо не приводили к реакции, либо приводили к сочетанию. На основании вышеприведенных результатов был предложен следующий механизм реакции сочетания фенолов при низких соотношениях пиридин/Su:



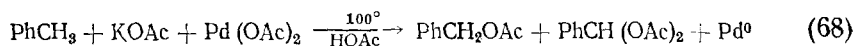
Предполагают, что при высоких отношениях пиридин/Cu мостиковые димеры (IX) расщепляются при взаимодействии с пиридином (ур. 67), образуя мооядерный комплекс  $\text{Py}_2\text{CuCl}(\text{OCH}_3)$  (IX), который затем обменивается с фенолом. Вслед за образованием комплекса с фенокси-группой происходит C—O сочетание и восстановление  $\text{Cu}^{\text{II}}$ :



Подробности акта сочетания не обсуждаются. Однако представляется маловероятным, чтобы состав катализатора так влиял на высокую специфичность реакции, если бы фенокси-радикалы возникали и рекомбинировали в независимых стадиях. Поэтому, очевидно, такие реакции должны рассматриваться, как процессы внедрения, в которых свободные радикалы, как таковые, не существуют отдельно от комплексов. Интересно отметить, что хотя многое пока неясно в механизме гомогенного окислительного сочетания, большинство авторов придерживаются сходных представлений о механизме этой реакции. Так, многие из этих реакций, как считают, включают в себя образование двудерного комплекса одноэлектронный перенос к металлу и сочетание комплексно-связанных органических радикалов внутри сферы, а не образование независимых свободных радикалов.

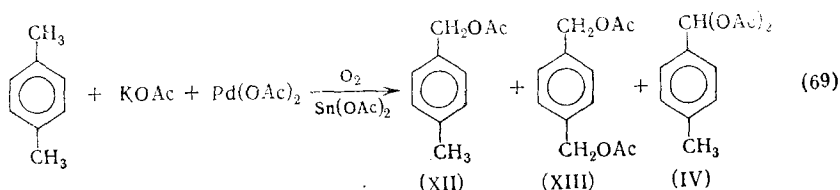
#### V. АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Ацетоксилирование ранее кратко упоминалось, как побочная реакция при окислительном сочетании ароматических соединений. При определенных условиях, эта реакция может стать доминирующей. Например, при окислении толуола в уксусной кислоте в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и ацетата натрия отношение выхода битолила к выходам бензилацетата и бензилиденацетата изменяется от 38 до 0,0074 при изменении отношения  $\text{NaOH}/\text{PdCl}_2$  от 5 до 20<sup>119</sup>. Общий выход резко понижается при промежуточных значениях отношения ацетат/ $\text{PdCl}_2$ . Реакция толуола с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в уксусной кислоте, в основном, приводит к образованию бензилацетата<sup>85</sup>. Добавление ацетатов калия или натрия повышает скорость образования продуктов окисления по метильной группе и почти полностью подавляет образование продуктов сочетания при низких соотношениях ацетат/ $\text{Pd}$ :



Как отмечалось при обсуждении реакций сочетания, ацетоксилирование при низком отношении ацетат/ $\text{Pd}^{\text{II}}$  существенно подавляется в присутствии кислорода<sup>85, 86, 120, 121</sup>. Однако этот эффект не наблюдался при высоких соотношениях ацетат/ $\text{Pd}^{\text{II}}$ , и в этих условиях, ацетоксилирование может стать каталитическим, поскольку возможно окисление  $\text{Pd}^0$  в  $\text{Pd}^{\text{II}}$  воздухом<sup>122</sup>. Окисление в этих системах имеет тенденцию к замедлению. Однако процесс может в значительной степени ускоряться добавлением  $\text{Sn}(\text{OAc})_2$  и твердых тел с развитой поверхностью, таких как древесный уголь или окись алюминия. Последние, по-видимому, поддерживают осажденный палладий в диспергированном состоянии. Тoluол ацетоксилируется значительно быстрее, чем бензилацетат<sup>122</sup>.

Ксилолы образуют смесь ацетатов ксилолов (XII), их диацетатов (XIII) и бензилидендиацетатов (XIV)<sup>123</sup>:



В этом случае образуется значительно больше  $\alpha\alpha'$ -диацетатов (XIV), чем  $\alpha\alpha'$ -диацетатов (XIII). В начальном периоде реакции отношение ксилацетата к диацетату остается почти постоянным, после чего реакция, по-видимому, приобретает характер последовательной. Орто- и мета-ксилолы реагируют медленнее чем пара-ксилолы, но дают аналогичные продукты. Толуол реагирует быстрее, чем ксилолы, которые, в свою очередь, реагируют быстрее мезителена, дуrolа и гексаметилбензола. Из этилбензола образуются и  $\beta$ -ацетоксиэтилбензолы, стирол, *цис*- и *транс*- $\beta$ -ацетоксистиrolы и небольшое количество ацетофенона и бензальдегида<sup>122</sup>. При реакции толуола также получается бензальдегид как побочный продукт<sup>122, 124</sup> вследствие гидролитического и термического разложения бензилидендиацетата.

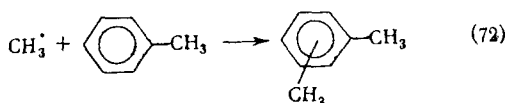
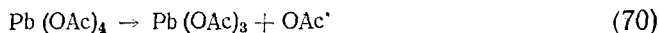
Электронодонорные заместители, например, алкоксигруппа<sup>124</sup>, повышают скорость ацетоксилирования. Эти заместители также вызывают в некоторой степени ацетоксилирование ядра<sup>122</sup>. Электроноакцепторные заместители ( $\text{NO}_2$ , Cl и OAc) значительно понижают скорость реакции.

Отмечалось торможение реакции кислотами в смеси хлорной и уксусной кислот<sup>85, 86</sup>. Однако кислота не оказывает влияния на превращение гексаметилбензола в пентаметилбензилацетат. В этих условиях и в отсутствие кислорода было обнаружено образование  $\text{Pd}^{\text{I}}$ , а не  $\text{Pd}^0$ <sup>39</sup>. В присутствии кислорода реакция становится каталитической. Ацетоксилирование толуола ацетатом палладия (II) в среде  $\text{HClO}_4$ —HOAc не зависит от присутствия кислорода.

В условиях регенерации (высокое отношение  $\text{OAc}/\text{Pd}$ ,  $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ , воздух) скорость ацетоксилирования является функцией концентрации  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , а не толуола при низких концентрациях  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и лимитируется диффузией при высоком содержании  $\text{Pd}^{\text{II}}$ <sup>122</sup>. Это объясняется тем, что общая скорость реакции контролируется стадией регенерации  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .

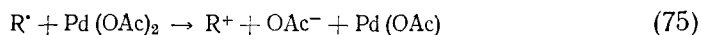
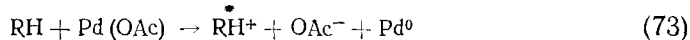
Не было предложено полного механизма этой реакции. По-видимому, однако, имеются три типа реакций<sup>39</sup>: реакция при низком отношении ацетат/ $\text{Pd}^{\text{II}}$ , которая ингибируется кислотой и кислородом; реакция при высокой величине отношения ацетат/ $\text{Pd}^{\text{II}}$ , на которую не влияет присутствие кислорода; ацетоксилирование в сильно кислых условиях.

Ингибирование ацетоксилирования при низкой величине отношения ацетат/ $\text{Pd}^{\text{II}}$  указывает на радикальное течение процесса. Эта реакция напоминает ацетоксилирование тетраацетатом свинца, которое также ингибируется кислородом<sup>121</sup>. В последнем случае метилирование ядра (ур. 70—72), сопровождается ацетоксилированием





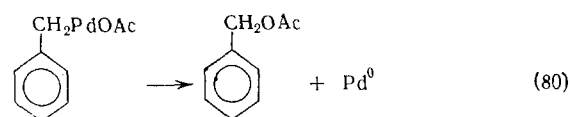
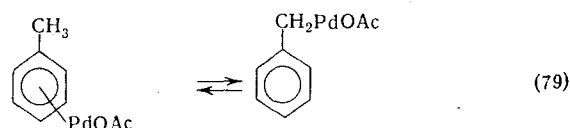
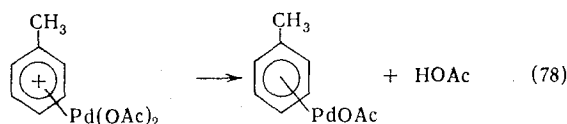
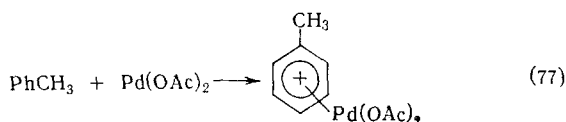
Такие продукты не найдены в случае реакции с участием  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Исходя из этого было предположено, что  $\text{Pd}^{\text{I}}$ , возникающий при реакции сочетания, отрывает электрон от углеводорода в цепном процессе, ведущем к ацетоксилированию:



Ингибирование кислотой можно было бы объяснить реакцией (74), если она равновесна, а также реакциями (75) и (76) поскольку концентрация ацетат-иона значительно понижается с ростом концентрации кислоты. Ингибирование кислородом может быть результатом быстрого окисления  $\text{Pd}^{\text{I}}$  в  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Так как ожидается, что  $\text{Pd}^{\text{I}}$  более слабый окислитель чем  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , протекание реакции (73) можно объяснить кинетическим эффектом переноса электрона, возможно, из-за парамагнетизма  $\text{Pd}^{\text{I}}$ .

Предложенный механизм имеет ряд недостатков. Во-первых,  $\text{Pd}^{\text{I}}$  способен быстро диспропорционировать в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ , которые могут оказывать на реакцию (78) такое же действие, как и кислород. Однако нет сведений о таком влиянии. Во-вторых, если образуется ион карбония (ур. 75), в данном случае бензилкарбониевый ион, то можно ожидать продуктов электрофильной атаки второй молекулы углеводорода, как это было показано для реакций такого типа<sup>125</sup>. Правда, эту трудность можно обойти, предположив перенос лиганда к радикальной частице в ур. (75).

Поскольку объяснения, основывающиеся на гипотезе об образовании ионов или радикалов в общепринятом смысле, недостаточно удовлетворительны, был предложен другой механизм. Этот механизм предполагает перегруппировку  $\sigma$ -фенилпалладиевого комплекса (который является промежуточным в реакции ароматического сочетания) в  $\sigma$ -бензильный комплекс палладия, который подвергается восстановительному элиминированию (ур. 77—80).

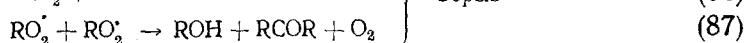
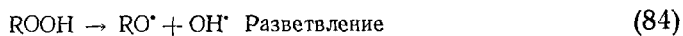
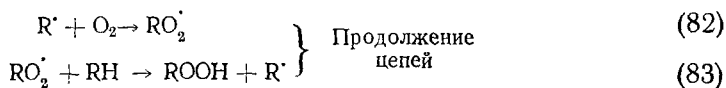
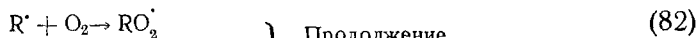
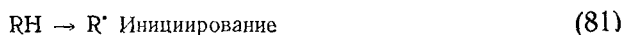


Эту схему поддерживает факт образования бензилацетата и бензильдендиацетат, а при реакции ОАс<sup>-</sup> с бензилпалладиевым комплексом, полученным из *тетракис*-трифенилфосфинпалладия (0) и бензилхлорида<sup>126</sup>. Остается, однако, неясным, почему кислород мешает протеканию процесса, если только бензилпалладиевый комплекс образуется из Pd<sup>I</sup> или из Pd<sup>0</sup>, а не из Pd<sup>II</sup>. Ингибирование кислотой можно объяснить смещением равновесия (78), или разложением ацетата бензилпалладия до толуола.

Для объяснения результатов, полученных при высоком отношении ацетат — палладий, было высказано предположение, что наблюдаемое подавление процесса сочетания при повышенной концентрации ацетата указывает на необходимость для этой реакции мостиковых димерных комплексов, которые превращаются под действием ацетатов в одноядерные комплексы, активные в ацетоксилировании<sup>119</sup>. Это предположение согласуется с цитированным выше заключением о димерной природе катализаторов реакции сочетания. Однако эти предположения не проливают света на механизм ацетоксилирования в данных условиях. Возможно, конечно, что некоторые из предложенных механизмов можно применять и в этом случае, поскольку кислород не является здесь ингибитором.

## VI. АВТООКИСЛЕНИЕ

Реакции органических соединений с кислородом тщательно исследованы и широко обсуждались<sup>2, 3, 127–129</sup>. Различным аспектам катализа металлами этих реакций также уделялось большое внимание<sup>130–133</sup>. Поэтому, в настоящем обзоре нет ни возможности, ни необходимости дать что-либо кроме очень краткого изложения основных результатов, имеющих отношения к теме обзора. Обычно автоокисление органических соединений характеризуется признаками свободнорадикального цепного процесса. Некаталитические реакции обсуждают в рамках следующей схемы:



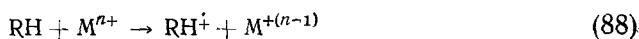
Процесс может в значительной мере ускоряться солями и комплексами многих металлов. Тщательные исследования катализируемых реакций показали, что металлы могут участвовать в любой стадии описанной выше последовательности. Однако обычно бывает трудно установить роль металлического катализатора в каждой из стадий. Причиной этого является не только способность металла существовать в разных степенях окисления и промотировать разные стадии одного и того же процесса, но также способность ионов металла реагировать с радикалами с образованием продуктов, не продолжающих цепь и тем самым менять направление процесса и даже ингибировать его. Более того, поскольку первичные продукты окислительного процесса часто также могут давать радикалы, а следы металлов трудно удалить из реакционной среды, интерпретация результатов эксперимента далеко не проста. Поэтому заключение о механизме реакции должно приниматься с известной осторожностью,

особенно в отношении его общей применимости. Это, в частности, необходимо в тех случаях, когда о механизме судят только по конечным продуктам или на основании общих кинетических закономерностей. Ниже будет сделана попытка показать, как гомогенные катализаторы могут принимать участие в разных стадиях цепного процесса. Будет рассматриваться, главным образом, автоокисление углеводов на примере недавних исследований.

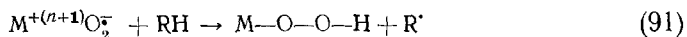
### А. Иницирование

Одной из характерных черт некаталитических процессов автоокисления является наличие периода индукции, отсутствия абсорбции кислорода при концентрации радикалов, недостаточной для иницирования цепного процесса. Во многих случаях добавление солей металлов значительно уменьшает или даже исключает индукционный период. Это указывает на промотирование образования радикалов солями металлов, которые способны реагировать с кислородом и вести цепь. Способ, которым металлы вызывают иницирование, чаще всего заключается в катализе разложения гидроперекисей, которые образуются в системе, но слишком стабильны для того, чтобы спонтанно разлагаться при используемых температурах. Этот способ иницирования — главный путь действия металлов при катализе автоокисления и будет обсужден в разделе, посвященном разветвлению цепей.

В ряде случаев металлические катализаторы устраняют период индукции, даже если система тщательно очищена от гидроперекисей. В этих системах радикалы образуются либо при прямом переносе электронов от субстрата к металлу (ур. 88 и 89)



либо путем отрыва атома водорода от субстрата, возможно частицами, образующимися при взаимодействии катализатора с кислородом (ур. 90 или 91), или же при разложении катализатора, при котором радикалы генерируются путем переноса электрона от лиганда к металлу (ур. 92 и 93)



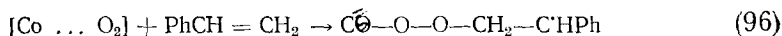
Прямой отрыв электрона от субстрата (ур. 88), вероятно, не часто встречается при автоокислении углеводов. Тем не менее, такой способ образования радикалов часто упоминается, в частности, когда в качестве катализатора используется металл в высокой степени окисления, или известно, что он является сильным окислителем. Если субстрат представляет собой насыщенный углеводород, то этот путь кажется особенно неблагоприятным. Образование радикалов по уравнениям (92) и (93), в особенности, если катализатор является карбоксилатом металла, представляется более вероятным. Этот механизм до некоторой степени может быть применим для ненасыщенных соединений (олефины и ароматические соединения), способных образовывать комплексы. Так, автоокисление толуола катализируется перхлоратом  $Co^{III}$  в 50%-ном водном раство-

ре, содержащем 1 моль ацетонитрила<sup>134</sup>. Реакция подчиняется первому порядку по  $\text{Co}^{\text{III}}$  и толуолу. Кроме продуктов окисления, образуется некоторое количество дибензила, что свидетельствует о радикальном протекании процесса. Скорость реакции, однако, невелика. Добавление карбоновых кислот приводит к значительному увеличению скорости, указывая на сравнительно низкую эффективность генерации радикалов путем отрыва электрона, по сравнению с их образованием при разложении катализатора.

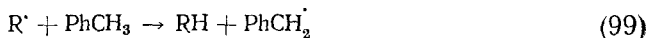
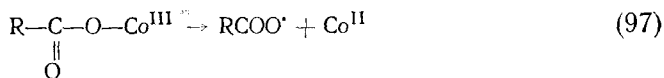
Образование радикалов частицами, возникающими при взаимодействии катализатора с кислородом (ур. 90 и 91), обычно предполагается для объяснения инициирования металлами в низких степенях окисления в отсутствие исходной гидроперекиси<sup>135</sup>. Детальное исследование этих процессов затрудняется разложением перекисей, которое часто катализируется теми же металлами в таких же степенях окисления и, будучи более эффективным, быстро маскирует другие формы инициирования<sup>136, 137</sup>. Если катализатор не столь активно действует на разложение гидроперекиси и она является конечным продуктом реакции, ситуация становится более ясной. Так, этим путем было объяснено автоокисление кумола до гидроперекиси кумила, катализируемое фталоцианином<sup>138</sup>. Аналогично, окисление стирола до полимерных перекисей, катализируемое стеаратом или ацетилацетонатом  $\text{Co}^{\text{II}}$  подчиняется первому порядку по стирулу, кислороду и  $\text{Co}^{\text{II}}$

$$\text{скорость} = k [\text{стирол}] [P_{\text{O}_2}] [\text{Co}^{\text{II}}] \quad (94)$$

Считают, что эти данные поддерживают схему, в которой первоначально образующийся комплекс  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}_2$  атакует стирол с образованием радикалов<sup>139</sup>:

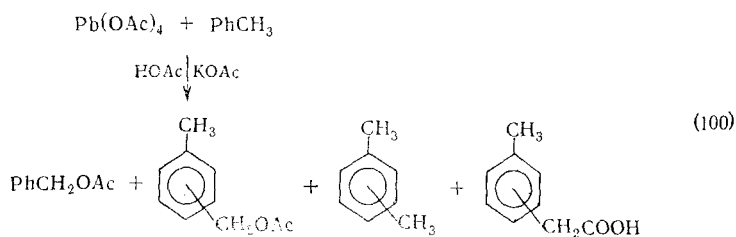


В этом случае, трудно четко отличить такое направление реакции от атаки стирола надперекисными радикалами. Так как известно большое количество устойчивых комплексов переходных металлов с кислородом, их реакции, определенно связанные с этим типом инициирования, будут обсуждены отдельно. Результаты возрастающего числа тщательных исследований автоокисления, катализируемого металлами, показывают, что весьма вероятным способом инициирования является образование радикалов путем переноса электронов от лиганда к металлу в катализаторе (ур. 92). Как сказано выше, это особенно благоприятный путь в случае карбоксилатов металлов или проведения реакции в среде карбоновых кислот. Например, отмеченное ранее ускорение автоокисления толуола при добавлении карбоновых кислот<sup>134</sup> вызывается, вероятно, образованием карбоксилата  $\text{Co}^{\text{III}}$ , который распадается на радикалы, способные оторвать протон от толуола (ур. 97—99).

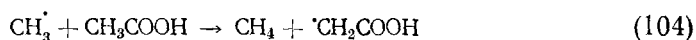
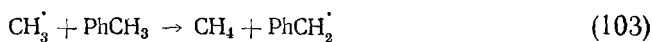
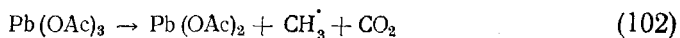
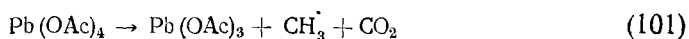


Образование продуктов, содержащих образовавшиеся таким путем радикалы, еще раз доказывает действие катализатора по механизму, обсужденному выше. Например, если автоокисление толуола в уксусной кислоте катализируется  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , продукты реакции, кроме бензилаце-

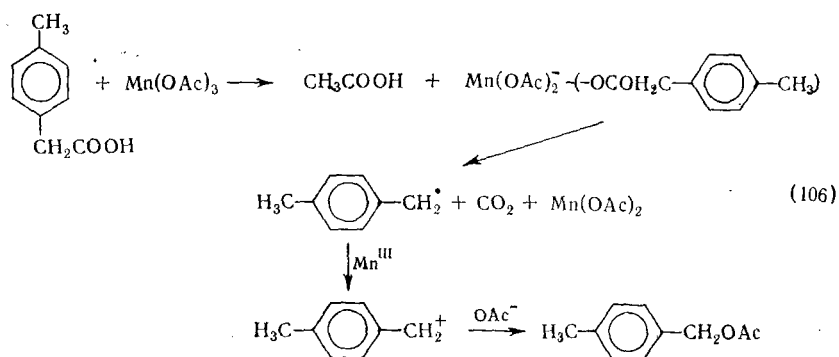
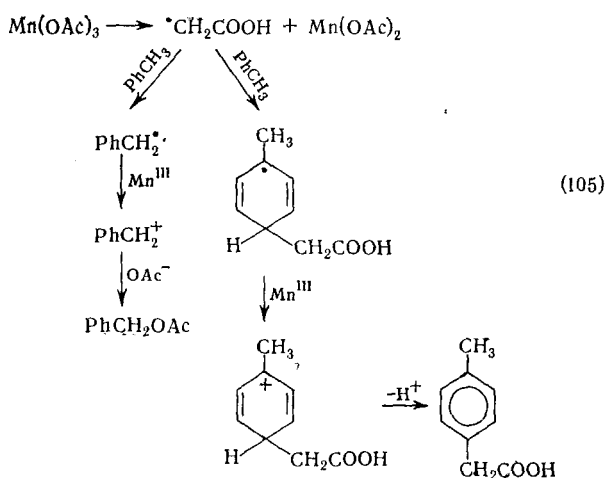
тата, содержат метилбензилацетаты, ксилолы и метилфенилуксусную кислоту <sup>140</sup> (ур. 100):



Образование этих продуктов можно объяснить разложением  $\text{Pb(OAc)}_4$  на метильные радикалы (ур. 101 и 102), которые отрывают протон от толуола или уксусной кислоты (ур. 103, 104):



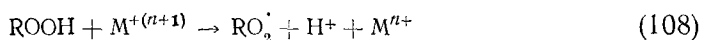
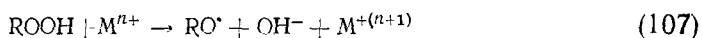
Образующиеся радикалы присоединяются к толуолу.



При автоокислении толуола, катализируемом ацетатом  $Mn^{III}$ , ксилол не образуется<sup>141, 142</sup>. Эти результаты объяснены с помощью схемы, предполагающей образование карбоксиметильных радикалов непосредственно из  $Mn(OAc)_3$ <sup>142</sup> (ур. 105 и 106). Дополнительное подтверждение этой схемы дало исследование взаимодействия  $Mn(OAc)_3$  с олефинами, при котором образуется соответствующий бутиролактон, вероятно, в результате присоединения карбоксиметильного радикала к олефину.

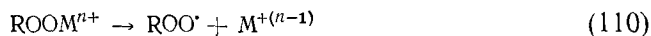
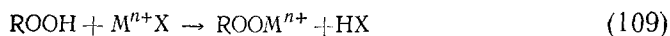
### Б. Разветвление

Как упоминалось, наиболее распространенной формой участия металлического катализатора в автоокислении является промотирование разложения гидроперекиси на радикалы. Общепринято, что этот процесс протекает по механизму Габера — Вейса (ур. 107 и 108), впервые предложенному для объяснения катализа  $Fe^{II}$  разложения перекиси водорода<sup>143</sup>:

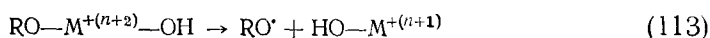
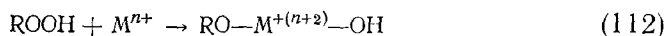


Эта реакция чрезвычайно эффективна и очень часто определяет общую скорость процесса, если достигнута достаточная концентрация гидроперекиси<sup>144</sup>. Так как процесс циклический по отношению к любому из двух окислительных состояний металла, то не требуется отдельной стадии регенерации катализатора. Катализаторы обычно долго не теряют своей активности и каждая молекула металла принимает участие в большом числе актов разложения перекисей с образованием радикалов<sup>145, 146</sup>. Дезактивация катализатора происходит в результате превращения в соединения неспособные образовывать комплекс или разлагать перекись, или в результате образования нерастворимых соединений<sup>145, 147</sup>. Образование нерадикальных веществ из перекисей может вызываться тем же самым катализатором и ведет к ингибированию<sup>146</sup>.

Как полагают, катализ разложения гидроперекисей на радикалы, включает образование комплекса гидроперекиси с металлом, предшествующее электронному переносу, т. е. перенос осуществляется «внутрисферно»<sup>145, 148</sup>. Поэтому можно ожидать, что реакция будет зависеть от типа используемого металла, его степени окисления, а также от количества и природы других лигандов в его координационной сфере<sup>146, 147</sup>. В некоторых деталях действие катализатора напоминает инициирование путем разложения катализатора<sup>149</sup>:

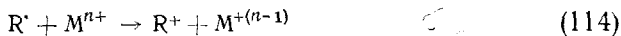


Другим возможным механизмом является окислительное присоединение гидроперекиси к металлу с последующим разложением комплекса (ур. 112 и 113):

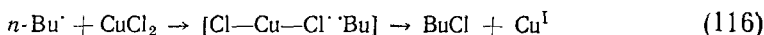
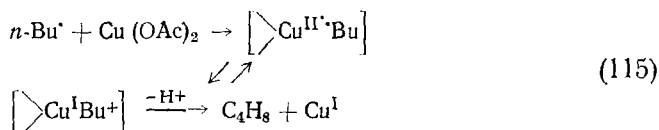


### В. Обрыв цепей

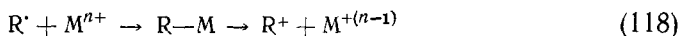
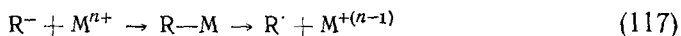
Обрыв цепей происходит в тех случаях, когда радикалы превращаются в нерадикальные соединения. Если этот процесс промотируется катализаторами, то такой катализатор правильно называть ингибитором. Однако во многих случаях состав продуктов каждой реакции зависит от того, как первоначально образовавшиеся радикалы взаимодействуют с катализатором и (или) субстратом. Поэтому понимание этого процесса требуется для адекватного описания радикального окисления. Способность металлических катализаторов промотировать реакции сочетания уже обсуждалась. Другим путем обрыва радикальных цепей является окисление радикалов в ионы (ур. 114), о чем уже ранее кратко упоминалось в связи с иницированием путем разложения катализатора (ур. 105 и 106):



Стадия (114) может осуществляться, как с переносом, так и без переноса лиганда. Например, образование 1-бутена при реакции *n*-бутильных радикалов, полученных разложением перекиси в присутствии  $Cu(OAc)_2$  объяснено окислением радикала без переноса лиганда (ур. 115). Образование бутилхлорида при окислении бутильных радикалов  $CuCl_2$ , как полагают, осуществляется с переносом лиганда<sup>150</sup> (ур. 116):



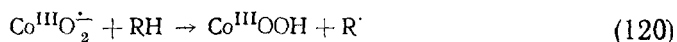
Превращение фенилизопропилрадикала, в присутствии  $Pb^{IV}$  или  $Cu^{II}$  в изопропилбензол и 2-фенил-2-ацетоксипропан, было интерпретировано аналогичным образом<sup>151</sup>. Легкость окисления радикалов солями металлов или их комплексами хорошо коррелируется с ионизационными потенциалами, участвующими в процессе радикалов. Исходя из всего изложенного, можно видеть, что такие стадии процесса, как иницирование каталитическим разложением, разложение гидроперекиси и окисление радикалов принадлежит к обширному классу процессов электронного переноса лиганд — металл:



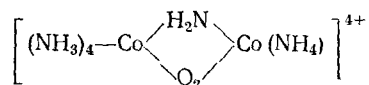
### VII. КОМПЛЕКСЫ С КИСЛОРОДОМ И ИХ РЕАКЦИИ

Комплексы переходных металлов с кислородом обсуждали с точки зрения их использования в качестве переносчиков кислорода<sup>152</sup>, а также с точки зрения активации кислорода<sup>153, 154</sup>. К первой категории относятся такие вещества, как комплексы  $Co^{II}$  с бис-салицилальдегидиминим<sup>152</sup>, а также бис(трифенилфосфин) карбонил-иридий(I) хлорид<sup>155</sup>, который обратимо образует комплекс с кислородом. Активация кислорода связана с изменениями связывания O—O-связи, которые делают связанный кислород более реакционноспособным по отношению к окисляемому субстрату. Хотя влияние различных параметров на активацию кислорода выяснено не до конца, факт, что кислород, связанный в комплекс реакционноспособен по отношению к ряду субстратов, увеличивает вероятность

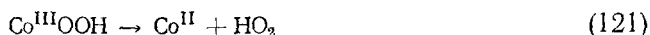
того, что такая активация может быть осуществлена и в автоокислительных процессах. Отмечена способность солей  $\text{Co}^{\text{II}}$  инициировать радикально-цепные автоокислительные реакции. Это объясняют связыванием между кислородом и парамагнитным  $\text{Co}^{\text{II}}$  с образованием радикальной частицы, способной оторвать атом водорода от субстрата:



Интересно отметить в связи с этим, что новые парамагнитные частицы образуются при взаимодействии кислорода с такими комплексами  $\text{Co}^{\text{II}}$  как  $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{II}}]^{3-}$ <sup>156</sup> и витамин  $\text{B}_{12}$ <sup>157</sup>. Изменения, наблюдаемые в спектрах ЭПР во время образования этих соединений, интерпретировались как указание, что неспаренный электрон в кислородном комплексе не находится более только у металла и, следовательно, такие комплексы правильнее изображать, как содержащие фрагмент  $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2^{\cdot -}$ . Витамин  $\text{B}_{12}$  образует такие надперекисные соединения обратимо и быстро. В реакции  $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{II}}]^{3-}$  быстро возникает стабильный двухядерный комплекс с мостиковым кислородом  $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$  в результате взаимодействия одноядерного комплекса со второй молекулой пентацианокобальта (II). Двухядерный надперекисный комплекс диамагнитен. Известны также парамагнитные комплексы с мостиковым кислородом типа:



В этих соединениях мостиковый кислород напоминает надперекисный ион. Они образуются из соответствующего диамагнитного комплекса в результате реакции с такими сильными окислителями, как  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  или  $\text{KMnO}_4$ <sup>158</sup>. Большой интерес в связи с участием  $\text{Co}^{\text{II}}$  в автоокислении представляет выделение одноядерного гидроперекисного комплекса  $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{OOH}]^{3-}$ . Это вещество образуется или в результате кислотного гидролиза  $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ <sup>159</sup>, или внедрения кислорода по связи  $\text{Co}-\text{H}$  в  $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{H}]^{3-}$ <sup>160</sup>. Методы получения указывают, что это вещество является промежуточным как при гидролизе мостикового двухядерного комплекса до  $\text{H}_2\text{O}_2$ , так и при каталитическом окислении водорода в присутствии  $\text{Co}^{\text{II}}$ <sup>159</sup>. Термический распад гидроперекисного комплекса в растворах в интервале  $35-60^\circ$  протекает по реакции первого порядка; энергия активации составляет  $23 \text{ ккал/моль}$ . Продуктами реакции являются кислород и  $[(\text{CN})_5\text{CoOH}]^{3-}$ . Предполагается гомолитический разрыв связи<sup>160, 161</sup>:



Гидроперекись  $[(\text{CN})_5\text{CoOOH}]^{3-}$  при реакции со спиртами образует альдегиды. Эта реакция не исследовалась. Продукты, полученные при реакции с октенон-1 в водных средах, указывают на гидролиз до  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которая затем реагирует с олефином. Аналогично найдено, что в уксусной кислоте могут быть получены высокие выходы эпоксисоединений по стехиометрическим реакциям олефинов с одноядерными гидроперекисями или двухядерными перекисями, в результате сольволиза с образованием надуксусной кислоты<sup>160</sup> (ур. 122), которая далее реагирует с олефином.





Общая реакция не может быть каталитической, так как регенерация гидрида из ацетата  $\text{Co}^{\text{III}}$  требует действия сильного восстановителя, такого как  $\text{NaBH}_4$ . Промежуточный надперекисный комплекс  $\text{Co}^{\text{III}}$  при автоокислении, катализируемом  $\text{Co}^{\text{II}}$ , пока не обнаружен. Однако, факт существования таких комплексов делает вероятным их участие в этих процессах.

Непосредственное участие металл-кислородных комплексов как в стехиометрическом, так и в каталитическом автоокислении обнаружено на примерах кислородных комплексов нульвалентных никеля, палладия и платины, а также одновалентных родия, рутения и иридия. Эти комплексы легко получают действием кислорода на комплексы с триарил- или трициклоалкилфосфином<sup>162-164</sup>, либо на изоцианидные комплексы металлов триады никеля<sup>162, 165</sup>, а также действием кислорода на *бис*-(триарилфосфин)карбонилгалогениды или *трис*-(триарилфосфин)галогениды иридия<sup>155, 166, 167</sup> и с несколько большим трудом из аналогичных комплексов родия<sup>164, 167, 168</sup>. Устойчивый кислородный комплекс образуется из *бис*-(трифенилфосфин) (карбонил) (нитрозил) рутений(I)-хлорида в результате замещения окиси углерода<sup>169</sup>.

На устойчивость комплекса влияют как природа металла, так и лиганды. Так, стабильность комплексов общей формулы  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MO}_2$  увеличивается в ряду  $\text{Ni} < \text{Pd} \ll \text{Pt}$ , для  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiO}_2$  ряд стабильности: фенил < пиперидил < циклогексил<sup>163</sup>. Стабильность комплексов  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOX}(\text{O})_2$  уменьшается в ряду  $\text{I} \gg \text{Br} > \text{Cl}$ ; образование комплекса полностью обратимо в случае хлорида и практически необратимо при использовании иодида<sup>170</sup>.

Скорость образования комплекса в растворе зависит от концентрации комплекса и парциального давления кислорода. Для комплексов общей формулы  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOX}(\text{O}_2)$  скорость увеличивается в ряду  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ , причем иодид реагирует в десять раз быстрее, чем хлорид. Комплекс  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$  образуется почти в сто раз быстрее чем  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOCl}(\text{O}_2)$ <sup>106</sup>. Однако энергии активации в обоих случаях близки к 10 ккал/моль<sup>106, 166, 171</sup>. Соединения одноядерны и диамагнитны. В связи с тем, что комплексы образуются из соединений  $d^8$  и  $d^{10}$  диамагнитных металлов, а при кислотном гидролизе получается перекись водорода<sup>155, 163</sup> уже на ранних стадиях исследования предполагали, что эти комплексы представляют собой моноядерные перекиси; реакция между кислородом и металлом осуществляется путем двухэлектронного переноса. Это предположение подтверждалось присутствием характерного сильного поглощения в ИК-спектре в интервале 800—900  $\text{см}^{-1}$ , обнаруженного для этих соединений<sup>155, 162, 163, 165, 168, 169, 172</sup>. Это поглощение, отнесенное к колебаниям O—O-связи, обнаружено у одноядерных перекисей, в которых пероксигруппа является бидентатным лигандом<sup>173</sup>. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили предполагаемые структуры. Оба атома кислорода равноудалены от атома металла, два кислородных атома и атом металла находятся в вершинах равностороннего треугольника<sup>170, 174-176</sup>. Однако, на основании этой структуры невозможно определить следует ли кислород рассматривать как моно- или бидентатный лиганд<sup>170, 174</sup>. Более того, в ряде случаев длины связей O—O значительно отличаются от обычных значений в перекисях (см. таблицу).

Наблюдается грубая корреляция длины связи O—O с обратимостью образования комплексов. Например, в комплексе  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOCl} \cdot \text{O}_2$ , который на основании обратимости его образования классифицируется как переносчик кислорода, длина связи O—O несколько больше, чем в молекулярном кислороде, но все же гораздо меньше, чем в типичных перекисях. Это расстояние, однако, близко к расстоянию в кислородных мо-

ТАБЛИЦА

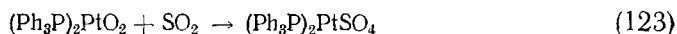
Длины O—O-связей в кислородных комплексах и родственных соединениях

Вещество	O—O, Å	Ссылки на литературу
(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> IrCOCl·O <sub>2</sub>	1,30	174
(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> IrCOI·O <sub>2</sub>	1,47	170
(Ph <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> PPH <sub>2</sub> )IrO <sub>2</sub>	1,66	167
(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> PtO <sub>2</sub>	1,45(1,26)	175,176
[(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Co—O—O—Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>4+</sup>	1,30	177
O <sub>2</sub>	1,21	174
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,28	174
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1,49	174

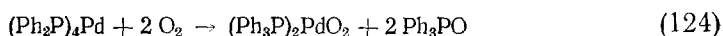
стиковых двудерных перекисях. В соответствующем иодиде и в фосфиновых хелатных производных, в которых кислород связан необратимо, длина связи O—O того же порядка, несколько больше, чем в типичных перекисях. С другой стороны, длина связи O—O в (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtO<sub>2</sub> измерена недостаточно точно и поэтому возникают сомнения в обоснованности сопоставлений результата таких измерений со стабильностью. Аналогичные вопросы возникают в отношении обоснованности корреляции частот валентных колебаний O—O-связи с ее длиной и стабильностью комплекса<sup>170</sup>. Как можно видеть, хотя кислород в этих комплексах обладает почти такой же реакционной способностью, как в надперекисях, перекисях или в возбужденном состоянии, сопоставление реакционной способности с устойчивостью комплекса или длиной O—O-связи не всегда обоснованно.

На основании ограниченного количества данных, можно лишь сделать вывод, что длина связи O—O в комплексе больше, чем в несвязанном в комплексе кислороде. Обычно этот эффект относят за счет π-связывания молекулы O<sub>2</sub><sup>174, 177</sup>.

Хотя существует много нерешенных вопросов, связанных с природой кислорода в комплексе, не вызывает сомнения, что он активирован. Например, кислородные комплексы платины, палладия и иридия участвуют в стехиометрическом автоокислении в чрезвычайно мягких условиях, причем происходит разрыв O—O-связи, и кислород переходит к субстрату (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtO<sub>2</sub> и (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub> при действии CO<sup>178</sup> превращаются в соответствующие карбонаты, а при действии SO<sub>2</sub> — в соответствующие сульфаты<sup>167, 180, 181</sup>:

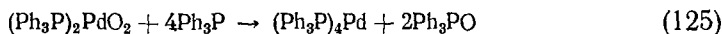


Комплекс платины реагирует с NO и NO<sub>2</sub> с образованием нитрита<sup>179</sup> и нитрата<sup>179, 180</sup> соответственно. Аналогично (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>IrCOI—O<sub>2</sub> превращается в нитрат при действии NO<sub>2</sub> и в сульфат при действии SO<sub>2</sub><sup>167</sup>. Кислородные комплексы, несомненно, участвуют в качестве промежуточных соединений при автоокислении фосфинов в окиси и изоцианидов в изоцианаты, которое катализируется комплексами Ni, Pd, и Pt<sup>0</sup><sup>162–164, 182</sup>. Как уже отмечалось (Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pd и (Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pt реагируют с кислородом с образованием соответствующих кислородных комплексов и окиси трифенилфосфина<sup>162, 163, 182</sup>:



Кислородные комплексы, в свою очередь, взаимодействуют с избытком фосфина с образованием исходного нульвалентного комплекса и окиси

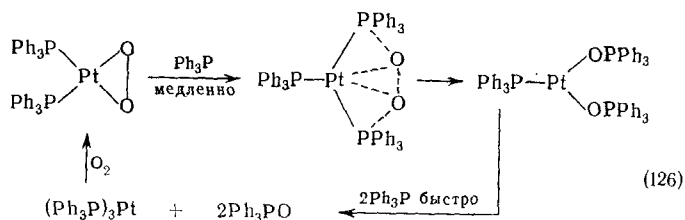
фосфина <sup>162, 163</sup> (ур. 125)



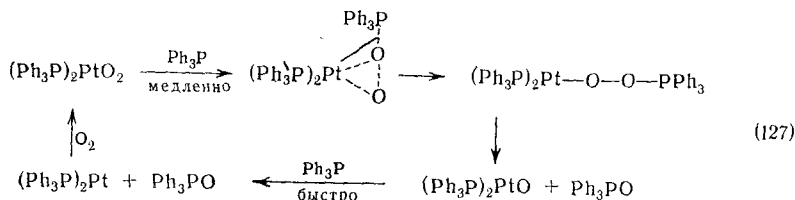
Подобные явления наблюдаются при превращении *трет.*-бутилизоцианида в изоцианат в присутствии  $\text{Ni}^0$  <sup>164</sup>.

Каталитическое автоокисление фосфина ингибируется  $\text{Ph}_3\text{Sb}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{P}$  и  $\text{CO}$  <sup>162</sup>, возможно, из-за образования продуктами окисления устойчивых комплексов.  $\text{Ph}_2\text{S}$  <sup>162, 182</sup> или  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  <sup>182</sup> не ингибируют процесс. Однако, эти вещества не вступают в каталитическое окисление. Ингибирование пиридином происходит из-за образования нерастворимого комплекса окиси пиридина <sup>182</sup>.

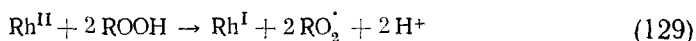
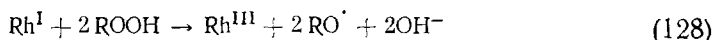
Скорость процесса зависит от природы как субстрата, так и металла. При катализе  $\text{Pt}^0$  относительные скорости падают в ряду субстратов:  $\text{Ph}_3\text{P} > \text{циклогексилизоцианид} > \text{Bu}_3\text{P}$ , тогда как в присутствии  $\text{Pd}^0$  зависимость обратная:  $\text{Bu}_3\text{P} > \text{циклогексилизоцианид} > \text{Ph}_3\text{P}$  <sup>162</sup>. На скорость процесса, катализируемого  $\text{Pd}^0$ , влияет электроноакцепторный или донорный характер лигандов. Так, *трис*-(три-*p*-толилфосфин)палладий(0) значительно активнее, чем *тетракис*-(трифенилфосфин)палладий(0). *Тетракис*-(три-*p*-хлорфенилфосфин)палладий(0) реагирует с кислородом с образованием окиси соответствующего фосфина, однако быстро теряет способность катализировать автоокисление фосфина <sup>182</sup>. Скорость восстановления  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$  трифенилфосфином имеет первый порядок как по концентрации комплекса, так и по концентрации фосфина <sup>184</sup>. Спектры поглощения продуктов реакции замещения этилена в  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$  на  $\text{Ph}_3\text{P}$  в растворе не зависят от соотношения фосфин/комплекс при соотношении, равном или большем 1. Это дало основания для предположения, что  $\text{Pt}^0$  в растворах присутствует в виде  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ . Процесс восстановления был представлен как диссоциативное внедрение кислорода:



Имеются, однако, данные, что в растворах в основном присутствует  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ , а не  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$  <sup>106</sup>. Хотя уравнение <sup>126</sup> может быть соответствующе модифицировано, оно содержит довольно сложную и необычную стадию, которая еще более усложняется при применении к процессам стехиометрического окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Поэтому была предложена другая схема (ур. 127):

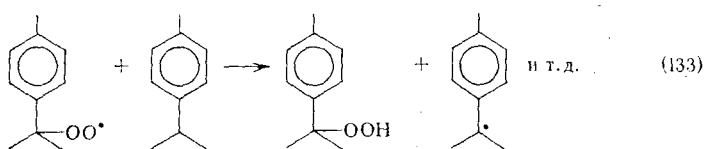
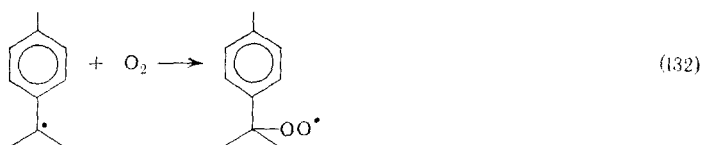
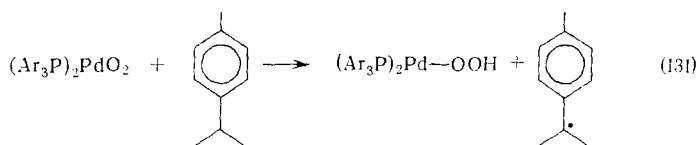
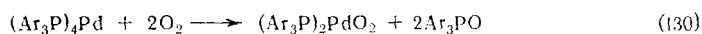


Эта схема лучше согласуется с механизмом, предполагающим внедрение  $\pi$ -связанных лигандов и обходит необходимость включения в комплекс еще двух лигандов помимо  $\text{Ph}_3\text{P}$  в случае стехиометрического окисления  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Установлено, что свежеприготовленные окиси платины и палладия легко восстанавливаются в нульвалентные комплексы, при действии  $\text{Ph}_3\text{P}$  <sup>185, 186</sup>. В некоторых работах отмечается сходство каталитических свойств  $\text{Co}^{\text{II}}$  и одноядерных, диамагнитных кислородных комплексов металлов 8 группы периодической системы или исходных для их приготовления. Автоокисление циклогексена катализируется  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOI}$  и  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  <sup>179, 187</sup>, этил-, пропилбензол и тетралин автоокисляются в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhCl}$  <sup>168, 187, 191</sup> и  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}$  <sup>189</sup> дифенилметан — в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCOCl}$  <sup>190</sup>. Все эти реакции характеризуются признаками свободно-радикальных цепных процессов <sup>167, 187, 188, 190</sup>. В случае окисления циклогексана или этилбензола в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}$  было обнаружено, что скорости процесса и продукты реакций те же, что и в присутствии ацетилацетоната  $\text{Rh}^{\text{III}}$  или его 2-этилгексаноата, и также 2-этилгексаноата  $\text{Co}^{\text{II}}$  <sup>187</sup>. Эти реакции ингибируются обычными ингибиторами свободно-радикальных процессов, например фенолами, и инициируются перекисями. Аналогичные результаты получены при каталитическом автоокислении дифенилметана в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCOCl}$  <sup>190</sup>. Поэтому предложенные механизмы включают в себя разложение перекиси, катализируемое парой  $\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{III}}$  <sup>187</sup> или  $\text{Rh}^{\text{I}}-\text{Rh}^{\text{III}}$  <sup>190</sup>:

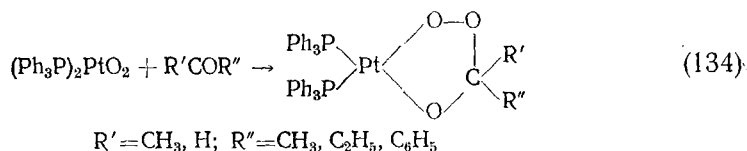


Автоокисление углеводов и в отсутствие перекисей может инициироваться по крайней мере, некоторыми диамагнитными кислородными комплексами. Так, автоокисление кумола в отсутствие перекисей катализируется комплексами  $\text{Pd}^0$  в растворе бензола при  $35^\circ$  и давлении кислорода 1 атм <sup>182</sup>. В этих условиях не наблюдается разложения гидроперекисей и реакция не идет в отсутствие катализатора. Начальная скорость поглощения кислорода зависит от природы лигандов в катализаторе. Так, *трис*-(три-*p*-толилфосфин)палладий(0) значительно более реакционноспособен, чем *тетракис*-(трифенилфосфин)палладий(0). *Тетракис*-(три-*p*-хлорфенилфосфин)палладий(0) в этих условиях неактивен. Другие комплексы, способные связывать кислород, такие как  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$  и  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOCl}$ , проявляют некоторую активность. Однако в этих случаях периоду автокатализа предшествовал большой период индукции, указывающий, как описано выше, на то, что комплекс катализирует распад перекиси, а не ее образование. Более того,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOCl}$  в присутствии гидроперекисей катализирует автоокисление кумола без индукционного периода.  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCOCl}$  легко реагирует с гидроперекисью кумола в анаэробных условиях с выделением  $\text{CO}_2$ .

Результаты, полученные с палладиевыми комплексами, приводят к предположению, что кислородные комплексы, полученные из комплексов  $\text{Pt}^0$ , способны отрывать протон от кумола:



В настоящее время нет информации о путях дальнейших превращений палладиевых комплексов, являющихся в этих случаях инициаторами. Возможно гидроперекись металла разлагается с образованием  $\text{HO}_2\cdot$  и регенерирует  $\text{Pd}^0$ , или с образованием  $\text{HO}\cdot$  и окиси металла. Так как не было отмечено образования нерастворимых соединений палладия, первый вариант предполагается более вероятным. Несмотря на то, что напрашивается вывод о радикальном характере реакций хотя бы тех кислородных комплексов, которые способны иницировать автоокисление в отсутствие перекисей, такое предположение кажется несовместимым с диамагнетизмом этих соединений. Последнее было объяснено связыванием молекулы кислорода, которую при этом можно рассматривать аналогично кислороду в синглетном состоянии. Такая модель согласуется обнаруженным увеличением длины  $\text{O}-\text{O}$ -связи<sup>177</sup>, но никак не соответствует тем реакциям, где кислород проявляет электрофильные свойства<sup>192</sup>, или происходит отрыв водорода. К сожалению, нельзя различить триплетные и синглетные реакционные комплексы на основании анализа продуктов обсуждаемой реакции. Однако в некоторых случаях было обнаружено сильное сходство с реакциями синглетного кислорода. Например, гладкое разложение енаминов на амиды и кетоны, протекающее при фотохимическом окислении<sup>192, 193</sup> может также катализироваться  $\text{CuCl}$  в отсутствие света<sup>194</sup>. Аналогично, кетопероксиды, образующиеся из  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$  и карбонильных соединений<sup>195</sup> (ур. 134), напоминают промежуточные вещества, предполагаемые в реакциях синглетного кислорода:



В связи с этим возникает интересная возможность рассматривать образование комплексов с кислородом и реакции кислорода, связанного в комплекс, как примеры катализа путем изменения симметрии<sup>196</sup>.

\* \*  
\*

Из приведенного выше обзора реакций гомогенного окисления, катализируемого металлами, можно видеть, что во многих случаях существует возможность объяснить экспериментальные данные на базе классических концепций о ионном или радикальном механизмах. Точнее, итоговый перенос электронов можно объяснить, исходя из этих представлений. Действительный механизм, однако, значительно сложнее, и истинная природа реагирующих комплексов пока еще не выяснена. В большинстве рассмотренных случаев катализ, по-видимому, является следствием образования связи металл — субстрат на некоторой стадии реакции. Степень сходства дальнейших реакций этих промежуточных соединений с радикальными, ионными или согласованными молекулярными процессами зависит от того, насколько электрофилен металл и нуклеофилен субстрат. Лучшее понимание влияния различных параметров на характер связи металл — субстрат окажет несомненную помощь в описании подробного механизма этих процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Syntheses*, Wiley, N. Y., 1967.
2. W. A. Waters, *Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds*, Methuen, London, 1964.
3. T. A. Turney, *Oxidation Mechanisms*, Butterworths, London, 1965.
4. J. Halpern, *Quart. Rev.*, **15**, 207 (1961).
5. J. O. Edwards, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Benjamin, N. Y., 1964.
6. W. L. Reynolds, R. W. Lumry, *Mechanisms of Electron Transfer*, Ronald, N. Y., 1966.
7. F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, N. Y., 2nd ed., 1967.
8. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).
9. A. Aguilo, *Adv. Organometal. Chem.*, **5**, 321 (1957).
10. E. W. Stern, *Catalysis Rev.*, **1**, 73 (1967).
11. I. I. Moiseev, *Pre-prints, Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, **14** (2), B49 (1969).
12. R. Huttel, J. Kratzer, M. Bechter, *Ber.*, **94**, 766 (1961).
13. W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, *Ber.*, **95**, 1575 (1962).
14. W. Clement, C. W. Selwitz, *J. Org. Chem.*, **29**, 241 (1964).
15. H. Okada, T. Noma, Y. Katsuyama, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1395 (1968).
16. R. Huttel, H. Christ, *Ber.*, **97**, 1439 (1964).
17. R. Platz, W. Fuchs, *Англ. пат.*, 1041376 (1966).
18. М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, *ДАН*, **139**, 1396 (1961).
19. Farbwerke Hoechst, A. G., *Бельг. пат.*, 626669 (1963); *С. А.* **60**, N 8, 9149 с (1964).
20. J. Smidt, H. Krekele, *Erdeol. Kohle*, **16**, 560 (1963).
21. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. S'a'b'e'l, *Angew. Chem.*, **74**, 93 (1962).
22. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, *ДАН*, **133**, 377 (1960).
23. E. W. Stern, M. L. Spector, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 370.
24. E. W. Stern, *Там же*, **1963**, 111.
25. D. Clark, P. Hayden, W. D. Walsh, W. E. Jones, *Анг. пат.*, 964001 (1964); *С. А.* **61**, N 11, 13199н (1964).
26. А. П. Белов, И. И. Моисеев, *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1966**, 139.
27. W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2054 (1966).
28. S. Uemura, T. Okada, K. Ichikawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, **89**, 692 (1968).
29. *Imperial Chem. Ind. Ltd.*, *Бельг. пат.*, 635426 (1964); *С. А.* **61** N 10 11896с (1964).
30. М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, В. В. Якшин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 931.
31. R. G. Schultz and D. E. Gross, *Adv. Chem. Ser.*, **70**, 97 (1968).
32. C. B. Anderson, S. Winstein, *J. Org. Chem.*, **28**, 605 (1963).
33. M. Greene, R. N. Haszeldine, J. Lindley, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 107, 1966.
34. W. C. Baird, мл., *J. Org. Chem.*, **31**, 2411 (1966).
35. А. П. Белов, Г. Ю. Пек, И. И. Моисеев, *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1965**, 2204.
36. D. Clarke, P. Hayden, *Pre-Prints, Petrol. Div. Am. Chem. Soc.*, **11** (4) D5 (1966).

37. M. Tamura, T. Yasui, Chem. Commun., **1968**, 1209.
38. R. Van Helden, C. F. Kohli, D. Medema, G. Verberg, T. Jonkoff, Rec. trav. Chim., **87**, 961 (1968).
39. R. G. Brown, J. M. Davidson, C. Triggs, Pre-Prints, Petrol. Div. Am. Chem. Soc., **14** (2) B23 (1969).
40. D. Clarke, P. Hayden, R. D. Smith, Disc. Faraday Soc., **46**, 98 (1969).
41. P. M. Henry, J. Org. Chem., **32**, 2575 (1967).
42. D. Clark, P. Hayden, R. D. Smith, Pre-prints, Petrol. Div. Am. Chem. Soc., **14**, (2), B10 (1969).
43. P. M. Henry, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3246 (1964).
44. P. M. Henry, Там же, **88**, 1595 (1966).
45. T. Dozono, T. Shiba, Bull. Japan Petrol. Inst., **5**, 8 (1963).
46. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, **130**, 820 (1960).
47. С. В. Пестриков, И. И. Моисеев, Т. Н. Романова, ЖОХ, **10**, 1199 (1965).
48. R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, Ann., **693**, 99 (1966).
49. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1144.
50. М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, ДАН, **147**, 399 (1962).
51. К. И. Матвеев, А. Н. Осипов, В. Ф. Одяков, Ю. И. Суздальницкая, И. Ф. Бухтояров, О. А. Емельянова, Кинетика и катализ, **3**, 661 (1962).
52. К. И. Матвеев, И. Ф. Бухтояров, Н. Н. Шульц, О. А. Емельянова, Там же, **5**, 649 (1964).
53. K. Ninomiya, M. Sato, T. Shiba, Bull. Japan Petrol. Inst., **7**, 31 (1965).
54. А. П. Белов, И. И. Моисеев, Н. Г. Уварова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 2224.
55. А. П. Белов, И. И. Моисеев, Н. Г. Уварова, Там же, **1966**, 1642.
56. И. И. Моисеев, А. П. Белов, В. А. Игошин, Я. К. Сыркин, ДАН, **173**, 863 (1967).
57. Nippon Gosei, Nagaku Kogyo, Kabushiki Kaisha. Франц. пат. 1324029 (1963).
58. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Изв. АН СССР, сер. хим. **1965**, 759.
59. M. S. Kharasch, R. C. Seyler and I. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **60**, 882 (1938).
60. M. Nakamura, K. Gunji, J. Japan Petrol. Inst., **6**, 191 (1963).
61. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, **153**, 140 (1963).
62. J. Halpern, Chem. Eng. News, **44**, 68 (1966).
63. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, ДАН, **166**, 370 (1966).
64. W. Kitching, Organometal. Chem. Rev., **3**, 61 (1968).
65. J. Chatt, K. M. Vallarino, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., **1957**, 3413.
66. J. K. Stille, D. B. Fox, L. F. Hines, R. W. Fries, R. D. Hughes, Pre-prints, Petrol. Div. Am. Chem. Soc., **14** (2), B149 (1969).
67. P. M. Henry, J. Am. Chem. Soc., **86**, 217 (1964).
68. R. Cramer, Там же, **86**, 217 (1964).
69. C. E. Holloway, G. Hulley, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc., (A), **1969**, 53.
70. B. L. Shaw, Chem. Commun., **1968**, 464.
71. С. В. Пестриков, ЖФХ, **39**, 218 (1965).
72. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1962**, 5075.
73. G. E. Coates, G. Calvin, Там же, **1960**, 2008.
74. E. H. Brooks, F. Glockling, Там же, **1967**, 1030.
75. L. G. Cannell, R. W. Taft, мл., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5812 (1956).
76. J. Chatt, B. L. Shaw, Chem. Ind., **1960**, 931.
77. J. Chatt, B. L. Shaw, Там же, **1961**, 290.
78. L. Vaska, J. W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1262, 2784 (1961).
79. J. Chatt, I. Leden, J. Chem. Soc., **1955**, 2036.
80. J. R. Joy, M. Orchin, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **305**, 236 (1960).
81. А. В. Никифорова, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, ЖОХ, **33**, 3239 (1963).
82. W. G. Lloyd, J. Org. Chem., **32**, 2816 (1967).
83. D. Clark, P. Hayden, Ам. пат., 257448 (1966).
84. R. Van Helden, G. Verberg, Rec. trav. chim., **84**, 1263 (1965).
85. J. M. Davidson, C. Triggs, Chem. a. Ind., **1966**, 457.
86. J. M. Davidson, C. Triggs, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 1324.
87. M. O. Unger, R. A. Fauty, J. Org. Chem., **34**, 18 (1969).
88. I. Moritani, Y. Fujiwara, Tetrahedron Letters, **1967**, 1119.
89. Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, S. Teranishi, Tetrahedron Letters, **1968**, 633.
90. Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, Tetrahedron, **24**, 4819 (1968).
91. Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, S. Terranishi, Tetrahedron Letters, **1968**, 3863.

92. Y. Fujiwara, I. Moritani, R. Asano, S. Teranishi, Там же, **1968**, 6015.
93. I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi, Pre-prints, Petrol. Div., Am. Chem. Soc., **14** (2), B172 (1969).
94. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5519 (1968).
95. R. F. Heck, Там же, **90**, 5526 (1968).
96. R. F. Heck, Там же, **90**, 5531 (1968).
97. R. F. Heck, Там же, **90**, 5535 (1968).
98. R. F. Heck, Там же, **90**, 5538 (1968).
99. R. F. Heck, Там же, **90**, 5542 (1968).
100. P. M. Henry, Tetrahedron Letters, **1968**, 2285.
101. A. H. Несмеянов, А. З. Рубежов, Л. А. Лейтц, С. Р. Губин, ЖЭОХ, **12**, 187 (1968).
102. T. Saegusa, T. Tsuda, K. Nishijima, Tetrahedron Letters, **1967**, 4255.
103. H. C. Volger, Rec. trav. Chim., **86**, 677 (1967).
104. C. F. Kohil, R. Van Helden, Там же, **86**, 193 (1967).
105. W. H. Clement, C. M. Selwitz, Tetrahedron Letters, **1962**, 1081.
106. R. Ugo, Coord. Chem. Rev., **3**, 319 (1968).
107. T. J. Wallace, A. Schriesheim, H. Hurwitz, M. B. Glaser, Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Dev., **3**, 237 (1964).
108. J. D. Hopton, C. C. Swan, D. L. Trim, Adv. Chem. Ser., **75**, 216 (1968).
109. C. F. Cullis, D. L. Trim, Disc. Faraday Soc., **46**, 144 (1969).
110. W. A. Waters, Там же, **46**, 185 (1969).
111. W. I. Taylor, A. R. Battersby (eds.), Oxidative Coupling of Phenols, Dekker, N. Y., 1967.
112. G. Eglington, A. R. Calbraith, Chem. a. Ind., **1956**, 737.
113. A. S. Hay, J. Org. Chem., **25**, 1275 (1960).
114. A. S. Hay, Там же, **27**, 3320 (1962).
115. G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance, Там же, **28**, 1300 (1963).
116. A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6335 (1959).
117. E. Ochiai, Tetrahedron, **20**, 1831 (1964).
118. H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. Org. Chem., **31**, 549 (1966).
119. D. R. Bryant, J. E. McKeon, B. C. Ream, Tetrahedron Letters, **1968**, 3371.
120. J. M. Davidson, C. Triggs, Chem. a. Ind., **1967**, 1361.
121. J. M. Davidson and C. Triggs, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 1331.
122. D. R. Bryant, J. E. McKeon, B. C. Ream, J. Org. Chem., **33**, 4123 (1968).
123. D. R. Bryant, J. E. McKeon, B. C. Ream, Там же, **34**, 1106 (1969).
124. C. H. Bushweller, Tetrahedron Letters, **1968**, 6123.
125. A. B. Evnin, A. Y. Lam, Chem. Commun., **1968**, 1184.
126. P. Fitton, J. E. McKeon, B. C. Ream, Chem. Commun., **1969**, 370.
127. L. Reich, S. S. Stivala, Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, Kinetics and Mechanisms, Dekker, N. Y., 1969.
128. W. O. Lundberg (ed.) Autoxidation and Antioxidants, Intersc., N. Y., 1961.
129. K. U. Ingold, Acc. Chem. Res., **2**, 1 (1969).
130. J. K. Kochi, Science, **155**, 415 (1967).
131. N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, Angew. Chem., Intern. Ed., **8**, 97 (1969).
132. R. F. Gould (ed.), Oxidation of Organic Compounds I and II. Adv. Chem. Ser. 75 and 76, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1968.
133. Disc. Faraday Soc., **46**, 98—213 (1969).
134. T. A. Cooper, A. A. Clifford, D. J. Mills and W. A. Waters, J. Chem. Soc. (B), **1966**, 793.
135. N. Uri, Nature, **177**, 1177 (1956).
136. H. Kropf, H. Hoffman, Tetrahedron Letters, **1967**, 659.
137. A. T. Betts, N. Uri, Adv. Chem. Ser., **76**, 160 (1968).
138. H. Kropf, Ann., **637**, 73 (1960).
139. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1095.
140. E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, мл., J. Am. Chem. Soc., **90**, 1082 (1968).
141. H. Finkbenier, J. B. Bush, мл., Disc. Faraday Soc., **46**, 150 (1969).
142. E. I. Heiba, R. M. Dessau, Там же, **46**, 189 (1969).
143. F. Haber, J. Weiss, Naturwiss., **20**, 948 (1932).
144. Y. Kamiya, S. Beaton, A. Lafortune, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **41**, 2020 (1963).
145. Y. Kamiya, S. Beaton, A. Lafortune, K. U. Ingold, Там же, **41**, 2034 (1963).
146. C. Copping, N. Uri, Disc. Faraday Soc., **46**, 202 (1969).
147. E. Ochiai, Tetrahedron, **20**, 1819 (1964).
148. J. K. Kochi, P. E. Mocadlo, J. Org. Chem., **30**, 1134 (1965).



149. W. A. Waters, *Disc. Faraday Soc.*, **46**, 158 (1969).
150. J. K. Kochi, R. V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4855 (1965).
151. J. D. Bacha, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **33**, 83 (1968).
152. L. H. Vogt, мл., H. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley, *Chem. Rev.*, **63**, 269 (1963).
153. M. E. Winfield, *Oxidases and Related Redox Systems* (T. E. King, H. S. Mason and M. Morrison, eds.), Wiley, N. Y., 1965, стр. 115.
154. L. Vaska, *Science*, **140**, 809 (1963).
155. S. Fallab, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **6**, 496 (1967).
156. J. H. Bayston, F. D. Looney, M. E. Winfield, *Austr. J. Chem.*, **16**, 557 (1963).
157. J. H. Bayston, N. K. King, F. D. Looney, M. E. Winfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2775 (1969).
158. M. Mori, J. A. Weil, M. Ishiguro, *Там же*, **90**, 615 (1968).
159. J. H. Bayston, M. E. Winfield, *J. Catalysis*, **3**, 123 (1964).
160. G. Pregaglia, D. Morelli, F. Conti, G. Gregorio, R. Ugo, *Disc. Faraday Soc.*, **46**, 110 (1969).
161. C. F. Wells, *Там же*, **46**, 137 (1969).
162. S. Takahashi, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.*, **23**, 69 (1966).
163. G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **6**, 92 (1967).
164. C. D. Cook, G. S. Jauhal, *Inorg. Nucl. Lett.*, **3**, 31 (1967).
165. S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsumo, *Chem. Commun.*, **1967**, 836.
166. P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3511 (1966).
167. J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 136 (1968).
168. J. Blim, H. Roseman, E. D. Bergmann, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3665.
169. K. R. Laing, W. R. Roper, *Chem. Commun.*, **1968**, 1556.
170. J. A. McGinnety, R. J. Doedens, J. A. Ibers, *Science*, **155**, 709 (1967).
171. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 335 (1968).
172. K. Hirota, M. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **1968**, 533.
173. W. P. Griffith, T. D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 397.
174. S. J. LaPlaca, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2581 (1965).
175. T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, *Chem. Commun.*, **1969**, 743.
176. C. D. Cook, P. T. Cheng, S. C. Nyburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2123 (1969).
177. R. Mason, *Nature*, **217**, 543 (1968).
178. C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 561.
179. J. P. Collman, M. Kubota, J. W. Hosking, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4809 (1967).
180. C. D. Cook, G. S. Jauhal, *Там же*, **89**, 3066 (1967).
181. J. J. Levinson, S. D. Robinson, *Chem. Commun.*, **1967**, 198.
182. E. W. Stern, *Там же*, **1970**, 736.
183. E. W. Stern (неопубликованные данные).
184. J. P. Birk, J. Halpern, A. L. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4491 (1968).
185. L. Malatesta, C. Cariello, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2323.
186. L. Malatesta, M. Angoletta, *Там же*, **1957**, 1187.
187. V. P. Kurkov, J. Z. Pasky, J. B. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4743 (1968).
188. E. S. Gould, M. Rado, *J. Catalysis*, **13**, 238 (1969).
189. J. Blum, H. Rosenman, *Israel J. Chem.*, **5**, 69 p. (1967).
190. L. W. Fine, M. Grayson, V. H. Suggs, *Pre-prints, Petrol. Div. Am. Chem. Soc.*, **14** (4), C98 (1969).
191. A. J. Birch, G. S. R. Subba Rao, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2917.
192. C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 104 (1968).
193. J. E. Huber, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3271.
194. R. Van Rheenen, *Chem. Commun.*, **1969**, 314.
195. R. Ugo, F. Conti, S. Cenini, R. Mason, G. B. Robertson, *Там же*, **1968**, 1498.
196. F. D. Mango, J. H. Schachtschnieder, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2484 (1967).

Фирма Энгельгард индестриез, Нью-Йорк, Нью-Джерси.