

УДК 541.49; 543.872

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. В. Кожевников, К. И. Матвеев

Рассмотрены жидкофазные реакции окислительного сочетания ароматических систем (в том числе гетероароматических, а также арильных производных элементов) в соответствующие диарилы под действием соединений переходных металлов. Основное внимание удалено превращениям под действием солей и комплексов палладия(II), составляющим группу наиболее важных реакций этого класса. Для сравнения рассмотрено окислительное сочетание под действием других окислителей, в том числе таких сильных одноэлектронных окислителей, как Co(III), Mn(III), Ce(IV), Fe(III) и др.

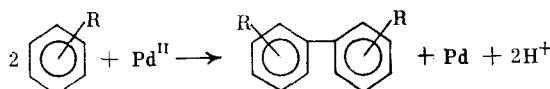
Библиография — 124 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1231
II. Окислительное сочетание под действием соединений Pd(II)	1232
III. Сочетание под действием других металлов	1254

## I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции окислительного сочетания с образованием связи C—C известны давно. Интерес к ним значительно возрос вскоре после разработки Вакер-процесса окисления олефинов<sup>1</sup> и особенно в последние 10 лет в связи с открытием сочетания ароматических соединений в диарилы под действием солей палладия<sup>2</sup>.



Быстрое появление соответствующей патентной литературы (см., например, <sup>3-16</sup>) свидетельствует о потенциальном значении этой реакции для развития одностадийного метода получения диариолов — ценных полупродуктов органического синтеза. До последнего времени самым универсальным способом получения диариолов была сложная в технологическом отношении двухстадийная реакция Ульмана<sup>17</sup>. Сочетание под действием соединений Pd(II) идет в более мягких условиях по нерадикальному механизму; этим создаются предпосылки высокой селективности. Кроме того, сочетание может быть проведено катализически за счет регенерации Pd(II) действием окислителей (в том числе O<sub>2</sub>).

Ранние работы по изучению этой реакции, опубликованные до 1969 г., рассмотрены в обзорах<sup>1, 18-20</sup>, а также кратко обсуждены в работах<sup>21, 22</sup>.\* Дальнейшие исследования окислительного сочетания ароматических систем (в том числе и гетероароматических, а также арильных производных элементов) значительно расширили область применения реакции

\* Во время подготовки статьи в печать появились также обзоры: R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Advances in Catalysis*, 25, 274 (1976); И. И. Мусеев, ЖВХО им. Менделеева, 22, 30 (1977); H. W. Krause, R. Selke, H. Pracejus, *Z. Chem.*, 16, 465 (1976).

и углубили понимание ее механизма. Существенные успехи достигнуты в области разработки катализаторов окислительного сочетания на основе Pd(II). В последнее время появилось много работ по окислительному сочетанию ароматических соединений под действием других окислителей, прежде всего таких сильных одноэлектронных окислителей, как Co(III), Mn(III), Ce(IV), Fe(III) и др. Эти данные весьма полезны для понимания механизма сочетания под действием Pd(II). Рассмотрение указанных вопросов является предметом настоящего обзора. При подготовке обзора авторы использовали литературу, появившуюся до середины 1976 г. Следует заметить, что наряду с термином «окислительное сочетание» в литературе используются термины «окислительная димедиазия», «окислительная дегидродимеризация», «окислительное спаривание». В обзоре использован первый термин, поскольку, по мнению авторов, он более точен и охватывает не только симметричные реакции сочетания, но и несимметричные.

Для ознакомления с родственными реакциями окислительного сочетания и арилирования олефинов под действием Pd(II) можно рекомендовать обзоры<sup>18, 23</sup>.

## II. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II)

### 1. Ароматические (карбоциклические) соединения

В 1965 г. Ван Хельден и Ферберг<sup>2</sup> впервые сообщили об окислительном сочетании ароматических соединений в диарилы под действием Pd(II) в среде уксусной кислоты:



Последующие исследования показали, что состав продуктов реакции зависит от условий ее проведения. Наиболее полно изучено сочетание производных бензола (таблица). В реакцию вступают также соединения нафталинового ряда и, вероятно, другие ароматические конденсированные системы.

Действие  $PdCl_2 + NaOAc$  на ароматические углеводороды в HOAc приводит в зависимости от субстрата к диарилам с выходом 25—81% (здесь и далее выходы приведены в расчете на исходное количество Pd(II))<sup>2</sup>. В отсутствие NaOAc реакция не идет. Дэвидсон и Триггс нашли, что при использовании Pd(II) в виде  $Pd(OAc)_2$ , наряду с продуктами сочетания образуются продукты ацетоксилирования в ядро и боковую цепь<sup>24, 25, 27</sup> (подробнее об ацетоксилировании см.<sup>22, 26</sup>). Так, из бензола в HOAc получен дифенил (66%) и фенилацетат (16%). Из толуола в основном образуется бензилацетат (40—45%). В присутствии  $HClO_4$  в HOAc реакция резко ускоряется, при этом выход продуктов сочетания возрастает за счет подавления реакции ацетоксилирования<sup>24, 27</sup>. Добавки ацетатов щелочных металлов также ускоряют брутто-реакцию, однако при этом увеличивается выход продуктов ацетоксилирования<sup>24, 28</sup>. Ацетоксилирование бензола и толуола ацетатом Pd(II) в HOAc практически полностью подавляется при проведении реакции под давлением кислорода 50 atm<sup>29</sup>. В этом случае образуются в основном продукты сочетания. При взаимодействии бензола с  $Pd(OAc)_2$  в бензольном растворе и с  $PdSO_4$  в 20%-ном водном растворе серной кислоты получены только продукты сочетания<sup>24, 27</sup>.

Установлено<sup>30</sup>, что замещенные фенолы в среде HOAc в присутствии  $PdCl_2$  и NaOAc вступают в реакцию окислительного сочетания с образованием связи C—C. При этом получены дифенолы (1%) и продукты их дальнейшего окисления — дифенохиноны (17—25%). Продукты со-

четания фенолов с образованием связи С—О, которые часто образуются в других катализитических системах<sup>18</sup>, не обнаружены.

При использовании  $\text{PdBr}_2$  и  $\text{PdI}_2$  в растворе  $\text{HOAc}$  реакция окислительного сочетания ароматических соединений не протекает<sup>2</sup>. Нитрат  $\text{Pd(II)}$  взаимодействует с ароматическими соединениями в  $\text{HOAc}$  с образованием продуктов ацетоксилирования, нитрования и окислительного сочетания<sup>31</sup>. Так, из бензола получены фенилацетат (39%), нитробензол (14%) и дифенил (4%). Добавки воды,  $\text{HClO}_4$  и сульфата железа (III) увеличивают выход продуктов сочетания.

Кларк и др.<sup>32</sup> (см. также<sup>33</sup>) нашли, что под действием трифторацетата  $\text{Pd(II)}$  в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре ароматические соединения дают продукты сочетания наряду с небольшим количеством фенолов, которые, вероятно, образуются при гидролизе соответствующих арилтрифторацетатов в ходе разделения реакционных смесей. Направление сочетания зависит от природы ароматического субстрата. Бензол и его монозамещенные производные дают преимущественно или только диарилы. Это же наблюдается и в случае *o*- и *m*-ксилолов и 1,2,3-триметилбензола. Алкилбензолы, кроме диарилов, образуют диарилметаны (мезитилен и дурол — только диарилметаны с выходом 60%). Арилметилирование характерно для сильнокислых сред. Аналогично при взаимодействии толуола с  $\text{Pd(OAc)}_2$  в  $\text{HOAc}$  в присутствии  $\text{HClO}_4$  получен фенилтолилметан<sup>27</sup>.

По данным Фудзивары и др.<sup>34</sup>, комплексы (олефин  $\text{PdCl}_2$ )<sub>2</sub> эффективно сочетают ароматические соединения в присутствии добавок солей или окислов  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ . Наилучшие результаты дает система  $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PdCl}_2)_2 - \text{AgNO}_3$  (1 : 1). В отсутствие комплекса  $\text{Pd(II)}$  нитрат  $\text{Ag(I)}$  неактивен. В ходе реакции выделяются газообразные продукты: этилен, двуокись азота и  $\text{HCl}$ . Выход дифенила при сочетании бензола падает в ряду комплексов палладия (II):  $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PdCl}_2)_2 > (\text{стирол} \cdot \text{PdCl}_2)_2 > \text{PdCl}_2 > (\text{цикло-}C_6H_{10} \cdot \text{PdCl}_2)_2$ . Предполагается, что роль  $\text{AgNO}_3$  состоит в содействии замещению олефина на  $\text{RH}$  в комплексе  $\text{Pd(II)}$ . Кроме того, нитрат-ион участвует в реакции как окислитель, на что указывает выделение двуокиси азота.

Влияние заместителей в ароматическом субстрате показывает, что окислительное сочетание под действием  $\text{Pd(II)}$  имеет характер электрофильного замещения в ароматическом ядре<sup>2</sup>; при этом электроно-донорные заместители облегчают реакцию, электроноакцепторные — тормозят. Монозамещенные производные бензола дают все шесть теоретически возможных изомеров диарилов<sup>2, 27</sup>. При этом 2,2'-изомеры обычно образуются в незначительном количестве, вероятно, вследствие стерических затруднений. В случае моноалкилбензолов основными продуктами сочетания являются 3,4'- и 4,4'-изомеры диарилов. *o*-Ксилол дает смесь трех возможных изомеров диксилила, в которой преобладает 3,4,3',4'-изомер (более 60%)<sup>2</sup>. Распределение изомеров диарилов почти не зависит от добавок кислот, солей (например,  $\text{NaOAc}$ ) и комплексообразователей. Показано<sup>35</sup>, что добавки солей ртути (II) существенно увеличивают выход 4,4'-изомеров при сочетании алкилбензолов. В этом случае реакция идет через промежуточное образование меркуропроизводных ароматических соединений (см. ниже). Соотношение изомеров сильно зависит от температуры. Так, при сочетании толуола в  $\text{HOAc}$  под действием  $\text{PdCl}_2 + \text{NaOAc}$  при 25° преимущественно образуются 2,4'- и 2,3'-дитолилы (выходы 44 и 24% соответственно), тогда как при 200°—3,4'- и 4,4'-изомеры (35 и 21%)<sup>35</sup>.

Стерические эффекты играют существенную роль в окислительном сочетании. На это указывает инертность системы  $\text{PdCl}_2 + \text{NaOAc}$  в среде

## Окислительное сочетание ароматических систем в диарилы под действием Pd (II)

Субстрат	Окислитель	Среда	T, °C	Время, час	Продукт R—R	Выход, % на Pd	Ссылки
<b>Ароматические соединения</b>							
Бензол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	90	5,5	дифенил	71	2
Бензол	PdSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	24	дифенил	54	27
Бензол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	DOAc, HClO <sub>4</sub>	80	0,5	дифенил	44	27
Бензол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc	100	16	дифенил	66	25
Бензол	Pd (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	25	24	дифенил	40	32
Бензол	Pd (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc	95		дифенил	4,5	31
Бензол	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	дифенил	99	34
Бензол	(стирол PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	дифенил	68	34
Бензол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	дифенил	40	34
Бензол	(цикло-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	дифенил терфенил	3	34
Толуол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	дитолил (2,3'—25%; 3,3'— 20%; 3,4'—35%; 4,4'—20%)	75	2
Толуол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc, HClO <sub>4</sub>	50	1,5	дитолил (3,4'—34%; 4,4'— 42%)	37	27
Толуол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc, HClO <sub>4</sub> , Hg (OAc) <sub>2</sub>	25	30	дитолил (3,4'—27%; 4,4'— 67%)	95	35
Толуол	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	дитолил (4,4'—31%)	61	34
Этилбензол	Pd (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	25	340	диэтилдифенил	53	32
Кумол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	дикумил	81	2
Кумол	Pd (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	25	340	дикумил (3,4'—48%; 4,4'— 40%)	42	32
Анизол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	диметоксидифенил	60	2
Анизол	Pd (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	25	340	диметоксидифенил (2,4'—35%, 3,4'—15%; 4,4'—35%)	49	32
Хлорбензол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	дихлордифенил (3,4'—40%)	56	2
Хлорбензол	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	дихлордифенил (4,4'—20%)	70	34
Нитробензол	Pd (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	70	48	динитродифенил (2,3'—48%)	21	32
Нитробензол	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	3,3'-динитродифенил	60	34
Метилбензоат	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	дикарбометоксидифенил	42	2
Фенилпивалат	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	дипивалоксидифенил	25	2
PhC (Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C (O) OMe	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	диарил	45	2
Дифенил	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	тетрафенил (3,4'—45%; 4,4'—22%)	40	2

<i>o</i> -Ксиол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	10	диксилил (3,4,3',4'—65%)	73	2
<i>m</i> -Ксиол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	диксилил	60	2
<i>n</i> -Ксиол	Pd (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	25	340	2,5,2',5'-диксилил	19	32
<i>n</i> -Ксиол	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HOAc, AgNO <sub>3</sub>	80	20	2,5,2',5'-диксилил	38	34
<i>m</i> -Дизопропилбензол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	110	7	3,5,3',5'-тетраизопропилди- фенил	25	2
2,6-Дизопропилфенол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	100	3	<i>n</i> , <i>n</i> '-дифенохинон	23	30
2,6-Дизопропилфенол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	HOAc	100	3	<i>n</i> , <i>n</i> '-дифенохинон	21	30
2,4-Дизопропилфенол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	100	3	<i>o</i> , <i>o</i> '-дифенол	1	30
2,6-Диметоксифенол	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	100	3	<i>n</i> , <i>n</i> '-дифенохинон	25	30

## Гетероциклические соединения

Фуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	50	2	дифурил (2,2'—91%)	45	44
Фуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	ДМФА	50	2	дифурил (2,2'—93%)	80	44
Фуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	ДМФА	96	3	дифурил (2,2'—90%)	98	44
2-Метилфуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	ДМФА	98	1	диметилдифурил (2,2'—90%)	48	45
Фурфурол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	фурфурол	97	1	диформил-2,2'-дифурил	62	45
2-карбометоксифуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc	97	3	дикарбометоксидифурил (2,2'—65%; 2,3'—35%)	40	45
2-Карбоэтоксифуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc	97	3	дикарбоэтоксидифурил	45	45
Фурфуролдиацетат	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc	97	3	тетраацетат диформил-2,2'-ди- фурила	36	45
Бензофуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —HOAc	80	6	2,2'-дibenзофурил	68	50
5-Метилбензофуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —HOAc	80	6	диметил-2,2'-дibenзофу- рил	70	50
Тиофен	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc	70	2	дитиенил (2,2'—30%; 2,3'— 65%)	69	46
Тиофен	PdCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	50	2	дитиенил (2,2'—95%)	21	44
Тиофен	PdCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, Hg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50	2	дитиенил (2,2'—96%)	52	44
Тиофен	Pd (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, HClO <sub>4</sub>	69	2	дитиенил (2,2'—58%; 2,3'— 42%)	12	44
Тиофен + фуран	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc	35	4	2 (2-фурил) тиофен 3 (2-фурил) тиофен	16	44
					дитиенил	4	
					дифурил	15	
Пиррол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	ДМФА	70	2	2,2'-дипирролил	9	44

Субстрат	Окислитель	Среда	T, °C	Время, час	Продукт R—R	Выход, % на Pd	Ссылки
Элементоорганические соединения							
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgOAc	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc, LiOAc	90	23	дифенил	95	35
(n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Hg	PdCl <sub>2</sub>	HOAc	90	0,01	4,4'-дитолил	100	35
n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgOAc	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, HClO <sub>4</sub>	25	0,5	дитолил (3,4'-35%; 4,4'-60%)	95	35
(Ферроценил) HgCl	Li <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	—	—	диферроценил	—	61
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgOAc <sup>a</sup> + бензофуран	Li <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	25	12	2-фенилбензофуран	77	50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgOAc <sup>a</sup> + 5-Метилбензофуран	Li <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	25	12	2-фенил-5-метил-бензофуран	75	50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Tl (OAc) ClO <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	115	5	дифенил	9	63
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TlCl	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	115	5	дифенил	49	63
n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Tl (OAc) ClO <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	115	5	дифенил	6	63
3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Tl (OH) ClO <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	115	5	4,4'-дитолил	69	63
n-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Tl (OAc) ClO <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	115	5	3,4,3',4'-диксилил	66	63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> B (OH) <sub>2</sub>	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	115	5	4,4'-диметоксилил	70	63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> B (OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	HOAc, HClO <sub>4</sub>	60	0,08	дифенил	18	27
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> B (OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	0,03	дифенил	81	27
n-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B (OH) <sub>2</sub>	Pd (OAc) <sub>2</sub>	HOAc, HClO <sub>4</sub>	60	0,08	4,4'-дитолил	—	27
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Na	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	100	8	дифенил	35	65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Na	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O, HgCl <sub>2</sub>	100	8	дифенил	71	65
n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Na	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	HOAc	115	8	4,4'-дитолил	36	65
n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Na	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O, HgCl <sub>2</sub>	100	8	4,4'-дитолил	63	65
n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> H	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	81	8	4,4'-дитолил	27	65
Катализитические реакции. 1. Окисление солями металлов							
Бензол	Pd (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , Cu(OAc) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	25	100	дифенил терфенил (o—40%, m—35%, n—25%)	110	32
Фуран	Pd (OAc) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	ДМФА	132	6	дибурил (2,2'-94%)	9000	45
Фуран	Pd (OAc) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	ДМФА—H <sub>2</sub> O	96	3	дибурил (2,2'-82%)	520	45
Фурфурол	Pd (OAc) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	фурфурол	120	3	диформил-2,2'-дибурил	1350	45
Тиофен	Pd (OAc) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	HOAc	98	6	дитиенил (2,2'-80%)	350	44
Тиофен	PdCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	98	2	дитиенил (2,2'-85%)	530	44
Тиофен	Pd (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Fe (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, HClO <sub>4</sub>	69	2	дитиенил (2,3'-81%)	160	44

Тиофен	PdSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	2	дитиенил (2,3'—77%)	170	44
Тиофен + фуран	Pd(OAc) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	ДМФА	96	2	2 (2-фурил) тиофен	550	44
					3 (2-фурил) тиофен	110	
					дитиенил	460	
					дибурил	58	
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgCl	PdCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	HOAc	24	17	4,4'-дитолил	650	5
<i>n</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgCl	PdCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	HOAc	24	17	4,4'-дикумил	740	5
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgCl	PdCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	HOAc	24	17	3,3'-динитродифенил	810	5
<i>m</i> -HOOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgCl	PdCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	HOAc	24	17	3,3'-дикарбоксидифенил	670	5
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Na	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> , CuCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, HgCl <sub>2</sub>	100	8	4,4'-дитолил	380	65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Tl (OAc) ClO <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	115	5	дифенил	380	63
<b>Катализитические реакции. 2. Окисление кислородом</b>							
Бензол	Pd(OAc) <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (60 атм.)	HOAc, NaOAc	100	8	дифенил	160	25
Бензол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	HOAc, NaOAc	150	4	дифенил	3100 <sup>a</sup>	89
Бензол	Pd(OAc) <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (1 атм.)	H <sub>2</sub> O—HOAc, HClO <sub>4</sub>	68	8	дифенил	220	87
Бензол	Pd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	25	16	дифенил	5700 <sup>b</sup>	87
Бензол	Pd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	68	6	дифенил	700 <sup>b</sup>	87
Толуол	Pd(OAc) <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (100 атм.)	HOAc, NaOAc	100	4	дитолил	83	25
Толуол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Толуол	150	16	дитолил (3,3'—27; 3,4'—35%; 4,4'—13%)	20600 <sup>c</sup>	88
Толуол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Толуол	150	4	дитолил	7400 <sup>c</sup>	89
Толуол	Pd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	68	6	дитолил	6400 <sup>b</sup>	87
Хлорбензол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	хлорбензол	150	4	дихлордифенил	400 <sup>c</sup>	89
Хлорбензол	Pd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	68	6	дихлордифенил	340 <sup>b</sup>	87
Фенилацетат	Pd(OAc) <sub>2</sub>	фенилацетат	150	4	диацетоксидифенил	5700 <sup>c</sup>	89
Метилбензоат	Pd(OAc) <sub>2</sub>	метилбензоат	150	4	дикарбометоксидифенил	8500 <sup>c</sup>	89
Нитробензол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	нитробензол	150	4	динитродифенил	2500 <sup>c</sup>	89
Фторбензол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	фторбензол	150	4	дифтордифенил	2300 <sup>c</sup>	89
Бензотрифторид	Pd(OAc) <sub>2</sub>	бензотрифторид	150	4	диаир	700 <sup>c</sup>	89
<i>o</i> -Ксиол	PdCl <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (1 атм.)	HOAc, NaOAc	110	10	диксилил (3,4,3',4'—72%)	90	2
<i>o</i> -Ксиол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	<i>o</i> -ксиол	150	4	диксилил	5700 <sup>c</sup>	89
<i>o</i> -Ксиол	Pd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	68	6	диксилил (3,4,3',4'—65%)	3000 <sup>b</sup>	87
<i>m</i> -Ксиол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	<i>m</i> -ксиол	150	4	диксилил	4100 <sup>c</sup>	89
<i>m</i> -Ксиол	Pd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	68	6	диксилил	870 <sup>b</sup>	87
<i>n</i> -Ксиол	Pd(OAc) <sub>2</sub>	<i>n</i> -ксиол	150	4	диксилил	400 <sup>c</sup>	89
<i>n</i> -Ксиол	Pd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	68	6	диксилил	3500 <sup>b</sup>	87
<i>o</i> -Диметилфталат	Pd(OAc) <sub>2</sub>	<i>o</i> -диметилфталат	150	4	диаир	5200 <sup>c</sup>	89
Нафталин	Pd(OAc) <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (1 атм.)	HOAc	115	400	динафтил (1,1'—41%; 1,2'—49%)	1600	41
					олигомеры (тетрамер 65%)	1500	
					динафтил (1,1'—43%; 1,2'—50%)	4500 <sup>c</sup>	89
Нафталин	Pd(OAc) <sub>2</sub>	нафталин	150	4			

## Окончание

Субстрат	Окислитель	Среда	T, °C	Время, час	Продукт R—R	Выход, % на Pd	Ссылки
<b>Каталитические реакции. 3. Окисление кислородом в присутствии сокатализатора</b>							
Бензол	PdSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	84	3	дифенил	1600 <sup>г</sup>	99
Толуол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	70	2	дитолил (2,4'—21%; 3,4'—31%; 4,4'—22%)	1800 <sup>г</sup>	99
Толуол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc, Hg (OAc) <sub>2</sub>	70	2	дитолил (3,4'—36%; 4,4'—36%)	1900 <sup>г</sup>	99
Толуол	PdCl <sub>2</sub> , H <sub>4</sub> SiW <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub> , O <sub>2</sub> (1,5 атм)	H <sub>2</sub> O—HOAc	84	3	дитолил	920	99
Толуол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	сульфолан	70	3	дитолил (3,4'—35%; 4,4—48%)	610 <sup>г</sup>	99
Хлорбензол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	90	—	дихлордифенил (2,4'—29%; 3,4—26%; 4,4'—21%)	— <sup>г</sup>	100
Хлорбензол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc, Hg (OAc) <sub>2</sub>	90	—	дихлордифенил (2,4'—15%; 3,4'—34%; 4,4'—36%)	— <sup>г</sup>	100
o-Ксиол	Pd (OAc) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	50	2,5	диксилил (3,4,3',4'—92%)	1300 <sup>г</sup>	99
Дурол	PdSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O—HOAc	84	4	дидурил	670 <sup>г</sup>	99

<sup>а</sup> Аналогичные продукты получены с выходом 70—80% в случае реакции ацетатов *n*-толил-, *n*-анизил- и *m*-нитрофенилрутти (II).

<sup>б</sup> Реакция в среде окисляемого субстрата в присутствии ацетилацетона под давлением 150 атм смеси газов O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> (1:1).

<sup>в</sup> Реакция в присутствии Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и HClO<sub>4</sub> под давлением O<sub>2</sub> (1 атм).

<sup>г</sup> Реакция в присутствии ГПК-2 состава H<sub>4</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub> под давлением O<sub>2</sub> (1,5 атм).

HOAc по отношению к *n*-диизопропилбензолу, *n*-ди(*трет*-бутил)бензолу и мезитилену<sup>2</sup>. Следует заметить, что полизамещенные производные бензола — мезитилен и дурол — обладают наибольшей реакционной способностью по сравнению с бензолом и его монозамещенными производными в среде трифторуксусной кислоты<sup>32</sup>, но не в реакции сочетания, а в реакции арилметилирования; в этом случае механизм реакции, вероятно, иной (см. ниже).

Сочетание бензола в среде HOAc в присутствии PdCl<sub>2</sub> и NaOAc идет в соответствии с кинетическим уравнением (1)<sup>2</sup>:

$$v = k [Pd^{II}] [C_6H_6] \quad (1)$$

Примечательно, что скорость реакции *v* не зависит от концентрации NaOAc, хотя в отсутствии NaOAc реакция с PdCl<sub>2</sub> не идет<sup>2</sup>. Это, вероятно, связано с тем, что соответствующие измерения выполнены<sup>2</sup> при достаточно высокой концентрации NaOAc (около 1 M) в условиях насыщения. Уравнение (1) справедливо также для сочетания бензола в среде HOAc<sup>27</sup> и HOAc—H<sub>2</sub>O<sup>36</sup>, в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>. Замена C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> на C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> приводит к сильному изотопному эффекту *k*(H)/*k*(D) = 5,0<sup>27</sup>. Скорость реакции в среде HOAc падает при добавках воды и ионов хлора<sup>36</sup>.

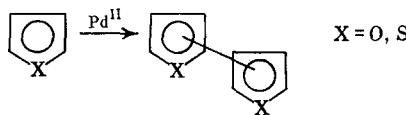
Установлено<sup>27</sup>, что при проведении сочетания бензола с ацетатом Pd(II) при 50° в среде HOAc, содержащей 0,5 M HClO<sub>4</sub>, металлический палладий не выпадает. Вместо него после реакции выделен взрывчатый красный комплекс состава [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(H<sub>2</sub>O)ClO<sub>4</sub>]<sub>n</sub> с формальным состоянием окисления палладия +1. Комплекс в растворе разлагается с образованием Pd(0) и дифенила при нагревании в вакууме до 100°. При введении в раствор ионов хлора Pd(I) диспропорционирует на Pd(II) и Pd(0); молекулярный кислород, бром и KMnO<sub>4</sub> окисляют Pd(I) в Pd(II). Роль комплекса Pd(I) в окислительном сочетании пока не выяснена. Вероятно, этот комплекс содержит одновременно Pd(II) и Pd(0), причем последний стабилизирован молекулой бензола. Комплекс, содержащий палладий в формальной степени окисления +1, состава (хинон) Pd<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, выделен в реакции окисления олефинов в карбонильные соединения<sup>37</sup>. Установлено, что образующийся в этой реакции Pd(0) стабилизируется в растворе за счет образования комплекса с олефином, например Pd(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Участие Pd(I) предполагалось нами в реакции сочетания бензола с этиленом под действием Pd(OAc)<sub>2</sub><sup>39</sup>.

## 2. Гетероароматические соединения

Ароматические гетероциклические соединения, подобно производным бензола и нафтилина, гладко вступают в реакции окислительного сочетания под действием Pd(II). К настоящему времени подробно исследовано сочетание пятичленных гетероциклов ряда фурана и тиофена (см. таблицу). Можно полагать, что и другие гетероароматические системы с различными гетероатомами и размерами цикла, не образующие с Pd(II) инертных комплексов, также будут вступать в реакцию сочетания. Гетарилы отличаются от производных бензола большей реакционной способностью. Условия сочетания в гетероциклическом ряду в целом аналогичны условиям ароматического сочетания. Ограничения накладываются специфическими свойствами определенных классов гетероциклических соединений. Так, склонность производных фурана к сольволитическому раскрытию цикла<sup>40</sup> ограничивает применение водных растворителей и исключает возможность добавок минеральных

кислот. Сочетание тиофена менее осложнено и обнаруживает наибольшее сходство с реакцией бензола.

Продукты сочетания пятичленных гетероциклов обнаружены при попытке ацетоксилирования тиофена<sup>41</sup> и при карбонилировании производных тиенил- и фурилрутти(II)<sup>42</sup> под действием Pd(II). Исследовано окислительное сочетание в ряду тиофена и фурана<sup>43-47</sup>; реакция протекает в очень мягких условиях с образованием смеси 2,2'-, 2,3'-и небольшого количества 3,3-изомеров дигетариолов<sup>44</sup>.



Сочетание тиофена идет как в органических, так и в водных растворах, в том числе в сильно кислых. Выход дитиенилов растет при добавках солей ртути(II). Сочетание фурана успешно протекает в широком ряду органических растворителей<sup>44, 45</sup> и в основных водных средах, например, в смесях H<sub>2</sub>O — ДМФА. В уксусной кислоте выход дигетариолов увеличивается с введением NaOAc<sup>44, 45</sup>. Продукты ацетоксилирования тиофена в этих условиях не обнаружены<sup>41</sup>. Изомерный состав дигетариолов зависит от условий проведения реакции. В HOAc отношение выходов 2,2'- и 2,3'-изомеров дитиенила — главных продуктов реакции — растет при добавлении NaOAc и воды, а также при понижении температуры<sup>44, 48</sup>. Отношение выходов 2,2'- и 2,3'-изомеров дитиенила резко возрастает при использовании водных сред и добавок ртути(II)<sup>44</sup>.

Активность 2-замещенных производных фурана в реакции сочетания под действием Pd(OAc)<sub>2</sub> изменяется в ряду заместителей H, CH<sub>3</sub>, CHO>COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>>COOH<sup>45</sup>, установленном для реакций электрофильного замещения во всех пятичленных ароматических гетероциклах<sup>40</sup>.

Совместное сочетание фурана и тиофена позволяет получить в одну стадию фурилтиофены в смеси с дитиенилом и дифурилом<sup>44</sup>. При этом в основном образуется 2-(2'-фурил)тиофен и небольшое количество 3-(2'-фурил)тиофена. Следует заметить, что синтез фурилтиофенов другими методами очень сложен<sup>48, 49</sup>.

Взаимодействием бензофурана с Pd(OAc)<sub>2</sub> в среде C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—HOAc получены 2,2'-дibenзофурил (68%), 2-фенилбензофуран (12%) и дифенил (4%)<sup>50</sup>. Соотношение продуктов реакции свидетельствует о значительно большей реакционной способности бензофурана по сравнению с бензолом. Аналогичный результат получен с 5-метилбензофураном<sup>50</sup>.

Пиррол при взаимодействии с Pd(OAc)<sub>2</sub> в среде HOAc, ДМФА и гептана быстро осмоляется<sup>44</sup>. При этом образуются лишь следы 2,2'-дипирролила (1%). Полезной может оказаться защита пиррольного кольца путем N-алкилирования, поскольку N-метилпиррол гладко винилируется олефинами под действием Pd(II)<sup>51</sup>. Пиридин не вступает в реакцию сочетания<sup>44</sup>, так как образует очень устойчивый комплекс с Pd(II)<sup>52</sup>.

Кинетика сочетания в гетероциклическом ряду исследована на примере реакции тиофена<sup>46</sup>. Сочетание тиофена под действием Pd(OAc)<sub>2</sub> в HOAc идет в соответствии с уравнением (2)

$$v = k [Pd^{II}] \cdot [C_4H_4S] / (1 + K [C_4H_4S]), \quad (2)$$

которое отличается от уравнения (1) наличием знаменателя 1 + K[C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S], указывающего на образование промежуточного комплекса.

са Pd(II) с тиофеном с константой устойчивости  $K$  ( $K=0,2\text{ M}^{-1}$  при  $70^\circ$ ). В случае бензола подобный комплекс имеет более низкую устойчивость, в этом проявляется различие в координационной способности бензола и тиофена по отношению к Pd(II). Предполагается<sup>46</sup>, что Pd(II) комплексуется с тиофеном через атом серы. Кинетический изотопный эффект в сочетании 2,5-D<sub>2</sub>-тиофена в HOAc составляет  $k_2(\text{H})/k_2(\text{D})=1,8$  ( $k_2$  — константа скорости атаки Pd(II) в положение 2 тиофена)<sup>46</sup>. В водном растворе скорость взаимодействия тиофена с PdCl<sub>2</sub> выражается уравнением<sup>47</sup>:

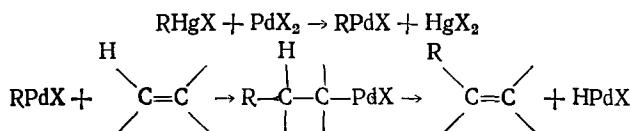
$$v = k [\text{Pd}^{\text{II}}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_4\text{S}] / [\text{H}^+]^a \cdot [\text{Cl}^-]^b,$$

в котором  $a \leq 1$ ,  $2 < b < 3$ . Как известно<sup>1</sup>, аналогичное кинетическое уравнение выполняется в случае окисления олефинов водным раствором PdCl<sub>2</sub>.

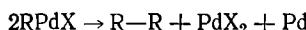
### 3. Элементоорганические соединения

В этом разделе обсуждается окислительное сочетание арильных производных металлов и неметаллов (например, Hg(II), Tl(II), B(III) и т. д.) в диарилы под действием Pd(II). Сочетание элементоорганических соединений, как правило, протекает очень легко и, в отличие от сочетания углеводородов, позволяет получать не смесь изомеров, а единственный изомер диарила, структура которого зависит от исходного элементоорганического соединения (см. таблицу). Эти реакции идут по хорошо установленному в химии палладия механизму замещения элемента на Pd(II)<sup>18, 19</sup> и потому имеют принципиальное значение для понимания механизма ароматического сочетания под действием Pd(II).

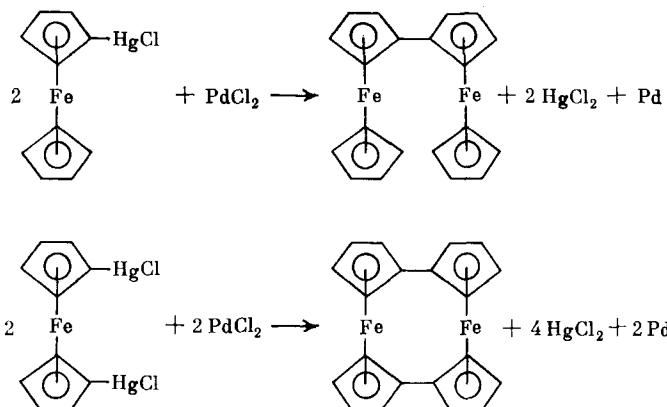
Хек впервые показал<sup>53–60</sup> широкие препаративные возможности таких реакций на примере арилирования производных олефинов и ацетиленов. Наиболее эффективными оказались соединения ртути(II). Использовались также соединения олова (IV), свинца (IV) и т. д. Предполагается<sup>53–60</sup>, что определяющую роль в реакции играет короткоживущий интермедиат RPdX.



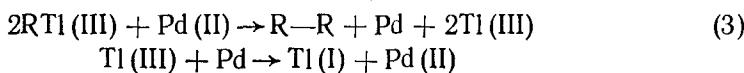
В отсутствие ненасыщенных соединений RPdX дает продукты окислительного сочетания:



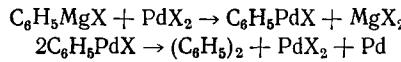
Окислительное сочетание в ряду RHgX (R-фенил, *n*-толил, *n*-кумил, *m*-нитрофенил, *m*-карбоксифенил и т. д.) протекает при  $25^\circ$  с высоким выходом соответствующих производных дифенила<sup>5</sup>. При этом новая связь C—C почти исключительно образуется по месту первоначального присоединения Hg(II). Сочетание (*n*-толил) HgOAc в HOAc под действием Pd(OAc)<sub>2</sub> протекает довольно медленно, но сильно ускоряется добавками HClO<sub>4</sub>; (*n*-толил)<sub>2</sub> Hg реагирует мгновенно и в отсутствие HClO<sub>4</sub><sup>35</sup>. Аналогично реагируют гетероциклические производные Hg(II)<sup>42</sup>. В ряду ферроцена с хорошим выходом получен диферроценил<sup>61, 62</sup>.



Производные арилталлия (III) реагируют с  $\text{PdCl}_2$  в  $\text{HOAc}$  в присутствии  $\text{NaOAc}$  с образованием diaryлов (уравнение (3))<sup>63</sup>. Связь  $\text{C}-\text{C}$ , как и в случае сочетания производных  $\text{Hg(II)}$ , образуется по месту первоначального присоединения  $\text{Tl(III)}$ ; побочно образуется небольшое количество углеводородов  $\text{RH}$  и  $\text{RCI}$ . Реакция протекает с замещением  $\text{Tl(III)}$  на  $\text{Pd(II)}$  в  $\text{RTl(III)}$ <sup>63</sup>. Здесь  $\text{PdCl}_2$  активен и в отсутствие  $\text{NaOAc}$ , но добавки последнего ускоряют реакцию. Неорганические продукты реакции —  $\text{Pd(0)}$  и  $\text{Tl(I)}$ . Вероятно,  $\text{Tl(III)}$ , образующийся по реакции (3), окисляет металлический палладий в  $\text{Pd(II)}$ , что делает реакцию катализической в отношении  $\text{Pd(II)}$

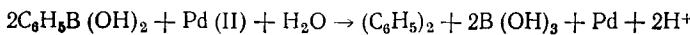


Реактивы Гриньара при взаимодействии с солями  $\text{Pd(II)}$  образуют продукты сочетания с промежуточным замещением  $\text{Mg(II)}$  на  $\text{Pd(II)}$ <sup>64</sup>:



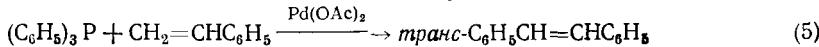
Подобная реакция гладко протекает в ароматическом и гетероциклическом рядах и под действием солей  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Ru(IV)}$ ,  $\text{Rh(III)}$  и т. д.; соединения  $\text{Ir}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Pt}$  менее активны<sup>64</sup>.

Сочетание органических производных неметаллов — бора и серы — также проходит с замещением этих элементов на  $\text{Pd(II)}$ . Фенил- и *n*-толилборная кислоты дают соответственно дифенил- и 4,4'-дитиолил при взаимодействии в течение нескольких минут с  $\text{Pd(OAc)}_2$  в среде  $\text{HOAc}$  в присутствии  $\text{HClO}_4$ <sup>27</sup>:



Арилсульфиновые кислоты и их соли в присутствии  $\text{Pd(II)}$  превращаются в diaryлы с выделением  $\text{SO}_2$  (уравнение (4))<sup>65</sup>. Реакция идет в водных и органических средах, добавки солей ртути (II) катализируют сочетание. Аналогичные реакции можно также ожидать для арильных производных кремния, поскольку известно фенилирование олефинов trimethylsilyl на присутствии  $\text{Pd(II)}$ <sup>66</sup>. По этой же причине, вероятно, возможно ароматическое сочетание через стадию замещения фосфора в трифенилfosфине и сурьмы в трифенилстибине на  $\text{Pd(II)}$ .

так как указанные соединения способны арилировать стирол с высоким выходом (уравнение 5)<sup>23</sup>:



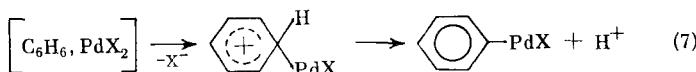
#### 4. Механизм окислительного сочетания

Окислительное сочетание ароматических, гетероароматических и элементоорганических соединений под действием Pd(II) включает медленную реакцию электрофильного замещения в ароматическом ядре и протекает через промежуточное образование σ-арилпалладия (II)<sup>18, 19</sup>. Этому предшествует быстрое образование промежуточного комплекса арен — палладий(II) по уравнению (6); такой комплекс зафиксирован кинетическими методами в реакции сочетания тиофена<sup>46</sup>



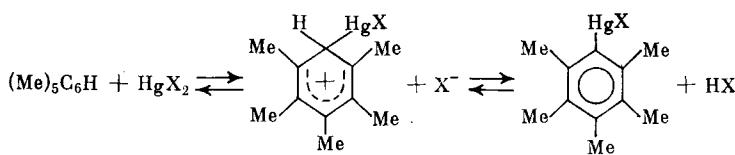
Участие σ-арилпалладия (II) подтверждается следующими данными: 1) ускорением реакции электронодонорными и торможением электроноакцепторными заместителями; 2) образованием продуктов сочетания при взаимодействии с Pd(II) элементоорганических соединений, содержащих σ-связь арил — элемент; 3) сильным изотопным кинетическим эффектом при сочетании C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> и 2,5-D<sub>2</sub>-тиофена; 4) первым порядком реакции по Pd(II) и по субстрату; 5) ускорением сочетания добавками ацетатов щелочных металлов, способствующих отщеплению H<sup>+</sup> и другими данными.

Обычно полагают<sup>67</sup>, что электрофильное замещение в ароматическом ядре идет по механизму (7) в две стадии с образованием циклогексадиенильного интермедиата. Сильный изотопный кинетический эффект окислительного сочетания свидетельствует о том, что в реакции (7) лимитирующей стадией является отрыв протона от циклогексадиенильного интермедиата<sup>27, 46</sup>



Аналогичная картина наблюдается при меркурировании ароматических соединений<sup>67</sup>. По мнению Яцимирского и др.<sup>36</sup>, связанный с Pd(II) анион содействует отрыву H<sup>+</sup> в реакции (7). Отсутствие дейтеробензола при проведении сочетания в среде D<sub>2</sub>O и DOAc показывает, что реакция (7) необратима<sup>27</sup>. В реакции (7) не происходит гидридного переноса, поскольку 2,2'-дibenзофурил, полученный при сочетании 2-D-бензофурана, не содержит дейтерия<sup>50</sup>.

Циклогексадиенильный интермедиат реакции (7) является аналогом устойчивых аренониевых ионов, промежуточно образующихся во многих реакциях электрофильного замещения атома водорода в ароматическом ядре<sup>68–70</sup>. К этой группе превращений относятся реакции нитрования и галогенирования ароматических соединений, реакции алкилирования ароматики олефинами в присутствии кислот Льюиса, а также изученные Коптюгом и сотр. многочисленные реакции миграции заместителей в ароматической молекуле и межмолекулярного переноса таких заместителей<sup>71</sup>. Реакция (7) образования σ-арилпалладия (II) аналогична известным реакциям аренониевых ионов<sup>71</sup>, например, реакции:

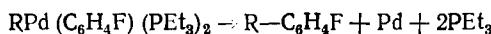


в которой циклогексадиенильный интермедиат зафиксирован методами УФ- и ПМР-спектроскопии<sup>72</sup>.

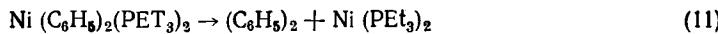
Дальнейшая судьба  $\sigma$ -арилпалладия (II)  $RPdX$  менее определена. Ван Хельден и Ферберг<sup>2</sup> исключают радикальный распад  $RPdX$ , поскольку в атмосфере кислорода в продуктах реакции отсутствует фенол; кроме того, на ход реакции не влияют ингибиторы свободных радикалов. Наиболее вероятным представляется образование продуктов сочетания в момент выделения  $Pd(0)$  из диарилпалладия (II)  $RPdR$  (уравнение (9))



Основанием для такого предположения служит исключительная легкость образования продуктов сочетания из производных диарилрутти (II) под действием  $Pd(II)$ <sup>35</sup>. Прямой моделью реакции (9) является синтез и превращения  $\sigma$ -арильных соединений  $Ni(II)$ ,  $Pd(II)$  и  $Pt(II)$  типа  $RM(C_6H_4F)(PEt_3)_2$ , где  $R=Ph$  или  $Me$ <sup>73</sup>. Указанные соединения  $Ni(II)$  и  $Pd(II)$  разлагаются в растворе с образованием продуктов сочетания и нульвалентного металла:



Комплекс  $NiBr(C_6H_5)(PEt_3)_2$  быстро разлагается в толуоле при  $80^\circ C$  с количественным выходом дифенила; предполагается<sup>73</sup>, что реакция идет через стадию диспропорционирования (10):



Путь образования  $RPdR$  из  $RPdX$  не выяснен; мы полагаем, что он включает этап диспропорционирования (8), подобный превращению (10). В ряде работ<sup>22, 32</sup> предполагалась атака  $RPdX$  на молекулу субстрата по уравнению (12).

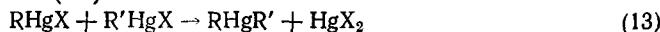


Реакция (12) не противоречит данным по влиянию заместителя в ароматическом ядре и по изотопным эффектам, но не согласуется с кинетическими данными. В связи с тем, что  $RPdX$  должен иметь более низкую электрофильную активность, чем  $PdX_2$ , реакция (12) не может быть быстрее реакции (7). Таким образом, следовало бы ожидать, что стадия (12) станет лимитирующей, а суммарный процесс окислительного сочетания будет иметь второй порядок по  $RH$ . Это не соответствует эксперименту и заставляет отклонить гипотезу о существовании стадии (12). Реакция (8) должна быть быстрой, несмотря на низкую концентрацию  $RPdX$  в реакционной смеси. Прямые экспериментальные подтверждения этого отсутствуют; однако многочисленные данные об обменных реакциях в ряду металлоорганических соединений  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Cd$ ,  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Zn$  и других металлов показывают, что реакции типа (8) часто идут весьма быстро (подробнее об этом см. <sup>74</sup>). Вследствие глубокой аналогии реакций  $Hg(II)$  и  $Pd(II)$  с ненасыщенными соединениями<sup>19, 74</sup> наиболее показательны результаты для соединений  $Hg(II)$ . Кинетика и механизм обменных реакций алкильных и арильных производ-

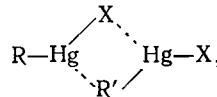
ных ртути(II) подробно изучены; имеющиеся данные<sup>74</sup> показывают, что такие реакции протекают достаточно легко. Это может служить указанием на участие стадии (8) в окислительном сочетании.

Таким образом, основные черты механизма окислительного сочетания ароматических соединений под действием Pd(II) могут быть представлены последовательностью реакций (6)–(9), из которых реакции (7) и (8) определяют изомерный состав продуктов сочетания. Можно рассчитать отношение констант скорости атаки Pd(II) в различные положения субстрата и найти статистическое распределение изомерных диариолов (т. е. распределение при условии равной вероятности реакций (8) для различных изомеров RPdX). Сопоставляя статистическое и экспериментальное распределение изомеров, можно получить информацию о скорости обменной реакции (8) для различных изомеров RPdX. Таким путем удается выявить тонкие полярные эффекты группы R в реакции (8).

В качестве примера рассмотрим сочетание тиофена. Для этой реакции в HOAc под действием Pd(OAc)<sub>2</sub> при 70° и [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S] = 2,0 M экспериментально найденное соотношение 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-изомеров дитиенила составляет 6,4 : 13,8 : 1<sup>46</sup>, а статистическое — 3,2 : 3,6 : 1. Таким образом, реакция (8), приводящая к несимметричному 2,3'-изомеру, идет значительно быстрее, чем аналогичные реакции, дающие симметричные 2,2'- и 3,3'-изомеры. Здесь, по-видимому, проявляется согласованное влияние 2-тиенильной и 3-тиенильной групп, обладающих различными электрополярными свойствами. Этот эффект известен для реакций «симметризации» RHgX<sup>74</sup> (13):



Установлено, что скорость реакции (13) образования несимметричных меркуропроизводных выше скорости самой быстрой из реакций образования симметричных производных R<sub>2</sub>Hg и R'<sub>2</sub>Hg из RHgX и R'HgX. Такой синергический эффект указывает на протекание реакции (13) (а в рассматриваемом нами случае и реакции (8)) через циклическое переходное состояние



которое отвечает механизму *S<sub>Ei</sub>*<sup>74</sup>. Предпочтительное образование несимметричных дитиенилов в реакции тиофена с Pd(OAc)<sub>2</sub> может служить подтверждением наличия реакции (8) в процессе окислительного сочетания. Для более надежных заключений необходимо проведение широкого анализа, для которого пока недостаточно данных.

Рассмотренный механизм относится к окислительному сочетанию в некислых и умеренно кислых средах. Сочетание в сильно кислых средах (трифторуксусная кислота<sup>32</sup>, HOAc с добавкой HClO<sub>4</sub><sup>27</sup>) может идти по другому механизму. При сочетании алкилбензолов в сильно кислых средах наряду с диарилами образуются диарилметаны. В этих условиях полиалкилзамещенные бензолы (мезитилен, дурол) дают главным образом диарилметаны<sup>32</sup>. Аналогичные продукты образуются под действием на алкилбензолы очень сильных окислителей: Co(III), Ce(IV), Mn(III) и т. д. В последнем случае сочетание протекает по радикальному механизму через стадию переноса электрона от RH к окислителю (см. главу III). В связи со сходством продуктов сочетания радикальный механизм не исключен также в случае сочетания под действием Pd(II) в сильных кислых средах, особенно для реакций полиал-

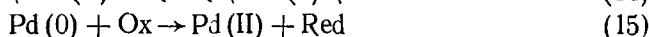
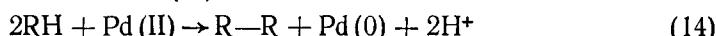
килзамещенных бензолов. Следует отметить, что даже Tl(III), обычно реагирующий с ароматическими соединениями по механизму электрофильного замещения, в трифторуксусной кислоте способен отрывать электрон от RH с образованием катион-радикала<sup>75</sup> (глава III).

### 5. Каталитические реакции

Наибольший практический интерес представляет проведение каталитической реакции окислительного сочетания. Для этого Pd(II) должен быть регенерирован из Pd(0) действием окислителя. В качестве окислителей используются O<sub>2</sub>, Cu(II), Fe(III), V(V), гетерополисоединения и т. д. В промышленности наиболее приемлемым окислителем является кислород; в лабораторной практике могут быть применены и другие окислители, например, такие, как соли металлов в высших степенях окисления, перекись водорода или органические перекиси. Сочетание под действием молекулярного кислорода, катализированное Pd(II), можно разделить на процессы двух типов: 1) процессы, в которых Pd(0) окисляется молекулярным кислородом, и 2) процессы, в которых Pd(0) окисляется обратимо действующим окислителем, играющим роль переносчика электронов от Pd(0) к кислороду\*, ниже эти реакции рассмотрены отдельно. Примеры каталитических реакций представлены в таблице. При обсуждении каталитического сочетания ароматических соединений основное внимание уделено исследовательским работам; патентная литература рассмотрена выборочно.

#### a) Общее рассмотрение

При окислительном сочетании под действием Pd(II) образуется неактивный Pd(0), превращающийся затем в металлический палладий. Поэтому для осуществления каталитического процесса необходимо окислять Pd(0) в активный Pd(II)



В зависимости от условий любая из реакций (14) и (15) может быть лимитирующей стадией каталитического процесса; отсюда следует необходимость нахождения оптимальных условий. Эта задача, как известно, впервые была успешно решена для жидкофазного окисления олефинов в карбонильные соединения<sup>76, 77</sup> и подробно рассмотрена для этих реакций в обзорах<sup>1, 18, 78</sup>. Принципы, положенные в основу подбора каталитических систем для окисления олефинов, в основном применимы и к реакциям окислительного сочетания с учетом специфики этих реакций.

Выбор окислителей по величине окислительного потенциала ограничен снизу требованием достаточно высокого окислительного потенциала для регенерации Pd(II), а сверху — требованием химической инертности по отношению к окисляемому органическому субстрату. В случае использования обратимо действующего окислителя верхний предел его окислительного потенциала ограничен потенциалом молекулярного кислорода. В качестве критерия для подбора окислителей обычно используют величину  $E_o(Pd_{met}/Pd(II))$  — стандартный окислительный потенциал пары Pd<sub>met</sub>/Pd(II), значения которого измерены в различных сре-

\* Здесь и далее под обратимо действующим окислителем понимается такой окислитель, окисленная форма которого (Ox) способна быстро регенерироваться действием молекулярного кислорода на восстановленную форму (Red) в условиях протекания процесса.

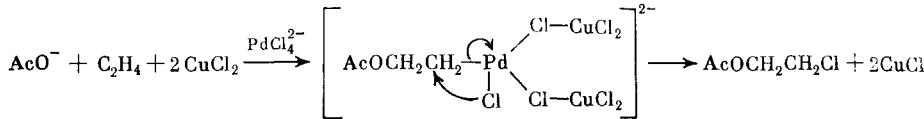
дах<sup>79</sup>. Однако этот критерий не вполне правилен, поскольку в реальных катализитических системах восстановленный палладий в осадок не выпадает, а находится в растворе в виде комплексов  $\text{Pd}(0)$ <sup>78</sup>. Такие комплексы состава  $\text{Pd}(\text{олефин})_2$  зафиксированы в реакциях окисления этилена и пропилена в водных растворах  $\text{Pd}(\text{II})$ <sup>37</sup>. Более точным критерием следует считать  $E_0(\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II}))$  — потенциал пары  $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})$ , где  $\text{Pd}(0)$  относится не к металлическому палладию, а к комплексу  $\text{Pd}(0)$  в растворе<sup>37, 78</sup>. Точные данные об окислительном потенциале пары  $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})$  отсутствуют; однако, несомненно, потенциал этой пары менее отрицателен, чем пары  $\text{Pd}_{\text{мет}}/\text{Pd}(\text{II})$ . Поэтому для регенерации  $\text{Pd}(\text{II})$  пригодны и более слабые окислители (например, *n*-бензохинон в отсутствие ионов  $\text{Cl}^-$ <sup>37</sup>), чем те, которые можно было бы считать пригодными, исходя из величины  $E_0(\text{Pd}_{\text{мет}}/\text{Pd}(\text{II}))$ . Наряду с окислительным потенциалом важной характеристикой окислителя в катализитической системе становится его способность образовывать комплексы  $\text{Pd}(0)$ <sup>37</sup>.

Подбор оптимальных условий реакции для данного окислителя осуществляется обычно путем введения лигандов с определенными координационными свойствами по отношению к иону  $\text{Pd}^{2+}$ <sup>78</sup>. Стандартный окислительный потенциал пары  $\text{Pd}_{\text{мет}}/\text{Pd}(\text{II})$  существенно зависит от лигандов, присутствующих в реакционной системе. В отсутствие лигандов, способных образовывать прочные комплексы с ионом  $\text{Pd}^{2+}$  (например, в разбавленных растворах перхлората или сульфата палладия), стандартный окислительный потенциал электродного процесса  $\text{Pd}_{\text{мет}} = = \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$  весьма велик ( $E_0 = 0,987 \text{ в}$ ). В присутствии лигандов, связывающих  $\text{Pd}^{2+}$  в достаточно прочные комплексы (например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и т. д.), абсолютное значение стандартного окислительного потенциала пары  $\text{Pd}_{\text{мет}}/\text{Pd}(\text{II})$  уменьшается. Например, для электродного процесса  $\text{Pd}_{\text{мет}} + 4\text{Cl}^- = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^-$  значение  $E_0$  составляет  $0,623 \text{ в}$ <sup>79</sup>. Отсюда следует, что при постоянном окислителе введение в реакционную систему лигандов, образующих прочные комплексы с  $\text{Pd}^{2+}$ , должно увеличивать скорость реакции (15) и снижать скорость реакции (14), а исключение указанных лигандов из реакционной смеси должно приводить к обратным последствиям. Поскольку комплексы  $\text{Pd}(\text{II})$  весьма лабильны, эти термодинамические предсказания действительно наблюдаются на практике.

Использование окислителя с более высоким потенциалом должно приводить к ускорению реакции (15), что, однако, не всегда реализуется вследствие кинетических затруднений. Примером может служить молекулярный кислород. Стандартный электродный потенциал процесса  $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$  равен  $1,228 \text{ в}$ <sup>79</sup>. Следовательно, непосредственное окисление  $\text{Pd}(0)$  кислородом термодинамически возможно в присутствии любых лигандов. Однако в действительности этот процесс идет очень медленно и требует жестких условий. Как известно, окисление  $\text{Pd}(0)$  кислородом существенно облегчается в присутствии обратимо действующих окислителей, которые способны быстро осуществлять перенос электронов от  $\text{Pd}(0)$  к кислороду<sup>78</sup>. В качестве таких окислителей чаще всего применяют соли меди(II). Количество соединений, пригодных для использования в качестве обратимо действующих окислителей в гомогенном катализе, невелико. Открытие свойств солей меди как обратимо действующих окислителей в отношении  $\text{Pd}(0)$  позволило создать катализитический процесс окисления олефинов в карбонильные соединения и послужило мощным толчком к созданию целого ряда родственных процессов катализитического окисления, включая реакции окислительного сочетания<sup>1</sup>. В связи с этим нам представляется очень важ-

ным поиск новых обратимо действующих окислителей, применение которых позволит существенно расширить возможности гомогенного металлокомплексного катализа в реакциях парциального окисления.

Прежде чем перейти к обсуждению работ по катализитическим реакциям окислительного сочетания, следует сделать замечание по поводу механизма окисления органических соединений солями Pd(II) в присутствии окислителей. Выше этот процесс обсуждался в рамках стадийного механизма (14) — (15) с промежуточным образованием Pd(0). Возможность стадийного протекания процесса не вызывает сомнения, так как реакции (14) — (15) могут быть проведены независимо. Наряду с этим высказывалось предположение о возможности согласованного механизма окислительного процесса, при котором не происходит промежуточного образования восстановленного палладия, а осуществляется непосредственный перенос электронов от органического субстрата к окислителю через Pd(II)<sup>37</sup>, ион Pd<sup>2+</sup> при этом играет роль мостика. В настоящее время отсутствуют надежно установленные примеры протекания реакции по согласованному механизму, однако ряд экспериментальных данных указывает на возможность его осуществления. К их числу относится влияние окислителя на состав продуктов реакции. Так, при высокой концентрации CuCl<sub>2</sub> в реакции окисления этилена в воде и HOAc в качестве побочных продуктов образуются насыщенные хлорпроизводные — этиленхлоридрин<sup>80</sup> и β-хлорэтилацетат<sup>81</sup> соответственно. Поскольку это происходит только в присутствии CuCl<sub>2</sub>, предполагается<sup>81</sup>, что реакция идет через гетеролитическое расщепление связи C—Pd с переносом лиганда:



Аналогично в реакции фенилртути(II) с этиленом получены β-галоидные насыщенные продукты сочетания<sup>82</sup>. Показано<sup>83</sup>, что при взаимодействии бензола, алкилбензолов или их ртутных производных с Pd(II) в присутствии анионов AcO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и т. д. введение окислителя (например, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) вызывает замещение в ароматическом ядре. В отсутствие окислителя идет только окислительное сочетание. Таким образом, согласованный механизм может способствовать замещению в ароматическом ядре или арилметилированию путем образования R<sup>+</sup> при индуцированном окислителем гетеролизе RPdX. Однако участие окислителя в реакции (9) приведет к сочетанию. Можно полагать, что первое более вероятно в случае сильных окислителей, второе — для окислителей уменьренной силы. Этот вопрос требует специального исследования.

Выводы, сделанные при проведенном выше термодинамическом рассмотрении влияния окислителей и лигандов, не зависят от механизма реакции. Поэтому они справедливы и для согласованного механизма. Однако для согласованного механизма наряду с координационными свойствами лигандов по отношению к иону Pd<sup>2+</sup> важна также их способность образовывать мостиковые связи между Pd(II) и окислителем, по крайней мере в случае катионных окислителей.

### б) Окисление солями металлов

Возможность регенерации Pd(II) действием солей меди (II) и железа (III) отмечена уже в первом патенте Ван Хельдена, Ферберга и Балдера<sup>3</sup>. Соли меди(II) эффективны как окислители Pd(0) в реак-

циях сочетания ароматических систем, обладающих высокой реакционной способностью, таких как гетероциклы ряда тиофена и фурана, элементоорганические соединения. Бензол и его производные значительно менее реакционноспособны в отношении реакций сочетания под действием Pd(II). Это обуславливает ограниченную применимость солей меди в качестве окислителя для проведения реакции сочетания этих соединений. Каталитическая система Pd(II)/Cu(II) устойчива лишь в присутствии высоких концентраций лигандов, образующих прочные комплексы с Pd(II) и (или) с Cu(I) (обычно это ионы Cl<sup>-</sup>) <sup>78</sup>. Оптимальная концентрация Cl<sup>-</sup> в контактном растворе в воде составляет около 1 M <sup>84</sup>, в неводных растворах эта величина ниже, но тоже большая. В таких условиях скорость реакции (14) достаточно велика лишь в случае высоко реакционноспособных ароматических систем. Бензол и большинство его производных не попадают в их число. Присутствие ионов Cl<sup>-</sup> вызывает значительную побочную реакцию хлорирования органических соединений и сильную коррозию аппаратуры, что также ограничивает применение системы Pd(II)/Cu(II).

В присутствии Pd(II) в качестве катализатора CuCl<sub>2</sub> эффективно окисляет арильные производные ртути(II) <sup>5</sup> и арилсульфиновые кислоты <sup>65</sup> в диарилы с выходом до 800% (здесь и далее выходы даны в расчете на Pd(II)). Сочетание бензола в трифтормуксусной кислоте под действием ацетата меди(II) протекает очень медленно <sup>32</sup>.

Катализированное Pd(II) окислительное сочетание фурана, тиофена и их производных под действием солей меди идет очень легко и может использоваться как удобный препаративный метод синтеза соответствующих производных дифурила, дитиенила и фурилтиофена <sup>44, 45, 47, 85</sup>. Соли меди не оказывают существенного влияния на изомерный состав продуктов сочетания. Реакция идет как в водных, так и в органических растворителях (ДМФА, HOAc и т. д.) с выходом до 9000%. Сочетание фурфурола в 5,5'-диформил-2,2'-дифурил гладко протекает в среде фурфурола, причем выход и чистота продукта увеличиваются при добавках к реакционной системе инертных адсорбентов, например, активированного угля <sup>45</sup>.

Использование солей железа(III) как окислителя в катализированном Pd(II) сочетании тиофена в водном растворе позволяет получать дитиенил с выходом более 700% <sup>44, 47</sup>. Изомерный состав дитиенила существенно зависит от присутствия ионов хлора в реакционной среде <sup>47</sup>. В хлоридных системах образуется 2,2'-дитиенил с селективностью до 90%. В отсутствие ионов хлора в кислых сульфатных и перхлоратных средах с селективностью около 90% образуется 2,3'-дитиенил, синтез которого другими методами весьма сложен <sup>86</sup>. Увеличение концентраций H<sup>+</sup> и Fe<sup>3+</sup> ведет к росту выхода 2,3'-изомера, но снижает каталитическую активность. Влияние H<sup>+</sup> объяснено <sup>47</sup> протонированием тиофена по атому серы, при котором происходит дезактивация ароматической системы, особенно в положении 2 тиофенового кольца. Аналогичное влияние иона Fe<sup>3+</sup>, по-видимому, обусловлено его координацией по атому серы. Возможно, что последнее благоприятствует протеканию сочетания тиофена по согласованному механизму <sup>47</sup>. Конкурентное влияние иона Cl<sup>-</sup> на скорости стадий (14) и (15) приводит к экстремальной зависимости каталитической активности от [Cl<sup>-</sup>]. В бесхлоридных системах добавка солей ртути(II) резко ускоряет реакцию и приводит к 100%-ному образованию 2,2'-дитиенила <sup>47</sup>. Кроме Fe<sup>3+</sup>, в качестве окислителя в сочетании тиофена в водном растворе пригоден V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> <sup>47</sup>. Соли Fe(III) и V(V) использованы как окислители при сочетании бензола, нафталина и их производных в среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>8</sup>.

Регенерация Pd(II) может быть осуществлена также соединениями Tl(III). На это указывает образование дифенила (с выходом около 400%) при взаимодействии избытка  $C_6H_5Tl(OAc)ClO_4$  с Pd(II)<sup>63</sup>.

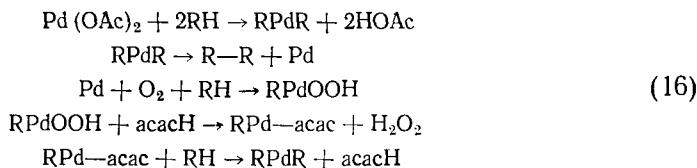
### в) Окисление кислородом

Указания о возможности регенерации Pd(II) кислородом без сокатализаторов содержатся уже в первых работах<sup>2, 29</sup> по окислительному сочетанию ароматических соединений. Дэвидсон и Триггс сообщили, что сочетание бензола в HOAc в присутствии  $Pd(OAc)_2$  идет каталитически при давлении  $O_2$  более 50 атм<sup>25, 29</sup>, однако выход дифенила в этих условиях мал (160% за 8 час при 100°)<sup>25</sup>. Нафталин в среде HOAc в присутствии  $Pd(OAc)_2$  при барботаже  $O_2$  очень медленно (за 400 час) дает с каталитическими выходами смесь изомерных динафтилов (1600%) и олигомеров нафталина от тримера до гексамера (1500%)<sup>41</sup>.

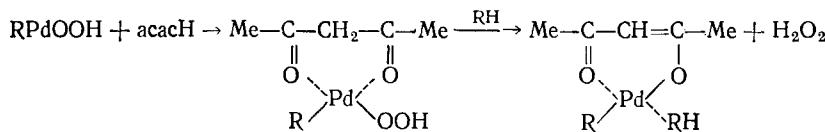
Соединение  $Pd(ClO_4)_2$  катализирует сочетание бензола под действием кислорода (1 атм) в водной HOAc в присутствии  $HClO_4$ <sup>87</sup>. Выход дифенила линейно растет со временем (220% за 8 час при 68°) и зависит от концентрации  $HClO_4$  (выход максимальный при  $[HClO_4]=2-4 M$ ). Активность Pd(II) заметно зависит от аниона:  $Pd(ClO_4)_2$  в два раза активнее, чем  $Pd(OAc)_2$ . Сильное промотирующее действие оказывают добавки  $Fe(ClO_4)_3$  в количестве  $[Fe^{3+}]/[Pd^{2+}]=90-200$ . В присутствии  $Fe^{3+}$  выход диарилов убывает в ряду: толуол > *n*-ксилол > *o*-ксилол > *m*-ксилол > бензол > хлорбензол. Из *o*-ксилола образуется преимущественно 3,4,3',4'-диксилил, из толуола — в основном 3,4'-дитолил. Ион  $Fe^{3+}$  является в этой реакции скорее окислителем, а не сокатализатором, поскольку нет данных о поглощении кислорода, а также не достигнуты выходы диарилов, превышающие 100% (в расчете на  $Fe^{3+}$ ).

Очень эффективно протекает катализируемое карбоксилатами Pd(II) окислительное сочетание соединений бензольного и нафталинового рядов в среде окисляемого субстрата при повышенной температуре и парциальном давлении  $O_2$  около 25 атм. Эта интересная реакция найдена японскими авторами и широко ими исследована на примере большого числа ароматических соединений. Изучены влияние условий на выход продуктов сочетания<sup>88, 89</sup>, относительная реакционная способность ароматических соединений<sup>90</sup>, изотопные эффекты<sup>91</sup>, обсуждался механизм реакции сочетания<sup>92, 93</sup>. Реакцию обычно проводят при температуре 150° со смесью  $O_2+N_2$  (1:1), чтобы исключить образование взрывоопасных смесей паров органических веществ с кислородом<sup>88</sup>. Выход продуктов сочетания растет с увеличением давления газовой смеси до 50 атм и далее перестает зависеть от давления<sup>89</sup>. Катализическая активность Pd(II) убывает с ростом концентрации  $Pd(OAc)_2$ , хотя абсолютный выход диарилов при этом возрастает<sup>91</sup>. Выход растет при добавках к реакционной смеси  $\beta$ -дикетонов (лучше ацетилацетона) и ЭДТА. Добавки полярных растворителей, минеральных кислот, ацетатов щелочных металлов, а также лигандов, таких как трифенилфосфин, дипиридин, пиридин, ион хлора, диены и т. д., существенно снижают выход продуктов окислительного сочетания<sup>89</sup>. Катализатор имеет высокую активность в течение длительного времени. Так, при сочетании толуола в присутствии  $Pd(OAc)_2$  и ацетилацетона выход дитолила за 16 час составил 20 600%<sup>88</sup>. Влияние заместителя в бензольном ядре на выход диарилов типичен для реакций, протекающих через электрофильное замещение в ароматическом ядре: толуол > *o*-ксилол > *m*-ксилол > *n*-ксилол > мезитилен<sup>89</sup>. Механизм реакции еще недостаточно ясен.

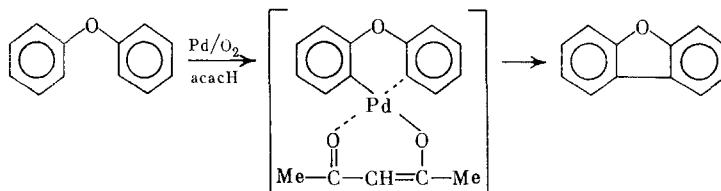
Предложена схема катализитического процесса, в которой кислород осуществляет как регенерацию Pd(II), так и отрыв атома H от молекулы ароматического соединения <sup>92, 93</sup>:



Предполагается, что ацетилацетон (acacH) способствует реакции за счет образования устойчивого комплекса *цис*-диарилпallадия (II), который далее легко дает продукты сочетания <sup>92</sup>.

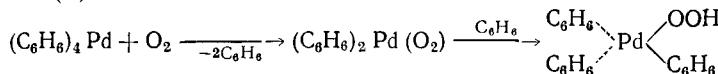


Интересно, что дифениловый эфир вступает в реакцию внутримолекулярного сочетания. Это объяснено<sup>92</sup> возможностью образования в первом случае энергетически выгодного переходного состояния с шестиэлектронной  $\pi$ -системой,



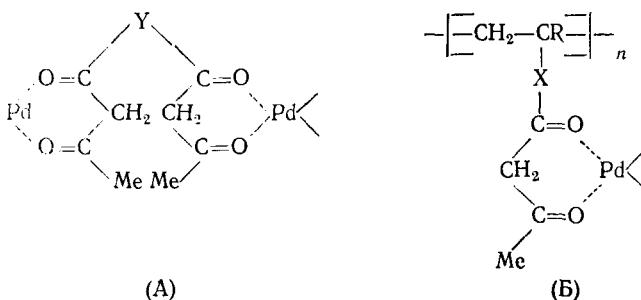
По-видимому, здесь также существенна благоприятная исходная ориентация в одной плоскости бензольных ядер дифенилового эфира (за счет сопряжения через атом кислорода).

Высказывалось мнение о возможном сходстве рассматриваемой реакции с окислением трифенилфосфина и алкилизоцианидов кислородом, протекающим через комплексы  $Pd(0)$  с молекулярным кислородом<sup>94</sup>. В связи с этим предполагалось<sup>91</sup>, что реакция (16) идет через комплекс  $Pd(0)$  с  $O_2$ :



Участие в реакции свободных радикалов, по-видимому, исключено, поскольку на протекание реакции сочетания не оказывают влияние ингибиторы свободных радикалов<sup>92</sup>.

В патентной литературе<sup>8-15</sup> содержатся сведения о возможных путях практической реализации процесса окислительного сочетания ароматических углеводородов при повышенных температуре и давлении  $O_2$ . Проблема отделения катализатора от труднолетучих продуктов окислительного сочетания является наиболее сложной при использовании таких процессов. В этой связи следует отметить очень важный патент Краузе и Доблера<sup>16</sup> на способ получения производных дифенила в присутствии гетерогенных палладиевых катализаторов типа (А) или полимеров (Б), где Y — алкилен, арилен и т. д., R — алкил, арил, X — арилен или простая связь



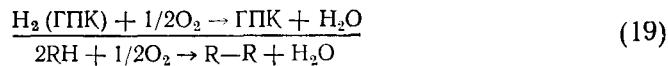
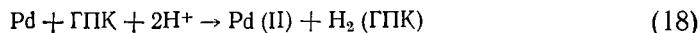
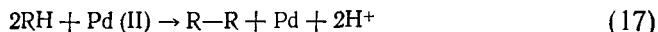
Эти катализаторы по существу являются комплексами Pd(II) с дикетонами, закрепленными на твердой поверхности. Химически указанные катализаторы эквивалентны рассмотренным выше гомогенным катализаторам на основе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и ацетилацетона; это проявляется в близости условий соответствующих реакций. Принципиальное отличие состоит в гетерогенности катализаторов, позволяющей легко отделять катализатор от продуктов реакции и возвращать его в цикл.

Методы закрепления металлокомплексных катализаторов на поверхности твердого носителя, широко развивающиеся в последнее время<sup>95</sup>, представляются очень перспективными для усовершенствования технологии процессов окислительного сочетания. Особенно это относится к рассмотренным в данном разделе реакциям сочетания в среде окисляемого субстрата в отсутствие полярных растворителей, существенно облегчающих применение закрепленных комплексов металлов.

### 1) окисление кислородом в присутствии сокатализатора

Непосредственное окисление Pd(0) кислородом требует достаточно жестких условий. Этот процесс может быть существенно облегчен за счет введения сокатализатора — обратимо действующего окислителя, способного быстро передавать электроны от Pd(0) к  $\text{O}_2$ . Применение в реакциях окислительного сочетания классических обратимо действующих окислителей — солей меди(II) — ограничено по причинам, частично указанным выше. Кроме того, имеются кинетические ограничения, препятствующие использованию солей меди: в водных растворах окисление  $\text{Cu}(\text{I})$  кислородом идет очень быстро; однако в органических средах, где чаще всего проводят окислительное сочетание, эта реакция идет очень медленно вследствие низкой растворимости  $\text{CuCl}$ <sup>96</sup>.

Матвеев и сотр. предложили гетерополикислоты (ГПК) в качестве новых обратимо действующих окислителей, пригодных для использования в катализируемых Pd(II) жидкофазных реакциях окисления олефинов<sup>97, 98</sup>, окислительного сочетания ароматических соединений<sup>99, 100</sup> и др. Установлено<sup>99</sup>, что многие ГПК молибдена и вольфрама, имеющие достаточно высокий потенциал для окисления Pd(0) в Pd(II), могут быть использованы для этой цели, в том числе ГПК с гетероатомами фосфора, кремния, мышьяка, бора и т. д. Однако наиболее эффективны соединения этого ряда, в которых молибден или вольфрам частично замещены на ванадий, например вида  $\text{H}_{5+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$  (далее обозначены ГПК- $n$ ,  $n=1-8$ ). Ванадийсодержащие ГПК- $n$  имеют свойства обратимо действующих окислителей и поэтому позволяют применять в качестве окислителя в реакциях сочетания молекулярный кислород. Соответствующий процесс может быть представлен уравнениями (17)–(19), в которых  $\text{H}_2(\text{ГПК})$  — восстановленная форма ГПК<sup>99, 100</sup>.



Следует заметить, что реакция (19) в органических растворителях идет быстрее, чем соответствующая реакция Cu(I) вследствие более высокой растворимости  $H_2(ГПК)$  по сравнению с  $CuCl$ .

Большой интерес ГПК представляют как компоненты катализаторов окислительного сочетания и других реакций парциального окисления. Это обусловлено сравнительно несложными методами их получения, хорошей растворимостью как в водных, так и в органических растворителях, а также возможностью широкой вариации состава и, следовательно, окислительно-восстановительных свойств. Последняя возможность сейчас еще только начинает исследоваться. Очень существенно, что ГПК в отличие от солей меди способны окислять палладий в отсутствие ионов хлора. Это позволяет достигать значительно более высокой катализитической активности  $Pd(II)$  и исключить побочную реакцию хлорирования ароматических соединений, которая протекает в присутствии ионов хлора. Имеются обзоры<sup>101, 102</sup> и специальная монография<sup>103</sup> по методам получения и свойствам ГПК. Окислительно-восстановительные свойства ГПК в связи с их использованием в катализе еще широко не обсуждались. Матвеевым и сотр. исследованы спектры<sup>104</sup>, термодинамика<sup>105</sup> и кинетика<sup>106</sup> окислительно-восстановительных реакций ГПК-*n*. Однако подробное рассмотрение этих работ выходит за рамки настоящего обзора.

Широко исследован выход продуктов окислительного сочетания производных бензола под действием кислорода, катализируемого окислительно-восстановительной системой  $Pd(II)/ГПК-2$ <sup>99, 100</sup>. Реакция идет в водной уксусной кислоте под давлением  $O_2$ , равном 1,5 атм. Выход диарилов в расчете на поглощенный  $O_2$  в сочетании бензола, толуола, *o*-ксилола и дурола (характеризующий селективность реакции) достигает 70—93%<sup>99</sup>. Выход в расчете на  $Pd(II)$  превышает 4400% за один каталитический цикл. Каталитическое сочетание ароматических соединений в присутствии ГПК-2, так же как и соответствующая стехиометрическая реакция, имеет характерные черты электрофильного замещения в ароматическом ядре. Ряд активности алкилбензолов — бензол < <толуол, *o*-ксилол>дурол, обусловленный полярным и стерическим влиянием заместителей, соответствует результатам более ранних исследований стехиометрической реакции. Ни ГПК-2, ни кислород не влияют на состав продуктов сочетания. Как и в стехиометрической реакции, сильное влияние на соотношение изомеров диарила оказывает ртуть(II). В случае монозамещенных бензолов добавки ртути(II) увеличивают выход 4,4'- и 3,4'-изомеров. Так, при сочетании толуола выход 4,4'-дитолила возрастает с 22 до 41% при увеличении концентрации  $Hg(OAc)_2$  от 0 до 0,1 М. При сочетании *o*-ксилола в присутствии ртути(II) возрастает выход 3,4,3',4'-изомера. Интересно, что подобным образом на соотношение изомерных диарилов влияет замена растворителя  $HOAc$  на сульфолан<sup>99</sup>.

Кинетические данные, полученные для сочетания производных бензола в присутствии ГПК-2<sup>100</sup>, также согласуются с представлением об этой реакции как электрофильном ароматическом замещении: электро-положительные заместители ( $OC_6H_5$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $OC_6H_5$ , алкил) ускоряют

реакцию, электроотрицательные заместители ( $\text{Cl}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3$ ) тормозят. Влияние длины цепи (толуол->этилбензол->изопропилбензол->пропилбензол) и числа заместителей (*o*-ксилол->1,2,4-триметилбензол->мезитилен->дурол) на скорость реакции соответствует обычно наблюдаемому стерическому влиянию в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре. Скорость сочетания растет при добавках ртути(II) и достигает насыщения при концентрации  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ , равной  $0,1\text{ M}$ . Порядки реакции по  $\text{O}_2$  и ГПК-2 близки к 1, порядок по  $\text{Pd}(\text{II})$  — менее 1 (точнее 0,4—0,6). Эти данные показывают, что лимитирующей стадией катализируемого системой  $\text{Pd}(\text{II})/\text{ГПК-2}$  окислительного сочетания ароматических соединений под действием кислорода является реакция (19) окисления  $\text{H}_2(\text{ГПК})$  в ГПК кислородом<sup>100</sup>.

Очень существенно, что сочетание в присутствии ГПК идет в весьма мягких условиях: при температуре  $50$ — $90^\circ$  и давлении  $\text{O}_2$ , равном  $1,5\text{ atm}$ . Это выгодно отличает данный процесс от катализируемого  $\text{Pd}(\text{II})$  окислительного сочетания в отсутствие обратимого окислителя, протекающего при парциальном давлении кислорода около  $25\text{ atm}$ .

### III. СОЧЕТАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Кроме соединений  $\text{Pd}(\text{II})$ , для проведения реакции сочетания ароматических систем могут быть использованы соединения многих других металлов, обычно в высоких степенях окисления. Препартивное значение реакций сочетания с участием соединений этих металлов невелико. В зависимости от природы металла и степени окисления, определяющей его окислительные свойства, сочетание может протекать по двум механизмам: через электрофильное замещение в ароматическом ядре, как и большинство реакций  $\text{Pd}(\text{II})$ , или через перенос электрона от  $\text{RH}$  к окислителю с образованием катион-радикала. Механизм окислительного сочетания зависит также от природы  $\text{RH}$  кислотности среды и других факторов. Способность окислителя образовывать арильные производные является необходимым, но не достаточным условием для протекания реакции по механизму электрофильного замещения. Увеличение окислительного потенциала окислителя и кислотности среды, а также понижение ионизационного потенциала  $\text{RH}$  благоприятствует протеканию реакции по механизму электронного переноса с образованием катион-радикала.

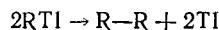
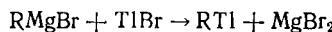
#### 1. Сочетание по механизму электрофильного замещения

Механизм этих реакций мало изучен, поэтому могут быть сделаны лишь предварительные выводы. Более полная информация имеется о сочетании под действием  $\text{Pt}(\text{II})$  и  $\text{Pt}(\text{IV})$ ; эти реакции имеют большое сходство с сочетанием под действием  $\text{Pd}(\text{II})$ . Ацетат  $\text{Pt}(\text{II})$  взаимодействует с бензолом в избытке последнего, с фенилборной кислотой — в  $\text{HOAc}$  с образованием дифенила<sup>27</sup>. Толуол с  $\text{Pt}(\text{OAc})_2$  в среде  $\text{HOAc}$  в присутствии  $\text{HClO}_4$  дает фенилтолилметан<sup>27</sup>. Платинохлористоводородная кислота активна в реакции сочетания фурана в дифурил<sup>45</sup>, а также легко вызывает сочетание толуола в  $\text{HOAc}$  в присутствии  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  и  $\text{HClO}_4$  с образованием, главным образом, 4,4'-дитолиля<sup>35</sup>. Глубина восстановления  $\text{Pt}(\text{IV})$  зависит от концентрации  $\text{HClO}_4$ . В слабо кислой среде восстановление  $\text{Pt}(\text{IV})$  идет до  $\text{Pt}(\text{II})$ , в сильно кислой среде до  $\text{Pt}(0)$ <sup>35</sup>. В последнем случае образуется 2 моля диарилла на моль  $\text{Pt}(\text{IV})$ . Предполагается<sup>35</sup>, что добавки  $\text{HClO}_4$  увеличивают электрофильную активность  $\text{Pt}(\text{II})$  за счет образования  $\text{Pt}(\text{ClO}_4)_2$ . Реакция сочетания бензола под действием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  идет с низкой избирательностью в отношении дифенила в воде и водной  $\text{HOAc}$ <sup>107</sup>, главным

продуктом является хлорбензол. При этом Pt(IV) восстанавливается до Pt(II), причем реакция идет автокатализически, так как Pt(II) катализирует реакцию сочетания с участием Pt(IV)<sup>107</sup>. Предложен механизм сочетания бензола с промежуточным образованием  $\sigma$ -фенилплатины (II)<sup>107</sup>. В пользу протекания ароматического сочетания с Pt(II) по механизму электрофильного замещения свидетельствует также хорошо известная способность Pt(II) катализировать H—D-обмен в ароматических соединениях<sup>107</sup>.

О сочетании под действием соединений других благородных металлов известно очень мало, а данные о механизме этих реакций отсутствуют полностью. Сульфат Au(III) в водной серной кислоте медленно вызывает сочетание бензола, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с толуолом в HOAc в присутствии HClO<sub>4</sub> дает дитолил<sup>27</sup>. При сочетании бензола под действием Au(III) в среде D<sub>2</sub>O, так же как и в случае Pd(II), дейтерирования бензола не наблюдается<sup>27</sup>. Соединения Ru(IV) и Ru(III) малоэффективны в реакциях сочетания бензола<sup>30</sup> и фурана<sup>45</sup>.

Как уже отмечалось, соединения Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Os, Pt, так же как и соединения Pd(II), взаимодействуют с реагентом Гриньяра с образованием продуктов сочетания<sup>64</sup>. Недавно диарилы с высоким выходом получены из реагента Гриньяра под действием Tl(I)<sup>108</sup>. Ход реакции может быть представлен уравнениями:

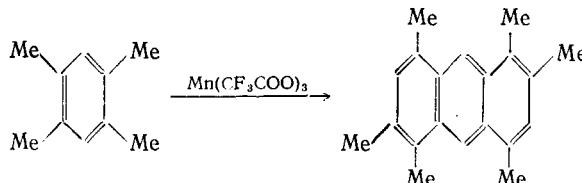


Однако образование в небольшом количестве производных арилталлия (III) и арилбромидов указывает на более сложный механизм реакции.

## 2. Сочетание по механизму переноса электрона

К этому классу реакций относится прежде всего сочетание под действием сильных одноэлектронных окислителей в сильно кислых средах. Эти реакции детально изучены, и радикальный механизм во многих случаях установлен достаточно надежно.

Трифторацетаты Co(III), Mn(III), Ce(IV) в среде трифторуксусной кислоты при комнатной температуре окисляют ароматические углеводороды RH с образованием смеси диарилов, диарилметанов и арилтрифторацетатов<sup>109, 110</sup>. Состав продуктов зависит от природы RH и отношения [RH] : [Me]. Бензол при отношении [RH] : [Co(III)] = 0,5 дает фенилтрифторацетат с количественным выходом<sup>109</sup>; при избытке бензола в продуктах найден дифенил. Однако выход дифенила незначителен, поскольку сам дифенил окисляется Co(III) значительно быстрее бензола<sup>109</sup>. Аналогично бензол взаимодействует с Ce(IV)<sup>111</sup>. Толуол и *n*-ксилол дают бензилтрифторацетаты, диарилметаны и высшие олигомеры; анизол — главным образом 4,4'-диметоксиdifенил (30%). В случае окисления мезитилена преимущественно образуется димезитилен наряду с диарилметаном. Дурол дает диарилметан и лишь следы диарила. Действием трифторацетатов Co(III) или Mn(III) на дурол, кроме диарилметана, получен гексаметилантрацен<sup>110</sup>.



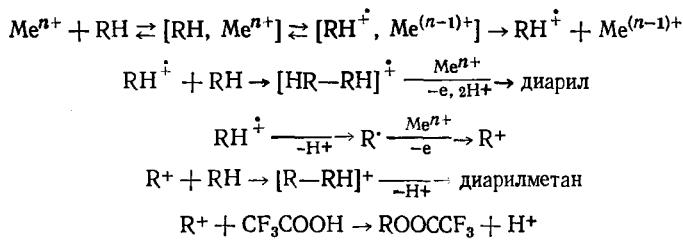
Нафталин в этих условиях с низким выходом дает 1,1'-динафтил<sup>110</sup>. Реакции Co(III), Mn(III) и Ce(IV) с ароматическими углеводородами имеют большое качественное сходство, несмотря на некоторые количественные различия в реакционной способности и соотношении продуктов<sup>110</sup>.

Аналогично окислению соединениями Co, Mn, Ce протекает гетерогенное окисление полиметилзамещенных бензолов хлоридом Fe(III) в неполярных средах<sup>112, 113</sup>. В этом случае наряду с диарилами и диарилметанами образуются хлорпроизводные ароматических соединений и полимеры. Подобным образом алкилбензолы реагируют с SbCl<sub>5</sub><sup>114</sup>.

Интересно, что превращения перфторированных ароматических карбокатионов в растворе SbCl<sub>5</sub> также приводят к продуктам сочетания — перфторированным полиарилам. Например, реакцией перфторгексадиена с пентафторбензолом получен перфтор-1,3,5-трифенилбензол (80%)<sup>115</sup>.

Реакции ароматических соединений с сильными окислителями имеют низкую селективность в направлении сочетания и характеризуются большим набором продуктов, вследствие чего они обычно не представляют синтетической ценности. Однако некоторые реакции могут иметь препаративное значение. Например, сочетание нафталина с мезитиленом в присутствии FeCl<sub>3</sub> позволяет выделить 1-(2,4,6-триметилфенил)нафталин с выходом 35%<sup>113</sup>.

Можно считать установленным, что реакции ароматических соединений с сильными одноэлектронными окислителями идут по радикальному механизму с медленной стадией переноса электрона от RH к окислителю<sup>109—113</sup>. На это указывают следующие данные. Реакционная способность RH возрастает в ряду: бензол < толуол < n-ксилол < мезитилен < дурол. В этом же ряду уменьшается потенциал ионизации RH. Рассматриваемые реакции имеют полную аналогию с электрохимическим окислением RH, протекающим через перенос электрона. Окисление бензола и толуола трифторацетатом Co(III) имеет первый порядок по RH и Co(III), при этом кинетический изотопный эффект отсутствует. Наконец, методом ЭПР удалось непосредственно наблюдать ароматические катион-радикалы при взаимодействии RH и Co(III)<sup>109, 116</sup>. Механизм реакции может быть представлен<sup>109—113</sup> уравнениями:



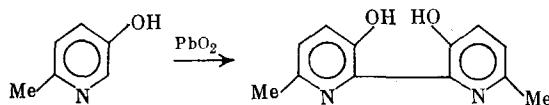
Перенос электрона осуществляется в молекулярном комплексе [RH, Me<sup>n+</sup>], распад которого дает катион-радикал RH<sup>·+</sup>. В дальнейшем RH<sup>·+</sup> может атаковать молекулу RH с образованием продуктов сочетания, или терять протон и электрон под действием основания и Me<sup>n+</sup> и превращаться в карбониевый ион R<sup>+</sup>. Последний дает продукты замещения и арилметилирования.

Двухэлектронные окислители Tl(III) и Pb(IV) могут в зависимости от условий реагировать с ароматическими соединениями по механизму электрофильного замещения в ароматическом ядре или по радикальному механизму через перенос электрона<sup>110</sup>.

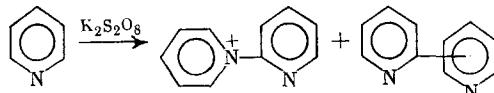
Под действием Tl(III) в водной  $\text{HClO}_4$  и в HOAc медленно с низким выходом проходит реакция сочетания бензола и толуола в диарилы<sup>117, 118</sup>. Добавки Pd(II) резко повышают выход диарилов за счет замещения Tl(III) на Pd(II) в арильных производных Tl(III)<sup>117</sup>. Хорошо известно, что Tl(III) обычно реагирует с ароматическими соединениями по механизму электрофильного замещения<sup>119</sup>. Многочисленные арил-таллиевые производные выделены и хорошо охарактеризованы. Однако Элсон и Кохи<sup>75</sup> сообщили, что им удалось наблюдать методом ЭПР катион-радикалы дурола и 4,4'-дитолила в условиях таллирования дурола и толуола трифторацетатом Tl(III). Это свидетельствует о возможности протекания реакций Tl(III) по радикальному механизму через перенос электрона от RH к Tl(III).

Свинец(IV) легко окисляет ароматические соединения до диарилов, диарилметанов, ариловых эфиров, при этом побочно образуются производные арилсвинца(IV)<sup>120, 121</sup>; состав продуктов зависит от условий проведения реакции. В трихлоруксусной кислоте Pb(IV) дает продукты metallирования RH, например, из анизола получен *n*-метоксифенил-свинец(IV) (50%)<sup>120</sup>. В более жестких условиях в трифторуксусной кислоте реакция Pb(IV) с метилбензолами протекает по радикальному механизму<sup>121</sup>, подобно рассмотренным выше реакциям с одноэлектронными окислителями. Эти данные для Tl(III) и Pb(IV) показывают, что даже хорошо установленная способность иона металла образовывать арильные производные может оказаться недостаточным критерием для выбора механизма реакции. Необходимо учитывать также кислотность среды, природу лигандов и субстрата. В связи с этим Ниберг предположил<sup>110</sup>, что в средах более кислых, чем трифторуксусная кислота, даже в случае Hg(II) не исключены реакции с ароматическими соединениями через перенос электрона.

Реакции сочетания гетероциклических соединений ряда пиридина удается провести под действием сильных радикальных окислителей. Замещенные 3-пиридинолы с  $\text{PbO}_2$  в бензольном растворе дают производные 2,2'-дипиридила, которые замечательны своей флюoresценцией в видимой области света под действием УФ-облучения<sup>122</sup>.



Пиридин окисляется персульфатом калия в водном растворе с образованием пиридилипиридиниевого катиона и смеси изомеров дипиридила<sup>123</sup>.



Соотношение продуктов реакции зависит от pH среды; в кислых средах преимущественно образуется пиридилипиридиниевый катион (90%), в щелочных — главным образом, дипиридил (40%). Добавки Ag(I) в щелочной среде увеличивают выход дипиридила. Радикальный механизм этой реакции надежно установлен путем регистрации методом ЭПР пиридинового катион-радикала.

Реакции окислительного сочетания ароматических систем характеризуются достаточно широкой универсальностью. Сочетание проходит в ряду ароматических, гетероциклических и элементоорганических соединений с большим набором окислителей. Естественно, что при такой широкой вариации условий механизм реакции не остается постоянным. Расположив окислители, осуществляющие реакцию сочетания, в порядке понижения окислительного потенциала, удается достаточно ясно наблюдать непрерывное изменение в этом ряду механизма сочетания от радикального (через перенос электрона с промежуточным образованием ароматического катион-радикала) до механизма электрофильного замещения в ароматическом ядре с участием металлоорганического интермедиата. В этом же ряду растет избирательность превращения субстрата в продукты сочетания. Окислительное сочетание под действием солей и комплексов Pd(II) — наиболее важная реакция из реакций этого класса. Это связано с ее высокой селективностью и возможностью катализитического проведения. Последняя возможность является решающим преимуществом Pd(II) перед другими окислителями.

Синтетические возможности реакции достаточно велики для широкого круга ароматических систем. Из этих систем наиболее подробно изучены процессы сочетания бензола и его производных. Сочетание бензола в дифенил не имеет существенных преимуществ перед некатализитическим парофазным процессом пиролиза бензола. Однако сочетание производных бензола имеет реальную перспективу как эффективный метод получения соответствующих полифункциональных производных дифенила, представляющих интерес в качестве мономеров для поликонденсации<sup>124</sup>, пластификаторов и т. д. Весьма перспективно окислительное сочетание в гетероциклическом ряду, где эта реакция позволяет легко получать дигетарилы, синтез которых известными методами часто очень сложен. Полезные свойства дигетариолов еще недостаточно выяснены вследствие трудности их получения.

Наиболее сложной проблемой, стоящей на пути практического использования катализитического окислительного сочетания, является отделение катализатора от труднолетучих продуктов сочетания. Это — специфический недостаток гомогенных катализитических процессов. Вероятно, самым перспективным направлением в решении этой проблемы может стать разработка металлокомплексных катализаторов, нанесенных на поверхность твердого носителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Jira, W. Freiesleben, *Organometallic Reactions*, 3, 1 (1972).
2. R. Van Helden, G. Verberg, *Rec. trav. chim.*, 84, 1263 (1965).
3. Пат. США 3145237 (1964); С. А., 61, 4262 (1964).
4. Пат. США 3401207 (1966); РЖХим., 1970, 1Н198.
5. Японск. пат. 10705 (1968); РЖХим., 1973, 6Н170.
6. Пат. США 3494877 (1968); РЖХим., 1971, 5С252.
7. Пат. США 3748350 (1969); РЖХим., 1974, 11Н122.
8. Японск. пат. 49—39665 (1969); РЖХим., 1975, 16Н150.
9. Японск. пат. 49—39666 (1969); РЖХим., 1975, 14Н156.
10. Японск. пат. 49—39984 (1969); РЖХим., 1975, 16Н152.
11. Японск. пат. 50—10307 (1969); РЖХим., 1976, 7Н181.
12. Японск. пат. 1054 (1970); РЖХим., 1973, 23Н107.
13. Англ. пат. 1319863 (1970); РЖХим., 1974, 1Н113.
14. Пат. ФРГ 2039012 (1970); РЖХим., 1975, 3Н108.
15. Японск. пат. 49—40467 (1970); РЖХим., 1975, 16Н151.
16. Пат. ГДР 108263 (1973); РЖХим., 1975, 14Н183.
17. R. E. Fanta, *Synthesis*, 1974, 9.
18. Э. В. Стерн, *Успехи химии*, 42, 232 (1973).
19. P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, v. 2, Acad. Press, N. Y., 1971.

20. R. Hüttel, *Synthesis*, 1970, 225.
21. J. Tsuji, *Accounts Chem. Res.*, 2, 144 (1969).
22. L. Eberson, L. Gomez-Gonzalez, *Acta Chem. Scand.*, 27, 1255 (1973).
23. I. Moritani, Y. Fujiwara, *Synthesis*, 1973, 524.
24. J. M. Davidson, C. Triggs, *Chem. Ind.*, 1966, 457.
25. J. M. Davidson, C. Triggs, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1331.
26. D. J. Rawlingson, G. Sosnovsky, *Synthesis*, 1973, 567.
27. J. M. Davidson, C. Triggs, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1324.
28. D. R. Bryant, J. E. McKeon, B. C. Ream, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3371.
29. J. M. Davidson, C. Triggs, *Chem. Ind.*, 1967, 1361.
30. Н. Ф. Гольдшлэгер, М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 675.
31. K. Ichikawa, S. Uemura, T. Okada, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc.*, 90, 212 (1969), РЖХим., 1969, 20Ж141.
32. F. R. S. Clark, R. O. C. Norman, C. B. Thomas, J. S. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 1974, 1289.
33. Н. Ф. Гольдшлэгер, М. Л. Хидекель, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 15, 261 (1974).
34. Y. Fujiwara, I. Moritani, K. Ikegami, R. Tanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 863 (1970).
35. M. O. Unger, R. A. Fouty, *J. Org. Chem.*, 34, 18 (1969).
36. А. К. Яцмировский, А. Д. Рябов, И. В. Березин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1493.
37. Н. Б. Шитова, Л. И. Кузнецова, К. И. Матвеев, Кинетика и катализ, 15, 72 (1974).
38. Н. Б. Шитова, К. И. Матвеев, Л. И. Кузнецова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1, 25 (1973).
39. I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 5, 61 (1976).
40. Д. Джоуль, Г. Смит, *Основы химии гетероциклических соединений*, «Мир», М., 1975.
41. L. Eberson, L. Gomez-Gonzalez, *Acta Chem. Scand.*, 27, 1249 (1973).
42. T. Izumi, T. Iino, A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2251 (1973).
43. И. В. Кожевников, Авт. свид. СССР № 505754 (1973); Бюлл. изобр., 1976, № 11.
44. I. V. Kozhevnikov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 4, 451 (1976).
45. I. V. Kozhevnikov, Там же, 5, 415 (1976).
46. I. V. Kozhevnikov, Yu. V. Burov, K. I. Matveev, Там же, 6, 35 (1977).
47. I. V. Kozhevnikov, Там же, 6, 401 (1977).
48. H. Wynberg, H. J. M. Sinnige, H. M. J. C. Greemers, *J. Org. Chem.*, 36, 1011 (1971).
49. R. E. Atkinson, F. E. Hardy, *J. Chem. Soc., B*, 1971, 357.
50. A. Kasahara, T. Izumi, M. Yodono, R. Saito, T. Takeda, T. Sugawara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1220 (1973).
51. R. Asano, I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi, Там же, 46, 663 (1973).
52. T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1965, 3632.
53. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5518 (1968).
54. R. F. Heck, Там же, 90, 5526 (1968).
55. R. F. Heck, Там же, 90, 5531 (1968).
56. R. F. Heck, Там же, 90, 5535 (1968).
57. R. F. Heck, Там же, 90, 5542 (1968).
58. R. F. Heck, Там же, 91, 6707 (1969).
59. R. F. Heck, Там же, 93, 6896 (1971).
60. H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organometal. Chem.*, 93, 259 (1975).
61. A. Kasahara, T. Izumi, S. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 951 (1972).
62. A. Kasahara, T. Izumi, G. Saito, M. Yodono, R. Saito, Y. Goto, Там же, 45, 895 (1972).
63. S. Uemura, *Chem. Commun.*, 1971, 390.
64. С. Т. Ноффе, А. Н. Несмиянов, *Методы элементоорганической химии*, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 372.
65. K. Garves, *J. Org. Chem.*, 35, 3273 (1970).
66. И. С. Ахрем, Н. М. Чистовалова, М. Е. Вольгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2130.
67. К. Ингольд, *Теоретические основы органической химии*, «Мир», М., 1973, гл. 6.
68. А. И. Шатеншнейд, *Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях*, Изд. АН СССР, М., 1960.
69. R. O. C. Norman, R. Taylor, *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, Elsevier, 1965.
70. G. A. Olah, in *Organic Reaction Mechanisms*, Chem. Soc. Spec. Publ., № 19, London, 1965.
71. В. А. Коптиюк, в сб. *Современные проблемы химии карбониевых ионов*, «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, 1975, стр. 6.
72. В. И. Соколов, В. В. Башилов, О. А. Рейтова, *ДАН СССР*, 197, 101 (1971).
73. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2360 (1974).

74. О. А. Регутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Механизмы реакций металлоорганических соединений, «Химия», М., 1972, гл. 1.
75. I. H. Elson, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 95, 5060 (1973).
76. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Seldmeier, R. Ruttinger, H. Kojer, Angew. Chem., 71, 176 (1959).
77. И. И. Мусеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН СССР, 130, 820 (1960).
78. И. И. Мусеев, π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, «Наука», М., 1970.
79. Справочник химика, т. 3, «Химия», М.—Л., 1964.
80. J. Smidt, H. Krekeler, Erdöl. Kohle, 16, 560 (1963).
81. P. M. Henry, J. Org. Chem., 32, 2575 (1967).
82. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 90, 5538 (1968).
83. P. M. Henry, J. Org. Chem., 36, 1886 (1971).
84. Ч. Томас, Промышленные катализитические процессы и эффективные катализаторы, «Мир», М., 1973, гл. 19.
85. И. В. Кожевников, Е. С. Рудаков, Авт. свид. СССР № 523899 (1973); Бюлл. изобр., 1976, № 29.
86. H. Wynberg, A. Logothetis, D. VerPloeg, J. Am. Chem. Soc., 79, 1972 (1957).
87. R. Nakajima, T. Hara, Chem. Letters, 1972, 523.
88. H. Itatani, H. Yoshimoto, Chem. Ind., 1971, 674.
89. H. Itatani, H. Yoshimoto, J. Org. Chem., 38, 76 (1973).
90. H. Yoshimoto, H. Itatani, J. Catalysis, 31, 8 (1973).
91. M. Kashima, H. Yoshimoto, H. Itatani, Там же, 29, 92 (1973).
92. H. Yoshimoto, H. Itatani, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2490 (1973).
93. M. Kashima, J. Sci. Hiroshima Univ., A38, 117 (1974).
94. S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, J. Am. Chem. Soc., 91, 6994 (1969).
95. Ю. И. Ермаков, Второй советско-французский семинар по катализу, Киев, 1974, стр. 5.
96. P. M. Henry, Inorg. Chem., 5, 688 (1966).
97. К. И. Матвеев, Е. Г. Жижина, Н. Б. Шитова, Л. И. Кузнецова, Кинетика и катализ, 18, 380 (1977).
98. К. И. Матвеев, Там же, 18, 862 (1977).
99. H. O. Mennenga, A. I. Rudenkov, K. I. Matveev, I. V. Kozhevnikov, React. Kinet. Catal. Lett., 5, 401 (1976).
100. А. И. Руденков, Г. У. Менненга, Л. Н. Рачковская, К. И. Матвеев, И. В. Кожевников, Кинетика и катализ, 18, 915 (1977).
101. А. А. Бабад-Захрякин, Успехи химии, 25, 1373 (1956).
102. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Там же, 43, 1137 (1974).
103. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, Госхимиздат, М., 1962.
104. Л. И. Кузнецова, Э. Н. Юрченко, Р. И. Максимовская, К. И. Матвеев, Координационная химия, 2, 67 (1976).
105. E. N. Yurchenko, L. G. Matvienko, L. I. Kuznetsova, Yu. D. Pankratiev, K. I. Matveev, React. Kinet. Catal. Lett., 4, 405 (1976).
106. L. I. Kuznetsova, K. I. Matveev, Там же, 3, 305 (1975).
107. J. L. Garnett, J. C. West, Austral. J. Chem., 27, 129 (1974).
108. A. McKillop, L. F. Elsom, E. C. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 90, 2423 (1968).
109. J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, Там же, 95, 7114 (1973).
110. K. Nyberg, L. G. Wistrand, Chem. Scripta, 6, 234 (1974).
111. R. O. C. Norman, C. B. Thomas, P. J. Ward, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, 2914.
112. K. Nyberg, Chem. Scripta, 5, 115 (1974).
113. K. Nyberg, Там же, 5, 120 (1974).
114. P. Kovacic, A. K. Sparks, J. Org. Chem., 28, 972 (1963).
115. Ю. В. Позднякович, Т. В. Чуйкова, В. В. Бардин, В. Д. Штейнгарц, Ж. орг. химии, 12, 690 (1976).
116. E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, J. Am. Chem. Soc., 92, 412 (1970).
117. P. M. Henry, J. Org. Chem., 35, 3083 (1970).
118. K. Ichikawa, S. Uemura, T. Nakano, E. Uegaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 545 (1971).
119. A. Мак Киллоп, Э. Тейлор, Успехи химии, 43, 1412 (1974).
120. R. O. C. Norman, C. B. Thomas, J. S. Willson, J. Chem. Soc., B, 1971, 518.
121. R. O. C. Norman, C. B. Thomas, J. S. Willson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, 325.
122. Пат. США 3676448 (1970); РЖХим., 1973, 13Н206.
123. A. Ledwith, P. J. Russell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 582.
124. Мономеры для поликонденсации, ред. В. В. Коршак, «Мир», М., 1976.