

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 уделено 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.

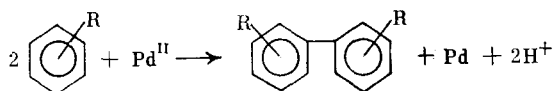
Библиография — 124 ссылки.

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 олефинов¹ и особенно в последние 10 лет в связи с открытием сочетания ароматических соединений в диарилы под действием солей палладия².



Быстрое появление соответствующей патентной литературы (см., например, ³⁻¹⁶) свидетельствует о потенциальном значении этой реакции для развития одностадийного метода получения диариллов — ценных полупродуктов органического синтеза. До последнего времени самым универсальным способом получения диариллов была сложная в технологическом отношении двухстадийная реакция Ульмана¹⁷. 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 каталитически за счет регенерации Pd(II) действием окислителей (в том числе O₂).

Ранние работы по изучению этой реакции, опубликованные до 1969 г., рассмотрены в обзорах ^{1, 18-20}, а также кратко обсуждены в работах ^{21, 22}.^{*} 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).

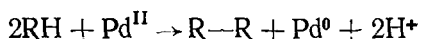
и углубили понимание ее механизма. Существенные успехи достигнуты в области разработки катализаторов окислительного сочетания на основе Pd(II). В последнее время появилось много работ по окислительному сочетанию ароматических соединений под действием других окислителей, прежде всего таких сильных одноэлектронных 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 и 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 димеризация», «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^{18, 23}.

II. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II)

1. Ароматические (карбоциклические) соединения

В 1965 г. Ван Хельден и Ферберг² 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))². 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^{24, 25, 27} (подробнее об ацетоксилировании см.^{22, 26}). 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^{24, 27}. Добавки ацетатов щелочных металлов также ускоряют брутто-реакцию, однако при этом увеличивается выход продуктов ацетоксилирования^{24, 28}. Ацетоксилирование бензола и толуола ацетатом Pd(II) в HOAc практически полностью подавляется при проведении реакции под давлением кислорода 50 атм²⁹. 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^{24, 27}.

Установлено³⁰, 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 каталитических системах¹⁸, не обнаружены.

При использовании PdBr_2 и PdI_2 в растворе HOAc реакция окислительного сочетания ароматических соединений не протекает². Нитрат Pd(II) взаимодействует с ароматическими соединениями в HOAc с образованием продуктов ацетоксилирования, нитрования и окислительного сочетания³¹. Так, из бензола получены фенилацетат (39%), нитробензол (14%) и дифенил (4%). Добавки воды, HClO_4 и сульфата железа (III) увеличивают выход продуктов сочетания.

Кларк и др.³² (см. также³³) нашли, что под действием трифторацетата Pd(II) в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре ароматические соединения дают продукты сочетания наряду с небольшим количеством фенолов, которые, вероятно, образуются при гидролизе соответствующим 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 *о*- и *м*-ксилолов и 1,2,3-триметилбензола. Алкилбензолы, кроме диариллов, образуют диарилметаны (мезитилен и дурол — только диарилметаны с выходом 60%). Арилметилирование характерно для сильноокислых сред. Аналогично при взаимодействии толуола с Pd(OAc)_2 в HOAc в присутствии HClO_4 получен фенилтолилметан²⁷.

По данным Фудзивары и др.³⁴, комплексы (олефин PdCl_2)₂ эффективно сочетают ароматические соединения в присутствии добавок солей или окислов Ag(I) , Hg(II) , 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 Pd(II) нитрат Ag(I) неактивен. В ходе реакции выделяются газообразные продукты: этилен, двуокись азота и HCl . Выход дифенила при сочетании бензола падает в ряду комплексов палладия (II): $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PdCl}_2)_2 > (\text{стирол} \cdot \text{PdCl}_2)_2 > \text{PdCl}_2 > (\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{PdCl}_2)_2$. Предполагается, что роль AgNO_3 состоит в содействии замещению олефина на RH в комплексе 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 Pd(II) имеет характер электрофильного замещения в ароматическом ядре²; при этом электронодонорные заместители облегчают реакцию, электроноакцепторные — тормозят. Монозамещенные производные бензола дают все шесть теоретически возможных изомеров диариллов^{2, 27}. 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 диариллов. *о*-Ксилол дает смесь трех возможных изомеров диксилила, в которой преобладает 3,4,3',4'-изомер (более 60%)². Распределение изомеров диариллов почти не зависит от добавок кислот, солей (например, NaOAc) и комплексообразователей. Показано³⁵, 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 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%)³⁵.

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
Ароматические соединения							
Бензол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	90	5,5	дифенил	71	2
Бензол	PdSO ₄	H ₂ O, H ₂ SO ₄	80	24	дифенил	54	27
Бензол	Pd (OAc) ₂	DOAc, HClO ₄	80	0,5	дифенил	44	27
Бензол	Pd (OAc) ₂	HOAc	100	16	дифенил	66	25
Бензол	Pd (CF ₃ COO) ₂	CF ₃ COOH	25	24	дифенил	40	32
Бензол	Pd (NO ₃) ₂	HOAc	95		дифенил	4,5	31
Бензол	(C ₂ H ₅ PdCl ₂) ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	дифенил	99	34
Бензол	(стирол PdCl ₂) ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	дифенил	68	34
Бензол	PdCl ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	дифенил	40	34
Бензол	(цикло-C ₆ H ₁₀ PdCl ₂) ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	дифенил	3	34
		терфенил				9	
Толуол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	дитолил (2,3'—25%; 3,3'—20%; 3,4'—35%; 4,4'—20%)	75	2
Толуол	Pd (OAc) ₂	HOAc, HClO ₄	50	1,5	дитолил (3,4'—34%; 4,4'—42%)	37	27
Толуол	Pd (OAc) ₂	HOAc, HClO ₄ , Hg (OAc) ₂	25	30	дитолил (3,4'—27%; 4,4'—67%)	95	35
Толуол	(C ₂ H ₅ PdCl ₂) ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	дитолил (4,4'—31%)	61	34
Этилбензол	Pd (CF ₃ COO) ₂	CF ₃ COOH	25	340	диэтилдифенил	53	32
Кумол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	дикумил	81	2
Кумол	Pd (CF ₃ COO) ₂	CF ₃ COOH	25	340	дикумил (3,4'—48%; 4,4'—40%)	42	32
Анизол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	диметоксибифенил	60	2
Анизол	Pd (CF ₃ COO) ₂	CF ₃ COOH	25	340	диметоксибифенил (2,4'—35%, 3,4'—15%; 4,4'—35%)	49	32
Хлорбензол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	дихлордифенил (3,4'—40%)	56	2
Хлорбензол	(C ₂ H ₅ PdCl ₂) ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	дихлордифенил (4,4'—20%)	70	34
Нитробензол	Pd (CF ₃ COO) ₂	CF ₃ COOH	70	48	динитродифенил (2,3'—48%)	21	32
Нитробензол	(C ₂ H ₅ PdCl ₂) ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	3,3'-динитродифенил	60	34
Метилбензоат	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	дикарбометоксибифенил	42	2
Фенилпивалат	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	дипивалооксибифенил	25	2
PhC (Me) ₂ CH ₂ C (O) OMe	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	диарил	45	2
Дифенил	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	тетрафенил (3,4'—45%; 4,4'—22%)	40	2

o-Ксилол	Pd (OAc) ₂	HOAc, NaOAc	110	10	дикилил (3,4,3',4'—65%)	73	2
m-Ксилол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	дикилил	60	2
p-Ксилол	Pd (CF ₃ COO) ₂	CF ₃ COOH	25	340	2,5,2',5'-дикилил	19	32
p-Ксилол	(C ₂ H ₅ PdCl ₂) ₂	HOAc, AgNO ₃	80	20	2,5,2',5'-дикилил	38	34
m-Диизопропилбензол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	110	7	3,5,3',5'-тетраизопропилди- фенил	25	2
2,6-Диизопропилфенол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	100	3	p, p'-дифенохинон	23	30
2,6-Диизопропилфенол	Pd(OAc) ₂	HOAc	100	3	p, p'-дифенохинон	21	30
2,4-Диизопропилфенол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	100	3	o, o'-дифенол	1	30
2,6-Диметоксифенол	PdCl ₂	HOAc, NaOAc	100	3	p, p'-дифенохинон	25	30

Гетероциклические соединения

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

Субстрат	Окислитель	Среда	T, °C	Время, час	Продукт R—R	Выход, % на Pd	Ссылки
Элементоорганические соединения							
C_6H_5HgOAc	$Pd(OAc)_2$	$HOAc, LiOAc$	90	23	дифенил	95	35
$(n-CH_3C_6H_4)_2Hg$	$PdCl_2$	$HOAc$	90	0,01	4,4'-дитолил	100	35
$n-CH_3C_6H_4HgOAc$	$PdCl_2$	$HOAc, HClO_4$	25	0,5	дитолил (3,4'—35%; 4,4'—60%)	95	35
$\langle \text{Ферроценил} \rangle HgCl$	Li_2PdCl_4	CH_3OH	—	—	диферроценил	—	61
$C_6H_5HgOAc^a + \text{бензофуран}$	Li_2PdCl_4	C_2H_5OH	25	12	2-фенилбензофуран	77	50
					дифенил	7	
$C_6H_5HgOAc^a + 5\text{-Метилбензофуран}$	Li_2PdCl_4	C_2H_5OH	25	12	2-фенил-5-метил-бензофуран	75	50
					дифенил	9	
$C_6H_5Ti(OAc)ClO_4$	$PdCl_2$	$HOAc, NaOAc$	115	5	дифенил	49	63
$(C_6H_5)_2TiCl$	$PdCl_2$	$HOAc, NaOAc$	115	5	дифенил	6	63
$n-CH_3C_6H_4Ti(OAc)ClO_4$	$PdCl_2$	$HOAc, NaOAc$	115	5	4,4'-дитолил	69	63
$3,4-(CH_3)_2C_6H_3Ti(OH)ClO_4$	$PdCl_2$	$HOAc, NaOAc$	115	5	3,4,3',4'-дисилил	66	63
$n-CH_3OC_6H_4Ti(OAc)ClO_4$	$PdCl_2$	$HOAc, NaOAc$	115	5	4,4'-диметоксидифенил	70	63
$C_6H_5B(OH)_2$	$Pd(OAc)_2$	$HOAc, HClO_4$	60	0,08	дифенил	18	27
$C_6H_5B(OH)_2$	Na_2PdCl_4	H_2O, H_2SO_4	80	0,03	дифенил	81	27
$n-CH_3C_6H_4B(OH)_2$	$Pd(OAc)_2$	$HOAc, HClO_4$	60	0,08	4,4'-дитолил	—	27
$C_6H_5SO_2Na$	Na_2PdCl_4	H_2O	100	8	дифенил	35	65
$C_6H_5SO_2Na$	Na_2PdCl_4	$H_2O, HgCl_2$	100	8	дифенил	71	65
$n-CH_3C_6H_4SO_2Na$	Na_2PdCl_4	$HOAc$	115	8	4,4'-дитолил	36	65
$n-CH_3C_6H_4SO_2Na$	Na_2PdCl_4	$H_2O, HgCl_2$	100	8	4,4'-дитолил	63	65
$n-CH_3C_6H_4SO_2H$	Na_2PdCl_4	$H_2O-C_2H_5OH$	81	8	4,4'-дитолил	27	65
Каталитические реакции. 1. Окисление солями металлов							
Бензол	$Pd(CF_3COO)_2, Cu(OAc)_2$	CF_3COOH	25	100	дифенил	110	32
					терфенил (o—40%, m—35%, n—25%)	10	
Фуран	$Pd(OAc)_2, CuCl_2$	ДМФА	132	6	дифурил (2,2'—91%)	9000	45
Фуран	$Pd(OAc)_2, CuCl_2$	ДМФА— H_2O	96	3	дифурил (2,2'—82%)	520	45
Фурфурол	$Pd(OAc)_2, CuCl_2$	фурфурол	120	3	диформил-2,2'-дифурил	1350	45
Тиофен	$Pd(OAc)_2, CuCl_2$	$HOAc$	98	6	дитиенил (2,2'—80%)	350	44
Тиофен	$PdCl_2, FeCl_3$	H_2O	98	2	дитиенил (2,2'—85%)	530	44
Тиофен	$Pd(ClO_4)_2, Fe(ClO_4)_3$	$H_2O, HClO_4$	69	2	дитиенил (2,3'—81%)	160	44

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

Окончание

Субстрат	Окислитель	Среда	Т, °С	Время, час	Продукт R—R	Выход, % на Pd	Ссылки
Каталитические реакции. 3. Окисление кислородом в присутствии сокатализатора							
Бензол	PdSO ₄	H ₂ O—HOAc	84	3	дифенил	1600 ^г	99
Толуол	Pd (OAc) ₂	H ₂ O—HOAc	70	2	дитолил (2,4'—21%; 3,4'—31%; 4,4'—22%)	1800 ^г	99
Толуол	Pd (OAc) ₂	H ₂ O—HOAc, Hg (OAc) ₂	70	2	дитолил (3,4'—36%; 4,4'—36%)	1900 ^г	99
Толуол	PdCl ₂ , H ₄ SiW ₁₀ V ₂ O ₄₀ , O ₂ (1,5 атм)	H ₂ O—HOAc	84	3	дитолил	920	99
Толуол	Pd (OAc) ₂	сульфолан	70	3	дитолил (3,4'—35%; 4,4'— 48%)	610 ^г	99
Хлорбензол	Pd (OAc) ₂	H ₂ O—HOAc	90	—	дихлордифенил (2,4'—29%; 3,4'—26%; 4,4'—21%)	— ^г	100
Хлорбензол	Pd (OAc) ₂	H ₂ O—HOAc, Hg (OAc) ₂	90	—	дихлордифенил (2,4'—15%; 3,4'—34%; 4,4'—36%)	— ^г	100
о-Ксилол	Pd (OAc) ₂	H ₂ O—HOAc	50	2,5	диксилл (3,4,3',4'—92%)	1300 ^г	99
Дурол	PdSO ₄	H ₂ O—HOAc	84	4	дидурил	670 ^г	99

^а Аналогичные продукты получены с выходом 70—80% в случае реакции ацетатов *п*-толил-, *п*-анизил- и *м*-нитрофенилртути (II).

^б Реакция в среде окисляемого субстрата в присутствии ацетилацетона под давлением 150 атм смеси газов O₂+N₂ (1:1).

^в Реакция в присутствии Fe(ClO₄)₃ и HClO₄ под давлением O₂ (1 атм).

^г Реакция в присутствии ГПК-2 состава H₄PMo₁₀V₂O₄₀ под давлением O₂ (1,5 атм).

НОАс по отношению к *n*-диизопропилбензолу, *n*-ди(*трет*-бутил)бензолу и мезитиле². Следует заметить, что полизамещенные производные бензола — мезитиле² и дурол — обладают наибольшей реакционной способностью по сравнению с бензолом и его монозамещенными производными в среде трифторуксусной кислоты³², но не в реакции сочетания, а в реакции арилметилирования; в этом случае механизм реакции, вероятно, иной (см. ниже).

Сочетание бензола в среде НОАс в присутствии PdCl_2 и NaOAc идет в соответствии с кинетическим уравнением (1)²:

$$v = k [\text{Pd}^{\text{II}}] [\text{C}_6\text{H}_6] \quad (1)$$

Примечательно, что скорость реакции v не зависит от концентрации NaOAc , хотя в отсутствие NaOAc реакция с PdCl_2 не идет². Это, вероятно, связано с тем, что соответствующие измерения выполнены² при достаточно высокой концентрации NaOAc (около 1 М) в условиях насыщения. Уравнение (1) справедливо также для сочетания бензола в среде НОАс²⁷ и НОАс— H_2O ³⁶, в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Замена C_6H_6 на C_6D_6 приводит к сильному изотопному эффекту $k(\text{H})/k(\text{D}) = 5,0$ ²⁷. Скорость реакции в среде НОАс падает при добавках воды и ионов хлора³⁸.

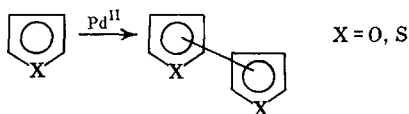
Установлено²⁷, что при проведении сочетания бензола с ацетатом $\text{Pd}(\text{II})$ при 50° в среде НОАс, содержащей 0,5 М HClO_4 , металлический палладий не выпадает. Вместо него после реакции выделен взрывчатый красный комплекс состава $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_4]_n$ с формальным состоянием окисления палладия +1. Комплекс в растворе разлагается с образованием $\text{Pd}(0)$ и дифенила при нагревании в вакууме до 100°. При введении в раствор ионов хлора $\text{Pd}(\text{I})$ диспропорционирует на $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pd}(0)$; молекулярный кислород, бром и KMnO_4 окисляют $\text{Pd}(\text{I})$ в $\text{Pd}(\text{II})$. Роль комплекса $\text{Pd}(\text{I})$ в окислительном сочетании пока не выяснена. Вероятно, этот комплекс содержит одновременно $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pd}(0)$, причем последний стабилизирован молекулой бензола. Комплекс, содержащий палладий в формальной степени окисления +1, состава (хинон) $\text{Pd}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделен в реакции окисления олефинов в карбонильные соединения³⁷. Установлено, что образующийся в этой реакции $\text{Pd}(0)$ стабилизируется в растворе за счет образования комплекса с олефином, например $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Участие $\text{Pd}(\text{I})$ предполагалось нами в реакции сочетания бензола с этиленом под действием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ³⁹.

2. Гетероароматические соединения

Ароматические гетероциклические соединения, подобно производным бензола и нафталина, гладко вступают в реакции окислительного сочетания под действием $\text{Pd}(\text{II})$. К настоящему времени подробно исследовано сочетание пятичленных гетероциклов ряда фурана и тиафена (см. таблицу). Можно полагать, что и другие гетероароматические системы с различными гетероатомами и размерами цикла, не образующие с $\text{Pd}(\text{II})$ 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 цикла⁴⁰ 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 тиофена⁴¹ и при карбонилировании производных тиенил- и фурилртути(II)⁴² под действием Pd(II). Исследовано окислительное сочетание в ряду тиофена и фурана⁴³⁻⁴⁷; реакция протекает в очень мягких условиях с образованием смеси 2,2'-, 2,3'-и небольшого количества 3,3-изомеров дигетарилов⁴⁴.



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^{44, 45} и в основных водных средах, например, в смесях H_2O — ДМФА. В уксусной кислоте выход дигетарилов увеличивается с введением NaOAc^{44, 45}. Продукты ацетоксилирования тиофена в этих условиях не обнаружены⁴¹. Изомерный состав дигетарилов 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^{44, 46}. Отношение выходов 2,2'- и 2,3'-изомеров дитиенила резко возрастает при использовании водных сред и добавок ртути(II)⁴⁴.

Активность 2-замещенных производных фурана в реакции сочетания под действием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ изменяется в ряду заместителей H , CH_3 , $\text{CHO} > \text{COOCH}_3$, COOC_2H_5 , $\text{CH}(\text{OOCCH}_3)_2 > \text{COOH}$ ⁴⁵, установленном для реакций электрофильного замещения во всех пятичленных ароматических гетероциклах⁴⁰.

Совместное сочетание фурана и тиофена позволяет получить в одну стадию фурилтиофены в смеси с дитиенилом и дифурилом⁴⁴. 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^{48, 49}.

Взаимодействием бензофурана с $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в среде C_6H_6 —HOAc получены 2,2'-дibenзофурил (68%), 2-фенилбензофуран (12%) и дифенил (4%)⁵⁰. Соотношение продуктов реакции свидетельствует о значительно большей реакционной способности бензофурана по сравнению с бензолом. Аналогичный результат получен с 5-метилбензофураном⁵⁰.

Пиррол при взаимодействии с $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в среде HOAc, ДМФА и гептана быстро осмоляется⁴⁴. 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)⁵¹. Пиридин не вступает в реакцию сочетания⁴⁴, так как образует очень устойчивый комплекс с Pd(II)⁵².

Кинетика сочетания в гетероциклическом ряду исследована на примере реакции тиофена⁴⁶. Сочетание тиофена под действием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в HOAc идет в соответствии с уравнением (2)

$$v = k [\text{Pd}^{\text{II}}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_4\text{S}] / (1 + K [\text{C}_4\text{H}_4\text{S}]), \quad (2)$$

которое отличается от уравнения (1) наличием знаменателя $1 + K[\text{C}_4\text{H}_4\text{S}]$, указывающего на образование промежуточного комплек-

са Pd(II) с тиофеном с константой устойчивости K ($K=0,2 \text{ M}^{-1}$ при 70°). В случае бензола подобный комплекс имеет более низкую устойчивость, в этом проявляется различие в координационной способности бензола и тиофена по отношению к Pd(II). Предполагается⁴⁶, что Pd(II) комплексуется с тиофеном через атом серы. Кинетический изотопный эффект в сочетании 2,5-D₂-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)⁴⁶. В водном растворе скорость взаимодействия тиофена с PdCl₂ выражается уравнением⁴⁷.

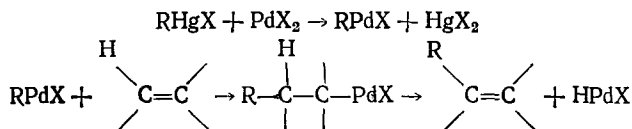
$$v = k [\text{Pd}^{\text{II}}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_4\text{S}]/[\text{H}^+]^a \cdot [\text{Cl}]^b,$$

в котором $a \leq 1$, $2 < b < 3$. Как известно¹, аналогичное кинетическое уравнение выполняется в случае окисления олефинов водным раствором PdCl₂.

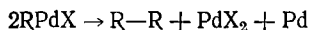
3. Элементоорганические соединения

В этом разделе обсуждается окислительное сочетание арильных производных металлов и неметаллов (например, Hg(II), Tl(II), V(III) и т. д.) в диарилы под действием Pd(II). Сочетание элементоорганических соединений, как правило, протекает очень легко и, в отличие от сочетания углеводов, 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)^{18, 19} и потому имеют принципиальное значение для понимания механизма ароматического сочетания под действием Pd(II).

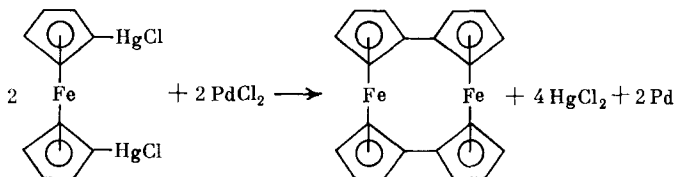
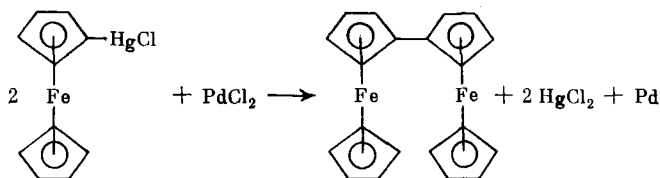
Хек впервые показал⁵³⁻⁶⁰ широкие препаративные возможности таких реакций на примере арилирования производных олефинов и ацетиленов. Наиболее эффективными оказались соединения ртути(II). Использовались также соединения олова (IV), свинца (IV) и т. д. Предполагается⁵³⁻⁶⁰, что определяющую роль в реакции играет короткоживущий интермедиат RPdX.



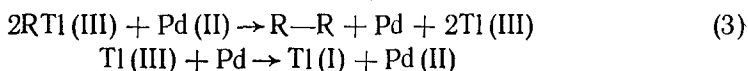
В отсутствие ненасыщенных соединений RPdX дает продукты окислительного сочетания:



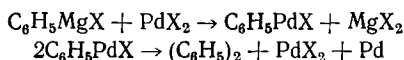
Окислительное сочетание в ряду RHgX (R-фенил, *n*-толил, *n*-кумил, *m*-нитрофенил, *m*-карбоксифенил и т. д.) протекает при 25° с высоким выходом соответствующих производных дифенила⁵. При этом новая связь C—C почти исключительно образуется по месту первоначального присоединения Hg(II). Сочетание (*n*-толил) HgOAc в HOAc под действием Pd(OAc)₂ протекает довольно медленно, но сильно ускоряется добавками HClO₄; (*n*-толил)₂ Hg реагирует мгновенно и в отсутствие HClO₄³⁵. Аналогично реагируют гетероциклические производные Hg(II)⁴². В ряду ферроцена с хорошим выходом получен диферроценил^{61, 62}:



Производные арилталлия (III) реагируют с PdCl_2 в HOAc в присутствии NaOAc с образованием диариллов (уравнение (3))⁶³. Связь $\text{C}-\text{C}$, как и в случае сочетания производных Hg(II) , образуется по месту первоначального присоединения Tl(III) ; побочно образуется небольшое количество углеводородов RH и RCl . Реакция протекает с замещением Tl(III) на Pd(II) в RTl(III) ⁶³. Здесь PdCl_2 активен и в отсутствие NaOAc , но добавки последнего ускоряют реакцию. Неорганические продукты реакции — Pd(0) и Tl(I) . Вероятно, Tl(III) , образующийся по реакции (3), окисляет металлический палладий в Pd(II) , что делает реакцию каталитической в отношении Pd(II)

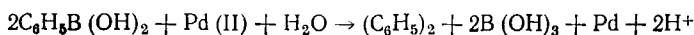


Реактивы Гриньяра при взаимодействии с солями Pd(II) образуют продукты сочетания с промежуточным замещением Mg(II) на Pd(II) ⁶⁴:



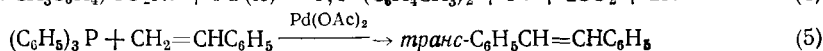
Подобная реакция гладко протекает в ароматическом и гетероциклическом рядах и под действием солей Cu(II) , Ag(I) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Ru(IV) , Rh(III) и т. д.; соединения Ir , Os , Pt менее активны⁶⁴.

Сочетание органических производных неметаллов — бора и серы — также проходит с замещением этих элементов на Pd(II) . Фенил- и *n*-толилборная кислоты дают соответственно дифенил- и 4,4'-дителил при взаимодействии в течение нескольких минут с Pd(OAc)_2 в среде HOAc в присутствии HClO_4 ²⁷:



Арилсульфиновые кислоты и их соли в присутствии Pd(II) превращаются в диарилы с выделением SO_2 (уравнение (4))⁶⁵. 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 триметилфенилсиланом в присутствии Pd(II) ⁶⁶. По этой же причине, вероятно, возможно ароматическое сочетание через стадию замещения фосфора в трифенилфосфине и сурьмы в трифенилстибине на Pd(II) .

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



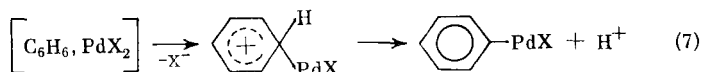
4. Механизм окислительного сочетания

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)^{18, 19}. Этому предшествует быстрое образование промежуточного комплекса арен — палладий(II) по уравнению (6); такой комплекс зафиксирован кинетическими методами в реакции сочетания тиафена⁴⁶



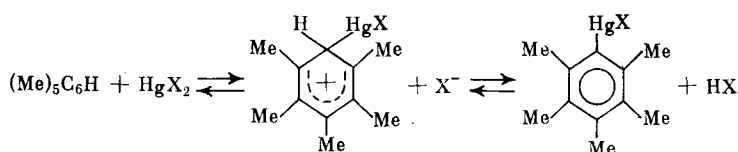
Участие σ -арилпалладия(II) подтверждается следующими данными: 1) ускорением реакции электронодонорными и торможением электроноакцепторными заместителями; 2) образованием продуктов сочетания при взаимодействии с Pd(II) элементоорганических соединений, содержащих σ -связь арил — элемент; 3) сильным изотопным кинетическим эффектом при сочетании C_6D_6 и 2,5-D₂-тиофена; 4) первым порядком реакции по Pd(II) и по субстрату; 5) ускорением сочетания добавками ацетатов щелочных металлов, способствующих отщеплению H⁺ и другими данными.

Обычно полагают⁶⁷, 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^{27, 46}



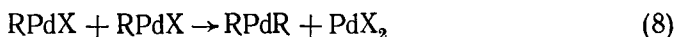
Аналогичная картина наблюдается при меркурировании ароматических соединений⁶⁷. По мнению Яцимирского и др.³⁶, связанный с Pd(II) анион содействует отрыву H⁺ в реакции (7). Отсутствие дейтеробензола при проведении сочетания в среде D₂O и DOAc показывает, что реакция (7) необратима²⁷. В реакции (7) не происходит гидридного переноса, поскольку 2,2'-дифенофурил, полученный при сочетании 2-D-бензофурана, не содержит дейтерия⁵⁰.

Циклогексадиенильный интермедиат реакции (7) является аналогом устойчивых арениевых ионов, промежуточно образующихся во многих реакциях электрофильного замещения атома водорода в ароматическом ядре⁶⁸⁻⁷⁰. 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 заместителей⁷¹. Реакция (7) образования σ -арилпалладия (II) аналогична известным реакциям арениевых ионов⁷¹, например, реакции:

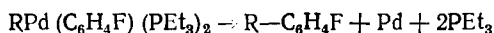


в которой циклогексадиенильный интермедиат зафиксирован методами УФ- и ПМР-спектроскопии ⁷².

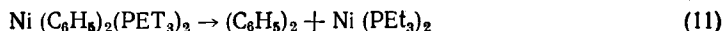
Дальнейшая судьба σ -арилпалладия (II) RPdX менее определена. Ван Хельден и Ферберг ² исключают радикальный распад RPdX , поскольку в атмосфере кислорода в продуктах реакции отсутствует фенол; кроме того, на ход реакции не влияют ингибиторы свободных радикалов. Наиболее вероятным представляется образование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



Основанием для такого предположения служит исключительная легкость образования продуктов сочетания из производных диарилртути (II) под действием $\text{Pd}(II)$ ³⁵. Прямой моделью реакции (9) является синтез и превращения σ -арильных соединений $\text{Ni}(II)$, $\text{Pd}(II)$ и $\text{Pt}(II)$ типа $\text{RM}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PEt}_3)_2$, где $\text{R} = \text{Ph}$ или Me ⁷³. Указанные соединения $\text{Ni}(II)$ и $\text{Pd}(II)$ разлагаются в растворе с образованием продуктов сочетания и нульвалентного металла:



Комплекс $\text{NiBr}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2$ быстро разлагается в толуоле при 80° с количественным выходом дифенила; предполагается ⁷³, 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 ^{22, 32} предполагалась атака RPdX на молекулу субстрата по уравнению (12).

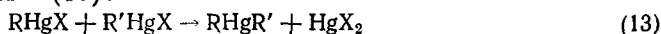


Реакция (12) не противоречит данным по влиянию заместителя в ароматическом ядре и по изотопным эффектам, но не согласуется с кинетическими данными. В связи с тем, что RPdX должен иметь более низкую электрофильную активность, чем PdX_2 , реакция (12) не может быть быстрее реакции (7). Таким образом, следовало 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 реакция типа (8) часто идет весьма быстро (подробнее об этом см. ⁷⁴). Вследствие глубокой аналогии реакций $\text{Hg}(II)$ и $\text{Pd}(II)$ с ненасыщенными соединениями ^{19, 74} наиболее показательны результаты для соединений $\text{Hg}(II)$. Кинетика и механизм обменных реакций алкильных и арильных производ-

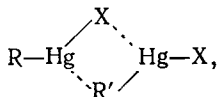
ных ртути(II) подробно изучены; имеющиеся данные⁷⁴ показывают, что такие реакции протекают достаточно легко. Это может служить указанием на участие стадии (8) в окислительном сочетании.

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 диариллов (т. е. распределение при условии равной вероятности реакций (8) для различных изомеров RPdX). Сопоставляя статистическое и экспериментальное распределения изомеров, можно получить информацию о скорости обменной реакции (8) для различных изомеров RPdX. Таким путем удастся выявить тонкие полярные эффекты группы R в реакции (8).

В качестве примера рассмотрим сочетание тиафена. Для этой реакции в НОАс под действием Pd(OAc)₂ при 70° и [C₄H₄S]=2,0 М экспериментально найденное соотношение 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-изомеров дитиенила составляет 6,4:13,8:1⁴⁶, 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 электрополярируемыми свойствами. Этот эффект известен для реакций «симметризации» RHgX⁷⁴ (13):



Установлено, что скорость реакции (13) образования несимметричных меркуропроизводных выше скорости самой быстрой из реакций образования симметричных производных R₂Hg и R₂'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_{xi}i⁷⁴. Предпочтительное образование несимметричных дитиенилов в реакции тиафена с Pd(OAc)₂ 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 кислота³², НОАс с добавкой НСlO₄²⁷) 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 диарилметаны³². Аналогичные продукты образуются под действием на алкилбензолы очень сильных окислителей: Со(III), Се(IV), Мп(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-

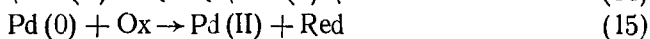
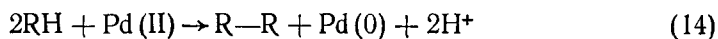
килзамещенных бензолов. Следует отметить, что даже $Tl(III)$, обычно реагирующий с ароматическими соединениями по механизму электрофильного замещения, в трифторуксусной кислоте способен отрывать электрон от RH с образованием катион-радикала⁷⁵ (глава III).

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_2 , $Cu(II)$, $Fe(III)$, $V(V)$, 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.

а) 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^{76, 77} и подробно рассмотрена для этих реакций в обзорах^{1, 18, 78}. 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 $E_0(Pd_{мет}/Pd(II))$ — стандартный окислительный потенциал пары $Pd_{мет}/Pd(II)$, 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.

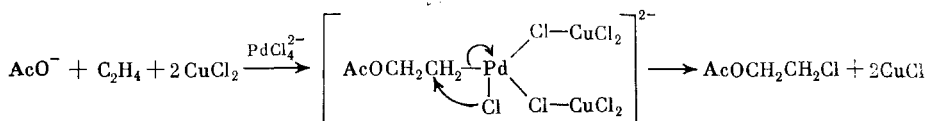
дах⁷⁹. Однако этот критерий не вполне правилен, поскольку в реальных каталитических системах восстановленный палладий в осадок не выпадает, а находится в растворе в виде комплексов $\text{Pd}(0)$ ⁷⁸. Такие комплексы состава $\text{Pd}(\text{олефин})_2$ зафиксированы в реакциях окисления этилена и пропилена в водных растворах $\text{Pd}(\text{II})$ ³⁷. 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^{37, 78}. 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 Cl^- ³⁷), 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 каталитической системе становится его способность образовывать комплексы $\text{Pd}(0)$ ³⁷.

Подбор оптимальных условий реакции для данного окислителя осуществляется обычно путем введения лигандов с определенными координационными свойствами по отношению к иону Pd^{2+} ⁷⁸. 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 Pd^{2+} (например, в разбавленных растворах перхлората или сульфата палладия), стандартный окислительный потенциал электродного процесса $\text{Pd}_{\text{мет}} = \text{Pd}^{2+} + 2e^-$ весьма велик ($E_0 = 0,987 \text{ в}$). В присутствии лигандов, связывающих Pd^{2+} в достаточно прочные комплексы (например, Cl^- , Br^- , CN^- и т. д.), абсолютное значение стандартного окислительного потенциала пары $\text{Pd}_{\text{мет}}/\text{Pd}(\text{II})$ уменьшается. Например, для электродного процесса $\text{Pd}_{\text{мет}} + 4\text{Cl}^- = \text{PdCl}_4^{2-} + 2e^-$ значение E_0 составляет $0,623 \text{ в}^{79}$. Отсюда следует, что при постоянном окислителе введение в реакционную систему лигандов, образующих прочные комплексы с 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 $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$ равен $1,228 \text{ в}^{79}$. 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 кислороду⁷⁸. 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 каталитический процесс окисления олефинов в карбонильные соединения и послужило мощным толчком к созданию целого ряда родственных процессов каталитического окисления, включая реакции окислительного сочетания¹. В связи с этим нам представляется очень важ-

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

Прежде чем перейти к обсуждению работ по каталитическим 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)³⁷, ион Pd²⁺ 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 CuCl₂ в реакции окисления этилена в воде и HOAc в качестве побочных продуктов образуются насыщенные хлорпроизводные — этиленхлоргидрин⁸⁰ и β-хлорэтилацетат⁸¹ соответственно. Поскольку это происходит только в присутствии CuCl₂, предполагается⁸¹, что реакция идет через гетеролитическое расщепление связи C—Pd с переносом лиганда:



Аналогично в реакции фенилртути(II) с этиленом получены β-галогидные насыщенные продукты сочетания⁸². Показано⁸³, что при взаимодействии бензола, алкилбензолов или их ртутных производных с Pd(II) в присутствии анионов AcO⁻, Cl⁻ и т. д. введение окислителя (например, K₂Cr₂O₇) 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⁺ 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 умеренной 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 Pd²⁺ 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 Балдера³. Соли меди(II) эффективны как окислители Pd(0) в реак-

циях сочетания ароматических систем, обладающих высокой реакционной способностью, таких как гетероциклы ряда тиафена 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⁻)⁷⁸. Оптимальная концентрация Cl⁻ в контактном растворе в воде составляет около 1 М⁸⁴, 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⁻ 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 CuCl₂ эффективно окисляет арильные производные ртути(II)⁵ и арилсульфиновые кислоты⁶⁵ в диарилы с выходом до 800% (здесь и далее выходы даны в расчете на Pd(II)). Сочетание бензола в трифторуксусной кислоте под действием ацетата меди(II) протекает очень медленно³².

Катализированное Pd(II) окислительное сочетание фурана, тиафена и их производных под действием солей меди идет очень легко и может использоваться как удобный препаративный метод синтеза соответствующих производных дифурила, дитиенила и фурилтиофена^{44, 45, 47, 85}. Соли меди не оказывают существенного влияния на изомерный состав продуктов сочетания. Реакция идет как в водных, так и в органических растворителях (ДМФА, НОАс 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 угля⁴⁵.

Использование солей железа(III) как окислителя в катализированном Pd(II) сочетании тиафена в водном растворе позволяет получать дитиенил с выходом более 700%^{44, 47}. Изомерный состав дитиенила существенно зависит от присутствия ионов хлора в реакционной среде⁴⁷. 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 сложен⁸⁶. Увеличение концентраций H⁺ и Fe³⁺ ведет к росту выхода 2,3'-изомера, но снижает каталитическую активность. Влияние H⁺ объяснено⁴⁷ протонированием тиафена по атому серы, при котором происходит дезактивация ароматической системы, особенно в положении 2 тиафенового кольца. Аналогичное влияние иона Fe³⁺, по-видимому, обусловлено его координацией по атому серы. Возможно, что последнее благоприятствует протеканию сочетания тиафена по согласованному механизму⁴⁷. Конкурентное влияние иона Cl⁻ на скорости стадий (14) и (15) приводит к экстремальной зависимости каталитической активности от [Cl⁻]. В бесхлоридных системах добавка солей ртути(II) резко ускоряет реакцию и приводит к 100%-ному образованию 2,2'-дитиенила⁴⁷. Кроме Fe³⁺, в качестве окислителя в сочетании тиафена в водном растворе пригоден V₂O₅⁴⁷. Соли Fe(III) и V(V) использованы как окислители при сочетании бензола, нафталина и их производных в среде H₂SO₄⁶.

Регенерация Pd(II) может быть осуществлена также соединениями Ti(III). На это указывает образование дифенила (с выходом около 400%) при взаимодействии избытка $C_6H_5Ti(OAc)ClO_4$ с Pd(II) ⁶³.

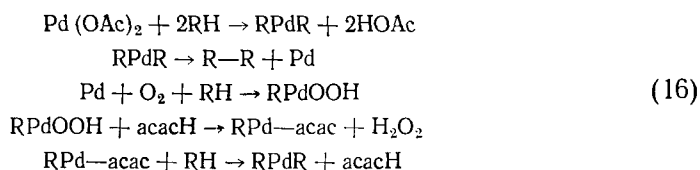
в) Окисление кислородом

Указания о возможности регенерации Pd(II) кислородом без сокатализаторов содержатся уже в первых работах ^{2, 29} 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 ^{25, 29}, однако выход дифенила в этих условиях мал (160% за 8 час при 100°) ²⁵. 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%) ⁴¹.

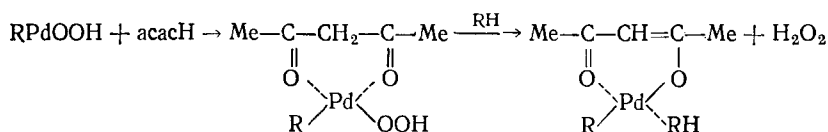
Соединение $Pd(ClO_4)_2$ катализирует сочетание бензола под действием кислорода (1 атм) в водной HOAc в присутствии $HClO_4$ ⁸⁷. Выход дифенила линейно растет со временем (220% за 8 час при 68°) и зависит от концентрации $HClO_4$ (выход максимальный при $[HClO_4] = 2-4 M$). Активность Pd(II) заметно 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 диариллов убывает в ряду: толуол > *n*-ксилол > *o*-ксилол > *m*-ксилол > бензол > хлорбензол. Из *o*-ксилола образуется преимущественно 3,4,3',4'-дихилл, из толуола — в основном 3,4'-дихилл. Ион Fe^{3+} является в этой реакции скорее окислителем, а не сокатализатором, поскольку нет данных о поглощении кислорода, а также не достигнуты выходы диариллов, 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 ^{88, 89}, относительная реакционная способность ароматических соединений ⁹⁰, изотопные эффекты ⁹¹, обсуждался механизм реакции сочетания ^{92, 93}. Реакцию обычно проводят при температуре 150° со смесью $O_2 + N_2$ (1:1), чтобы исключить образование взрывоопасных смесей паров органических веществ с кислородом ⁸⁸. Выход продуктов сочетания растет с увеличением давления газовой смеси до 50 атм и далее перестает зависеть от давления ⁸⁹. Каталитическая активность Pd(II) убывает с ростом концентрации $Pd(OAc)_2$, хотя абсолютный выход диариллов при этом возрастает ⁹¹. Выход растет при добавках к реакционной смеси β-дикетонов (лучше ацетилаcetона) и ЭДТА. Добавки полярных растворителей, минеральных кислот, ацетатов щелочных металлов, а также лигандов, таких как трифенилфосфин, дипиридил, пиридин, ион хлора, диены и т. д., существенно снижают выход продуктов окислительного сочетания ⁸⁹. Катализатор имеет высокую активность в течение длительного времени. Так, при сочетании толуола в присутствии $Pd(OAc)_2$ и ацетилаcetона выход дихилла за 16 час составил 20 600% ⁸⁸. Влияние заместителя в бензольном ядре на выход диариллов типичен для реакций, протекающих через электрофильное замещение в ароматическом ядре: толуол > *o*-ксилол > *m*-ксилол > *n*-ксилол > мезитилен ⁸⁹. Механизм реакции еще недостаточно ясен.

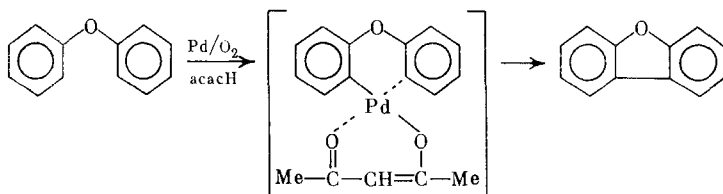
Предложена схема каталитического процесса, в которой кислород осуществляет как регенерацию Pd(II), так и отрыв атома H от молекулы ароматического соединения^{92, 93}:



Предполагается, что ацетилацетон (acacH) способствует реакции за счет образования устойчивого комплекса *цис*-диарилпалладия(II), который далее легко дает продукты сочетания⁹².

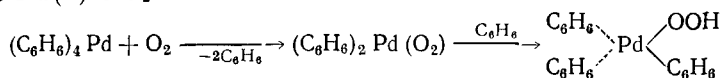


Интересно, что дифениловый эфир вступает в реакцию внутримолекулярного сочетания. Это объяснено⁹² возможностью образования в первом случае энергетически выгодного переходного состояния с шести-электронной π -системой,



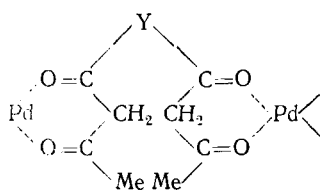
По-видимому, здесь также существенна благоприятная исходная ориентация в одной плоскости бензольных ядер дифенилового эфира (за счет сопряжения через атом кислорода).

Высказывалось мнение о возможном сходстве рассматриваемой реакции с окислением трифенилфосфина и алкилизотиоцианидов кислородом, протекающим через комплексы Pd(0) с молекулярным кислородом⁹⁴. В связи с этим предполагалось⁹¹, что реакция (16) идет через комплекс Pd(0) с O₂:

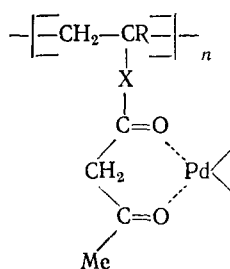


Участие в реакции свободных радикалов, по-видимому, исключено, поскольку на протекание реакции сочетания не оказывают влияние ингибиторы свободных радикалов⁹².

В патентной литературе⁸⁻¹⁵ содержатся сведения о возможных путях практической реализации процесса окислительного сочетания ароматических углеводородов при повышенных температуре и давлении O₂. 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 Доблера¹⁶ 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



(А)



(Б)

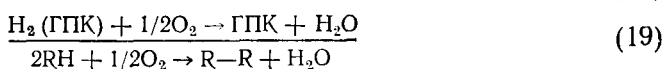
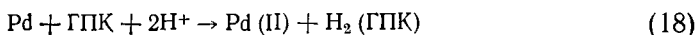
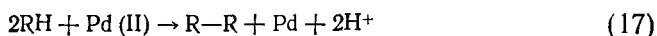
Эти катализаторы по существу являются комплексами Pd(II) с дикетонами, закрепленными на твердой поверхности. Химически указанные катализаторы эквивалентны рассмотренным выше гомогенным катализаторам на основе Pd(OAc)₂ и ацетилацетона; это проявляется в близости условий соответствующих реакций. Принципиальное 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 время⁹⁵, 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 осложняющих применение закрепленных комплексов металлов.

2) 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 O₂. 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 Cu(I) кислородом идет очень быстро; однако в органических средах, где чаще всего проводят окислительное сочетание, эта реакция идет очень медленно вследствие низкой растворимости CuCl⁹⁶.

Матвеев и сотр. предложили гетерополиоксиды (ГПО) в качестве новых обратимо действующих окислителей, пригодных для использования в катализируемых Pd(II) жидкофазных реакциях окисления олефинов^{97, 98}, окислительного сочетания ароматических соединений^{99, 100} и др. Установлено⁹⁹, что многие ГПО молибдена и вольфрама, имеющие достаточно высокий потенциал для окисления Pd(0) в Pd(II), могут быть использованы для этой цели, в том числе ГПО 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 H_{3+n}PMo_{12-n}VnO₄₀ (далее обозначены ГПО-*n*, *n* = 1—8). Ванадийсодержащие ГПО-*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 H₂(ГПО) — восстановленная форма ГПО^{99, 100}.



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 каталитической активности $Pd(II)$ и исключить побочную реакцию хлорирования ароматических соединений, которая протекает в присутствии ионов хлора. Имеются обзоры^{101, 102} и специальная монография¹⁰³ 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 спектры¹⁰⁴, термодинамика¹⁰⁵ и кинетика¹⁰⁶ окислительно-восстановительных реакций ГПК-л. 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 $Pd(II)/ГПК-2$ ^{99, 100}. Реакция идет в водной уксусной кислоте под давлением O_2 , равном 1,5 атм. Выход диариллов в расчете на поглощенный O_2 в сочетании бензола, толуола, *о*-ксилола и дурола (характеризующий селективность реакции) достигает 70—93%⁹⁹. 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, *о*-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 *о*-ксилола в присутствии ртути(II) возрастает выход 3,4,3',4'-изомера. Интересно, что подобным образом на соотношение изомерных диариллов влияет замена растворителя НОАс на сульфолан⁹⁹.

Кинетические данные, полученные для сочетания производных бензола в присутствии ГПК-2¹⁰⁰, также согласуются с представлением об этой реакции как электрофильном ароматическом замещении: электроположительные заместители ($OSCH_3$, $N(CH_3)_2$, OC_6H_5 , алкил) ускоряют

реакцию, электроотрицательные заместители (Cl , COOH , 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 М. Порядки реакции по 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 кислородом¹⁰⁰.

Очень существенно, что сочетание в присутствии ГПК идет в весьма мягких условиях: при температуре 50—90° и давлении O_2 , равном 1,5 атм. Это выгодно отличает данный процесс от катализируемого $\text{Pd}(\text{II})$ окислительного сочетания в отсутствие обратимого окислителя, протекающего при парциальном давлении кислорода около 25 атм.

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. Препаративное 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 RH к окислителю с образованием катион-радикала. Механизм окислительного сочетания зависит также от природы 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 RH благоприятствует протеканию реакции по механизму электронного переноса с образованием катион-радикала.

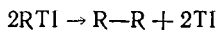
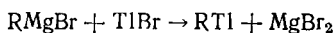
1. Сочетание по механизму электрофильного замещения

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 HOAc с образованием дифенила²⁷. Тoluол с $\text{Pt}(\text{OAc})_2$ в среде HOAc в присутствии HClO_4 дает фенилтолилметан²⁷. Платинохлористоводородная кислота активна в реакции сочетания фурана в дифурил⁴⁵, а также легко вызывает сочетание толуола в HOAc в присутствии $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ и HClO_4 с образованием, главным образом, 4,4'-дитолила³⁵. Глубина восстановления $\text{Pt}(\text{IV})$ зависит от концентрации HClO_4 . В слабо кислой среде восстановление $\text{Pt}(\text{IV})$ идет до $\text{Pt}(\text{II})$, в сильно кислой среде до $\text{Pt}(0)$ ³⁵. В последнем случае образуется 2 моля диарила на моль $\text{Pt}(\text{IV})$. Предполагается³⁵, что добавки HClO_4 увеличивают электрофильную активность $\text{Pt}(\text{II})$ за счет образования $\text{Pt}(\text{ClO}_4)_2$. Реакция сочетания бензола под действием H_2PtCl_6 идет с низкой избирательностью в отношении дифенила в воде и водной HOAc ¹⁰⁷; главным

продуктом является хлорбензол. При этом Pt(IV) восстанавливается до Pt(II), причем реакция идет автокаталитически, так как Pt(II) катализирует реакцию сочетания с участием Pt(IV)¹⁰⁷. Предложен механизм сочетания бензола с промежуточным образованием σ -фенилплатины (II)¹⁰⁷. 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 соединениях¹⁰⁷.

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, Au₂O₃ с толуолом в НОАс в присутствии HClO₄ дает дитоллил²⁷. При сочетании бензола под действием Au(III) в среде D₂O, так же как и в случае Pd(II), дейтерирования бензола не наблюдается²⁷. Соединения Ru(IV) и Ru(III) малоэффективны в реакциях сочетания бензола³⁰ и фурана⁴⁵.

Как уже отмечалось, соединения Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Os, Pt, так же как и соединения Pd(II), взаимодействуют с реактивом Гриньяра с образованием продуктов сочетания⁶⁴. Недавно диарилы с высоким выходом получены из реактива Гриньяра под действием TI(I)¹⁰⁸. Ход реакции может быть представлен уравнениями:

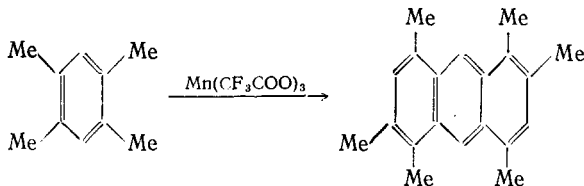


Однако образование в небольшом количестве производных арилталлия (III) и арилбромидов указывает на более сложный механизм реакции.

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 диариллов, диарилметанов и арилтрифторацетатов^{109, 110}. Состав продуктов зависит от природы RH и отношения [RH] : [Me]. Бензол при отношении [RH] : [Co(III)] = 0,5 дает фенилтрифторацетат с количественным выходом¹⁰⁹; при избытке бензола в продуктах найден дифенил. Однако выход дифенила незначителен, поскольку сам дифенил окисляется Co(III) значительно быстрее бензола¹⁰⁹. Аналогично бензол взаимодействует с Ce(IV)¹¹¹. Толуол и *n*-ксилол дают бензилтрифторацетаты, диарилметаны и высшие олигомеры; анизол — главным образом 4,4'-диметоксифенил (30%). В случае окисления мезитилена преимущественно образуется димезитил наряду с диарилметаном. Дурол дает диарилметан и лишь следы диарила. Действием трифторацетатов Co(III) или Mn(III) на дурол, кроме диарилметана, получен гексаметилянтрацен¹¹⁰.



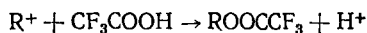
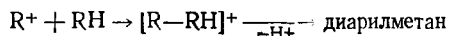
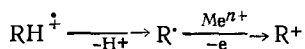
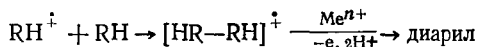
Нафталин в этих условиях с низким выходом дает 1,1'-динафтил¹¹⁰. Реакции Co(III), Mn(III) и Ce(IV) с ароматическими углеводородами имеют большое качественное сходство, несмотря на некоторые количественные различия в реакционной способности и соотношении продуктов¹¹⁰.

Аналогично окислению соединениями Co, Mn, Ce протекает гетерогенное окисление полиметилзамещенных бензолов хлоридом Fe(III) в неполярных средах^{112, 113}. В этом случае наряду с диарилами и диарилметанами образуются хлорпроизводные ароматических соединений и полимеры. Подобным образом алкилбензолы реагируют с SbCl₅¹¹⁴.

Интересно, что превращения перфторированных ароматических карбокатионов в растворе SbCl₅ также приводят к продуктам сочетания — перфторированным полиарилам. Например, реакцией перфторгексадиена с пентафторбензолом получен перфтор-1,3,5-трифенилбензол (80%)¹¹⁵.

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 мезитиле-ном в присутствии FeCl₃ позволяет выделить 1-(2,4,6-триметилфенил)нафталин с выходом 35%¹¹³.

Можно считать установленным, что реакции ароматических соединений с сильными одноэлектронными окислителями идут по радикальному механизму с медленной стадией переноса электрона от RH к окислителю^{109–113}. На это указывают следующие данные. Реакционная способность RH возрастает в ряду: бензол < толуол < *n*-ксилол < мезитиле-н < 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)^{109, 116}. Механизм реакции может быть представлен^{109–113} уравнениями:



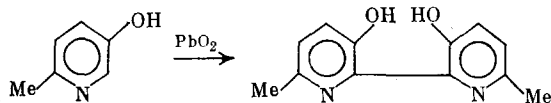
Перенос электрона осуществляется в молекулярном комплексе [RH, Meⁿ⁺], распад которого дает катион-радикал RH^{·+}. В дальнейшем RH^{·+} может атаковать молекулу RH с образованием продуктов сочетания, или терять протон и электрон под действием основания и Meⁿ⁺ и превращаться в карбониевый ион R⁺. Последний 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 электрона¹¹⁰.

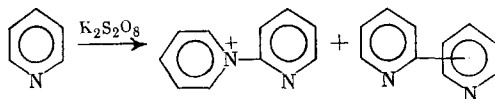
Под действием $Tl(III)$ в водной $HClO_4$ и в $HOAc$ медленно с низким выходом проходит реакция сочетания бензола и толуола в диарилы^{117, 118}. Добавки $Pd(II)$ резко повышают выход диариллов за счет замещения $Tl(III)$ на $Pd(II)$ в арильных производных $Tl(III)$ ¹¹⁷. Хорошо известно, что $Tl(III)$ обычно реагирует с ароматическими соединениями по механизму электрофильного замещения¹¹⁹. Многочисленные арилталлиевые производные выделены и хорошо охарактеризованы. Однако Элсон и Кочи⁷⁵ сообщили, что им удалось наблюдать методом ЭПР катион-радикалы дурола и 4,4'-дитолила в условиях таллирования дуrolа 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 диариллов, диарилметанов, ариловых эфиров, при этом побочно образуются производные арилсвинца(IV)^{120, 121}; состав продуктов зависит от условий проведения реакции. В трихлоруксусной кислоте $Pb(IV)$ дает продукты металлирования RH , например, из анизолла получен *n*-метоксифенилсвинец(IV) (50%)¹²⁰. В более жестких условиях в трифторуксусной кислоте реакция $Pb(IV)$ с метилбензолами протекает по радикальному механизму¹²¹, 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 предположил¹¹⁰, 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-пиридины с PbO_2 в бензольном растворе дают производные 2,2'-дипиридила, которые замечательны своей флюоресценцией в видимой области света под действием УФ-облучения¹²².



Пиридин окисляется персульфатом калия в водном растворе с образованием пиридилпиридиниевого катиона и смеси изомеров дипиридила¹²³.



Соотношение продуктов реакции зависит от pH среды; в кислых средах преимущественно образуется пиридилпиридиниевый 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, удастся 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 каталитического 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 некаталитическим 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 поликонденсации¹²⁴, 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 дигетарилов еще недостаточно выяснены вследствие трудности их получения.

Наиболее сложной проблемой, стоящей на пути практического использования каталитического окислительного сочетания, является отделение катализатора от труднолетучих продуктов сочетания. Это — специфический недостаток гомогенных каталитических 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, 1Н122.
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. P. 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. Гольдшлегер, М. Л. Хидекель, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 675.
31. К. 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.*, 1, 1974, 1289.
33. Н. Ф. Гольдшлегер, 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. Яцимирский, 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. Смир, *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 № 507574 (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. Иоффе, А. Н. Несмеянов, *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. Вольпин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, 2130.
67. К. Ингольд, *Теоретические основы органической химии*, «Мир», М., 1973, гл. 6.
68. А. И. Шатенштейн, 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. Коптюг, в сб. *Современные проблемы химии карбониевых ионов*, «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, 1975, стр. 6.
72. В. И. Соколов, В. В. Башилов, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, 197, 101 (1971).
73. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2360 (1974).

74. О. А. Реутов, 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. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН СССР, 130, 820 (1960).
78. И. И. Моисеев, 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 каталитические 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. Меннenga, 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. А. 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.

Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск