

УДК 542.943 : 547.29 + 39 + 46 + 47

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ

Ю. А. Сергучев, И. П. Белецкая

Изложено современное состояние исследований по декарбоксилированию карбоновых кислот при действии различных окислительных систем. Рассмотрена зависимость выхода и состава продуктов реакции от строения карбоновой кислоты, вида окислителя и его лигандного окружения, природы растворителя и механизма реакции. Обсуждено промежуточное участие радикалов и ионов, возникающих в результате последовательных процессов одноэлектронного переноса, в образовании разнообразных продуктов декарбоксилирования.

Библиография — 156 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2257
II. Термическое декарбоксилирование при действии солей переходных металлов и персульфатов	2259
III. Фотохимическое декарбоксилирование	2277
IV. Иницированное декарбоксилирование	2280
V. Эффект лигандов в окислительном декарбоксилировании карбоновых кислот	2281

I. ВВЕДЕНИЕ

Известными способами получения алканов являются реакции декарбоксилирования карбоновых кислот при сплавлении солей щелочных металлов с едкой щелочью и при анодном окислении кислот и их солей (реакция Кольбе). Наряду с алканами в реакции Кольбе получают алкены, спирты, сложные и простые эфиры, выход которых в определенных условиях может превышать выход алканов¹⁻⁴.

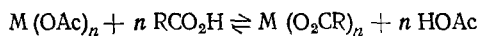
В последние годы интенсивно исследуется окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот, протекающее при действии солей переходных металлов и персульфатов. Практическая ценность окислительного декарбоксилирования заключается в том, что с помощью этого процесса можно получать ряд важных химических продуктов (алканы, алкены, простые и сложные эфиры, спирты, алкилгалогениды и пр.).

Цель данного обзора — рассмотрение и, по возможности, обобщение результатов исследований декарбоксилирования карбоновых кислот при действии различных окислительных систем. Приведенная в обзоре литература охватывает в основном период последних 30 лет. При этом в обзор не включены реакции декарбоксилирования серебряных солей карбоновых кислот, протекающие при действии галогенов в апротонных растворителях и приводящие к алкилгалогенидам (реакция Бородина — Хундикера) и к сложным эфирам (реакция Симонини). Реакции Бородина — Хундикера посвящен обзор¹⁸, после которого в литературе опубликовано мало работ по исследованию этого процесса. Кроме того, обе эти реакции носят сложный характер, механизм их не вполне ясен, а изучение часто осложнено гетерогенными условиями реакции.

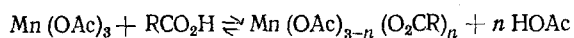
Из рассмотрения исключено также декарбоксилирование при действии электрофильных агентов (бром, H^+) в протонных средах, декарбоксилирование, протекающее в основных растворителях и ферментативное декарбоксилирование, обладающее особой специфичностью. Реакциям декарбоксилирования, приводящим к металлоорганическим соединениям, посвящена монография¹⁹, поэтому мы ограничились рассмотрением лишь общих закономерностей реакций этого типа. То же относится и к реакциям декарбоксилирования, сопряженным с окислением²⁰, т. е. к реакциям окисления углеводородного радикала кислоты, которые сопровождаются декарбоксилированием.

II. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

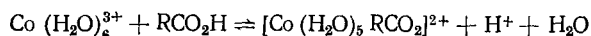
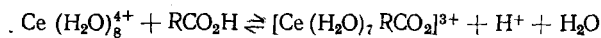
Реакции карбоновых кислот с солями переходных металлов, как правило, исследовались в воде, ацетонитриле, бензоле и в самих карбоновых кислотах. Быстрой предравновесной стадией декарбоксилирования в карбоновых кислотах и в бензоле в присутствии солей металлов является образование карбоксилатов металлов:



Карбоксилаты металлов подробно изучены различными физико-химическими методами. Исследование спектров поглощения карбоксилатов свинца в ИК- и УФ-областях (при 220—270 нм) позволило отнести их к комплексам с переносом заряда²¹. Растворы ацетата Se^{4+} в карбоновых кислотах имеют желто-оранжевую окраску²² и стабильны в течение нескольких дней, если их держать в темноте в отсутствие воды и воздуха. Комплекс церия с уксусной кислотой в водных растворах имеет полосу поглощения с максимумом 286 нм²³. Мономерные, димерные и тримерные комплексы церия с уксусной кислотой обнаружены спектрофотометрически²⁴. Валерат Ti^{3+} в циклогексане имеет широкую полосу поглощений в ближней УФ-области до 360 нм²⁵. При исследовании масс-спектров карбоксилатов Ti^{3+} обнаружены ионы $(CH_3CO_2)_3Ti^+$, $(C_6H_5CO_2)_nTi^+$, где $n=1$ или 2²⁶. В ацетате Co^{3+} , который в уксусной кислоте существует в виде димеров, ацетоксигруппы легко замещаются на анионы масляной, изомасляной и пивалиновой кислот²⁷. По-видимому, не всегда можно ожидать полного замещения ацетоксигрупп в ацетатах металлов на карбоксилатные группы высших кислот, неполное замещение обнаружено при реакции ацетата Mn^{3+} с пивалиновой кислотой²⁸.



В водной среде катионы Ce^{4+} ²³ и Co^{3+} ¹⁴ взаимодействуют с недиссоциированными формами кислот:



Распад карбоксилатов металлов, сопровождающийся декарбоксилированием, может происходить при нагревании; такой процесс назван нами термическим окислительным декарбоксилированием. Выход и состав продуктов этой реакции зависят от структуры кислоты; в связи с этим далее литературный материал рассмотрен для различных типов карбоновых кислот.

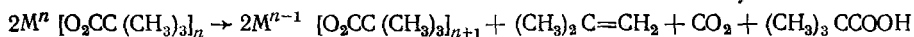
1. Алкан- и аралканкарбоновые кислоты

В результате термического окислительного декарбоксилирования алкан- и аралканкарбоновых кислот получаются алканы, алкены, сложные эфиры и другие продукты, выход которых существенно зависит от строения карбоновой кислоты RCOOH . При одном и том же окислителе выход алкенов и эфиров уменьшается в ряду R : третичный > вторичный > первичный. Такой порядок коррелирует с увеличением ионизационного потенциала радикалов и уменьшением стабильности карбониевых ионов ¹⁶.

Выход и состав продуктов декарбоксилирования также существенно зависят от вида окислителя и от механизма реакции, поэтому дальнейшее рассмотрение термического окислительного декарбоксилирования в этом разделе полезно связать с особенностями механизма реакции для следующих четырех групп окислителей: одноэлектронные (Ce^{4+} , Ag^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+}), двухэлектронные (Pb^{4+} и Ti^{3+}), бинарные системы, содержащие Cu^{2+} ($\text{Pb}^{4+}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$) и персульфаты.

а) Одноэлектронные окислители

Уравнения реакций декарбоксилирования при действии (Co^{3+}) ²⁷, (Mn^{3+}) ²⁸, (Ce^{4+}) ²⁹, (Ag^{2+}) ³⁰, в которых происходит образование главным образом продуктов одноэлектронного или двухэлектронного окисления, имеют вид:

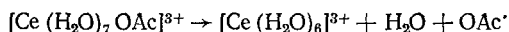


Интересно рассмотреть, как изменяется состав продуктов термического окислительного декарбоксилирования в зависимости от вида иона металла. Четкой зависимости выхода продуктов декарбоксилирования от нормальных потенциалов восстановления ионов металлов не обнаружено ¹⁶. Так, потенциал восстановления Cu^{2+} (0,153 эВ) значительно ниже, чем у Co^{3+} (1,84 эВ), Ag^{2+} (2,0 эВ), Ce^{4+} (1,70 эВ), Mn^{3+} (1,51 эВ), но выход продуктов полного окисления (алкенов и эфиров) больше при проведении реакции в присутствии Cu^{2+} ^{15, 16, 31}.

Из данных работ ²⁷⁻³⁰ следует, что зависимость отношения выхода продуктов полного окисления к выходу продуктов одноэлектронного окисления (алканов) от вида окислителя различна для кислот разного строения. Для масляной кислоты это соотношение изменяется в порядке $\text{Ag}^{2+} > \text{Ce}^{4+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Co}^{3+}$, для изомасляной $\text{Ce}^{4+} > \text{Ag}^{2+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Co}^{3+}$,

а для пивалиновой $\text{Ag}^{2+} \simeq \text{Co}^{3+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Ce}^{4+}$. Правда, приведенные данные взяты из нескольких работ, в которых условия реакции не были идентичными, так что сделать надежные выводы о зависимости выхода продуктов реакции от вида окислителя весьма затруднительно. По-видимому, выход и состав продуктов реакции в значительно большей степени зависят от механизма декарбоксилирования, чем от потенциала восстановления иона металла.

Как показано кинетическими исследованиями²³, лимитирующей стадией декарбоксилирования уксусной кислоты при действии Ce^{4+} в водной среде является распад комплекса:

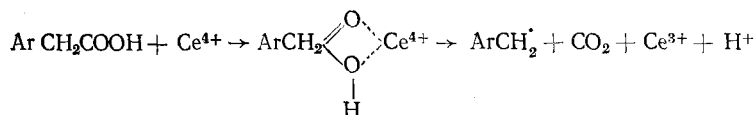


Дальнейший распад ацетокси-радикала до метильного радикала приводит к образованию метана в качестве главного продукта. В смеси вода — ацетонитрил реакция протекает быстрее, чем в воде.

Изучалась кинетика окислительного декарбоксилирования алкан- и аралканкарбоновых кислот в водной среде при действии (Ce^{4+})^{32–37} и (Ag^{2+})³⁸. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка (первого по окислителю и первого по карбоновой кислоте). Реакция катализируется добавками ионов Ag^+ и H^+ . По мнению авторов, сначала обратимо образуется аддукт между молекулой кислоты и Ag^+ , который при действии Ce^{4+} распадается с образованием ацилокси-радикалов RCOO^{\cdot} . Реакция лимитируется стадией распада комплекса; это дополнительно подтверждается тем, что величины констант равновесия процесса образования комплексов Ce^{4+} — спирт нечувствительны к электронным эффектам³⁹, в то время как скорость декарбоксилирования существенно зависит от вида заместителя. Это видно из следующих данных²³ (50° , $\mu=1, 2$, $[\text{H}^+]=1 \text{ M}$):

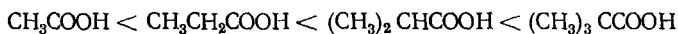
Карбоновая кислота	Изомаляная	Пропионовая	Уксусная	Хлоруксусная
$k_2 \cdot 10^4, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	17,5	3,25	1,25	0,71

Логарифмы относительных констант скорости декарбоксилирования замещенных фенилуксусных кислот в водном ацетонитриле коррелируют с значениями σ^+ заместителей⁴⁰. Полученная величина $\rho = -2,93 \pm 0,48$ говорит о полярной структуре переходного состояния:



На образование бензильных радикалов в этой реакции указывает увеличение выхода бензальдегида в присутствии кислорода.

Полагают²³, что механизм окисления карбоновых кислот при действии Ce^{4+} является внутрисферным. Аналогичный механизм приписывается реакции карбоновых кислот с солями Co^{3+} , в которой образование бензильных радикалов подтверждается обнаружением в продуктах реакции дибензила (1%)⁴⁴. При окислении ω -фенилалканкарбоновых кислот солями кобальта в водно-ацетоновых растворах образование промежуточных радикалов доказывали, используя бромформ в качестве ловушки и идентифицируя получающиеся алкилбромиды⁴¹. Скорость декарбоксилирования алифатических кислот при действии Co^{3+} изменяется в следующем ряду⁴⁴:

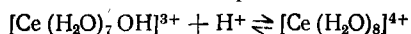


В этом ряду энергия активации снижается на 4 ккал/моль при замене α -атома водорода на метильную группу. В связи с тем, что индуктивное влияние CH_3 -группы на гомолиз связи $\text{O}-\text{Co}$ через систему $\text{R}-\text{COO}$ должно быть слабым, возможно двухстадийное разложение комплекса с предварительным образованием ацилоксирадикала. Однако, поскольку стабильность радикалов увеличивается в порядке $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{изо-C}_3\text{H}_7 < \text{трет-C}_4\text{H}_9$, авторы¹⁴ считают более вероятным синхронный механизм разложения карбоксилатов кобальта.

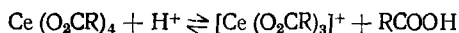
Значительная зависимость скорости реакции от природы алкильных групп карбоновой кислоты в ряду: пивалиновая > изомасляная > масляная при действии (Co^{3+})^{14, 27}, (Mn^{3+})²⁸ или (Ag^{2+})³⁸ приводит к заключению о синхронном механизме образования алкильных радикалов R. Напротив, малое различие в скорости декарбоксилирования кислот различной структуры при действии (Ce^{4+})^{23, 29} говорит об образовании ацилокси-радикалов RCOO^\cdot .

Исследование кинетики декарбоксилирования карбоновых кислот при действии (Co^{3+})²⁷ и (Mn^{3+})²⁸ в растворах самих карбоновых кислот показало, что в кинетическое уравнение реакции концентрация соответствующих карбоксилатов металлов входит в первой степени. Значение энергии активации при окислении пивалиновой кислоты солями кобальта при 61–100°C составляет 30 ккал/моль, а при действии солей марганца в присутствии 3,5 М уксусной кислоты 34,6 ккал/моль. Эти значения близки к величинам энергии распада карбоксилатов, которые меньше 40 ккал/моль. Константа скорости окисления пивалиновой кислоты под действием Mn^{3+} ($\sim 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, 70°C) больше, чем константа скорости аналогичной реакции с ионами Co^{3+} ($\sim 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, 71°C). Для этих двух окислителей наблюдается также различный выход продуктов. При переходе от Mn^{3+} к Co^{3+} отношение выхода продуктов полного окисления (алкенов, сложных эфиров) к выходу продуктов одноэлектронного окисления (алканов) изменяется от 0,3 до 0,2 при декарбоксилировании масляной кислоты и от 0,5 до 0,3 при декарбоксилировании изомасляной кислоты. Вероятно, увеличение выхода алкенов и эфиров связано с тем, что скорость окисления радикалов до карбониевых ионов при действии Mn^{3+} больше, чем при действии Co^{3+} .

Существенное влияние на скорость декарбоксилирования и выход продуктов реакции оказывает концентрация протонов в растворе. Скорость декарбоксилирования уксусной кислоты в водной среде при действии Ce^{4+} увеличивается с ростом концентрации протонов, по-видимому, вследствие увеличения редокс-потенциала системы $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$, что говорит о большей активности негидролизированных комплексов²³.

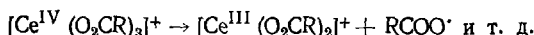


При реакции карбоновых кислот с Co^{3+} в воде гидролизированные комплексы состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ реагируют с кислотами легче, чем негидролизированные, поэтому при увеличении концентрации HClO_4 скорость декарбоксилирования уменьшается¹⁴. Однако при использовании самих карбоновых кислот в качестве растворителей декарбоксилирование под действием всех металлов (Mn^{3+})²⁸, (Co^{3+})²⁷, (Ce^{4+})²⁹ катализируется добавками сильных кислот— HClO_4 , ClCCOOH . При этом увеличивается, как правило, выход алкенов и сложных эфиров. Полагают, что это связано с образованием положительно заряженного комплекса

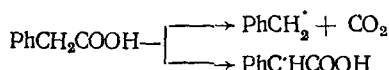


который, являясь координационно-ненасыщенным, подвергается окислительно-восстановительному распаду с большей легкостью, чем соответ-

ствующий нейтральный комплекс ²⁹:



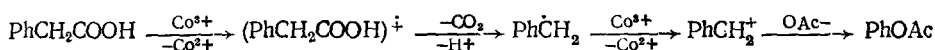
Интересно отметить, что с декарбоксилированием фенилуксусных кислот конкурируют реакции окисления углеводородной цепи ^{14, 42}:



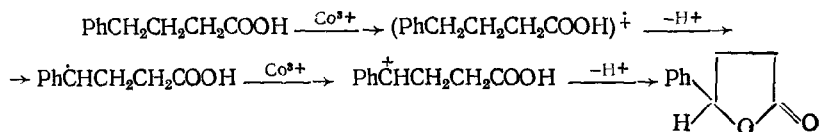
Связь Н—С окисляется довольно легко при взаимодействии муравьиной кислоты с (Ag^{2+}) ⁴³, (Mn^{3+}) ⁴⁴, (Ti^{3+}) ⁴⁵, (Hg^{2+}) ⁴⁶.

Авторы работы ⁴² на основании высокого значения ρ , не характерного для свободно-радикального процесса, и наблюдения сигналов катион-радикалов в спектре ЭПР высказали предположение, что окислительное декарбоксилирование арилуксусных кислот ацетатом кобальта в водной среде включает стадию одноэлектронного окисления бензольного кольца. Подобное значение ρ , равное $-2,91$, получено при окислительном декарбоксилировании замещенных фенилуксусных кислот церий-аммонийнитратом в 30%-ном водном ацетонитриле ⁴⁰. Промежуточное образование катион-радикала наблюдалось также при электрохимическом окислении солей метоксифенилуксусной кислоты ⁴⁷⁻⁴⁹.

Необходимо отметить, что если образование свободных радикалов на первой стадии декарбоксилирования в водных растворах доказано достаточно убедительно, то их дальнейшее окисление до карбониевых ионов изучено в значительно меньшей степени. По-видимому, это связано с трудностью количественного выделения и идентификации продуктов в водной среде, а также с возможностью вторичных процессов окисления продуктов, полученных из радикалов. Наиболее убедительными доказательствами промежуточного образования карбониевых ионов при окислении арилуксусных кислот солями кобальта в уксусной кислоте являются высокие (50—100%) выходы фенилацетатов ⁴².



В пользу катион-радикального механизма декарбоксилирования арилкарбоновых кислот солями кобальта говорит также образование γ -фенилбутиролактона (выход $>25\%$) при взаимодействии γ -фенилмасляной кислоты с ацетатом кобальта:

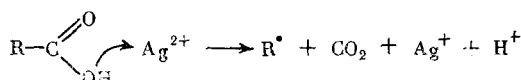
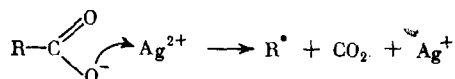


Полагают ²⁹, что окисление радикалов при окислительном декарбоксилировании под действием Ce^{4+} в карбоновых кислотах происходит по внутрисферному механизму через образование алкилцериевого интермедиата. Последний превращается в Ce^{3+} и карбониевый ион, из которого образуются алкены и сложные эфиры:



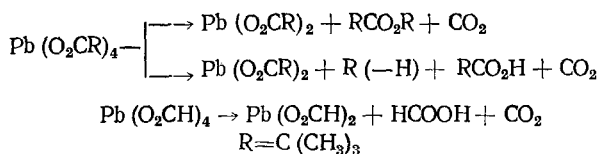
Механизм окисления алкильных радикалов другими одноэлектронными окислителями, такими, как Cu^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , сходен с механизмом окисления под действием Ce^{4+} (см. ¹⁶).

Более сложным является вопрос о том, взаимодействуют ли ионы металлов с недиссоциированными молекулами кислот или с карбоксилат-ионами. В реакции Ce^{4+} с муравьиной кислотой скорость растет пропорционально концентрации HClO_4 , что связывают с наличием комплексов $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{HCOOH}$ и $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{HCOO}^-$. При этом полагают, что реакция протекает почти исключительно с участием комплекса $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{HCOOH}$ ⁵⁰. Авторы³⁸ считают, что при взаимодействии Ag^{2+} с карбоновыми кислотами в водно-кислотной среде процесс осуществляется с участием обеих форм — RCOOH и RCOO^- :

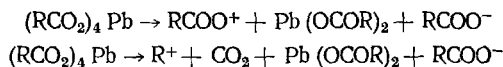


б) Двухэлектронные окислители Pb^{4+} и Ti^{3+}

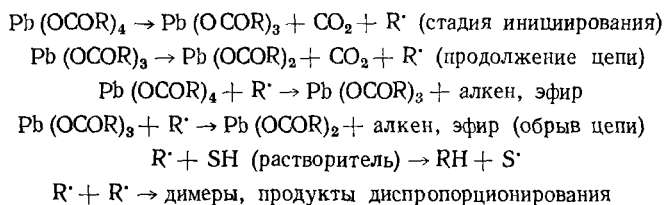
Окислительному декарбоксилированию карбоновых кислот при действии тетраацетата свинца посвящены обзоры^{16, 51}. В реакции алкан- и аралканкарбоновых кислот с $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ получаются главным образом алканы, алкены и сложные эфиры, выход которых зависит от структуры кислоты. Относительная скорость декарбоксилирования кислот RCOOH тетраацетатом свинца изменяется в зависимости от природы R в ряду: третичный > вторичный > первичный. В этом же ряду уменьшается выход алкенов и эфиров и возрастает количество алканов. Стехиометрические уравнения декарбоксилирования пивалиновой⁵² и муравьиной⁵³ кислот под действием тетраацетата свинца свидетельствуют о двух-электронном характере окислителя.



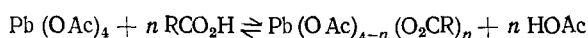
Первоначально полагали^{53, 54}, что механизм реакции включает гетеролитическое расщепление тетракарбоксилатов свинца с образованием дикарбоксилата свинца и ацилоксониевых или карбониевых ионов в качестве интермедиатов:



Однако впоследствии работами Кочи^{15, 52} было показано, что декарбоксилирование карбоновых кислот при действии $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ингибируется кислородом, ускоряется инициаторами радикальных реакций и протекает, как цепной процесс, по следующей схеме:

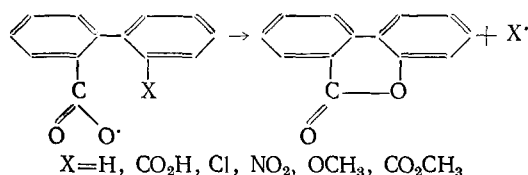


Декарбоксилирование карбоновых кислот при действии $Pb(OAc)_4$, как и в случае других окислителей, начинается с предравновесного образования карбоксилатов свинца^{15, 21}:



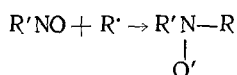
В присутствии пиридина, который ускоряет декарбоксилирование, предравновесный комплекс имеет вид $Pb^{IV}(O_2CR)_n Py_m$. Реакции способствуют и добавки других азотистых оснований (триэтиламина), а также солей (ацетатов).

Распад карбоксилатов свинца происходит с образованием Pb^{3+} и $RCOO\cdot$ или $R\cdot$. Промежуточное образование карбокси-радикалов в некоторых случаях удалось зафиксировать по выходу соответствующих продуктов. При взаимодействии 2'-замещенных бифенил-2-карбоновых кислот с тетраацетатом свинца в атмосфере азота в кипящем бензоле с высоким выходом образуется 3,4-бензкумарин⁵⁵:

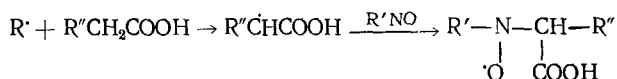


Образование алкильных радикалов подтверждено методом ЭПР при фотолизе карбоксилатов свинца при низкой температуре^{21, 56}. Доказательств образования Pb^{3+} методом ЭПР получить не удалось⁵⁷; однако на его образование указывают результаты кинетических исследований окисления Co^{2+} и Ce^{3+} тетраацетатом свинца. Скорость этих реакций описывается общим кинетическим уравнением второго порядка (первого по каждому из реагентов), что предполагает промежуточное образование Pb^{3+} в результате одноэлектронного переноса в лимитирующей стадии реакции⁵⁸.

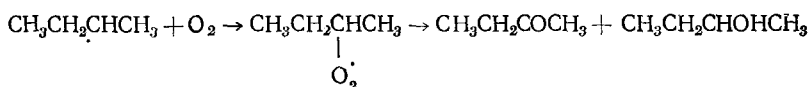
Наличие алкильных радикалов в ряде реакций показано при помощи спиновых ловушек, в качестве которых использовали нитрозосоединения⁵⁹



При $-40^\circ C$ в хлористом метиле улавливались свободные радикалы R' в виде несимметричных нитроокисных радикалов. При $25^\circ C$ улавливались вторичные радикалы, которые получались в результате отрыва α -водорода от молекулы кислоты:

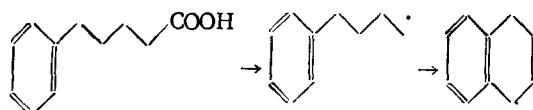


В присутствии кислорода алкильные радикалы могут давать побочные продукты¹⁵:



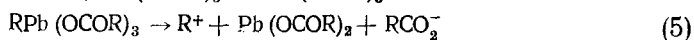
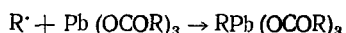
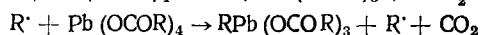
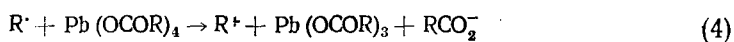
В некоторых случаях промежуточные радикалы превращаются в циклические продукты реакции. Циклизация алкильных радикалов при

декарбоксилировании этил-2-карбокси-5-фенилвалерата действием тетраацетата свинца приводит к образованию производных тетралинкарбоксилата⁶⁰. Окислительное декарбоксилирование 5-фенилвалериановой кислоты в бензольном растворе в атмосфере азота под действием тетраацетата свинца приводит в качестве главного продукта к тетралину⁶¹

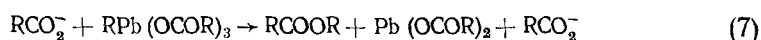
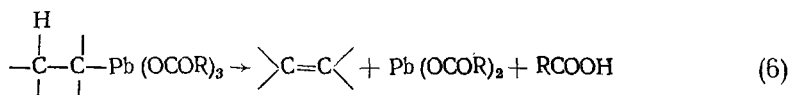


Подобная реакция протекает с *n*-нитро- и *n*-метоксизамещенными фенилвалериановой кислоты, а также с 5-(*n*-метоксифенил)-5-фенилвалериановой и 5-(β-нафтил)валериановой кислотами⁶². Окисление *o*-бензолбензойной кислоты тетраацетатом свинца в бензоле приводит к бензофенону, *o*-фенилбензофенону и флуоренону⁶³.

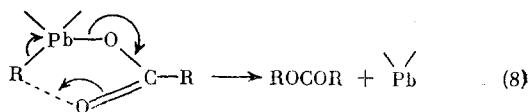
Итак, процесс, несомненно, является радикальным. Возникает вопрос о том, каким путем в реакции получают алкены и сложные эфиры. Эти пути могут включать дальнейшее окисление радикалов до карбониевых ионов в результате переноса электрона (4) или окислительный гетеролиз (5) свинецорганического соединения $\text{RPb}(\text{OCOR})_3$, которое образуется либо по реакции $\text{S}_\text{N}2$ -типа, либо при взаимодействии радикала с $\text{Pb}(\text{OCOR})_3$.



Свинецорганическое соединение может превращаться в алкены и эфиры без промежуточного образования карбониевых ионов в результате элиминирования (6) или реакций $\text{S}_\text{N}2$ -типа (7):



Предполагается также⁶⁶ возможность образования эфиров непосредственно при распаде карбоксилатов свинца по внутримолекулярному $\text{S}_\text{N}i$ -механизму (при этом не должны промежуточно образовываться не только катионы, но и радикалы). Однако такой механизм (перенос лиганда) более вероятен для распада свинецорганического соединения⁶⁵ (8):



Третичные алкильные радикалы легко окисляются тетраацетатом свинца; напротив, первичные радикалы окисляются с трудом, вследствие чего при декарбоксилировании под действием $\text{Pb}(\text{OSCOH}_3)_4$ образуются главным образом алканы. Термодинамическая оценка реакций⁶⁴ согласуется с этими результатами. Электродный потенциал системы

Pb^{2+}/Pb^{4+} ($E^0=1,69\text{ В}$) не достаточно высок, чтобы окислялись первичные радикалы (для системы $C_2H_5/C_2H_5^+$ $E^0=2,07\text{ В}$), но достаточен для окисления вторичных и третичных радикалов (для *изо*- $Pg^{\cdot}/$ *изо*- Pg^+ $E^0=1,59\text{ В}$, для *трет*- $Bu^{\cdot}/$ *трет*- Bu^+ $E^0=1,27\text{ В}$), а также аллильных ($E^0=1,7\text{ В}$) и бензильных ($E^0\sim 1,5\text{ В}$) радикалов.

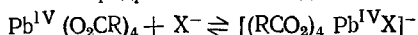
Электродный потенциал для двухэлектронного процесса $C_2H_5COO^{\cdot}\rightarrow R^+ + CO_2 + 2e^-$, равный $1,68\text{ В}$, близок к величине потенциала системы Pb^{2+}/Pb^{4+} , что объясняет образование сложных эфиров из первичных карбоновых кислот.

Интересно, что при низких температурах в кристаллах при декарбоксилировании α -изомасляной кислоты тетраацетатом свинца даже третичные радикалы не окисляются до карбониевых ионов и количественно превращаются в алканы²¹.

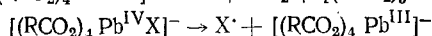
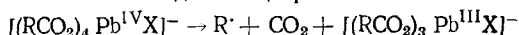
Окисление первичных алкильных радикалов может эффективно протекать по механизму переноса лиганда. При декарбоксилировании карбоновых кислот под действием тетраацетата свинца в присутствии $LiCl$, $LiBr$ с почти количественным выходом получают алкилгалогениды⁶⁷. Реакция имеет большее значение для получения алкилхлоридов, но протекает также с бромидом и йодидом. Оптимальные условия требуют одного эквивалента $LiCl$ на один эквивалент $Pb(OCOCH_3)_4$. Выход алкилгалогенидов по этому методу уменьшается в ряду кислот $RCOOH$ в зависимости от природы R : третичный > вторичный > первичный.

Полученное при галогендекарбоксилировании *эритро*- и *трео*-2-метил-3-фенилмасляных кислот соотношение выходов *эритро*- и *трео*-2-хлор-3-фенилбутанов, равное $1,37\text{—}1,43:1$, свидетельствует о радикальном механизме этого процесса, поскольку при действии тетраацетата свинца на эти кислоты по ионному механизму *эритро*- и *трео*-ацетаты образуются в равных количествах⁶⁸. Кроме того, галогендекарбоксилирование сильно ингибируется кислородом. На этом основании предложен радикальный механизм галогендекарбоксилирования:

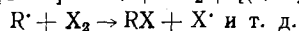
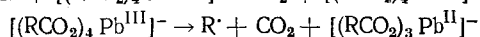
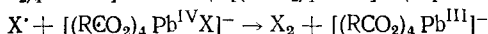
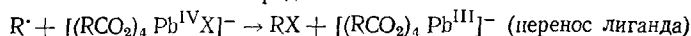
предравновесная стадия:



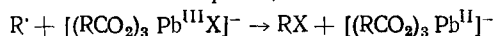
стадия иницирования:



продолжение цепи:

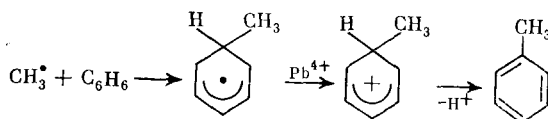


обрыв цепи:



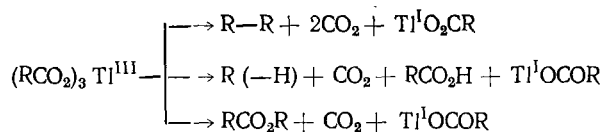
Реакция образования галогенидов происходит по механизму переноса лиганда. На это, в частности, указывает тот факт, что галогендекарбоксилирование циклобутанкарбоновой и β,β -диметилмасляной кислот происходит без перегруппировки с образованием циклобутилхлорида и неопентилхлорида⁶⁷. Показано⁶⁹, что на реакцию переноса лиганда при декарбоксилировании фенилуксусной кислоты и ее замещенных ($R=n\text{-NO}_2$, $n\text{-Cl}$) мало влияет полярность заместителя, в то время как в отсутствие $LiCl$ продукты и скорость реакции сильно зависят от заместителей.

Окислительное декарбоксилирование тетраацетатом свинца третичных кислот на примере *трет*-бутилперокси-2-метилпропановой кислоты в бензоле изучено в работе ⁷⁰. Вызывает интерес предложенный в этой работе механизм образования толуола, согласно которому полученный при распаде *трет*-бутоксид-радикала активный метильный радикал присоединяется к бензолу, дальнейшее окисление этого продукта и отщепление протона приводит к толуолу.



Декарбоксилирование 2,3,3-триметилмасляной кислоты тетраацетатом свинца в бензоле и уксусной кислоте дает главным образом 3,3-диметилбут-2-илацетат, а при участии в реакции Cu^{2+} в основном получается 3,3-диметилбутен-1 ⁶⁵. Низкий выход перегруппированных продуктов в обоих случаях говорит о том, что в реакции не образуются ионные интермедиаты. По-видимому, при реакции промежуточно образуются медь- и свинецорганические соединения, которые разлагаются в результате β -элиминирования с образованием алкенов (см. уравнение (6)) или в результате внутримолекулярного замещения (механизм переноса лиганда или S_Ni -механизм) с образованием ацетатов.

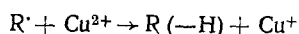
Декарбоксилирование карбоновых кислот ²⁵ в бензоле при действии Ti^{3+} протекает значительно медленнее, чем при действии Pb^{4+} . Все типы кислот дают много радикальных продуктов и мало сложных эфиров, что связано с небольшой величиной потенциала восстановления пары $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+$ ($E^0 = 1,25 \text{ В}$) и $\text{Ti}^{3+} + \text{Cl}^-/\text{TiCl}$ ($E^0 = 1,36 \text{ В}$). Выход эфиров для кислот RCOOH с различными R уменьшается в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ($\sim 20\%$) третичный ($10\text{--}20\%$) > вторичный > первичный. Этому процессу мало способствуют добавки ацетатных солей и пиридина. Однако реакция заметно ускоряется, если ее проводить, используя карбоновые кислоты в качестве растворителя. Добавки сильных кислот (HClO_4 , BF_3 , CF_3COOH) еще больше увеличивают скорость реакции. В этих условиях при декарбоксилировании изомасляной и масляной кислот получают главным образом сложные эфиры и в малых количествах алканы и алкены. Полученное в этом случае стехиометрическое уравнение реакции говорит о двухэлектронном характере этого процесса



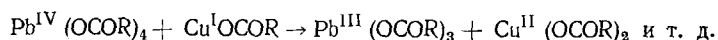
в) Бинарные системы, содержащие Cu^{2+}

Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот бинарными системами ($\text{Mn}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$) ²⁸, ($\text{Co}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$) ²⁷, ($\text{Ag}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$) ³⁰, ($\text{Pb}^{4+}-\text{Cu}^{2+}$) ³¹ приводит к значительному увеличению выхода алкенов. В присутствии каталитических количеств солей меди скорость декарбоксилирования значительно увеличивается, и реакция приобретает значение препаративного способа получения алкенов ^{31, 52}. Подобный эффект объясняют высокой способностью ионов меди улавливать и окислять промежуточные алкильные радикалы. Константы скорости окисления первичных и вторичных алкильных радикалов солями меди составляют

10^6 — 10^9 л/моль·с^{69, 71, 72}, что указывает на следующую схему реакции образования алкенов:

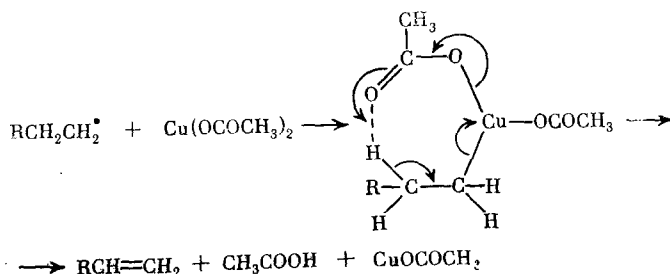


При этом ион одновалентной меди окисляется тетраацетатом свинца, продолжая цепь:



Низкий окислительный потенциал системы Cu^+/Cu^{2+} (0,17 В) и системы $CuCl/Cu^{2+} + Cl^-$ (0,57 В), как полагает Торсел⁶⁴, не соответствует этому механизму. Однако поскольку при окислении карбоновых кислот в присутствии ионов меди образуется много алкенов и мало сложных эфиров, продуктов сочетания и алканов, предлагается механизм β -элиминирования. Процесс $C_2H_5COO\cdot \rightarrow C_2H_4 + CO_2 + H^+ + 2e$ характеризуется величиной $E^0 = 0,31$ В. Для системы $C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + H^+ + e$ вычислено $E^0 = 0,64$ В. Эти данные позволили предположить, что специфический окислительный эффект ионов меди включает одновременное действие на β -водород и неспаренный электрон. При этом радикалы, не содержащие β -водорода, не должны активно окисляться ионами меди. Действительно, продукты и скорость декарбоксилирования фенилуксусной кислоты тетраацетатом свинца с добавками и без добавок Cu^{2+} различаются мало. По-видимому, с этим же связано слабое влияние добавок солей меди на декарбоксилирование $RCOOH$ с третичным R при действии тетраацетата свинца⁵⁷.

Предполагается⁷³, что при взаимодействии иона меди с радикалом образуется медьорганическое соединение, β -элиминирование которого через циклическое переходное состояние приводит к образованию кратной связи:



г) Персульфаты

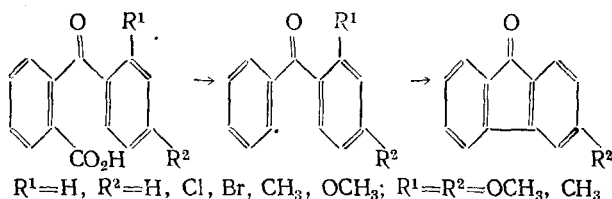
Декарбоксилирование алифатических кислот и их солей под действием персульфата натрия первоначально было исследовано в серии работ Фихтера⁷⁴⁻⁷⁷. Продуктами реакции являются спирты и олефины с примесью альдегидов и предельных углеводородов.

Декарбоксилирование в щелочной и кислой среде приводит к различному составу продуктов. При окислении уксусной кислоты персульфатом натрия в кислой среде кроме CO_2 и CO обнаружены метан и янтарная кислота — продукты, которые могут получаться из промежуточных свободных радикалов. В щелочной среде кроме метана и янтарной кислоты найдены продукты дальнейшего окисления — метанол и этилен. При окислении ацетата натрия в присутствии карбоната натрия получается метанол. Пропионат натрия в тех же условиях дает этанол и этилен, окисление бутирата натрия приводит к образованию пропилена, а из соли изовалериановой кислоты получают изобутилен и изобути-

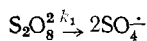
лизовалериат⁷⁵. Подобное изменение состава продуктов с увеличением длины цепи и разветвлением алкильного остатка связано, по-видимому, с облегчением окисления промежуточных радикалов R^\cdot и увеличением стабильности образующихся при этом промежуточных карбониевых ионов.

Образование радикалов при окислении фенилуксусной кислоты и ряда родственных ей кислот в водной среде при действии системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—Ti}^{3+}$ доказано методом ЭПР⁷⁸. При декарбоксилировании бензойной, фенилуксусной и дифенилуксусной кислот под действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ образование арильных радикалов подтверждается выделением продуктов димеризации соответствующих радикалов — бифенила, 1,2-дифенилэтана, 1,1,2,2-тетрафенилэтана⁷⁹. В присутствии пиридина при окислении бензойной кислоты образуется ~5% фенилпиридинов.

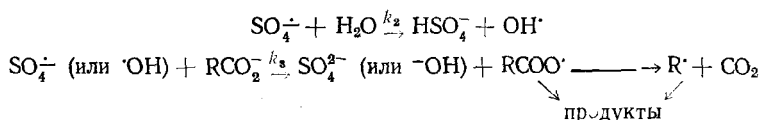
В результате циклизации промежуточных радикалов при декарбоксилировании замещенных *o*-бензоилбензойных кислот получены замещенные флуореноны⁷⁹.



Активные агенты окисления возникают при гомолитическом распаде иона персульфата при нагревании. Энергия этого превращения равна ~30 ккал/моль⁸⁰:



Дальнейшие превращения анион-радикала в водной среде в присутствии карбоновой кислоты описываются следующими уравнениями^{79, 81}:



Подобная схема реакции подтверждается составом образующихся продуктов и видом кинетического уравнения⁸⁴:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{RCO}_2^-]}{dt} = k_3 [\text{SO}_4^{\cdot-}] [\text{RCO}_2^-]$$

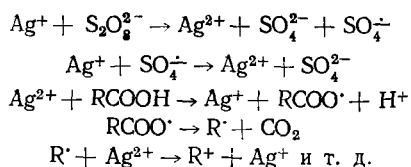
Измерение относительных констант скорости для замещенных фенилуксусных кислот показало наличие корреляционной зависимости логарифмов констант скорости от σ^+ с небольшой величиной ρ , характерной для радикальных реакций:

$$\lg(k/k_0) = -0,436\sigma^+ + 0,06 (r=0,983, s=0,035)$$

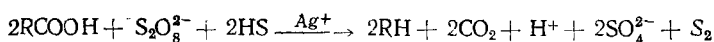
Скорость декарбоксилирования кислот персульфатом натрия увеличивается в присутствии Ag^+ , реакция следует первому порядку по иону серебра и пероксидисульфату и имеет нулевой порядок по кислоте^{82, 83}:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k_2 [\text{Ag}^+] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{RCOOH}]^0$$

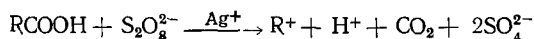
Механизм реакции с участием ионов серебра включает образование в лимитирующей стадии нестабильного иона Ag^{2+} , который быстро реагирует с карбоновой кислотой:



Промежуточные радикалы, взаимодействуя с карбоновой кислотой или другим донором водорода HS дают алканы. Схема подтверждается увеличением выхода алканов при повышении концентрации карбоновой кислоты. В этом случае стехиометрия реакции отвечает следующему уравнению:



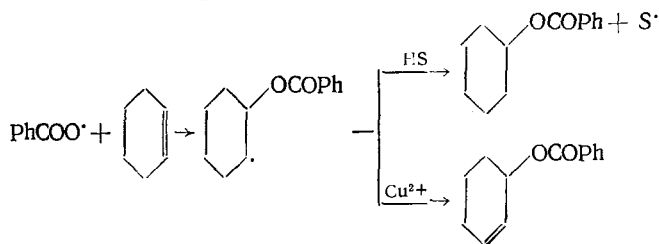
При снижении концентрации карбоновой кислоты уравнение реакции имеет вид:



При этом снижается выход алканов и растет выход алкенов, сложных эфиров, спиртов и продуктов дальнейшего окисления — кетонов, альдегидов.

Каталитические количества сульфата меди вызывают резкое увеличение выхода алкенов в продуктах декарбоксилирования при действии системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—Ag}^+$ ⁸². Действие Cu^{2+} заключается в улавливании и окислении промежуточных алкильных радикалов. При этом пероксид-сульфат взаимодействует с Cu^+ , генерируя исходный ион Cu^{2+} . Промежуточное образование бензильных радикалов при декарбоксилировании фенилуксусных кислот системой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—Ag}^+$ доказано их реакцией с замещенными пиридинами, в которой получают 2-бензилпиридины⁸³. Исследовано алкилирование хинолина, 2-метилхинолина, изохинолина, акридина и замещенных пиридинов при помощи радикала R^{\cdot} , ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), полученных окислительным декарбоксилированием алифатических карбоновых кислот под действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—Ag}^+$ ^{84, 85}.

При окислении бензоата натрия и его производных под действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—Cu}^{2+}$ в присутствии алкенов (циклогексен и α -пинен)⁸⁶ образуются промежуточные бензоилокси-радикалы, которые присоединяются по двойной связи, давая новые алкильные радикалы. Взаимодействие алкильных радикалов с донорами водорода приводит к образованию алканов, а их дальнейшее окисление ионами Cu^{2+} до катиона — к получению алкенов и спиртов.



При декарбоксилировании PhCOOH под действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—Ag}^+$ обнаружены промежуточные фенильные радикалы⁸⁷.

Следует отметить весьма интересный факт: декарбоксилирование бензойных кислот системой персульфат — Ag^+ или персульфат — Cu^{2+} в водной среде протекает несравненно легче, чем декарбоксилирование под действием солей переходных металлов в неводных растворителях. Возможно, это связано с более легким декарбоксилированием анионов карбоновых кислот в сравнении с недиссоциированными молекулами.

Термическое окислительное декарбоксилирование алкан- и аралканкарбоновых кислот изучено также в работах^{88–91}.

2. Циклоалканкарбоновые кислоты

Декарбоксилирование циклоалканкарбоновых кислот проводили преимущественно при действии тетраацетата свинца или его комбинации с Cu^{2+} . Характерными продуктами являются циклоалканы и сложные эфиры, которые получаются, как полагают^{15, 16}, в результате промежуточного участия карбониевых ионов.

Декарбоксилирование циклопропан-⁹² и циклобутанкарбоновых⁹³ кислот происходит с частичным раскрытием цикла и образованием перегруппированных ацетатов, что свидетельствует в пользу промежуточного образования ионных интермедиатов.

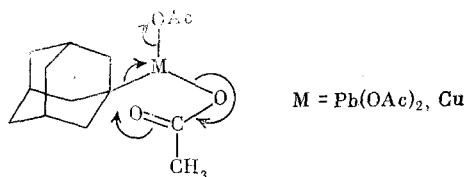
На промежуточное участие карбониевых ионов, как считают авторы⁵⁴, указывают результаты декарбоксилирования оптически активных *эндо*- и *экзо*-норборнан-2-карбоновых кислот тетраацетатом свинца в бензоле и ацетонитриле. В результате этой реакции получаются почти исключительно *экзо*-ацетаты со значительным сохранением оптической активности. В работе⁹⁴ результаты авторов⁵⁴ объясняют тем, что рацемические норборнилацетаты получаются из мостикового иона карбония, а хиральный *экзо*-ацетат — из классического иона карбония. При реакции тетраацетата свинца с *экзо*- и *эндо*-борнан-2-карбоновыми кислотами⁹⁵ в результате скелетной перегруппировки получаются камфен и другие продукты, а также *экзо*- и *эндо*-ацетаты в соотношении 68 : 32. Образование в данном случае смеси *экзо*- и *эндо*-ацетатов объяснено в⁹⁴ участием в реакции классических и неклассических карбониевых ионов.

Исследование продуктов декарбоксилирования бицикло[3, 2, 1]октан-2-карбоновых и бицикло[2, 2, 2]октан-2-карбоновых кислот изменило эту точку зрения, показав, что кроме направления с участием карбониевых ионов, важны также другие пути⁵⁴. Небольшое различие в соотношении ацетатов, полученных декарбоксилированием *экзо*- и *эндо*-бицикло[3, 2, 1]октан-2-карбоновых кислот, предполагает в качестве общего промежуточного продукта образование радикала. Дальнейшее образование свинецорганического соединения $\text{RPb}(\text{OAc})_3$ и его гетеролиз могут приводить к неклассическому иону карбония с последующим превращением его в ацетат. На это, в частности, указывают близкие выходы ацетатов при декарбоксилировании и при ацетоллизе соответствующих тозилатов⁹⁶. Однако доля этого пути реакции составляет только 50%. Другой путь — перенос лиганда в свинецорганическом соединении по S_{Ni} -механизму; именно этот путь ответствен за частичное сохранение стереохимической конфигурации. В свете этих представлений можно также объяснить результаты, полученные при декарбоксилировании борнан-2-⁹⁵ и норборнан-2-карбоновых кислот⁵⁴.

Аналогично приведенным выше данным предполагается, что при декарбоксилировании адамантан-2-, адамантан-1-карбоновых, *цис*- и *транс*-декалин-9-карбоновых кислот тетраацетатом свинца в бензоле в присутствии иона Cu^{2+} (или без него) ацетаты образуются в результате

гетеролиза и переноса лиганда (S_Ni -замещение) в металлоорганическом соединении, которое получается при взаимодействии промежуточного свободного радикала с карбоксилатами свинца или меди⁶⁵.

Высокие выходы ацетатов (89 и 93% соответственно) при декарбоксилировании адамантан-1-карбоновой кислоты под действием $Pb(OAc)_4$ и $Pb(OAc)_4-Cu(OAc)_2$ (несмотря на то, что окисление мостиковых радикалов до карбониевых ионов должно протекать с большим трудом, чем окисление родственных им ациклических радикалов) может указывать, по мнению авторов⁷⁶, на значительный вклад S_Ni -механизма.



Образование равных количеств *цис*- и *транс*-декалинацетатов при декарбоксилировании *цис*- и *транс*-декалин-9-карбоновых кислот тетраацетатом свинца и $Pb(OAc)_4-Cu(OAc)_2$, по-видимому, происходит в результате гетеролиза медь- и свинецорганических соединений.

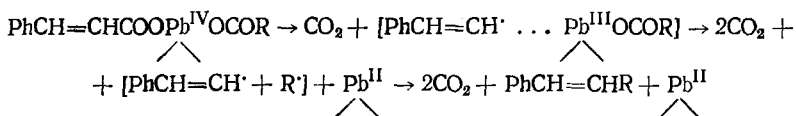
Наконец, преимущественное образование термодинамически менее стабильного $\Delta^{1,9}$ -окталиина по сравнению с $\Delta^{9,10}$ -окталином при декарбоксилировании *цис*- и *транс*-декалин-9-карбоновых кислот говорит, по мнению авторов⁷⁶, о том, что циклические непредельные соединения получаются за счет β -элиминирования из металлоорганических соединений, а не в результате депротонирования промежуточного карбониевого иона.

Продукты окислительного декарбоксилирования циклоалканкарбоновых кислот изучены также в целом ряде работ⁹⁷⁻¹⁰³.

3. Ненасыщенные карбоновые кислоты

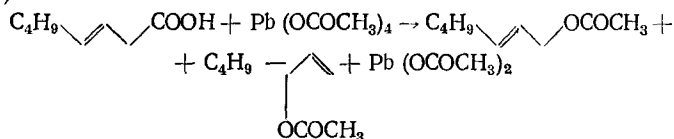
Изучению декарбоксилирования ненасыщенных карбоновых кислот посвящены работы¹⁰⁴⁻¹⁰⁸. При декарбоксилировании *транс*- и *цис*-коричных кислот под действием тетраацетата свинца в бензоле в атмосфере азота неожиданно оказалось, что основным продуктом реакции является β -метилстирол. Полагают, что он образуется в результате отрыва метильного радикала в промежуточном комплексе, образованном стирильным радикалом и ацетатом свинца^{104, 107}.

Подтверждением общности такого механизма (отличающегося от обычной схемы, предложенной Кочи, см. стр. 2264) служат данные, полученные при декарбоксилировании смеси солей кислот (коричной и β -метилмасляной). Эта реакция также приводит к образованию продукта рекомбинации радикалов — 1-фенил-3-метилпентена-1, который оказался неактивным при использовании оптически активной кислоты. По мнению авторов¹⁰⁴, реакция осуществляется в результате следующей последовательности превращений:



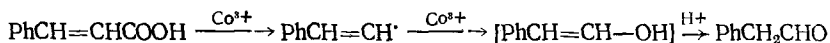
В работе¹⁰⁵ исследовано влияние заместителей в бензольном кольце коричной кислоты на выход продуктов. Найдено, что с заместителями $n-NO_2$ и $n-Cl$, как и в случае незамещенной кислоты¹⁰⁴, образуется глав-

ным образом β -метилстирол. Напротив, декарбоксилирование *n*-метоксикоричной кислоты дает лишь следы β -метилстирола, а основными продуктами являются ацетаты, получающиеся, как полагают, при дальнейшем окислении ненасыщенного радикала. Окислительное декарбоксилирование 3-октенной кислоты тетраацетатом свинца в 17%-ном бензольном растворе уксусной кислоты приводит к образованию в качестве главных продуктов 3-ацетоксигептена-1 (21%) и 1-ацетоксигептена-2 (30%)⁶⁹.



Реакция ускоряется в 16 раз при добавлении 7% Cu^{2+} . В этих условиях отношение образующихся 3-ацетоксигептена-1 и 1-ацетоксигептена-2 составляет 85 : 15. Добавление 0,08 М пиридина увеличивает скорость реакции еще в 5 раз, причем соотношение ацетатов изменяется до 55 : 45. Окислительное декарбоксилирование винилуксусной кислоты при действии тетраацетата свинца дает аллилацетат (70%) и происходит в 5 раз быстрее, чем декарбоксилирование 3-октенной кислоты. Добавки 0,01 М Cu^{2+} увеличивают выход эфиров до 87%, однако пропилен и 1,5-гексадиен не образуются⁶⁹. Авторы работы⁶⁹ полагают, что окисление аллильных радикалов под действием Pb^{4+} и Pb^{4+} — Cu^{2+} с участием пиридина протекает через карбониевый ион аналогично окислению бензильных и третичных радикалов.

Кинетика окисления ненасыщенных кислот перхлоратом кобальта в водном ацетонитриле в присутствии HClO_4 изучена в¹⁰⁶. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации окислителя и ненасыщенной кислоты и обратно пропорциональна кислотности раствора. Изучение продуктов реакции показывает наличие двух параллельных процессов: окислительного декарбоксилирования (5—20%) и окисления двойной связи (80—95%). Окислительное декарбоксилирование приводит к образованию главным образом альдегидов и кетонов, например:



Основное направление — окисление двойной связи — приводит к полному ее расщеплению.

Кислоты, у которых двойная связь сопряжена с бензольным кольцом, окисляются легче, чем кислоты с несопряженной кратной связью. Наличие метильных или фенильных заместителей у двойной связи коричной кислоты затрудняет окисление. Ненасыщенные кислоты окисляются трехвалентным кобальтом в водной среде легче, чем соответствующие насыщенные кислоты⁴¹.

4. Двухосновные карбоновые кислоты

Окислительное декарбоксилирование дикарбоновых кислот проводилось главным образом системами, содержащими Pb^{4+} или Pb^{4+} — Cu^{2+} .

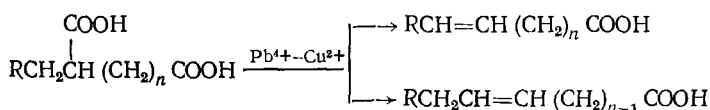
Скорость декарбоксилирования алкандикарбоновых кислот общей формулы $\text{RCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_n$, где $n=1, 2, 3$ и 10 и состав продуктов



реакции существенно зависят от расположения карбоксильных групп относительно друг друга¹⁰⁹. По мере сближения COOH -групп декарбоксилирование при действии тетраацетата свинца замедляется. Декарбо-

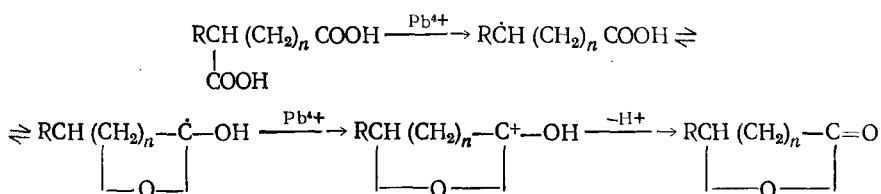
ксилирование же этих кислот системой $Pb^{4+}-Cu^{2+}$ происходит одинаково легко для всех исследованных кислот. Вместе с тем строение R практически не влияет на реакцию декарбоксилирования.

При использовании эквимольных количеств дикарбоновой кислоты и $Pb(OAc)_4$ в присутствии меди протекает избирательное декарбоксилирование карбоксильной группы у вторичного углеродного атома^{109, 110}. В результате с высоким выходом образуются алкеновые кислоты в *цис*- и *транс*-формах (в примерно эквимольных количествах):



Образующиеся непредельные карбоновые кислоты могут подвергаться дальнейшему декарбоксилированию и превращаться в алкадиены и алкенилацетаты.

Окисление 1,3- и 1,4-дикарбоновых кислот тетраацетатом свинца дает преимущественно γ - и δ -лактоны^{109, 111}. Полагают, что, как и при декарбоксилировании монокрбоновых кислот, окисление дикарбоновых кислот протекает с промежуточным образованием радикалов, которые подвергаются последующей циклизации и окислению:



Кроме того, в этой реакции образуются ненасыщенные и насыщенные монокрбоновые кислоты.

Высокий выход лактонов при декарбоксилировании 2,3-дифенил-глутаровой и камфорной кислот тетраацетатом свинца объясняют¹¹² легкостью элиминирования карбоксильных групп, находящихся соответственно у вторичного и третичного атомов углерода. Окислительное декарбоксилирование глутаровой кислоты и ее моноэфиров (метилового, этилового, изопропилового и бензилового) под действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Ag}^+$ приводит к образованию масляной кислоты, алкилбутиратов и γ -бутиролактонов¹¹³. При окислительном декарбоксилировании глутаровой и адипиновой кислот системой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{AgNO}_3-\text{CuSO}_4$ селективно образуются соответственно γ -бутиролактон и δ -валеролактон¹¹⁴.

При действии $Pb(OAc)_4$ на циклоалкан-1,2-карбоновые кислоты¹¹⁵⁻¹¹⁹ происходит *бис*-декарбоксилирование, в результате которого с выходами 50—80% получают циклоалкены. При действии PbO_2 на α,β -дикарбоновые кислоты выход олефинов снижается до 25%¹²⁰. Декарбоксилирование дифеновой кислоты при действии тетраацетата свинца в смеси $\text{CH}_3\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ приводит к образованию 3—4-бензкумарина (50%); в этих же условиях бензойная и фталевая кислоты не декарбоксилируются¹²¹.

Образование в качестве основного продукта *транс*-стильбена при окислительном декарбоксилировании мезо- и *d,l*-1,2-дифенилмалонных кислот под действием Pb^{4+} ¹⁵⁴ говорит о том, что *бис*-декарбоксилирование не является синхронным процессом β -элиминирования, а включает промежуточный карбониевый ион.

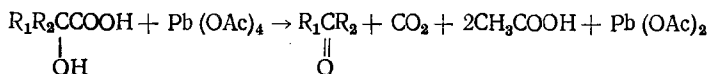
Предполагается¹²², что при окислительном декарбоксилировании дизамещенных малоновых кислот под действием тетраацетата свинца промежуточно образуются диацетаты $RR'C(OAc)_2$, гидролиз которых приводит к кетонам $RR'CO$. Аналогично, по-видимому, идет декарбоксилирование бицикло[3,2,0]гептан-3,3-дикарбоновой кислоты, поскольку в результате выделен бицикло[3,2,0]гептан-3-он¹²³.

Исследование реакции сульфата церия с дикарбоновыми кислотами в серной кислоте показало, что непредельные дикарбоновые кислоты (фумаровая, малеиновая) и янтарная кислота не окисляются, а фталевая, винная, малоновая, лимонная кислоты окисляются при нагревании до 95° С¹²⁴. Шавелевая кислота легко реагирует с сульфатом церия при комнатной температуре, что позволяет использовать эту реакцию в качестве аналитического метода¹²⁵.

Аминомалоновая кислота при действии двухвалентной меди декарбоксилируется с образованием глицина¹²⁶.

5. α -Оксикарбоновые кислоты

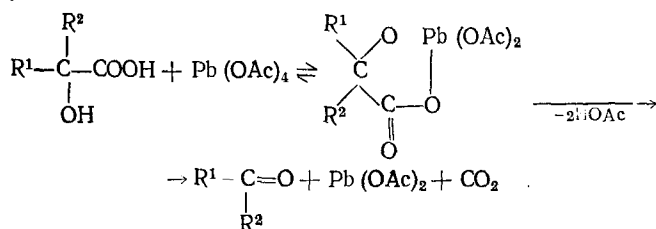
α -Оксикарбоновые кислоты содержат две функциональные группы, которые могут подвергаться действию окислителей. Окислительное декарбоксилирование α -оксикарбоновых кислот при действии $Pb(OAc)_4$, впервые исследованное в работе¹²⁷, следует стехиометрическому уравнению:



Декарбоксилирование молочной, яблочной и миндальной кислот¹²⁸ проводили при действии V^{5+} , (+)-винной, мезо-винной и d,l-яблочной кислот¹²⁹ — при действии Mn^{3+} . Изучена кинетика окисления молочной, миндальной и α -оксимасляной кислот при участии ряда окислителей (Cr^{6+} , Mn^{3+} , Ce^{4+} , V^{5+})¹³⁰. В избытке кислоты скорость реакции следует кинетическому уравнению псевдопервого порядка (по окислителю). Кинетический изотопный эффект окисления миндальной и α -дейтероминдальной кислот при действии Mn^{3+} и Ce^{4+} мал ($k_H/k_D=1,1$ и $1,2$ соответственно), что указывает на одноэлектронный механизм декарбоксилирования. Значительный изотопный эффект при действии хромовой (Cr^{6+}) кислоты ($k_H/k_D=8,6$) и высокая энергия активации декарбоксилирования α -оксимасляной кислоты говорят, по мнению авторов¹³⁰, о двухэлектронной схеме реакции. По своему влиянию на скорость декарбоксилирования кислот $RCH(OH)COOH$ и $R_2C(OH)COOH$ под действием одноэлектронных окислителей заместители располагаются в следующий ряд: $C_6H_5 \gg CH_3 > H$. Кинетика окисления девяти замещенных миндальных кислот перманганатом калия в кислой среде изучена в работе¹³¹.

Кинетические исследования декарбоксилирования ряда α -оксикарбоновых кислот под действием тетраацетата свинца в ледяной уксусной кислоте показали¹³², что реакция следует кинетическому уравнению второго порядка, в результате получают альдегиды и кетоны. Влияние заместителей в ароматическом ядре на скорость декарбоксилирования невелико. Значительное различие в скорости (в 240 раз) наблюдается только для молочной и бензиловой кислот. Сильные кислоты оказывают незначительное влияние на окисление миндальной кислоты тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте, а соединения основного характера — вода, метанол, ДМФА, триэтиламин, 2,4-лутидин, ацетатные соли катализируют эту реакцию¹³³.

Для окислительного декарбоксилирования α -оксикарбоновых кислот предложены три механизма: радикальный, ионный и синхронный^{132, 133}. Данные по изотопному эффекту, полученные ранее¹³⁰ при окислении миндальной кислоты под действием Mn^{3+} и Ce^{4+} , указывают на радикальный механизм, но опыты с ловушками радикалов — бензохиноном и хлоридом ртути — при окислении миндальной кислоты тетраацетатом свинца¹³² свидетельствуют о ионном пути реакции. Ионный механизм предложен также для окислительного декарбоксилирования 1,2,2-трифенил-2-оксипропионовой кислоты⁵⁴. Образование кетона и ацетата свидетельствуют, по мнению авторов⁵⁴, в пользу участия в реакции карбоновых ионов. Наиболее приемлемым, однако, выглядит синхронный механизм¹³²:

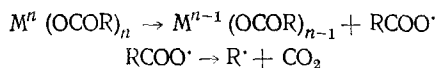


В пользу того, что распад циклического комплекса происходит в лимитирующей стадии реакции говорит изотопный эффект растворителя при реакции в дейтерированной уксусной кислоте ($k_H/k_D = 0,63$), а также слабое влияние полярности растворителя на скорость декарбоксилирования миндальной кислоты. Полученные значения ΔS^\ddagger при окислении α -оксиизомасляной, миндальной и бензиловой кислот, соответственно равные +9, +1,7 и +12 э. е., как полагают авторы, отвечают механизму, предполагающему, что в лимитирующей стадии реакции из циклического промежуточного соединения образуются несколько новых частиц.

Окислительное декарбоксилирование миндальной кислоты перодатом¹³⁴ и яблочной кислоты сульфатом церия¹³⁵ также, по мнению авторов этих работ, включает обратимое образование циклического комплекса.

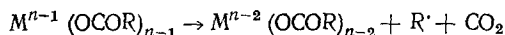
III. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Фотолиз карбоксилатов (Ce^{4+}), (Pb^{4+})⁵⁷, (Ti^{3+})²⁵ проводили при облучении светом с длиной волны 3500 и 2537 Å в отсутствие кислорода в неводных растворителях. Фотохимический гомолиз карбоксилатов металлов приводит к образованию ацилоксирадикалов, которые, как известно¹³⁶, легко распадаются на радикал R^\cdot и CO_2 .



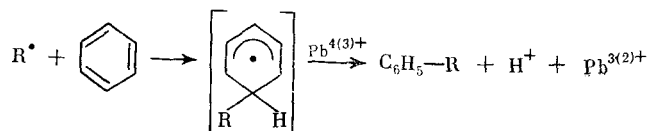
Константа скорости распада $C_6H_5COO^\cdot$ была измерена с помощью ЯМР (из данных по ХПЯ) и оказалась равной $1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ¹³⁷.

Образующиеся при фотолизе промежуточные восстановленные формы карбоксилатов таллия $Tl^{2+}(OCOR)_2$ ¹³⁸ и свинца $Pb^{3+}(OCOR)_3$ ³² нестабильны и быстро распадаются дальше на радикал R^\cdot и стабильные восстановленные формы карбоксилатов металлов:



Взаимодействие радикалов с растворителем и их димеризация приводят к образованию алканов, аралканов и продуктов рекомбинации. При

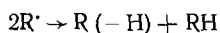
взаимодействии образующихся радикалов с донорами водорода (хлороформ, кумол, изомасляная кислота) выход алканов увеличивается. Предполагается¹⁵, что алканы получаются окислением промежуточного комплекса радикала с растворителем — бензолом:



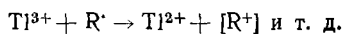
При облучении алканкарбоксилатов Ti^{3+} светом с длиной волны 2537 Å наблюдается большой выход продуктов димеризации радикалов, чем при 3500 Å. Авторы объясняют это большей локальной концентрацией свободных радикалов при большей энергии облучения.

При фотодекарбоксилировании карбоксилатов таллия выход алкенов зависит от радикала карбоновой кислоты R и снижается в ряду: третичный > вторичный > первичный²⁵. Кислоты, у которых COOH -группа связана с третичным алкильным радикалом, декарбоксилируются действием тетраацетата свинца в бензоле при освещении светом (3500 Å) при комнатной температуре гораздо быстрее и с большим выходом, чем при термическом окислительном декарбоксилировании (81° С)⁵⁷. Состав продуктов при этом различается не сильно, наблюдается лишь некоторое увеличение выхода алканов. Фотохимическое декарбоксилирование циклобутанкарбоновой кислоты также приводит к несколько большему выходу циклобутана, чем термическое окислительное декарбоксилирование⁵³.

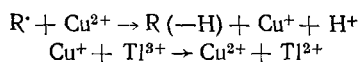
При облучении таллиевых солей в карбоновых кислотах при 2537 Å всегда получается больше алкенов, чем при 3500 Å. Это, а также довольно высокий выход алкенов (до 10%) при фотодекарбоксилировании $\text{Ti}(\text{OCOR})_n$, где R — первичный радикал, указывает, по мнению авторов²⁵, на то, что алкены образуются в результате диспропорционирования алкильных радикалов:



Уменьшение выхода алкенов и сложных эфиров из кислот в ряду R (третичный > вторичный > первичный) указывает на протекание реакции по схеме:



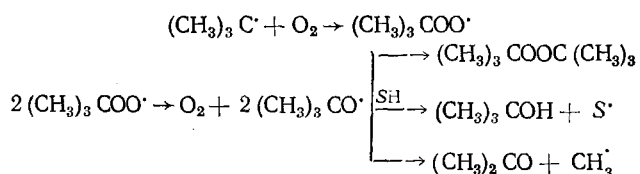
Эта схема в присутствии Cu^{2+} изменяется:



Скорости фотохимического декарбоксилирования кислот RCOOH с первичными, вторичными и третичными радикалами R при действии Ce^{4+} различаются мало²⁹. При действии Pb^{4+} ^{15, 57} наблюдается существенное отличие в скорости фотодекарбоксилирования в ряду: пивалиновая > изомасляная > масляная, что, по-видимому, связано с увеличением энергии активации гомолиза связи для карбоксилатов свинца в этом ряду.

Добавки пиридина, ацетата и трифторацетата лития при фотохимическом окислительном декарбоксилировании масляной кислоты при действии Ce^{4+} не оказывают заметного влияния на скорость реакции²⁹, а добавки сильных кислот (HClO_4 , BF_3 , CF_3COOH) заметно увеличивают скорость. В последнем случае увеличивается выход алкенов и сложных

эфиров и уменьшается количество алканов. Кислород существенно уменьшает скорость реакции и снижает выход алканов при фотодекарбоксилировании под действием тетраацетата свинца⁵⁷. При этом появляются продукты окисления радикала кислородом:

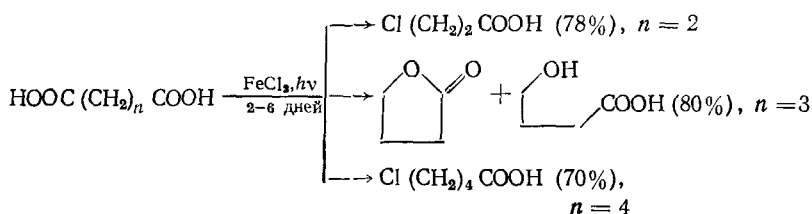


При взаимодействии пивалиновой кислоты с тетраацетатом свинца в присутствии кислорода наблюдается образование ди-*трет*-бутилперекиси (3%), ацетона (9%), *трет*-бутилового спирта (78%).

Образование свободных радикалов при фотохимическом декарбоксилировании карбоновых кислот под действием тетраацетата свинца доказано также методом ЭПР⁵⁷. Облучение в ячейке спектрометра растворов карбоксилатов свинца в кислотах, бензоле или пиридине, из которых не был удален кислород, привело к обнаружению алкилпероксирадикалов из пивалиновой, 2,2-диметилмасляной, 2,2-диметилвалериановой, 2,2-диметилгектановой кислот (синглет, $g=2,0152$).

Целый характер фотохимического декарбоксилирования карбоновых кислот демонстрируется при определении квантового выхода. Для окисления пивалиновой и диметилмасляной кислот тетраацетатом свинца точный квантовый выход измерить не удалось; по предварительной оценке длина цепи равна ~ 200 ⁵⁷. Квантовый выход при фотохимическом декарбоксилировании кислот церием Ce^{4+} зависит от концентрации последнего и от вида кислоты. При 0,1 М концентрации ацетата церия и 3500 Å квантовый выход составляет $1,11 \pm 0,07$ для пивалиновой кислоты, $0,81 \pm 0,05$ для изомасляной и $0,52 \pm 0,05$ для масляной кислоты²⁹.

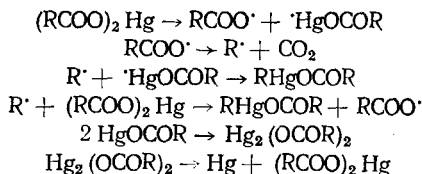
Фотохимическое декарбоксилирование двухосновных кислот (янтарной, глутаровой, адипиновой) при действии 0,02 М раствора FeCl_3 (3500 Å, 38°) протекает по схеме¹³⁹:



В результате реакции из янтарной и адипиновой кислот образуются хлорзамещенные одноосновные кислоты, а из глутаровой кислоты получается главным образом γ -бутиролактон и некоторое количество оксикислоты. Реакция без FeCl_3 и в темноте не протекает. Специальными опытами показано, что ни β -оксипропионовая, ни γ -хлормасляная кислоты не являются промежуточными продуктами.

Декарбоксилирование ацилатов металлов, главным образом ацилатов ртути, протекающее с образованием металлоорганических соединений, подробно рассмотрено в монографии¹⁹. Наиболее вероятный механизм фотодекарбоксилирования ртутных солей карбоновых кислот (растворитель — бензол, уксусная кислота) описывается следующими

уравнениями:

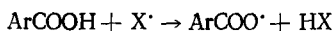


В этой схеме стадия $\text{R}^\cdot + (\text{RCOO})_2\text{Hg} + \text{RHgOCOR} + \text{RCOO}^\cdot$, которая предполагает цепной механизм реакции, не получила прямых доказательств. В результате фотореакции образуются значительные количества солей закисной ртути и ртутьорганических соединений. Кроме того, в результате подобных превращений свободных радикалов наблюдается образование предельных и непредельных углеводородов (уравнение (2)), а также металлической ртути. Данная реакция представляет препаративный интерес для получения солей алкилртути. Ртутные соли ароматических кислот декарбоксилируются значительно труднее, чем соли алифатических кислот.

Разложение тетракарбоксилатов свинца $(\text{RCOO})_4\text{Pb}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, C_6H_{11} , C_5H_9 в бензоле при действии УФ-света и перекисей¹⁴⁰ затрудняется при наличии заместителя в бензольном кольце арилкарбоновой кислоты. Возникающие в процессе реакции радикалы RCOO^\cdot реагируют друг с другом: $2\text{RCOO}^\cdot \rightarrow \text{RCOOR} + \text{CO}_2$ или разлагаются на CO_2 и радикалы R^\cdot , которые взаимодействуют с бензолом, приводя к образованию биариллов, а также дают продукты диспропорционирования.

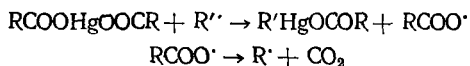
IV. ИНИЦИИРОВАННОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Иницированное декарбоксилирование ароматических кислот (бензойной и толуиловой) в апротонных растворителях (*о*-дихлорбензол, нитробензол) происходит в присутствии кислорода и *трет*-бутилперекиси или *трет*-бутилгидроперекиси при температурах, достаточно высоких, чтобы вызвать гомолиз перекиси ($125\text{--}200^\circ\text{C}$)^{141, 142}. Полагают, что механизм реакции включает образование ароилокси-радикалов при взаимодействии кислоты с радикалом:



Поскольку реакция не осуществляется без кислорода, предполагается, что радикалы, полученные из инициатора (метильный, *трет*-бутоксильный и др.) не отщепляют водород от карбоксильной группы. Реакционноспособными радикалами, по-видимому, являются перокси- и окси-радикалы ($\text{X} = \text{RCOO}^\cdot$ или HO^\cdot). Ароилокси-радикалы легко распадаются на CO_2 и арильный радикал, который, взаимодействуя с молекулами ароматического растворителя, образует бифенилы. Иницированное декарбоксилирование катализируется нафтенатами кобальта Co^{3+} , вероятно, в результате прямого окисления кислоты ионом металла. Выход бифенилов в этом случае достигает 50%.

Ртутные соли карбоновых кислот декарбоксилируются под действием перекисей ацетила, ди-*трет*-бутила, бензоила и др. или УФ-света с образованием ртутьорганических соединений^{19, 143}. Реакция проводится в уксусной кислоте, бензоле и их смесях при $80\text{--}98^\circ\text{C}$:



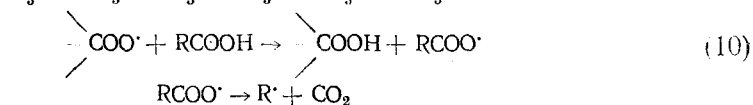
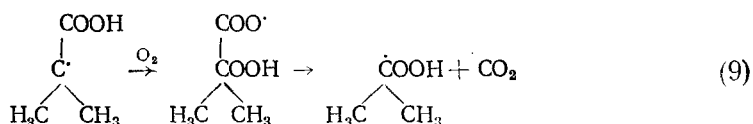
Реакция протекает по цепному радикальному механизму, о чем свидетельствует практически количественное превращение ртутных солей карбоновых кислот при сравнительно небольших количествах перекисных соединений (мольное соотношение карбоксилат ртути:перекись $\sim 6:1$), а также наличие в продуктах реакции незначительных количеств алканов и алкенов. Ртутные соли низших представителей гомологического ряда алканкарбоновых кислот реагируют легче, чем соли высших и ароматических кислот. Введение заместителей в ароматическое кольцо препятствует декарбоксилированию ртутных солей ароматических карбоновых кислот. Введение электроотрицательных заместителей в молекулу алифатического ацилата ртути также затрудняет реакцию инициированного декарбоксилирования, причем величина этого влияния убывает по мере удаления заместителя от карбоксильной группы¹⁹.

Закисные соли ртути также реагируют с диацильными перекисями, образуя ртутьорганические соединения:



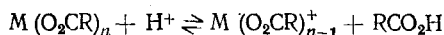
При помощи этих реакций получен ряд ртутьорганических соединений: соли арил-, метил-, этил-, пропилртути¹⁴³, циклопропил- и циклогептилртути¹⁴⁴, циклогексил- и циклопентилртути¹⁴⁵, *n*-бутил-, *n*-амил- и *n*-нонилртути¹⁴⁶, α -нафтилртути¹⁴⁷.

Декарбоксилирование карбоновых кислот часто сопутствует жидкофазному окислению органических соединений. Данные об этом процессе, который называют «декарбоксилированием, сопряженным с окислением» или «окислительным декарбоксилированием», обобщены в работах^{20, 148} и не будут рассматриваться в этом обзоре. Следует отметить, что подобные реакции можно отнести к типу инициированного декарбоксилирования, так как декарбоксилирование осуществляется под действием радикалов, получаемых при окислении сопутствующих органических соединений или самих карбоновых кислот. Механизм подобных реакций может включать внутримолекулярное декарбоксилирование (9), когда декарбоксилированию подвергаются те же молекулы, которые окисляются, и межмолекулярное декарбоксилирование (10), когда окисляется один тип молекул, а декарбоксилируется другой:



V. ЭФФЕКТ ЛИГАНДОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

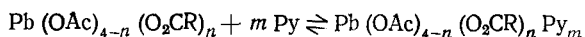
Сильные кислоты ускоряют декарбоксилирование карбоновых кислот, протекающее при действии ионов (Pb^{4+})^{32, 57}, (Mn^{3+})²⁸, (Co^{3+})²⁷, (Tl^{3+})²⁵. Этот эффект связывают с образованием катионных комплексов, которые являются более сильными окислителями, чем их нейтральные аналоги:



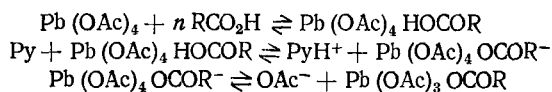
Декарбоксилирование алканкарбоновых^{15, 31} и дикарбоновых¹⁰⁹ кислот тетраацетатом свинца в бензоле заметно ускоряется в присутствии

пиридина. Ускорение реакции в присутствии ацетатных и трифторацетатных солей наблюдалось при декарбоксилировании кислот ионами (Co^{3+})²⁷ и (Mn^{3+})²⁸. Влияние ацетат-ионов на скорость реакции объясняют образованием лабильных комплексов типа $[\text{Pb}^{IV}(\text{OAc})_6]^{2-}$ ¹⁴⁹, $[\text{Co}_2^{III}(\text{O}_2\text{CR})_7]^-$ и $[\text{Co}^{III}(\text{O}_2\text{CR})_4]^-$ ²⁷. Спектрофотометрическими измерениями показано, что прибавление 3 М $\text{LiO}_2\text{COCH}_3$ к тетраацетату свинца в уксусной кислоте вызывает гипсохромный сдвиг в УФ-области спектра (плечо 280 нм), который увеличивается при добавках небольших количеств триэтиламина.

Некоторые комплексы карбоксилатов свинца с пиридином были выделены и исследованы¹⁴⁹.



Существует мнение¹⁵, что ускоряющее влияние пиридина связано с тем, что облегчается образование карбоксилатов металлов в предравновесных стадиях:



Окислительное декарбоксилирование миндальной кислоты тетраацетатом свинца в уксусной кислоте катализируется различными соединениями основного характера, такими, как вода, метанол, ДМФА, 2,6-лутидин, 2,4-лутидин, триэтиламин, ацетатные соли¹³³. Процесс состоит из двух потоков, один из которых представляет собой некаталитическую реакцию, а второй — реакцию, катализируемую основаниями. В области концентраций до 3 М для метанола и до 1 М для воды наблюдается первый порядок реакции по метанолу и воде. При больших концентрациях добавок порядок реакции увеличивается до двух. Концентрации ацетатных солей и аминов входят в кинетическое уравнение в степени, близкой к первой. По своему каталитическому эффекту добавки располагаются в ряд (даны k_2 , л·моль⁻¹·с⁻¹): H_2O (0,065) < CH_3OH (0,13) < LiOAc (73,5) < NaOAc (193) < KOAc (263). Каталитическое действие оснований объясняется модифицированием окислителя в результате изменения лигандного окружения иона свинца. Кроме кинетических зависимостей на это указывает ряд физико-химических измерений. При растворении тетраацетата свинца в метаноле появляется коричнево-красная окраска комплекса, которая исчезает при прибавлении 5%-ной уксусной кислоты, без потери окислительных свойств окислителя. Кроме того, из метанола был выделен и охарактеризован комплекс $\text{Pb}(\text{OAc})_2(\text{OCH}_3)\text{OH}$. Относительная каталитическая активность солей ацетатов уменьшается в порядке $\text{KOAc} > \text{NaOAc} > \text{LiOAc}$, т. е. по мере уменьшения степени диссоциации ионных пар на ионы^{150, 151}. Однако полагают, что кроме ионов каталитическое действие в реакции оказывают и ионные пары. Поскольку амины могут участвовать в образовании ускоряющих реакцию ацетат-ионов (по уравнению $\text{Py} + \text{HOAc} \rightleftharpoons \text{PyH}^+\text{OAc}^-$), их каталитическое действие трудно выделить в индивидуальном виде. Акрилонитрил ускоряет реакцию значительно, чем ацетонитрил, что указывает на специфический эффект бидентатных лигандов.

Каталитическому декарбоксилированию β -кетодикарбоновых кислот посвящены обзоры^{152–154}; эту реакцию, ввиду ее особой специфичности, в данной работе мы не рассматриваем. Для нее также характерны каталитические эффекты основных лигандов (пиридин, хинолин, бипиридил, фенантролин и др.). Объяснение каталитических эффектов в этих

реакциях, приведенное в работе¹⁵⁵, можно отнести также и к реакции окислительного декарбоксилирования карбоновых кислот с помощью ионов переходных металлов. Ускоряющие эффекты π -лигандов авторы¹⁵⁵ объясняют наличием обратной π -дативной связи между металлом и лигандом ($M \rightarrow L$), что приводит к увеличению положительного заряда на ионе металла и, следовательно, увеличивает его каталитическую активность. Наличие взаимодействия иона металла с лигандом подтверждено экспериментально методом ЯМР, а также методами абсорбционной спектроскопии и ЭПР.

Влияние лигандов должно быть существенным также и на второй стадии декарбоксилирования при последующем окислении свободных радикалов, образующихся на первой стадии реакции. На это, в частности, указывает работа Кочи¹⁵⁶ по окислению алкильных радикалов солями двухвалентной меди. Замена ацетатного лиганда на слабо координирующие перхлорат и трифлат при окислении радикалов в уксусной кислоте приводит к резкому уменьшению выхода алкенов. При окислении *n*-бутильного радикала действием $Cu(ClO_4)_2$ и $Cu(O_3SCF_3)_2$ количество алкенов снижается до 34,1% (по сравнению с 94%-ным выходом алкенов при окислении ацетатом меди), с одновременным увеличением выхода алкилацетатов. На основании анализа состава продуктов окисления радикалов различными солями Cu^{2+} авторы¹⁵⁶ приходят к выводу, что ацетатный лиганд способствует окислительному элиминированию, увеличивающему выход алкенов; напротив, способность к окислительному сольволизу увеличивается с увеличением стабильности карбонового интермедиата, чему способствуют такие мало координирующие лиганды как перхлорат и трифлат.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. C. L. Weedon, *Quart. Rev.*, **6**, 380 (1952).
2. N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **68**, 449 (1968).
3. Г. Е. Свадковская, С. А. Войткевич, *Успехи химии*, **29**, 364 (1960).
4. Л. Эберсон, в сб. *Электрохимия органических соединений*, «Мир», М., 1976, стр. 334.
5. J. Jacques, C. Weidmann, A. Horeau, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 424.
6. K. Kitahonoki, Y. Takano, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1597.
7. G. Büchi, R. E. Erickson, N. Wakabayoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 927 (1961).
8. E. Grovenstein, D. V. Rao, J. W. Taylor, Там же, **83**, 1705 (1961).
9. A. C. Cope, C. H. Park, P. Sheiner, Там же, **84**, 4862 (1962).
10. L. R. C. Barclay, C. E. Milligan, N. D. Hall, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1664 (1962).
11. E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3297 (1963).
12. W. H. Starnes, Там же, **86**, 5603 (1964).
13. L. H. Zalkow, N. N. Girotra, *Chem. and Ind.*, **1964**, 704.
14. A. A. Clifford, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2796.
15. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1811, 2500, 3609 (1965).
16. J. K. Kochi, *Science*, **155**, № 3761, 415 (1967).
17. H. Taube, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **1**, 1 (1959).
18. R. G. Johnson, R. K. Ingham, *Chem. Rev.*, **56**, 219, (1956).
19. Ю. А. Ольдекон, Н. А. Майер, *Синтез металлоорганических соединений декарбоксилированием ацилатов металлов*, «Наука и техника», Минск, 1970.
20. Н. И. Мицкевич, Б. В. Ерофеев, *Сопряженное с окислением декарбоксилирование карбоновых кислот*, «Наука и техника», Минск, 1970.
21. K. Hensler, H. Loeliger, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1495 (1969).
22. N. Hay, J. K. Kochi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 884 (1968).
23. J. M. Mathai, R. Vasudevan, *J. Chem. Soc., B*, **1970**, 1361.
24. K. B. Wiberg, P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, **7**, 369 (1968).
25. J. K. Kochi, T. W. Bethea, *J. Org. Chem.*, **33**, 75 (1968).
26. A. T. T. Hsien, A. G. Lee, P. L. Sears, Там же, **37**, 2637 (1972).
27. S. S. Lande, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5196 (1968).
28. L. M. Anderson, J. K. Kochi, Там же, **92**, 2450 (1970).
29. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Там же, **90**, 6688 (1968).
30. L. M. Anderson, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **35**, 986 (1970).

31. J. D. Bacha, J. K. Kochi, *Tetrahedron*, **24**, 2215 (1968).
32. M. Adinarayana, B. Sethuram, R. T. Navaneeth, *Current Sci.*, **44**, 581 (1975); *РЖХим.*, **1976**, 16Б 1071.
33. M. Adinarayana, P. K. Saiprakash, B. Sethuram, T. N. Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 255 (1976).
34. B. Singh, K. M. M. Richards, R. K. Shukla, B. Krishna, Там же, **53**, 751 (1976).
35. S. B. Hanna, S. A. Sarac, *J. Org. Chem.*, **42**, 2069 (1977).
36. S. B. Hanna, S. A. Sarac, Там же, **42**, 2063 (1977).
37. M. Adinarayana, B. Sethuram, T. Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 877 (1976).
38. E. Mentasti, E. Pelizzetti, C. Baiocchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **II**, 1976, 1841.
39. L. B. Yong, W. S. Trahanowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5060 (1969).
40. W. S. Trahanowsky, J. Cramer, D. W. Brixus, Там же, **96**, 1077 (1974).
41. P. R. Sharan, P. Smith, W. A. Water, *J. Chem. Soc., B*, 1968, 1322.
42. R. M. Dessau, E. J. Heiba, *J. Org. Chem.*, **40**, 3647 (1975).
43. E. Pelizzetti, E. Mentasti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2086.
44. C. F. Wells, D. Whalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1972**, 434.
45. H. N. Halvorson, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5462 (1956).
46. J. Halpern, S. M. Taylor, *Disc. Faraday Soc.*, **29**, 174 (1960).
47. J. P. Coleman, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.*, **1971**, 438.
48. J. P. Coleman, R. Lines, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1974**, 1064.
49. J. P. Coleman, L. Ebersson, *Chem. Commun.*, **1971**, 1300.
50. C. F. Wells, M. Husain, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 380.
51. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Org. React.*, **19**, 279 (1972).
52. J. K. Kochi, R. A. Sheldon, S. S. Lande, *Tetrahedron*, **25**, 1197 (1969).
53. W. A. Mosher, C. L. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3172 (1953).
54. E. J. Corey, J. Casanova, Там же, **85**, 165 (1963).
55. D. J. Davies, C. Waring, *J. Chem. Soc., C*, **1967**, 1639.
56. H. Loeliger, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1516 (1969).
57. J. K. Kochi, J. D. Bacha, T. W. Bethea, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6538 (1967).
58. D. Benson, P. Proll, L. Sutcliffe, J. Walkley, *Disc. Faraday Soc.*, **29**, 60 (1960); *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 246 (1960).
59. S. Forshult, C. Lagercrantz, K. Torssell, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 522 (1969).
60. J. C. Chottard, M. Julia, J. M. Salard, *Tetrahedron*, **25**, 4967 (1969).
61. D. J. Davies, C. Waring, *Chem. Commun.*, **1965**, 263.
62. D. J. Davies, C. Waring, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 1865.
63. D. J. Davies, C. Waring, Там же, **1968**, 2337.
64. K. Torssell, *Ark. Kemi*, **31**, 401 (1970).
65. A. L. J. Beckwith, R. T. Cross, G. E. Gream, *Austral. J. Chem.*, **27**, 1673, 1693 (1974).
66. D. J. Davies, C. Waring, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 2332.
67. J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **30**, 3265 (1965).
68. A. T. Sister, J. G. Traynham, Там же, **39**, 153 (1974).
69. J. D. Bacha, J. K. Kochi, Там же, **33**, 83 (1968).
70. W. H. Richardson, W. C. Koskinen, Там же, **41**, 3188 (1976).
71. C. L. Jenkins, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 843 (1972).
72. J. K. Kochi, R. V. S. Subramanian, Там же, **87**, 4855 (1965).
73. A. L. J. Beckwith, G. E. Gream, D. L. Struble, *Austral. J. Chem.*, **25**, 1081 (1972).
74. F. Fichter, J. Hees, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 704 (1935); **19**, 149 (1936).
75. F. Fichter, H. Lapin, Там же, **12**, 993 (1929).
76. F. Fichter, H. E. Suenderhauf, Там же, **16**, 338 (1933).
77. F. Fichter, L. Panizza, Там же, **15**, 996 (1932).
78. R. O. C. Norman, P. M. Storey, P. R. West, *J. Chem. Soc., B*, **1970**, 1087.
79. J. Russell, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3379.
80. D. A. House, *Chem. Rev.*, **62**, 185 (1962).
81. D. D. Tanner, S. A. A. Osman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6572 (1968).
82. J. M. Anderson, J. K. Kochi, Там же, **92**, 1651 (1970).
83. A. Clerici, F. Minisci, O. Porta, *Tetrahedron*, **29**, 2775 (1973).
84. F. Minisci, R. Bernardi, F. Bertini, R. Golli, M. Perchinummo, Там же, **27**, 3575 (1971).
85. F. Minisci, R. Mondelli, G. P. Cardini, O. Porta, Там же, **28**, 2403 (1972).
86. M. Julia, D. Mansuy, *Bull. soc. chim. France*, **1974**, 1678.
87. A. Clerici, F. Minisci, *Gazz. chim. Ital.*, **103**, 171 (1973); *C. A.*, **79**, 41645 (1973).
88. R. G. R. Bacon, J. R. Doggart, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1332.
89. Ю. Н. Огубин, М. И. Кацун, Г. И. Никитин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, 587.
90. J. S. Kiely, L. L. Nelson, P. Boudyok, *J. Org. Chem.*, **42**, 1480 (1977).
91. J. C. Chottard, M. Jullia, *Tetrahedron*, **28**, 5615 (1972).
92. T. Shono, J. Nishiguchi, R. Oda, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 379.
93. J. D. Bacha, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **33**, 2746 (1968).
94. B. C. C. Cantello, J. M. Mellor, G. Scholes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1974**, 348.

95. G. E. Gream, D. Wege, *Tetrahedron Letters*, 1967, 503.
96. H. L. Goering, G. N. Fickes, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2848, 2856, 2862 (1968).
97. C. Descoins, M. Julia Huynh Van Sang, *Bull. soc. chim. France*, 1972, 2037.
98. S. D. Elakovich, J. G. Traynham, *J. Org. Chem.*, 38, 873 (1973).
99. A. S. Vaidya, P. N. Choudhari, A. S. Rao, *Indian J. Chem.*, 11, 645 (1973).
100. A. J. Birch, J. Stoble, *Tetrahedron Letters*, 1976, 2079.
101. J. B. Stothers, K. C. Teo, *Canad. J. Chem.*, 54, 1222 (1976).
102. P. K. Jadhav, U. R. Nayak, *Tetrahedron Letters*, 1977, 1533.
103. C. R. Bennett, R. C. Cambie, *Tetrahedron*, 23, 927 (1967).
104. D. Danielli, P. Manitto, F. Ronchetti, G. Russo, *Chem. and Ind.*, 1973, 430.
105. B. Danielli, F. Ronchetti, G. Russo, *Там же*, 1973, 1067.
106. P. Smith, W. A. Waters, *J. Chem. Soc., B*, 1969, 462.
107. B. Danielli, P. Manitto, G. Russo, *Chim. Ind.*, 51, 609 (1969).
108. D. N. Vyas, S. B. Mehta, S. H. Mehta, *Chem. Era*, 11, 14 (1976); РЖХим., 16Б1206 (1977).
109. Ю. Н. Огибин, М. И. Качин, Г. И. Никишин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1975, 1345.
110. Ю. Н. Огибин, М. И. Качин, Г. И. Никишин, *Там же*, 1972, 1225.
111. L. R. Barclay, C. E. Milligan, N. D. Hall, *Canad. J. Chem.*, 40, 1664 (1962).
112. L. L. McCoy, A. Zagalo, *J. Org. Chem.*, 25, 924 (1960).
113. Ю. Н. Огибин, Э. И. Троянский, Г. И. Никишин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 2239.
114. Ю. Н. Огибин, Э. И. Троянский, Г. И. Никишин, *Там же*, 1974, 2522.
115. C. A. Grob, M. Phta, A. Weiss, *Angew. Chem.*, 70, 343 (1958).
116. C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk, A. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1191 (1958).
117. C. M. Cimarusti, J. Malinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 113 (1968).
118. N. B. Chapman, S. Sotheesivaran, K. J. Toyne, *Chem. Commun.*, 1965, 214.
119. L. H. Zalkow, D. R. Brannon, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5497.
120. W. von E. Doering, M. Farber, A. Sayigh, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4370 (1952).
121. W. R. Moore, H. Arzoumanian, *J. Org. Chem.*, 27, 4667 (1962).
122. J. J. Tufariello, W. J. Kissel, *Tetrahedron Letters*, 1966, 6145.
123. J. Meinwald, J. J. Tufariello, J. J. Hurst, *J. Org. Chem.*, 29, 2914 (1964).
124. H. Willard, P. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 132 (1930).
125. N. Furman, *Там же*, 50, 755 (1928).
126. J. H. Fitzpatrick, D. Hapgood, *Inorg. Chem.*, 13, 568 (1974).
127. H. Oeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 9, 8 (1934).
128. J. R. Jones, W. A. Waters, J. S. Littler, *J. Chem. Soc.*, 1961, 630.
129. P. Levesley, W. A. Waters, *Там же*, 1955, 217.
130. T. J. Kemp, W. A. Waters, *Там же*, 1964, 1192.
131. K. K. Banerji, *Tetrahedron*, 29, 1401 (1973).
132. Y. Pocker, B. C. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6216 (1973).
133. Y. Pocker, B. C. Davis, *J. Org. Chem.*, 40, 1625 (1975).
134. S. D. Paul, D. G. Pradham, *Indian J. Chem.*, 11, 1155 (1973).
135. R. Dayal, G. V. Bakore, *Там же*, 10, 1165 (1972).
136. Д. Нонхубел, Дж. Уолтон, *Химия свободных радикалов*, «Мир», М., 1977.
137. R. E. Scherzcell, R. G. Lawler, G. T. Evans, *Chem. Phys. Letters*, 29, 106 (1974).
138. O. Farver, G. Nord, *Chem. Commun.*, 1967, 736.
139. J. A. Kuhnle, R. E. Lundin, A. C. Waiss, *Там же*, 1972, 287.
140. Н. А. Майер, Ю. А. Ольдекоп, *Вестн. АН БССР, сер. хим. н.* 1971, № 4, 74.
141. W. H. Starnes, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2270 (1962).
142. W. H. Starnes, *J. Org. Chem.*, 31, 1436 (1966).
143. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1966, 1171.
144. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Ю. Д. Бутько, *Ж. общ. химии*, 41, 2253 (1971).
145. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Ю. Д. Бутько, *Там же*, 40, 641 (1970).
146. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, А. А. Эрджан, Ю. А. Джомидова, *Там же*, 40, 637 (1970).
147. Н. А. Майер, В. И. Гесельберг, Ю. А. Ольдекоп, *Там же*, 32, 2030 (1960).
148. И. В. Березин, А. М. Рагимова, *Ж. физ. химии*, 36, 581 (1962).
149. J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 24 (1962); 86, 5132 (1964).
150. J. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, *Там же*, 78, 1 (1956).
151. S. Bruckenstein, J. M. Kolthoff, *Там же*, 78, 10 (1956).
152. F. H. Westheimer, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 18, 15 (1955).
153. Q. Fernando, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 7, 185 (1965).
154. E. Ochiai, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 49 (1968).
155. П. Бончев, *Комплексообразование и каталитическая активность*, «Мир», М., 1975.
156. C. L. Jenkins, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 843 (1972).

Институт органической химии АН УССР,
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова