

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1980 г.

ТОМ XLIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

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. Инициированное декарбоксилирование . . . . .	2280
V. Эффект лигандов в окислительном декарбоксилировании карбоновых кислот	2281

### I. ВВЕДЕНИЕ

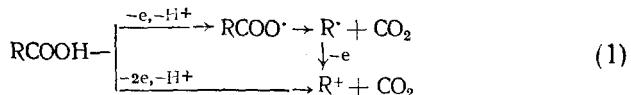
Известными способами получения алканов являются реакции декарбоксилирования карбоновых кислот при сплавлении солей щелочных металлов с едкой щелочью и при анодном окислении кислот и их солей (реакция Кольбе). Наряду с алканами в реакции Кольбе получаются алкены, спирты, сложные и простые эфиры, выход которых в определенных условиях может превышать выход алканов<sup>1-4</sup>.

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.).

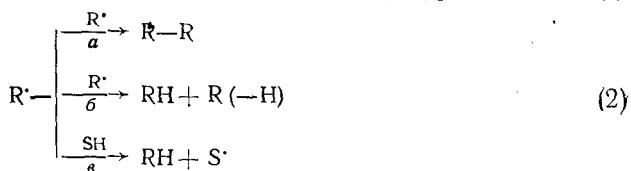
Декарбоксилирование происходит в живых организмах, где осуществляется при участии ферментов; некоторые из этих реакций обратимы и играют важную роль в биологическом усвоении углекислоты.

При исследовании механизма окисления очень важным является вопрос о том, осуществляется ли реакция в результате последовательных одноэлектронных стадий или как двухэлектронный процесс в одну стадию. Выход и состав продуктов во многом зависят от вида образующихся промежуточных частиц — радикалов и карбониевых ионов. Таким образом, окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот является процессом, в котором направленное получение необходимых синтетических продуктов тесно связано с теоретическими аспектами реакций окисления.

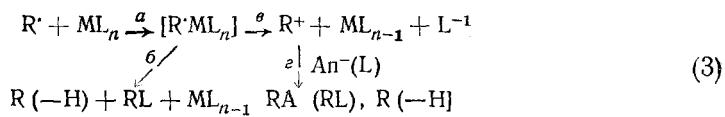
В качестве синтетического метода декарбоксилирование карбоновых кислот при действии тетраацетата свинца применялось рядом авторов<sup>5-13</sup>. Изучение механизма декарбоксилирования карбоновых кислот начато в 60-х годах Уотерсом в водных средах<sup>14</sup> и Кои в неводных средах<sup>15</sup>. Общую схему декарбоксилирования при действии окислителей<sup>16</sup>, как и для анодного декарбоксилирования<sup>4</sup>, представляют в следующем виде:



Радикалы  $\text{R}^\cdot$  могут реагировать с дисперсиями водорода (например, с молекулами растворителя  $\text{SH}$ ), давая алканы (уравнение (2б)), а также димеризоваться с образованием продуктов  $\text{R}-\text{R}$  (уравнение (2а)) и диспропорционировать на алканы  $\text{RH}$  и алкены  $\text{R}(-\text{H})$  (уравнение (2б))



Дальнейшее окисление радикалов солями металлов приводит к образованию продуктов элиминирования — алканов, и продуктов замещения — эфиров, спиртов, алкилгалогенидов, по двум механизмам переноса электрона, известным в неорганической химии как внешнесферный и внутрисферный<sup>16, 17</sup>



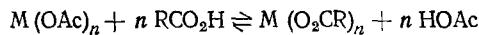
В соответствии с внутрисферным механизмом или механизмом переноса лиганда замещение происходит в комплексе без промежуточного образования карбониевых ионов (уравнение (3а, б)). По этому механизму могут получаться и алкены. По внешнесферному, сольволитическому или классическому карбоний-ионному механизму промежуточно образуются карбониевые ионы, последующее превращение которых приводит к алканам в результате потери протона или к продуктам замещения в результате взаимодействия иона карбония с анионом (уравнения 3а, в, г). Выход и состав продуктов окислительного декарбоксилирования существенно зависят от окислителя, строения карбоновой кислоты, природы анионов и лигандов, ассоциированных с катионами металлов.

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 аprotонных растворителях и приводящие к алкилгалогенидам (реакция Бородина — Хундикера) и к сложным эфирам (реакция Симонини). Реакции Бородина — Хундикера посвящен обзор<sup>18</sup>, 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.

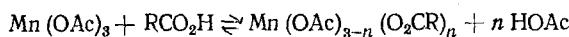
Из рассмотрения исключено также декарбоксилирование при действии электрофильных агентов (бром,  $\text{H}^+$ ) в протонных средах, декарбоксилирование, протекающее в основных растворителях и ферментативное декарбоксилирование, обладающее особой специфичностью. Реакциям декарбоксилирования, приводящим к металлорганическим соединениям, посвящена монография<sup>19</sup>, поэтому мы ограничились рассмотрением лишь общих закономерностей реакций этого типа. То же относится и к реакциям декарбоксилирования, сопряженным с окислением<sup>20</sup>, т. е. к реакциям окисления углеводородного радикала кислоты, которые сопровождаются декарбоксилированием.

## II. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

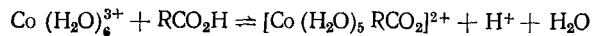
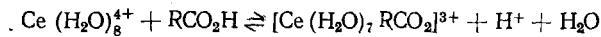
Реакции карбоновых кислот с солями переходных металлов, как правило, исследовались в воде, ацетонитриле, бензole и в самих карбоновых кислотах. Быстрой предравновесной стадией декарбоксилирования в карбоновых кислотах и в бензole в присутствии солей металлов является образование карбоксилатов металлов:



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 заряда<sup>21</sup>. Растворы ацетата  $\text{Ce}^{4+}$  в карбоновых кислотах имеют желто-оранжевую окраску<sup>22</sup> 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 нм<sup>23</sup>. Мономерные, димерные и тримерные комплексы церия с уксусной кислотой обнаружены спектрофотометрически<sup>24</sup>. Валерат  $\text{Tl}^{3+}$  в циклогексане имеет широкую полосу поглощений в ближней УФ-области до 360 нм<sup>25</sup>. При исследовании масс-спектров карбоксилатов  $\text{Tl}^{3+}$  обнаружены ионы  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Tl}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_n\text{Tl}^+$ , где  $n=1$  или 2<sup>26</sup>. В ацетате  $\text{Co}^{3+}$ , который в уксусной кислоте существует в виде димеров, ацетоксигруппы легко замещаются на анионы масляной, изомасляной и пивалиновой кислот<sup>27</sup>. По-видимому, не всегда можно ожидать полного замещения ацетоксигрупп в ацетатах металлов на карбоксилатные группы высших кислот, неполное замещение обнаружено при реакции ацетата  $\text{Mn}^{3+}$  с пивалиновой кислотой<sup>28</sup>.



В водной среде катионы  $\text{Ce}^{4+}$ <sup>23</sup> и  $\text{Co}^{3+}$ <sup>14</sup> 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.

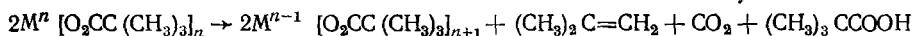
### 1. Алкан- и аралканкарбоновые кислоты

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  $\text{RCOOH}$ . При одном и том же окислителе выход алканов и эфиров уменьшается в ряду R: третичный > вторичный > первичный. Такой порядок коррелирует с увеличением ионизационного потенциала радикалов и уменьшением стабильности карбониевых ионов<sup>16</sup>.

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 ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ), двухэлектронные ( $\text{Pb}^{4+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$ ), бинарные системы, содержащие  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Pb}^{4+}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$ ) и персульфаты.

#### а) Одноэлектронные окислители

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

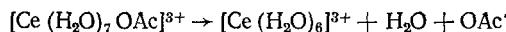


Интересно рассмотреть, как изменяется состав продуктов термического окислительного декарбоксилирования в зависимости от вида иона металла. Четкой зависимости выхода продуктов декарбоксилирования от нормальных потенциалов восстановления ионов металлов не обнаружено<sup>16</sup>. Так, потенциал восстановления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

Из данных работ<sup>27-30</sup> 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 исследованиями<sup>23</sup>, лимитирующей стадией декарбоксилирования уксусной кислоты при действии  $\text{Ce}^{4+}$  в водной среде является распад комплекса:

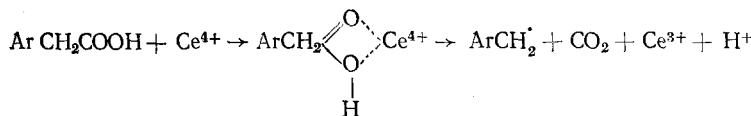


Дальнейший распад ацетокси-радикала до метильного радикала приводит к образованию метана в качестве главного продукта. В смеси вода — ацетонитрил реакция протекает быстрее, чем в воде.

Изучалась кинетика окислительного декарбоксилирования алкан- и аралканкарбоновых кислот в водной среде при действии  $(\text{Ce}^{4+})^{32-37}$  и  $(\text{Ag}^{2+})^{38}$ . Скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка (первого по окислителю и первого по карбоновой кислоте). Реакция катализируется добавками ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{H}^+$ . По мнению авторов, сначала обратимо образуется аддукт между молекулой кислоты и  $\text{Ag}^+$ , который при действии  $\text{Ce}^{4+}$  распадается с образованием ацилоксиродикалов  $\text{RCOO}^{\cdot}$ . Реакция лимитируется стадией распада комплекса; это дополнительно подтверждается тем, что величины констант равновесия процесса образования комплексов  $\text{Ce}^{4+}$  — спирт нечувствительны к электронным эффектам<sup>39</sup>, в то время как скорость декарбоксилирования существенно зависит от вида заместителя. Это видно из следующих данных<sup>23</sup> ( $50^\circ$ ,  $\mu=1, 2$ ,  $[\text{H}^+]=1 M$ ):

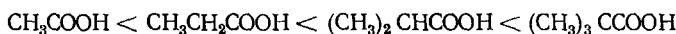
Карбоновая кислота	Изомасляная	Пропионовая	Уксусная	Хлоруксусная
$k_2 \cdot 10^4$ , л/моль · с	17,5	3,25	1,25	0,71

Логарифмы относительных констант скорости декарбоксилирования замещенных фенилуксусных кислот в водном ацетонитриле коррелируют с значениями  $\sigma^+$  заместителей<sup>40</sup>. 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.

Полагают<sup>23</sup>, что механизм окисления карбоновых кислот при действии  $\text{Ce}^{4+}$  является внутрисферным. Аналогичный механизм приписывается реакции карбоновых кислот с солями  $\text{Co}^{3+}$ , в которой образование бензильных радикалов подтверждается обнаружением в продуктах реакции дibenзила (1%)<sup>44</sup>. При окислении  $\omega$ -фенилалканкарбоновых кислот солями кобальта в водно-ацетоновых растворах образование промежуточных радикалов доказывали, используя бромоформ в качестве ловушки и идентифицируя получающиеся алкилбромиды<sup>41</sup>. Скорость декарбоксилирования алифатических кислот при действии  $\text{Co}^{3+}$  изменяется в следующем ряду<sup>44</sup>:

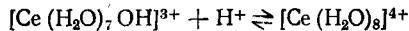


В этом ряду энергия активации снижается на 4 ккал/моль при замене  $\alpha$ -атома водорода на метильную группу. В связи с тем, что индуктивное влияние  $\text{CH}_3$ -группы на гомолиз связи  $\text{O}-\text{Co}$  через систему  $\text{R}-\text{COO}$  должно быть слабым, возможно двухстадийное разложение комплекса с предварительным образованием ацилоксирадикала. Однако, поскольку стабильность радикалов увеличивается в порядке  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{изо-} \text{C}_3\text{H}_7 < \text{трет-} \text{C}_4\text{H}_9$ , авторы<sup>14</sup> считают более вероятным синхронный механизм разложения карбоксилатов кобальта.

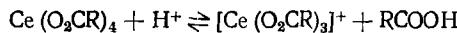
Значительная зависимость скорости реакции от природы алкильных групп карбоновой кислоты в ряду: пивалиновая  $>$  изомасляная  $>$  масляная при действии  $(\text{Co}^{3+})$ <sup>14, 27</sup>,  $(\text{Mn}^{3+})$ <sup>28</sup> или  $(\text{Ag}^{2+})$ <sup>38</sup> приводит к заключению о синхронном механизме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

Исследование кинетики декарбоксилирования карбоновых кислот при действии  $(\text{Co}^{3+})$ <sup>27</sup> и  $(\text{Mn}^{3+})$ <sup>28</sup> 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  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\sim 4,5 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, 70°C) больше, чем константа скорости аналогичной реакции с ионами  $\text{Co}^{3+}$  ( $\sim 0,8 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, 71°C). Для этих двух окислителей наблюдается также различный выход продуктов. При переходе от  $\text{Mn}^{3+}$  к  $\text{Co}^{3+}$  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 алканов и эфиров связано с тем, что скорость окисления радикалов до карбониевых ионов при действии  $\text{Mn}^{3+}$  больше, чем при действии  $\text{Co}^{3+}$ .

Существенное влияние на скорость декарбоксилирования и выход продуктов реакции оказывает концентрация протонов в растворе. Скорость декарбоксилирования уксусной кислоты в водной среде при действии  $\text{Ce}^{4+}$  увеличивается с ростом концентрации протонов, по-видимому, вследствие увеличения редокс-потенциала системы  $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$ , что говорит о большей активности негидролизованных комплексов<sup>23</sup>.

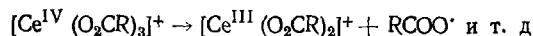


При реакции карбоновых кислот с  $\text{Co}^{3+}$  в воде гидролизованные комплексы состава  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  реагируют с кислотами легче, чем негидролизованные, поэтому при увеличении концентрации  $\text{HClO}_4$  скорость декарбоксилирования уменьшается<sup>14</sup>. Однако при использовании самих карбоновых кислот в качестве растворителей декарбоксилирование под действием всех металлов ( $(\text{Mn}^{3+})$ <sup>28</sup>,  $(\text{Co}^{3+})$ <sup>27</sup>,  $(\text{Ce}^{4+})$ <sup>29</sup>) катализируется добавками сильных кислот —  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . При этом увеличивается, как правило, выход алканов и сложных эфиров. Полагают, что это связано с образованием положительно заряженного комплекса

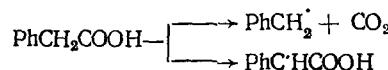


который, являясь координационно-ненасыщенным, подвергается окисительно-восстановительному распаду с большей легкостью, чем соответ-

ствующий нейтральный комплекс <sup>29</sup>:



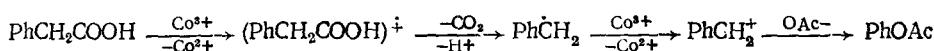
Интересно отметить, что с декарбоксилированием фенилуксусных кислот конкурируют реакции окисления углеводородной цепи <sup>14, 42</sup>:



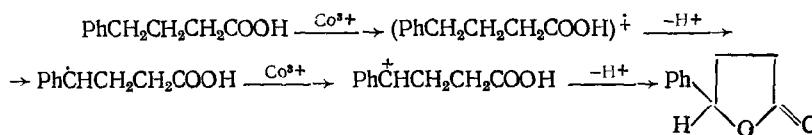
Связь H—C окисляется довольно легко при взаимодействии муравьиной кислоты с  $(\text{Ag}^{2+})$  <sup>43</sup>,  $(\text{Mn}^{3+})$  <sup>44</sup>,  $(\text{Ti}^{3+})$  <sup>45</sup>,  $(\text{Hg}^{2+})$  <sup>46</sup>.

Авторы работы <sup>42</sup> на основании высокого значения  $\rho$ , 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  $\rho$ , равное —2,91, получено при окислительном декарбоксилировании замещенных фенилуксусных кислот церий-аммонийнитратом в 30%-ном водном ацетонитриле <sup>40</sup>. Промежуточное образование катион-радикала наблюдалось также при электрохимическом окислении солей метоксифенилуксусной кислоты <sup>47-49</sup>.

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 <sup>42</sup>.



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

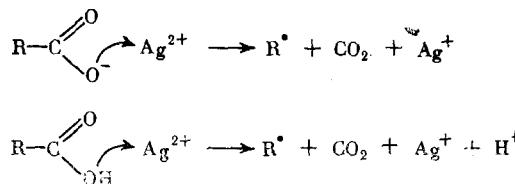


Полагают <sup>29</sup>, что окисление радикалов при окислительном декарбоксилировании под действием  $\text{Ce}^{4+}$  в карбоновых кислотах происходит по внутрисферному механизму через образование алкилцериевого интермедиата. Последний превращается в  $\text{Ce}^{3+}$  и карбониевый ион, из которого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



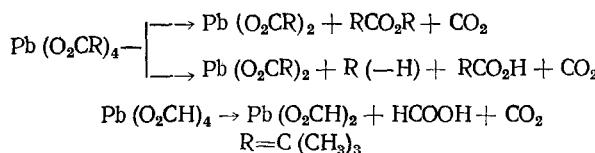
Механизм окисления алкильных радикалов другими одноэлектронными окислителями, такими, как  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , сходен с механизмом окисления под действием  $\text{Ce}^{4+}$  (см. <sup>16</sup>).

Более сложным является вопрос о том, взаимодействуют ли ионы металлов с недиссоциированными молекулами кислот или с карбоксилат-ионами. В реакции  $\text{Ce}^{4+}$  с муравьиной кислотой скорость растет пропорционально концентрации  $\text{HClO}_4$ , что связывают с наличием комплексов  $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{HCOOH}$  и  $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{HCOO}^-$ . При этом полагают, что реакция проходит почти исключительно с участием комплекса  $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{HCOOH}$ <sup>50</sup>. Авторы<sup>58</sup> считают, что при взаимодействии  $\text{Ag}^{2+}$  с карбоновыми кислотами в водно-кислотной среде процесс осуществляется с участием обеих форм —  $\text{RCOOH}$  и  $\text{RCOO}^-$ :

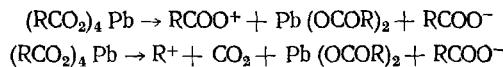


### б) Двухэлектронные окислители $\text{Pb}^{4+}$ и $\text{Ti}^{3+}$

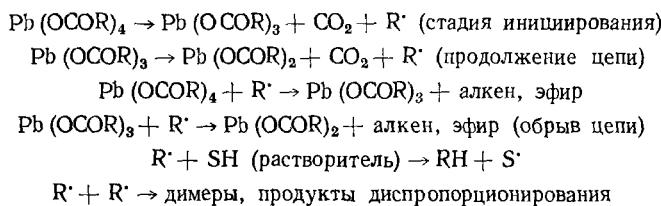
Окислительному декарбоксилированию карбоновых кислот при действии тетраацетата свинца посвящены обзоры<sup>16, 51</sup>. В реакции алкан- и аралканкарбоновых кислот с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  получаются главным образом алканы, алкены и сложные эфиры, выход которых зависит от структуры кислоты. Относительная скорость декарбоксилирования кислот  $\text{RCOOH}$  тетраацетатом свинца изменяется в зависимости от природы R в ряду: третичный > вторичный > первичный. В этом же ряду уменьшается выход алканов и эфиров и возрастает количество алканов. Стехиометрические уравнения декарбоксилирования пивалиновой<sup>52</sup> и муравьиной<sup>53</sup> кислот под действием тетраацетата свинца свидетельствуют о двухэлектронном характере окислителя.



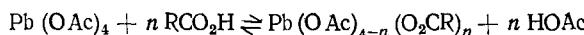
Первоначально полагали<sup>53, 54</sup>, что механизм реакции включает гетеролитическое расщепление тетракарбоксилатов свинца с образованием дикарбоксилата свинца и ацилоксониевых или карбониевых ионов в качестве интермедиатов:



Однако впоследствии работами Коши<sup>15, 52</sup> 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:

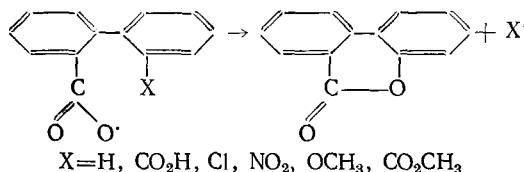


Декарбоксилирование карбоновых кислот при действии  $Pb(OAc)_4$ , как и в случае других окислителей, начинается с предравновесного образования карбоксилатов свинца<sup>15, 21</sup>:



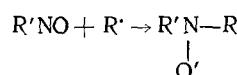
В присутствии пиридина, который ускоряет декарбоксилирование, предравновесный комплекс имеет вид  $Pb^{IV}(O_2CR)_nPy_m$ . Реакции способствуют и добавки других азотистых оснований (триэтиламина), а также солей (ацетатов).

Распад карбоксилатов свинца происходит с образованием  $Pb^{3+}$  и  $RCOO^-$  или  $R^-$ . 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-бензкумарин<sup>55</sup>:



Образование алкильных радикалов подтверждено методом ЭПР при фотолизе карбоксилатов свинца при низкой температуре<sup>21, 56</sup>. Доказательств образования  $Pb^{3+}$  методом ЭПР получить не удалось<sup>57</sup>; 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 лимитирующую стадии реакций<sup>58</sup>.

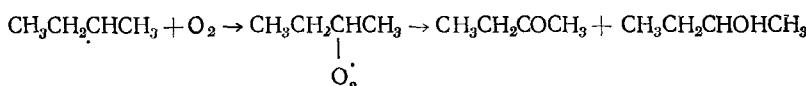
Наличие алкильных радикалов в ряде реакций показано при помощи спиновых ловушек, в качестве которых использовали нитрозосоединения<sup>59</sup>



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

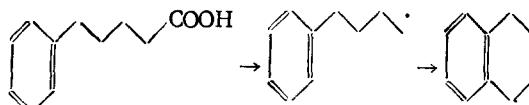


В присутствии кислорода алкильные радикалы могут давать побочные продукты<sup>15</sup>:



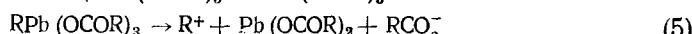
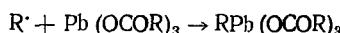
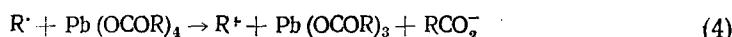
В некоторых случаях промежуточные радикалы превращаются в циклические продукты реакции. Циклизация алкильных радикалов при

декарбоксилировании этил-2-карбокси-5-фенилвалерата действием тетраацетат свинца приводит к образованию производных тетралинкарбоксилата<sup>60</sup>. Окислительное декарбоксилирование 5-фенилвалериановой кислоты в бензольном растворе в атмосфере азота под действием тетраацетата свинца приводит в качестве главного продукта к тетрапину<sup>61</sup>

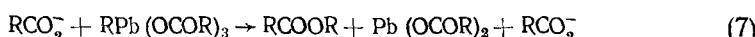
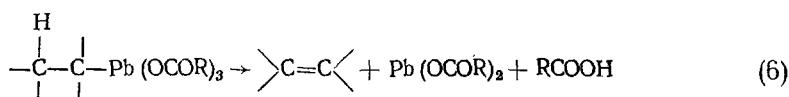


Подобная реакция протекает с *n*-нитро- и *n*-метоксизамещенными фенилвалериановой кислоты, а также с 5-(*n*-метоксифенил)-5-фенилвалериановой и 5-( $\beta$ -нафтил)валериановой кислотами<sup>62</sup>. Окисление *o*-бензоилбензойной кислоты тетраацетатом свинца в бензole приводит к бензофенону, *o*-фенилбензофенону и флуоренону<sup>63</sup>.

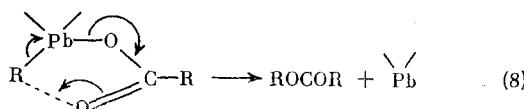
Итак, процесс, несомненно, является радикальным. Возникает вопрос о том, каким путем в реакции получаются алкены и сложные эфиры. Эти пути могут включать дальнейшее окисление радикалов до карбониевых ионов в результате переноса электрона (4) или окислительный гетеролиз (5) свинецорганического соединения  $\text{RPb}(\text{OCOR})_3$ , которое образуется либо по реакции  $S_{\text{H}}$  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  $S_{\text{N}}2$ -типа (7):



Предполагается также<sup>66</sup> возможность образования эфиров непосредственно при распаде карбоксилатов свинца по внутримолекулярному  $S_{\text{N}}i$ -механизму (при этом не должны промежуточно образовываться не только катионы, но и радикалы). Однако такой механизм (перенос лиганда) более вероятен для распада свинецорганического соединения<sup>65</sup> (8):



Третичные алкильные радикалы легко окисляются тетраацетатом свинца; напротив, первичные радикалы окисляются с трудом, вследствие чего при декарбоксилировании под действием  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$  образуются главным образом алканы. Термодинамическая оценка реакций<sup>64</sup> согласуется с этими результатами. Электродный потенциал системы

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

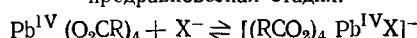
Электродный потенциал для двухэлектронного процесса  $C_2H_5COO^- \rightarrow R^+ + CO_2 + 2e^-$ , равный  $1,68\text{ V}$ , близок к величине потенциала системы  $Pb^{2+}/Pb^{4+}$ , что объясняет образование сложных эфиров из первичных карбоновых кислот.

Интересно, что при низких температурах в кристаллах при декарбоксилирования  $\alpha$ -изомасляной кислоты тетраацетатом свинца даже третичные радикалы не окисляются до карбониевых ионов и количественно превращаются в алканы<sup>21</sup>.

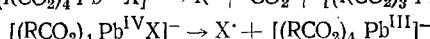
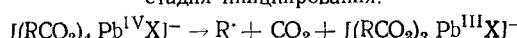
Окисление первичных алкильных радикалов может эффективно протекать по механизму переноса лиганда. При декарбоксилировании карбоновых кислот под действием тетраацетата свинца в присутствии  $LiCl$ ,  $LiBr$  с почти количественным выходом получаются алкилгалогениды<sup>67</sup>. Реакция имеет большее значение для получения алкилхлоридов, но протекает также с бромидами и иодидами. Оптимальные условия требуют одного эквивалента  $LiCl$  на один эквивалент  $Pb(OOCCH_3)_4$ . 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  $1,37-1,43 : 1$ , свидетельствует о радикальном механизме этого процесса, поскольку при действии тетраацетата свинца на эти кислоты по ионному механизму эритро- и трео-ацетаты образуются в равных количествах<sup>68</sup>. Кроме того, галогендекарбоксилирование сильно ингибируется кислородом. На этом основании предложен радикальный механизм галогендекарбоксилирования:

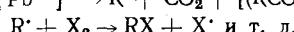
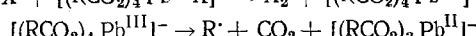
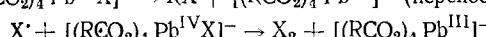
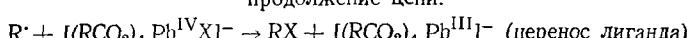
предравновесная стадия:



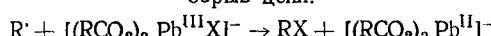
стадия инициирования:



продолжение цепи:

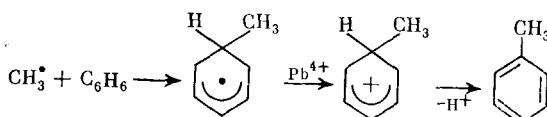


обрыв цепи:



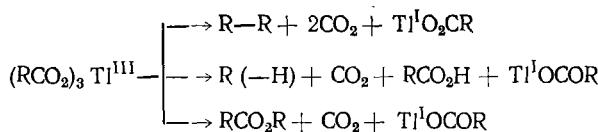
Реакция образования галогенидов происходит по механизму переноса лиганда. На это, в частности, указывает тот факт, что галогендекарбоксилирование циклобутанкарбоновой и  $\beta,\beta$ -диметилмасляной кислот проходит без перегруппировки с образованием циклобутилхлорида и неопентилхлорида<sup>67</sup>. Показано<sup>69</sup>, что на реакцию переноса лиганда при декарбоксилировании фенилуксусной кислоты и ее замещенных ( $R=n-NO_2$ ,  $n-Cl$ ) 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 <sup>70</sup>. Вызывает интерес предложенный в этой работе механизм образования толуола, согласно которому полученный при распаде *трет*-бутилокси-радикала активный метильный радикал присоединяется к бензолу, дальнейшее окисление этого продукта и отщепление протона приводят к толуолу.



Декарбоксилирование 2,3,3- trimетил масляной кислоты тетраацетатом свинца в бензоле и уксусной кислоте дает главным образом 3,3-диметилбут-2-илацетат, а при участии в реакции  $\text{Cu}^{2+}$  в основном получается 3,3-диметилбутен-1 <sup>65</sup>. 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  $\beta$ -элиминирования с образованием алkenов (см. уравнение (6)) или в результате внутримолекулярного замещения (механизм переноса лиганда или  $S_{N}i$ -механизм) с образованием ацетатов.

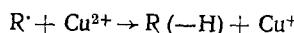
Декарбоксилирование карбоновых кислот <sup>25</sup> в бензоле при действии  $\text{Ti}^{3+}$  протекает значительно медленнее, чем при действии  $\text{Pb}^{4+}$ . Все типы кислот дают много радикальных продуктов и мало сложных эфиров, что связано с небольшой величиной потенциала восстановления пары  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  ( $E^{\circ}=1,25$  В) и  $\text{Ti}^{3+}+\text{Cl}^{-}/\text{TiCl}$  ( $E^{\circ}=1,36$  В). Выход эфиров для кислот  $\text{RCOOH}$  с различными R уменьшается в ряду:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  ( $\sim 20\%$ ) третичный ( $10-20\%$ )  $>$  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 ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) еще больше увеличивают скорость реакции. В этих условиях при декарбоксилировании изомасляной и масляной кислот получаются главным образом сложные эфиры и в малых количествах алканы и алкены. Полученное в этом случае стехиометрическое уравнение реакции говорит о двухэлектронном характере этого процесса



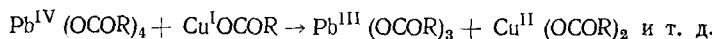
#### в) Бинарные системы, содержащие $\text{Cu}^{2+}$

Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот бинарными системами ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$ ) <sup>28</sup>, ( $\text{Co}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$ ) <sup>27</sup>, ( $\text{Ag}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ ) <sup>30</sup>, ( $\text{Pb}^{4+}-\text{Cu}^{2+}$ ) <sup>31</sup> приводит к значительному увеличению выхода алkenов. В присутствии каталитических количеств солей меди скорость декарбоксилирования значительно увеличивается, и реакция приобретает значение промышленного способа получения алkenов <sup>31, 52</sup>. 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<sup>69, 71, 72</sup>, что указывает на следующую схему реакции образования алканов:

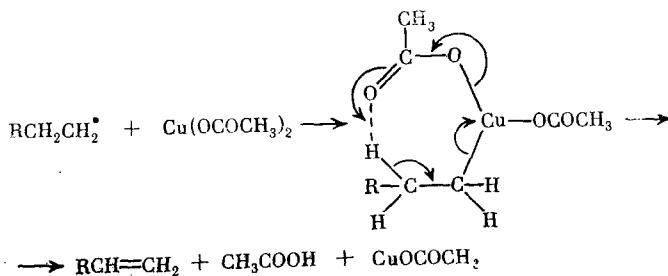


При этом ион одновалентной меди окисляется тетраацетатом свинца, продолжая цепь:



Низкий окислительный потенциал системы  $Cu^+/Cu^{2+}$  (0,17 В) и системы  $CuCl/Cu^{2+} + Cl^-$  (0,57 В), как полагает Торсель<sup>64</sup>, не соответствует этому механизму. Однако поскольку при окислении карбоновых кислот в присутствии ионов меди образуется много алканов и мало сложных эфиров, продуктов сочетания и алканов, предлагается механизм  $\beta$ -элиминирования. Процесс  $C_2H_5COO^- \rightarrow C_2H_4 + CO_2 + H^+ + 2e^-$  характеризуется величиной  $E^\circ = 0,31$  В. Для системы  $C_2H_5^- \rightarrow C_2H_4 + H^+ + e^-$  вычислено  $E^\circ = 0,64$  В. Эти данные позволили предположить, что специфический окислительный эффект ионов меди включает одновременное действие на  $\beta$ -водород и неспаренный электрон. При этом радикалы, не содержащие  $\beta$ -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 свинца<sup>57</sup>.

Предполагается<sup>73</sup>, что при взаимодействии иона меди с радикалом образуется медьюорганическое соединение,  $\beta$ -элиминирование которого через циклическое переходное состояние приводит к образованию кратной связи:



### г) Персульфаты

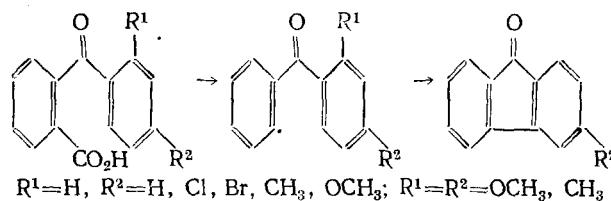
Декарбоксилирование алифатических кислот и их солей под действием персульфата натрия первоначально было исследовано в серии работ Фихтера<sup>74—77</sup>. Продуктами реакции являются спирты и олефины с примесью альдегидов и предельных углеводородов.

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 бутиратом натрия приводит к образованию пропилена, а из соли изовалериановой кислоты получаются изобутилен и изобути-

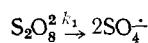
лизовалериат<sup>75</sup>. Подобное изменение состава продуктов с увеличением длины цепи и разветвлением алкильного остатка связано, по-видимому, с облегчением окисления промежуточных радикалов R· и увеличением стабильности образующихся при этом промежуточных карбониевых ионов.

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 ЭПР<sup>76</sup>. 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-тетрафенилэтана<sup>79</sup>. В присутствии пиридина при окислении бензойной кислоты образуется ~5% фенилпиридинов.

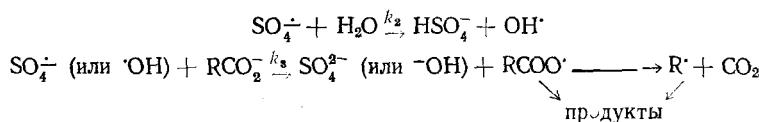
В результате циклизации промежуточных радикалов при декарбоксилировании замещенных *o*-бензоилбензойных кислот получены замещенные флуореноны<sup>79</sup>.



Активные агенты окисления возникают при гомолитическом распаде иона персульфата при нагревании. Энергия этого превращения равна ~30 ккал/моль<sup>80</sup>:



Дальнейшие превращения анион-радикала в водной среде в присутствии карбоновой кислоты описываются следующими уравнениями<sup>79, 81</sup>:



Подобная схема реакции подтверждается составом образующихся продуктов и видом кинетического уравнения<sup>81</sup>:

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

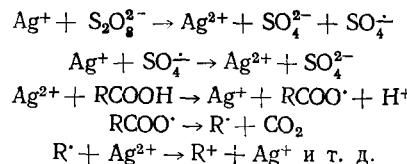
Измерение относительных констант скорости для замещенных фенилуксусных кислот показало наличие корреляционной зависимости логарифмов констант скорости от  $\sigma^+$  с небольшой величиной  $\rho$ , характерной для радикальных реакций:

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

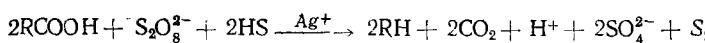
Скорость декарбоксилирования кислот персульфатом натрия увеличивается в присутствии  $\text{Ag}^+$ , реакция следует первому порядку по иону серебра и пероксидисульфату и имеет нулевой порядок по кислоте<sup>82, 83</sup>:

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

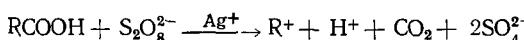
Механизм реакции с участием ионов серебра включает образование в лимитирующей стадии нестабильного иона  $\text{Ag}^{2+}$ , который быстро реагирует с карбоновой кислотой:



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:



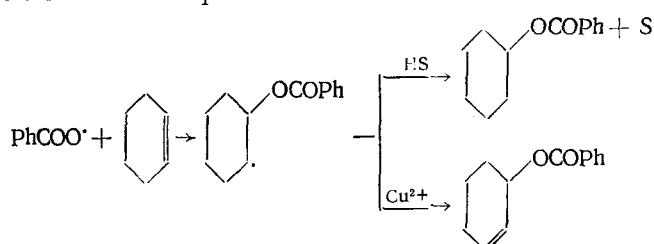
При снижении концентрации карбоновой кислоты уравнение реакции имеет вид:



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

Каталитические количества сульфата меди вызывают резкое увеличение выхода алkenов в продуктах декарбоксилирования при действии системы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Ag}^+$ <sup>82</sup>. Действие  $\text{Cu}^{2+}$  заключается в улавливании и окислении промежуточных алкильных радикалов. При этом пероксиди-сульфат взаимодействует с  $\text{Cu}^+$ , генерируя исходный ион  $\text{Cu}^{2+}$ . 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 получаются 2-бензилпиридины<sup>83</sup>. Исследовано алкилирование хинолина, 2-метихинолина, изохинолина, акридина и замещенных пиридинов при помощи радикала  $\text{R}^{\cdot}$ , ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), полученных окислительным декарбоксилированием алифатических карбоновых кислот под действием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Ag}^+$ <sup>84, 85</sup>.

При окислении бензоата натрия и его производных под действием  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Cu}^{2+}$  в присутствии алkenов (циклогексен и  $\alpha$ -пинен)<sup>86</sup> 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  $\text{Cu}^{2+}$  до катиона — к получению алkenов и спиртов.



При декарбоксилировании  $\text{PhCOOH}$  под действием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Ag}^+$  обнаружены промежуточные фенильные радикалы<sup>87</sup>.

Следует отметить весьма интересный факт: декарбоксилирование бензойных кислот системой персульфат —  $\text{Ag}^+$  или персульфат —  $\text{Cu}^{2+}$  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 <sup>88-91</sup>.

## 2. Циклоалканкарбоновые кислоты

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

Декарбоксилирование циклопропан- <sup>92</sup> и циклобутанкарбоновых <sup>93</sup> кислот происходит с частичным раскрытием цикла и образованием перегруппированных ацетатов, что свидетельствует в пользу промежуточного образования ионных интермедиатов.

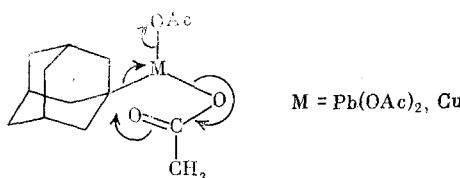
На промежуточное участие карбониевых ионов, как считают авторы <sup>54</sup>, указывают результаты декарбоксилирования оптически активных эндо- и экзо-норборнан-2-карбоновых кислот тетраацетатом свинца в бензole и ацетонитриле. В результате этой реакции получаются почти исключительно экзо-ацетаты со значительным сохранением оптической активности. В работе <sup>94</sup> результаты авторов <sup>54</sup> объясняют тем, что рацемические норборнилацетаты получаются из мостикового иона карбония, а хиальный экзо-ацетат — из классического иона карбония. При реакции тетраацетата свинца с экзо- и эндо-борнан-2-карбоновыми кислотами <sup>95</sup> в результате скелетной перегруппировки получаются камfen и другие продукты, а также экзо- и эндо-ацетаты в соотношении 68 : 32. Образование в данном случае смеси экзо- и эндо-ацетатов объяснено в <sup>94</sup> 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 пути <sup>94</sup>. 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 ацетолизе соответствующих тозилатов <sup>96</sup>. Однако доля этого пути реакции составляет только 50 %. Другой путь — перенос лиганда в свинецорганическом соединении по  $S_{N}i$ -механизму; именно этот путь ответственен за частичное сохранение стереохимической конфигурации. В свете этих представлений можно также объяснить результаты, полученные при декарбоксилировании борнан-2- <sup>95</sup> и норборнан-2-карбоновых кислот <sup>54</sup>.

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

гетеролиза и переноса лиганда ( $S_Ni$ -замещение) в металлоганическом соединении, которое получается при взаимодействии промежуточного свободного радикала с карбоксилатами свинца или меди<sup>65</sup>.

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 авторов<sup>76</sup>, на значительный вклад  $S_Ni$ -механизма.



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

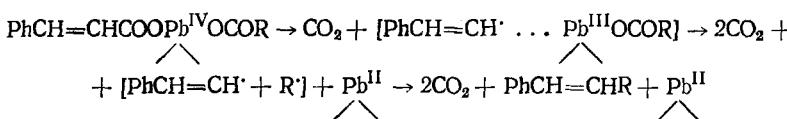
Наконец, присущееование термодинамически менее стабильного  $\Delta^{1,9}$ -окталина по сравнению с  $\Delta^{9,10}$ -окталином при декарбоксилировании *цикло*- и *транс*-декалин-9-карбоновых кислот говорит, по мнению авторов<sup>76</sup>, о том, что циклические непредельные соединения получаются за счет  $\beta$ -элиминирования из металлоганических соединений, а не в результате депротонирования промежуточного карбониевого иона.

Продукты окислительного декарбоксилирования циклоалканкарбоновых кислот изучены также в целом ряде работ<sup>97-103</sup>.

### 3. Ненасыщенные карбоновые кислоты

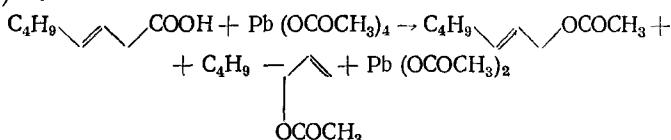
Изучению декарбоксилирования ненасыщенных карбоновых кислот посвящены работы<sup>104-108</sup>. При декарбоксилировании *транс*- и *цикло*-коричных кислот под действием тетраацетата свинца в бензоле в атмосфере азота неожиданно оказалось, что основным продуктом реакции является  $\beta$ -метилстирол. Полагают, что он образуется в результате открытия метильного радикала в промежуточном комплексе, образованном стирильным радикалом и ацетатом свинца<sup>104, 107</sup>.

Подтверждением общности такого механизма (отличающегося от обычной схемы, предложенной Кочи, см. стр. 2264) служат данные, полученные при декарбоксилировании смеси солей кислот (коричной и  $\beta$ -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 авторов<sup>104</sup>, реакция осуществляется в результате следующей последовательности превращений:



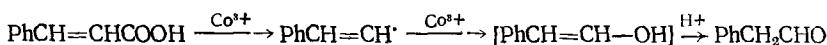
В работе<sup>105</sup> исследовано влияние заместителей в бензольном кольце коричной кислоты на выход продуктов. Найдено, что с заместителями *n*-NO<sub>2</sub> и *n*-Cl, как и в случае незамещенной кислоты<sup>104</sup>, образуется глав-

ным образом  $\beta$ -метиilstирол. Напротив, декарбоксилирование *n*-метоксикоричной кислоты дает лишь следы  $\beta$ -метиilstирола, а основными продуктами являются ацетаты, получающиеся, как полагают, при дальнейшем окислении ненасыщенного радикала. Окислительное декарбоксилирование 3-октеновой 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%) <sup>69</sup>.



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 M 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-октеновой кислоты. Добавки 0,01 M  $Cu^{2+}$  увеличивают выход эфиров до 87%, однако пропилен и 1,5-гексадиен не образуются<sup>69</sup>. Авторы работы<sup>69</sup> 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  $\text{HClO}_4$  изучена в <sup>106</sup>. 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 кислоты<sup>41</sup>.

#### 4. Двухосновные карбоновые кислоты

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

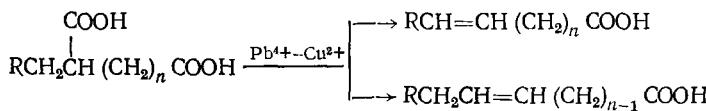
Скорость декарбоксилирования алканкарбоновых кислот общей формулы  $RCH_2CH(CH_2)_nCOOH$ , где  $n=1, 2, 3$  и  $10$  и состав продуктов



реакции существенно зависят от расположения карбоксильных групп относительно друг друга<sup>109</sup>. По мере сближения COOH-групп декарбоксилирование при действии тетраацетата свинца замедляется. Декарбо-

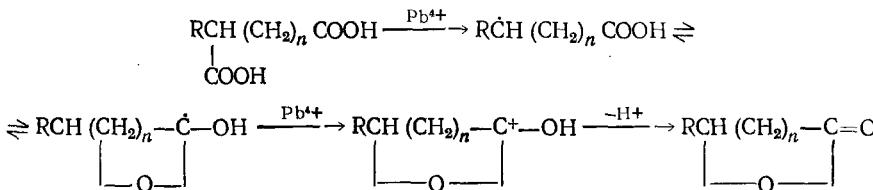
ксилирование же этих кислот системой  $Pb^{4+}$ — $Cu^{2+}$  происходит одинаково легко для всех исследованных кислот. Вместе с тем строение R практически не влияет на реакцию декарбоксилирования.

При использовании эквимольных количеств дикарбоновой кислоты и  $Pb(OAc)_4$  в присутствии меди протекает избирательное декарбоксилирование карбоксильной группы у вторичного углеродного атома<sup>109, 110</sup>. В результате с высоким выходом образуются алкеновые кислоты в *цик*- 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  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны<sup>109, 111</sup>. Полагают, что, как и при декарбоксилировании монокарбоновых кислот, окисление дикарбоновых кислот протекает с промежуточным образованием радикалов, которые подвергаются последующей циклизации и окислению:



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

Высокий выход лактонов при декарбоксилировании 2,3-дифенил-глутаровой и камфорной кислот тетраацетатом свинца объясняют<sup>112</sup> 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  $Na_2S_2O_8$ — $Ag^+$  приводит к образованию масляной кислоты, алкилбутиратов и  $\gamma$ -бутиrolактонов<sup>113</sup>. При окислительном декарбоксилировании глутаровой и адипиновой кислот системой  $Na_2S_2O_8$ — $AgNO_3$ — $CuSO_4$  селективно образуются соответственно  $\gamma$ -бутиrolактон и  $\delta$ -валеролактон<sup>114</sup>.

При действии  $Pb(OAc)_4$  на циклоалкан-1,2-карбоновые кислоты<sup>115—119</sup> происходит *бис*-декарбоксилирование, в результате которого с выходами 50—80% получаются циклоалкены. При действии  $PbO_2$  на  $\alpha, \beta$ -дикарбоновые кислоты выход олефинов снижается до 25%<sup>120</sup>. Декарбоксилирование дифеновой кислоты при действии тетраацетата свинца в смеси  $CH_3CN$ — $C_6H_5N$  приводит к образованию 3—4-бензумарина (50%); в этих же условиях бензойная и фталевая кислоты не декарбоксилируются<sup>121</sup>.

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

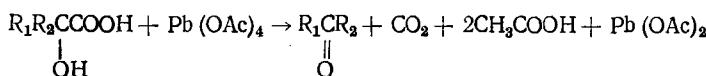
Предполагается<sup>122</sup>, что при окислительном декарбоксилировании дизамещенных малоновых кислот под действием тетраацетата свинца промежуточно образуются диацетаты  $RR'C(OAc)_2$ , гидролиз которых приводит к кетонам  $RR'CO$ . Аналогично, по-видимому, идет декарбоксилирование бицикло[3,2,0]гептан-3,3-дикарбоновой кислоты, поскольку в результате выделен бицикло[3,2,0]-гептан-3-он<sup>123</sup>.

Исследование реакций 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  $95^{\circ}\text{C}$ <sup>24</sup>. Щавелевая кислота легко реагирует с сульфатом церия при комнатной температуре, что позволяет использовать эту реакцию в качестве аналитического метода<sup>25</sup>.

Аминомалоновая кислота при действии двухвалентной меди декарбоксилируется с образованием глицина<sup>126</sup>.

## 5. $\alpha$ -Оксикарбоновые кислоты

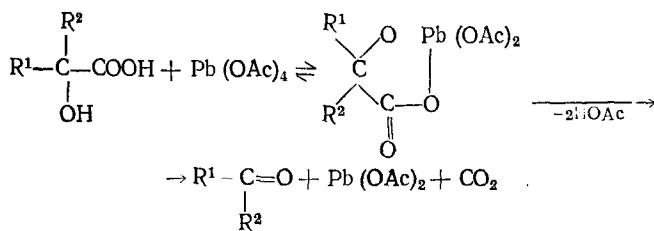
$\alpha$ -Оксикарбоновые кислоты содержат две функциональные группы, которые могут подвергаться действию окислителей. Окислительное декарбоксилирование  $\alpha$ -оксикарбоновых кислот при действии  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , впервые исследованное в работе <sup>127</sup>, следует стехиометрическому уравнению:



Декарбоксилирование молочной, яблочной и миндальной кислот проводили при действии  $V^{5+}$ , (+)-винной, *мезо*-винной и *d,l*-яблочной кислот — при действии  $Mn^{3+}$ . Изучена кинетика окисления молочной, миндальной и  $\alpha$ -оксимасляной кислот при участии ряда окислителей ( $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ) <sup>130</sup>. В избытке кислоты скорость реакции следует кинетическому уравнению псевдопервого порядка (по окислителю). Кинетический изотопный эффект окисления миндальной и  $\alpha$ -дайтероминдальной 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  $\alpha$ -оксимасляной кислоты говорят, по мнению авторов <sup>130</sup>, 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 работе <sup>131</sup>.

Кинетические исследования декарбоксилирования ряда  $\alpha$ -окисикарбоновых кислот под действием тетраацетата свинца в ледяной уксусной кислоте показали<sup>132</sup>, что реакция следует кинетическому уравнению второго порядка, в результате получаются 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 реакцию<sup>133</sup>.

Для окислительного декарбоксилирования  $\alpha$ -оксикарбоновых кислот предложены три механизма: радикальный, ионный и синхронный<sup>132, 133</sup>. Данные по изотопному эффекту, полученные ранее<sup>130</sup> 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 свинца<sup>132</sup> свидетельствуют о ионном пути реакции. Ионный механизм предложен также для окислительного декарбоксилирования 1,2,2-трифенил-2-оксиарилоновой кислоты<sup>54</sup>. Образование кетона и ацетата свидетельствуют, по мнению авторов<sup>54</sup>, в пользу участия в реакции карбоневых ионов. Наиболее приемлемым, однако, выглядит синхронный механизм<sup>132</sup>:

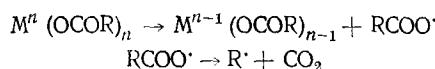


В пользу того, что распад циклического комплекса происходит в лимитирующей стадии реакции говорит изотопный эффект растворителя при реакции в дейтерированной уксусной кислоте ( $k_{\text{D}}/k_{\text{D}} = 0,63$ ), а также слабое влияние полярности растворителя на скорость декарбоксилирования миндальной кислоты. Полученные значения  $\Delta S^{\ddagger}$  при окислении  $\alpha$ -оксизомасляной, 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 периодатом<sup>134</sup> и яблочной кислоты сульфатом церия<sup>135</sup> также, по мнению авторов этих работ, включает обратимое образование циклического комплекса.

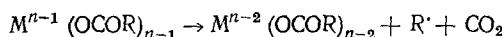
### III. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Фотолиз карбоксилатов ( $Ce^{4+}$ ), ( $Pb^{4+}$ )<sup>57</sup>, ( $Tl^{3+}$ )<sup>25</sup> 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 известно<sup>136</sup>, легко распадаются на радикал  $R^{\cdot}$  и  $CO_2$ .



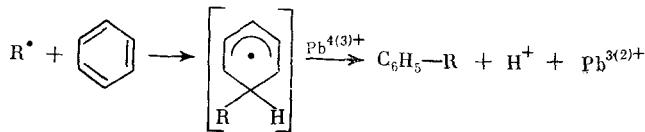
Константа скорости распада  $C_6H_5\text{COO}^{\cdot}$  была измерена с помощью ЯМР (из данных по ХПЯ) и оказалась равной  $1 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ <sup>137</sup>.

Образующиеся при фотолизе промежуточные восстановленные формы карбоксилатов таллия  $Tl^{2+}(\text{OCOR})_2$ <sup>138</sup> и свинца  $Pb^{3+}(\text{OCOR})_3$ <sup>32</sup> 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

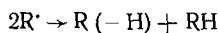
взаимодействии образующихся радикалов с донорами водорода (хлороформ, кумол, изомасляная кислота) выход алканов увеличивается. Предполагается<sup>15</sup>, что аралканы получаются окислением промежуточного комплекса радикала с растворителем — бензолом:



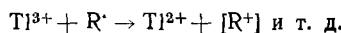
При облучении алканкарбоксилатов  $\text{Tl}^{3+}$  светом с длиной волны 2537 Å наблюдается больший выход продуктов димеризации радикалов, чем при 3500 Å. Авторы объясняют это большей локальной концентрацией свободных радикалов при большей энергии облучения.

При фотодекарбоксилировании карбоксилатов таллия выход алканов зависит от радикала карбоновой кислоты R и снижается в ряду: третичный > вторичный > первичный<sup>25</sup>. 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)<sup>57</sup>. 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 декарбоксилирование<sup>93</sup>.

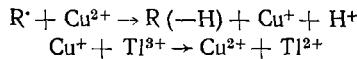
При облучении таллиевых солей в карбоновых кислотах при 2537 Å всегда получается больше алканов, чем при 3500 Å. Это, а также довольно высокий выход алканов (до 10%) при фотодекарбоксилировании  $\text{Tl}(\text{OCOR})_n$ , где R — первичный радикал, указывает, по мнению авторов<sup>25</sup>, на то, что алканы образуются в результате диспропорционирования алкильных радикалов:



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



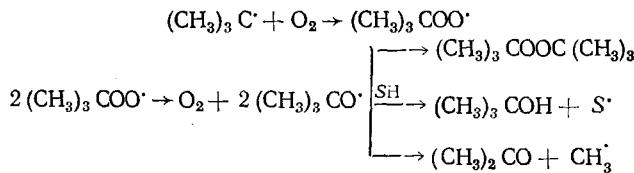
Эта схема в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  изменяется:



Скорости фотохимического декарбоксилирования кислот RCOOH с первичными, вторичными и третичными радикалами R при действии  $\text{Ce}^{4+}$  различаются мало<sup>29</sup>. При действии  $\text{Pb}^{4+}$ <sup>15, 57</sup> 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  $\text{Ce}^{4+}$  не оказывают заметного влияния на скорость реакции<sup>29</sup>, а добавки сильных кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) заметно увеличивают скорость. В последнем случае увеличивается выход алканов и сложных

эфиров и уменьшается количество алканов. Кислород существенно уменьшает скорость реакции и снижает выход алканов при фотодекарбоксилировании под действием тетраацетата свинца<sup>57</sup>. При этом появляются продукты окисления радикала кислородом:

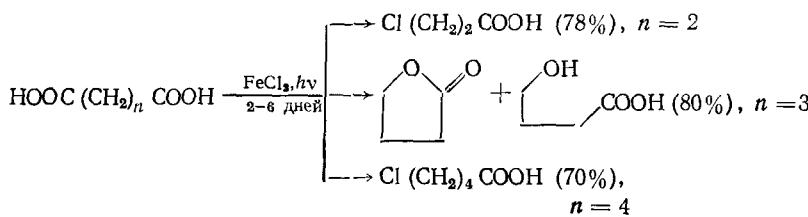


При взаимодействии пивалиновой кислоты с тетраацетатом свинца в присутствии кислорода наблюдается образование ди-*тет*-бутилперекиси (3%), ацетона (9%), *тет*-бутилового спирта (78%).

Образование свободных радикалов при фотохимическом декарбоксилировании карбоновых кислот под действием тетраацетата свинца доказано также методом ЭПР<sup>57</sup>. Облучение в ячейке спектрометра растворов карбоксилатов свинца в кислотах, бензоле или пиридине, из которых не был удален кислород, привело к обнаружению алкилпероксиродикалов из пивалиновой, 2,2-диметилмасляной, 2,2-диметилвалериановой, 2,2-диметилоктановой кислот (синглет,  $g=2,0152$ ).

Целевой 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  $\sim 200$ <sup>57</sup>. Квантовый выход при фотохимическом декарбоксилировании кислот церием  $\text{Ce}^{4+}$  зависит от концентрации последнего и от вида кислоты. При 0,1 M 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 кислоты<sup>29</sup>.

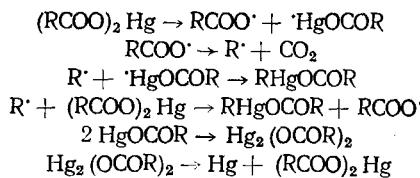
Фотохимическое декарбоксилирование двухосновных кислот (янтарной, глутаровой, адипиновой) при действии 0,02 M раствора  $\text{FeCl}_3$  (3500 Å, 38°) протекает по схеме<sup>139</sup>:



В результате реакции из янтарной и адипиновой кислот образуются хлорзамещенные одноосновные кислоты, а из глутаровой кислоты получается главным образом  $\gamma$ -бутиrolактон и некоторое количество оксикислоты. Реакция без  $\text{FeCl}_3$  и в темноте не протекает. Специальными опытами показано, что ни  $\beta$ -оксипропионовая, ни  $\gamma$ -хлормасляная кислоты не являются промежуточными продуктами.

Декарбоксилирование ацилатов металлов, главным образом ацилатов ртути, протекающее с образованием металлогорганических соединений, подробно рассмотрено в монографии<sup>19</sup>. Наиболее вероятный механизм фотодекарбоксилирования ртутных солей карбоновых кислот (растворитель — бензол, уксусная кислота) описывается следующими

уравнениями:

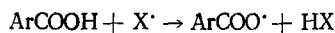


В этой схеме стадия  $\text{R}^\cdot + (\text{RCOO})_2\text{Hg} + \text{RHgOCOR} + \text{RCOO}^\cdot$ , которая предполагает цепной механизм реакции, не получила прямых доказательств. В результате фотоприведения образуются значительные количества солей закисной ртути и ртутьорганических соединений. Кроме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

Разложение тетракарбоксилатов свинца  $(\text{RCOO})_4\text{Pb}$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{n-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_9$ , в бензоле при действии УФ-света и перекисей <sup>140</sup> затрудняется при наличии заместителя в бензольном кольце арилкарбоновой кислоты. Возникающие в процессе реакции радикалы  $\text{RCOO}^\cdot$  реагируют друг с другом:  $2\text{RCOO}^\cdot \rightarrow \text{RCOOR} + \text{CO}_2$  или разлагаются на  $\text{CO}_2$  и радикалы  $\text{R}^\cdot$ , которые взаимодействуют с бензолом, приводя к образованию биарилов, а также дают продукты диспропорционирования.

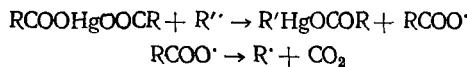
#### IV. ИНИЦИИРОВАННОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Инициированное декарбоксилирование ароматических кислот (бензойной и толуиловой) в аprotонных растворителях (*o*-дихлорбензол, нитробензол) происходит в присутствии кислорода и *трет*-бутилперекиси или *трет*-бутилгидроперекиси при температурах, достаточно высоких, чтобы вызвать гомолиз перекиси ( $125\text{--}200^\circ\text{C}$ ) <sup>141, 142</sup>. 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*-бутилперекись и др.) не отщепляют водород от карбоксильной группы. Реакционноспособными радикалами, по-видимому, являются перокси- и окси-радикалы ( $\text{X}=\text{RCOO}^\cdot$  или  $\text{HO}^\cdot$ ). Ароилокси-радикалы легко распадаются на  $\text{CO}_2$  и арильный радикал, который, взаимодействуя с молекулами ароматического растворителя, образует бифенилы. Инициированное декарбоксилирование катализируется нафтенатами кобальта  $\text{Co}^{3+}$ , 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 <sup>19, 143</sup>. Реакция проводится в уксусной кислоте, бензоле и их смесях при  $80\text{--}98^\circ\text{C}$ :



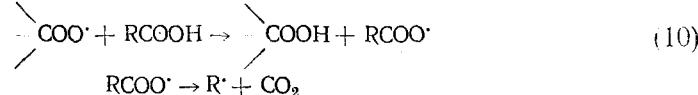
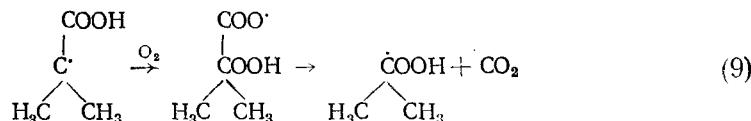
Реакция протекает по цепному радикальному механизму, о чём свидетельствует практическое количественное превращение ртутных солей карбоновых кислот при сравнительно небольших количествах перекисных соединений (мольное соотношение карбоксилат ртути:перекись  $\sim 6:1$ ), а также наличие в продуктах реакции незначительных количеств алканов и алkenов. 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 группы<sup>19</sup>.

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



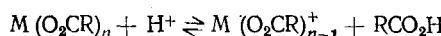
При помощи этих реакций получен ряд ртутьорганических соединений: соли арил-, метил-, этил-, пропилртуты <sup>143</sup>, циклопропил- и циклогептилртуты <sup>144</sup>, циклогексил- и цикlopентилртуты <sup>145</sup>, *n*-бутил-, *n*-амил- и *n*-нонилртуты <sup>146</sup>,  $\alpha$ -нафтилртуты <sup>147</sup>.

Декарбоксилирование карбоновых кислот часто сопутствует жидкостному окислению органических соединений. Данные об этом процессе, который называют «декарбоксилированием, сопряженным с окислением» или «окислительным декарбоксилированием», обобщены в работах<sup>20, 148</sup> 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

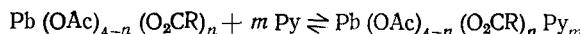
Сильные кислоты ускоряют декарбоксилирование карбоновых кислот, протекающее при действии ионов  $(Pb^{4+})$ <sup>32,57</sup>,  $(Mn^{3+})$ <sup>28</sup>,  $(Co^{3+})$ <sup>27</sup>,  $(Ti^{3+})$ <sup>25</sup>. Этот эффект связывают с образованием катионных комплексов, которые являются более сильными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



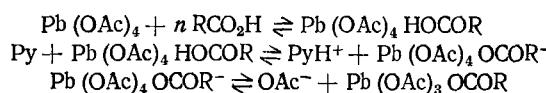
Декарбоксилирование алканкарбоновых<sup>15, 31</sup> и дикарбоновых<sup>109</sup> кислот тетраацетатом свинца в бензоле заметно ускоряется в присутствии

пиридина. Ускорение реакции в присутствии ацетатных и трифторацетатных солей наблюдалось при декарбоксилировании кислот ионами  $(Co^{3+})$ <sup>27</sup> и  $(Mn^{3+})$ <sup>28</sup>. Влияние ацетат-ионов на скорость реакции объясняют образованием лабильных комплексов типа  $[Pb^{IV}(OAc)_6^{2-}]$ <sup>149</sup>,  $[Co_{2}^{III}(O_2CR)_7^-]$  и  $[Co^{III}(O_2CR)_4^-]$ <sup>27</sup>. Спектрофотометрическими измерениями показано, что прибавление 3 M  $LiOCOCH_3$  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 исследованы<sup>149</sup>.



Существует мнение<sup>15</sup>, 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 соли<sup>133</sup>. Процесс состоит из двух потоков, один из которых представляет собой некатализитическую реакцию, а второй — реакцию, катализируемую основаниями. В области концентраций до 3 M для метанола и до 1 M для воды наблюдается первый порядок реакций 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 катализитическому эффекту добавки располагаются в ряд (даны  $k_2$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>):  $H_2O$  (0,065)  $< CH_3OH$  (0,13)  $< LiOAc$  (73,5)  $< NaOAc$  (193)  $< KOAc$  (263). Катализитическое 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  $Pb(OAc)_2(OCH_3)OH$ . Относительная каталитическая активность солей ацетатов уменьшается в порядке  $KOAc > NaOAc > LiOAc$ , т. е. по мере уменьшения степени диссоциации ионных пар на ионы<sup>150, 151</sup>. 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  $Py + HOAc \rightleftharpoons PyH^+ + OAc^-$ ), их каталитическое действие трудно выделить в индивидуальном виде. Акрилонитрил ускоряет реакцию значительно, чем ацетонитрил, что указывает на специфический эффект бидентатных лигантов.

Катализитическому декарбоксилированию  $\beta$ -кетодикарбоновых кислот посвящены обзоры<sup>152-154</sup>; эту реакцию, ввиду ее особой специфичности, в данной работе мы не рассматриваем. Для нее также характерны каталитические эффекты основных лигандов (пиридин, хинолин, билипидил, фенантролин и др.). Объяснение каталитических эффектов в этих

реакциях, приведенное в работе <sup>155</sup>, можно отнести также и к реакции окислительного декарбоксилирования карбоновых кислот с помощью ионов переходных металлов. Ускоряющие эффекты  $\pi$ -лигандов авторы <sup>155</sup> объясняют наличием обратной  $\pi$ -дативной связи между металлом и лигандом ( $M \rightarrow L$ ), что приводит к увеличению положительного заряда на ионе металла и, следовательно, увеличивает его катализитическую 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 Коши <sup>156</sup> 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 алканов. При окислении  $\eta$ -бутильного радикала действием  $Cu(ClO_4)_2$  и  $Cu(O_3SCF_3)_2$  количество алканов снижается до 34,1% (по сравнению с 94% -ным выходом алканов при окислении ацетатом меди), с одновременным увеличением выхода алкилацетатов. На основании анализа состава продуктов окисления радикалов различными солями  $Cu^{2+}$  авторы <sup>156</sup> приходят к выводу, что ацетатный лиганд способствует окислительному элиминированию, увеличивающему выход алканов; напротив, способность к окислительному сольволизу увеличивается с увеличением стабильности карбоневого 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. Эбнерсон, 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. Wakabayashi, 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. Whatley*, *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. Communns.*, **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. Eberson*, *Chem. Communns.*, **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. Communns.*, **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. Огбийн, М. И. Кацин, Г. И. Никишин*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, 587.
90. *J. S. Kiely, L. L. Nelson, P. Boudyounk*, *J. Org. Chem.*, **42**, 1480 (1977).
91. *J. C. Chottard, M. Julia*, *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. Choudhuri, A. S. Rao, *Indian J. Chem.*, 11, 645 (1973).
100. A. J. Birch, J. Stobie, *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, 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. Огабин, М. И. Кацин, Г. И. Никишин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1975, 1345.
110. Ю. Н. Огабин, М. И. Кацин, 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. Огабин, Э. И. Троянский, Г. И. Никишин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 2239.
114. Ю. Н. Огабин, 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. Sotheesivar, 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. Нонхабел, Дж. Уолтон, Химия свободных радикалов, «Мир», М., 1977.
137. R. E. Schwerzell, 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. H. A. Майер, Ю. А. Ольдекоп, Весн. 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. Бутыко, *Ж. общ. химии*, 41, 2253 (1971).
145. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Ю. Д. Бутыко, *Там же*, 40, 641 (1970).
146. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, А. А. Эрдман, Ю. А. Джомайдава, *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, *Coordin. Chem. Rev.*, 3, 49 (1968).
155. П. Бончев, Комплексообразование и катализическая активность, «Мир», М., 1975.
156. C. L. Jenkins, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 843 (1972).