

УДК 541.124

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Кожевников И. В.

Обобщены результаты исследований механизма жидкофазных реакций окислительного сочетания аренов в диарилы, аренов с олефинами в арил-олефины и олефинов в диены-1,3, протекающих под действием комплексов Pd(II).

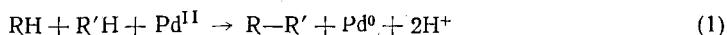
Библиография — 161 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	244
II. Сочетание аренов	245
III. Арирование олефинов	257
IV. Окислительное сочетание олефинов	261

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних 20 лет открыты и широко исследованы жидкофазные реакции окислительного сочетания ненасыщенных углеводородов в диарилы, арилолефины и диены-1,3 под действием комплексов Pd(II) [1—3]. В общем виде они могут быть представлены уравнением:



где R, R' — Ar, алкенил. Эти реакции включают образование новой связи C—C и, как правило, дают продукты с сопряженной системой π -связей. Окислительное сочетание углеводородов получило распространение в синтетической практике благодаря ряду преимуществ перед традиционными методами. К ним относятся простота, универсальность, возможность осуществления каталитических реакций путем окисления Pd(0) *in situ* в Pd(II). О важности этих реакций свидетельствует обилие посвященных им публикаций [4—18].

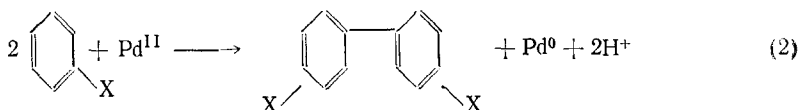
Качественные представления о механизме окислительного сочетания углеводородов на основе фундаментальных реакций металлоорганической химии появилось давно [4—18]. Возникновение новой C—C-связи трактуется как результат последовательности π — σ -превращений субстрата в координационной сфере Pd(II). При этом ключевой стадией является образование реакционноспособного интермедиата $RPdX$ с σ -связью C—Pd. Представления о π — σ -перегруппировках оказались перспективными в металлокомплексном катализе [19]. Однако они не дают детальной картины механизма реакции. Неясными остаются вопросы о лимитирующей стадии, об активной форме соединений Pd(II), роли π -комплексов RH с Pd(II) и другие. Ответ на эти вопросы получен лишь в последнее время благодаря детальным кинетическим исследованиям реакций (1), а также синтезу палладийорганических соединений и изучению их превращений.

Цель настоящего обзора — обобщение результатов исследований механизма окислительного сочетания ненасыщенных углеводородов под действием комплексов Pd(II).

II. СОЧЕТАНИЕ АРЕНОВ

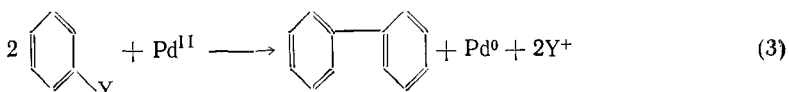
1. Общее рассмотрение

Сочетание аренов протекает под действием солей Pd(II) в органических и реже — в водных растворах при температуре обычно не выше 120° [1, 16, 20, 21]:



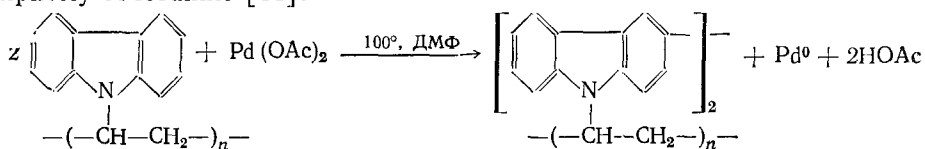
где X=H, Alk, Hal, Ar, OR, CO₂R, OCOR [1], NO₂ [22], OH [23] и др. В общем случае образуется смесь всех теоретически возможных изомеров диарила (для PhX — 6 изомеров), соотношение которых определяется природой заместителей в ArH [1, 21, 24].

Значительно легче и селективнее идет сочетание элементоорганических соединений:



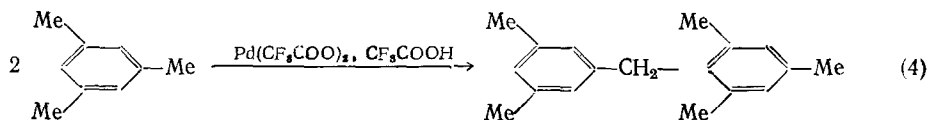
В их числе — арильные производные Hg(II) [25—27], Mg(II) [28], Tl(III) [29, 30], Sn(IV), Pb(IV) [25], борной [21] и сульфиновой [31] кислот. Чаше других используются соединения Hg(II).

Сочетание аренов протекает в широком ряду ароматических систем [16]. В него вступают производные бензола [23—32] и нафталина [33, 34], гетероциклические соединения [14, 35—42], металлоцены [43, 44] и т. д. Ароматические группы полимеров подвергаются межмолекулярному сочетанию [42].



В присутствии окислителей, способных окислять Pd(0) в Pd(II), идет каталитическое сочетание [16]. В качестве окислителей в гомогенных системах применяли соли Cu(II) [25, 33, 37—39], Tl(III) [29, 30], Fe(III) [39, 45], V₂O₅ [39], V(V)-содержащие гетерополикислоты [41, 46, 47], а также окислы азота [48] и молекулярный кислород [34, 49—54]. Известны гетерогенные катализаторы сочетания аренов [16, 55]. В каталитическом процессе выходы диариллов достигают сотен молей на моль Pd(II) [52].

Направление превращений аренов зависит от природы лигандов в комплексах Pd(II). Минеральные кислоты, например, HClO₄, катализируют сочетание аренов [20, 21, 26, 56]. Реакция бензола с Pd(ClO₄)₂ в HOAc идет с количественным выходом дифенила [56]. В присутствии Pd(OAc)₂ в HOAc побочно происходит ацетоксилирование ArH в ядро и боковую цепь [20, 21, 50, 57—59]. В присутствии Pd(CF₃COO)₂ вклад этих реакций меньше [60]. Ионы OAc промотируют ацетоксилирование [20, 57], а минеральные кислоты и кислород его подавляют [20, 21, 50]. Ацетоксилирование ArH в ядро широко изучалось как потенциальный метод получения фенолов [36, 51, 61—64]. Имеются основания полагать, что ацетоксилирование метилбензолов в боковую цепь катализируют кластеры палладия [65, 66]. При использовании Pd(NO₃)₂ сочетание сопровождается нитрованием аренов [48, 67, 68]. В кислых средах реакция Pd(II) с метилбензолами наряду с диарилами дает диарилметаны [21, 22]



В числе перспективных реакций можно отметить сочетание полиметилбензолов как путь получения дифенилполикарбоновых кислот — ценных мономеров для поликонденсации [18]. С этой точки зрения интересно сочетание эфиров фталевых кислот. Сочетание в ряду фурана может быть использовано для получения длинноцепочечных α,ω -дифункциональных соединений, например дикарбоновых кислот. Так, фурфурол и эфиры пироксизовой кислоты в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и CuCl_2 гладко превращаются в производные 2,2'-дифурила [38], из которых путем расщепления фуранового цикла [69] может быть получена себациновая кислота.

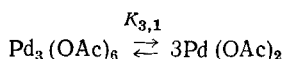
2. Механизм сочетания аренов

а) Ацетатные комплексы палладия(II)

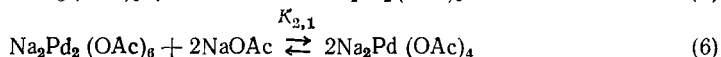
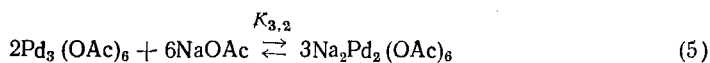
Реакция (1) протекает с различными соединениями $\text{Pd}(\text{II})$, однако предпочтение обычно отдается ацетату палладия. Ацетат $\text{Pd}(\text{II})$ в кристаллическом состоянии представляет собой тример [70]. В бензоле при 37° и в HOAc при 25° он также тримеризован, но деполимеризуется при нагревании [70—73]. При 80° в бензоле ацетат $\text{Pd}(\text{II})$ является мономером [70].

Соли $\text{Pd}(\text{II})$ с анионами сильных кислот менее склонны к ассоциации. Так, $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ — мономер в бензоле при 37 и 80° [70].

Тример $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ при нагревании в растворе HOAc медленно диссоциирует до мономера.



При 75° $K_{3,1} = 2,7 \cdot 10^{-10}$ (моль/л)² [71]. В присутствии NaOAc или LiOAc ацетат $\text{Pd}(\text{II})$ деполимеризуется уже при 25° . Устанавливаются следующие равновесия:



где $K_{3,2} = 7,77 \cdot 10^4$ (л/моль)⁵, $K_{2,1} = 7,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль при 25° в HOAc . При $[\text{NaOAc}] = 0,2$ моль/л тример полностью переходит в димер $\text{Na}_2\text{Pd}_2 \cdot (\text{OAc})_6$ [72].

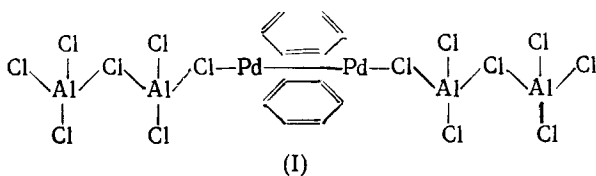
Полимеры ацетата $\text{Pd}(\text{II})$ легко разрушаются при действии таких лигандов (L), как пиридин, дипиридил, Me_2SO , PPh_3 , AsPh_3 с образованием комплексов $\text{trans-Pd}(\text{OAc})_2\text{L}_2$ [70], которые в растворе претерпевают *цис* — *транс*-изомеризацию [74, 75]. Аналогично протекает медленное взаимодействие $\text{Na}_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_6$ с олефинами [76].

Ацетатные и хлоридные комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ в водном растворе имеют близкие константы устойчивости [77], поэтому в присутствии избытка NaOAc хлорид $\text{Pd}(\text{II})$ переходит в ацетат.

Мономер, димер и тример ацетата $\text{Pd}(\text{II})$ могут иметь различную реакционную способность [78, 79]. Если для их получения используются реакции (5) и (6), то при определении относительной реакционной способности этих форм следует учитывать возможность основного катализа ионом OAc^- .

б) Арены как лиганды

Имеется достаточно оснований считать π -ареновые комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ интермедиатами окислительного сочетания аренов. π -Ареновые комплексы известны для многих металлов, в том числе и для палладия [80]. Восстановительным методом Фриделя — Крафтса получен диамагнитный комплекс состава $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$, содержащий палладий в формальной степени окисления $+1$. Комплекс имеет структуру (I).

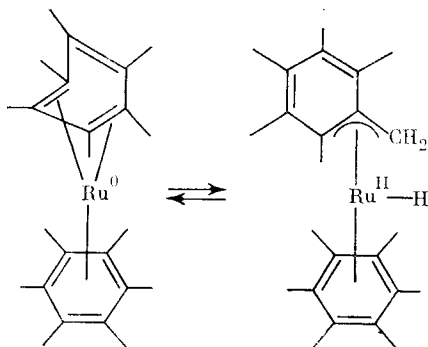


Длина связи Pd—Pd составляет 2,58 Å, Pd—Cl — 2,46 Å, атомы Cl—Pd—Pd—Cl расположены почти на прямой линии [81].

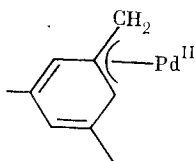
При проведении сочетания бензола под действием ацетата Pd(II) в HOAc в присутствии 0,5 М HClO₄ при 50° выделен комплекс Pd(I) состава [Pd(C₆H₆)(H₂O)ClO₄]_n [21], где, по-видимому, *n* = 2 [82], но роль этого соединения в реакции не установлена. Аналогичный комплекс зафиксирован методом ЯМР при взаимодействии бензола с PdSO₄ в 90%-ной серной кислоте [82]. В реакции окисления олефинов в карбоильные соединения в кислом водном растворе в присутствии хинона и PdSO₄ выделен комплекс состава Pd₂SO₄·(хинон)·3H₂O [83]. Практически все известные комплексы Pd(I) диамагнитны и содержат четное число атомов палладия [84].

Менее прочные ареновые комплексы Pd(II) не выделены, однако их образование в реакции (1) зафиксировано кинетическими методами. Сочетание тιοфена в дитиенил под действием Pd₂(OAc)₆ в HOAc подчиняется уравнению Михаэлиса; константа устойчивости комплекса тιοфена с Pd(II) *K* = 0,2 л·моль⁻¹ при 70° [40]. Аналогично в реакции арилирования стирола под действием Pd₂(OAc)₆ в HOAc при 70° найдено: *K* = 0,11 и 4,6 л·моль⁻¹ для бензола и нафталина; в обоих случаях Δ*H* около нуля [85]. При окислительном сочетании бензола в 90%-ной серной кислоте под действием PdSO₄ методом ЯМР зафиксирован π-комплекс (C₆H₆)Pd(II) с величиной *K* = 17 л·моль⁻¹ при 23° [82].

В образовании связи иона металла с ареном могут принимать участие как все π-электроны AgH, так и их часть [18]. Так, в комплексе (Me₆C₆)₂Ru(0) одно кольцо комплексуется симметрично (η⁶), второе — с участием двух двойных связей (η⁴) причем свободная C—C-связь расположена в стороне от Ru(0) и имеет обычную длину 1,33 Å [86]. Предполагается, что в растворе существует равновесие с π-бензильным гидридо-комплексом Ru(II) [87]:

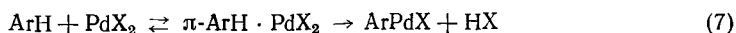


Предполагается [22], что образование диарилметанов при окислительном сочетании метилбензолов (реакция (4)) протекает через π-бензильные комплексы:



в) Стехиометрический механизм

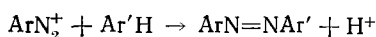
Общепринято, что окислительное сочетание аренов протекает через лимитирующую стадию электрофильного замещения [4, 5, 10, 11, 16, 88, 89]:



которая представляет собой π - σ -превращение ArH в координационной сфере Pd(II) . Действительно, сочетание аренов ускоряется электронодонорными и замедляется электроноакцепторными заместителями в ArH ; изомерный состав диариллов, по крайней мере для сочетания в кислых средах, характерен для реакций электрофильного замещения [1, 21, 22, 24, 47]. Реакция идет в соответствии с кинетическим уравнением (8) [1, 21, 40, 56]:

$$W = k [\text{Pd}^{II}] [\text{ArH}] \quad (8)$$

катализируется основаниями [40] и имеет сильный изотопный эффект $k_H/k_D = 5,0$ [21, 24]. Аналогичными свойствами обладают некоторые реакции азосочетания, являющиеся типичными примерами электрофильного ароматического замещения [90]:

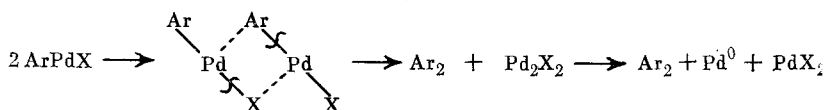


Реакция (7) подтверждается также тем, что сочетание аренов протекает значительно легче при использовании ароматических элементоорганических соединений, в которых элемент способен замещаться на Pd(II) , например ArHgX (уравнение (3)) [26].

Для последующих быстрых превращений ArPdX предложено несколько путей [1, 10, 14, 16, 21, 22, 89, 91]. Наиболее обоснован механизм, включающий симметризацию ArPdX с образованием Ar_2Pd и последующее восстановительное элиминирование диарила из Ar_2Pd [16].

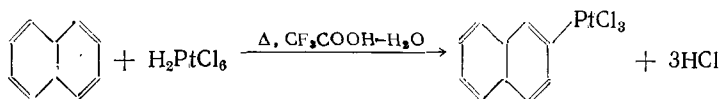


Не исключено синхронное образование диарила в биядерном комплексе



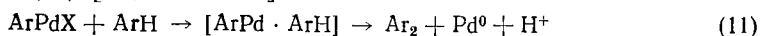
Возможность реакций (9) и (10) доказана осуществлением подобных превращений с использованием арильных и алкильных соединений Pd(II) , стабилизированных фосфоновыми лигандами [92—95] (стр. 225).

Недавно получены арильные производные Pt(IV) , не содержащие фосфиновые лиганды и являющиеся интермедиатами окислительного сочетания аренов под действием Pt(IV) [96].



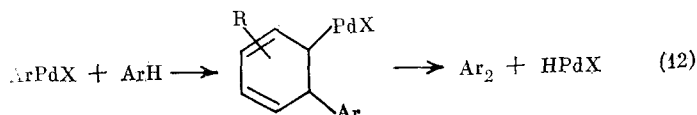
Определена структура β -нафтилплатины (IV).

В качестве другого пути образования диариллов рассматривалось повторное электрофильное замещение, протекающее через арил-ареновый комплекс Pd(II) [13, 18, 26, 54]:



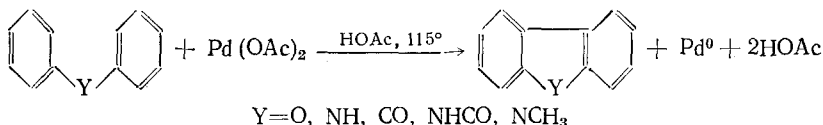
Стадия (11) возможна в отдельных случаях, например при сочетании элементоорганических соединений, но, по-видимому, не является этапом общего механизма сочетания аренов [16].

Считают [22], что сочетание аренов может идти через арилпалладирование ArH и β -элиминирование гидрида палладия.

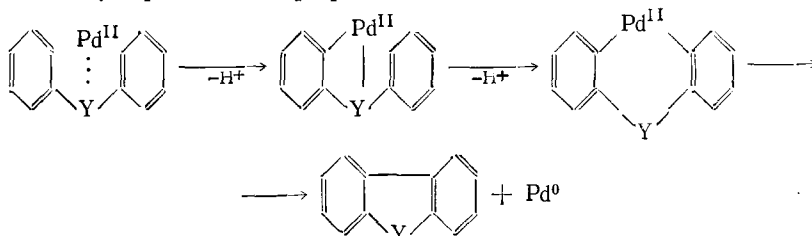


Выбор между стадиями (9) и (11), (12) может быть сделан на основании данных об относительных скоростях k/k_0 (по отношению к бензолу) и изотопных эффектах $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ сочетания аренов [24]. Найдено совпадение величин k/k_0 для сочетания толуола, измеренных в раздельных и конкурентных реакциях бензола и толуола. Также оказались равными изотопные эффекты в скоростях и продуктах сочетания C_6H_6 и C_6D_6 . Это поддерживает механизм (7), (9), (10), но не согласуется с участием стадий (11) и (12), поскольку в раздельных реакциях отношения k/k_0 и $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ определяются лимитирующей стадией (7), а в конкурентных реакциях — всеми стадиями, в которых участвует ArH и происходит разрыв $\text{C}-\text{H}$ -связи.

Стадия (11), вероятно, имеет место при внутримолекулярном сочетании аренов [49, 97].



Реакция идет с высоким выходом продуктов 2,2'-сочетания (60—90%) и, по-видимому, включает *орто*-палладирование арена в комплексе $\text{Pd}(\text{II})$ с *n*-донорной группой Y . Строение ArPdX благоприятно для повторного внутримолекулярного электрофильного замещения:



орто-Металлирование арильных производных азота и фосфора солями и комплексами металлов VIII-группы хорошо известно [98].

При сочетании аренов образование свободных радикалов исключается, поскольку не найден фенол в продуктах сочетания бензола в атмосфере O_2 [1], отсутствует влияние ингибиторов свободных радикалов [49] и $\text{H}-\text{D}$ -обмен арена с растворителем [21].

Обнаружение в продуктах сочетания аренов соединений $\text{Pd}(\text{I})$ [21] (стр. 249) ставит вопрос о возможности участия восстановленных форм палладия в качестве интермедиатов этой реакции [21, 82, 99]. В последнее время найдено много примеров катализа комплексами $\text{Pd}(\text{I})$ и кластерами палладия реакций жидкофазного окисления [65, 66, 100—104]. В таких реакциях исходными соединениями могут служить производные $\text{Pd}(\text{II})$. Активные восстановленные формы палладия образуются в ходе реакции, что в некоторых случаях приводит к появлению индукционного периода [100, 101]. Кластеры палладия в отличие от соединений $\text{Pd}(\text{II})$ обычно не выступают в роли стехиометрических окислителей, а действуют как катализаторы в присутствии O_2 [100, 104].

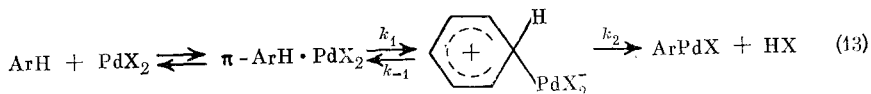
Вопрос о роли $\text{Pd}(\text{I})$ в реакциях окислительного сочетания изучен недостаточно. Однако ряд данных указывает на то, что соединения $\text{Pd}(\text{I})$ имеют к ним лишь косвенное отношение по меньшей мере в наиболее типичных условиях — в водных и уксуснокислых средах. Действительно, сочетание аренов может протекать как стехиометрически, так и каталитически — в присутствии окислителей, способных окислять восстановленные формы палладия ($\text{Pd}(0)$, $\text{Pd}(\text{I})$ в $\text{Pd}(\text{II})$) [37—39, 47]. Стехиометрическая реакция протекает без индукционного периода, под-

чиняясь кинетическому уравнению (8) вплоть до полной конверсии Pd(II) [1, 40]. Это показывает, что ответственным за сочетание аренов является Pd^{II}. Соединения Pd(I), вероятно, образуются в побочной реакции Pd(0) с Pd(II) и стабилизируются за счет координации арена. Сказанное в равной мере относится и к другим рассматриваемым здесь реакциям окислительного сочетания ненасыщенных углеводородов.

Ниже подробно рассмотрен механизм реакций (7), (9) и (10).

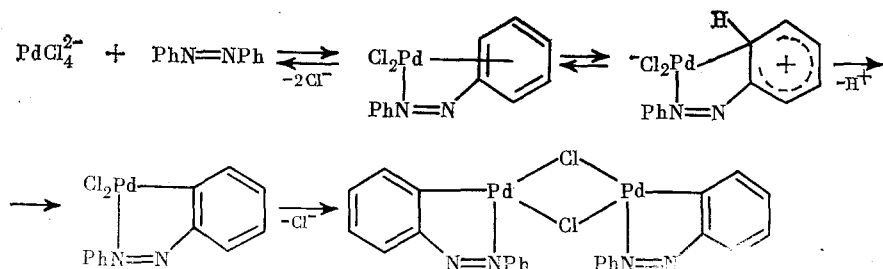
г) Палладирование аренов

Лимитирующая стадия сочетания аренов, палладирование AgH, может быть представлена [16] в виде:



где циклогексадиенильное производное Pd(II)—обычный интермедиат электрофильного ароматического замещения [90]. Палладирование AgH, вероятно, является общей стадией многих катализируемых Pd(II) окислительных превращений аренов, таких, как арилирование олефинов, ацетоксилирование и нитрование AgH и т. д. Поэтому механизм реакции (13) представляет значительный интерес.

Прямые данные о реакции (13) получены для орто-палладирования азобензолов, приводящего к образованию устойчивых металлоциклических соединений. Для этой реакции предложена следующая схема [98]:



Металлирование в орто-положение подтверждено рентгеноструктурным анализом, получением дейтеропродуктов аренов при восстановлении продуктов палладирования действием LiAlD₄, а также анализом продуктов внедрения СО по связи Ag—Pd [98]. На принадлежность орто-палладирования к электрофильному замещению указывает влияние заместителей в ароматическом ядре на скорость реакции [98].

орто-Палладирование катализируется основаниями (амины, карбоксилат-ионы, OH⁻), облегчающими отщепление протона [98, 105]. Зависимость скорости этой реакции от концентрации основания В имеет вид $W = a[B]/([B] + c)$, где a , c — константы [105]. Аналогичной зависимостью характеризуются некоторые реакции азосочетания [90].

Большинство данных о механизме палладирования аренов, которые обсуждаются ниже, получено косвенным путем при изучении окислительного сочетания аренов [24, 88]. В стадиях (9) и (10) первоначальная ориентация Pd(II) в ароматическом ядре сохраняется. Это подтверждают многие данные, относящиеся к реакции (3). Так, при сочетании как 4-толилмеркуроацетата, так и 4,4'-дитолилртути(II) под действием Pd(II) в условиях, исключающих изомеризацию субстрата, образуется только 4,4'-дитолил [26]. Таким образом, скорость сочетания аренов и изомерный состав диариллов однозначно соответствуют скорости и селективности реакции (13) [24, 88].

Палладирование AgH идет в соответствии с кинетическим уравнением (8), катализируется сильными кислотами (HClO₄) [21, 26, 56, 88] и основаниями [40]. Уравнение (8) выполняется как для мономерных

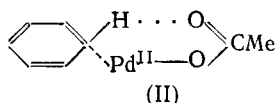
комплексов Pd(II) [1, 21, 56], так и в условиях существования димеров и тримеров ацетата палладия [40].

Реакция (13) с ацетатом Pd(II) в HOAc имеет сильный первичный изотопный эффект $k_H/k_D=5,0$ (50°) [21], который не изменяется при вариации $[HClO_4]$ в реакционной смеси от 0 до 0,86 М [24]. Отмечается, что изотопный обмен AgH с растворителем отсутствует [21, 106]. Отсюда следует, что палладирование аренов лимитируется необратимой стадией (k_2) отщепления протона от циклогексадиенильного интермедиата; стадия (k_1 , k_{-1}) является быстрым равновесием. Следует заметить, что меркурирование бензола ацетатом ртути в HOAc в некоторой степени лимитируется стадией (k_1 , k_{-1}). На это указывает рост величины k_H/k_D от 3,2 до 6,0 при увеличении $[HClO_4]$ от 0 до 0,32 М [107].

Катализ $HClO_4$ можно объяснить возрастанием k_1 за счет образования более реакционноспособных перхлоратных комплексов Pd(II) [26], а также увеличением k_2 вследствие роста индуктивного эффекта Pd(II) в циклогексадиенильном интермедиате при замене $X=OAc^-$ на ClO_4^- .

В реакции бензола с ацетатом Pd(II) в 94%-ной уксусной кислоте при 50° найден изотопный эффект растворителя $k_{DOAc}/k_{HOAc}=2,7$; в присутствии 0,43 М хлорной кислоты его величина меньше (1,3) [24]. Эти данные, по-видимому, указывают на то, что в водной HOAc в отсутствие $HClO_4$ активной формой ацетата Pd(II) является мономер $PdOAc(OH)$, образующийся при диссоциации тримера: $Pd_3(OAc)_6 + H_2O \rightleftharpoons PdOAc(OH) + Pd_2(OAc)_4 + HOAc$. Поскольку кислота DOAc в D_2O слабее, чем HOAc в H_2O ($K_H/K_D=3,2$ при 25° [108]), равновесие диссоциации $Pd_3(OAc)_6$ в DOAc— D_2O сильнее смещено вправо по сравнению с равновесием в HOAc— H_2O . В присутствии $HClO_4$ Pd(II) преимущественно находится в виде мономерных перхлоратных комплексов, поэтому наблюдается слабый изотопный эффект.

Предполагалось, что палладирование аренов протекает в одну стадию через переходное состояние (II):



в котором одновременно образуется связь C—Pd и происходит перенос протона на ацетатный лиганд [56]. Однако в действительности нет оснований для исключения общепринятого двухстадийного механизма электрофильного замещения с участием циклогексадиенильного интермедиата [90].

Возможность переноса протона на лиганд в циклогексадиенильном интермедиате ранее предполагалась для меркурирования аренов [107, 109]. Вероятно, такой механизм реализуется при палладировании аренов в слабоосновных средах, например, в реакции арилирования аренов в бензоле. В водных и водно-органических растворах в присутствии сильных минеральных кислот акцептором протона скорее является растворитель, поскольку его основность выше основности лиганда. С этим согласуется линейная зависимость скорости сочетания бензола под действием $Pd(ClO_4)_2$ в 70%-ной HOAc от $[HClO_4]$ [56]. При переносе протона на лиганд следовало бы ожидать линейной зависимости скорости сочетания от функции кислотности Гаммета h_0 [110].

В табл. 1 приведены данные об ориентации, относительных скоростях k/k_0 и факторах парциальных скоростей f_o , f_m и f_n для палладирования аренов в HOAc. Они получены путем анализа продуктов конкурентного сочетания аренов [24]. В кислых средах в присутствии $HClO_4$ или других сильных кислот имеет место характерная для электрофильного замещения ориентация, хотя позиционная селективность (избирательность атаки в различные положения ядра) значительно ниже, чем для других реакций этого класса [24, 88]. Выполняется уравнение Гаммета $\lg f_n = \rho\sigma^+$ (рис. 1) [24]. Значения $\rho = -0,7 \div -2,2$ [24, 88] существенно выше, чем для типичных реакций электрофильного ароматического

Ориентация и факторы (f) парциальных скоростей палладирования аренов в НОАс
 ($[\text{ArH}] = 2,5 \text{ M}$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0,050 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,95 \text{ M}$, 20°) [24]

ArH	$[\text{HClO}_4]$	Содержание изомеров, %			k/k_0^*	f_o	f_M	f_n
		орто	мета	пара				
PhMe **	—	5,8	62	32	0,90	0,16	1,7	1,7
PhMe **	0,017	7,6	49	43	1,08	0,25	1,6	2,8
PhMe **	0,086	15	39	46	1,44	0,65	1,7	4,0
PhMe **	0,43	19	32	49	1,74	1,0	1,7	5,1
PhMe **	0,86	23	30	47	1,76	1,2	1,6	5,0
PhMe	0,25	23	29	48	1,93	1,3	1,7	5,5
PhEt	0,25	12	38	50	1,44	0,52	1,6	4,4
изо-PrPh	0,25	3,8	45	51	1,21	0,14	1,6	3,7
PhCl	0,25	27	29	44	0,18	0,14	0,16	0,46
PhBr	0,25	34	31	35	0,13	0,13	0,16	0,28
PhNO ₂	0,25	0	71	29	0,013	0	0,028	0,023

* k_0 соответствует реакции бензола.

** При 50° , $[\text{ArH}] = 1,5 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3,4 \text{ M}$.

замещения: $\rho = -5 \div -11$ [111], т. е. палладирование имеет и низкую субстратную селективность.

Селективность палладирования падает по мере уменьшения $[\text{HClO}_4]$, хотя его механизм при этом не меняется, так как величина k_H/k_D не за-

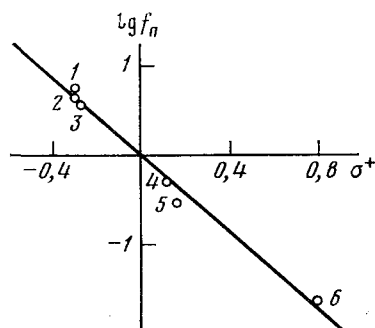


Рис. 1. Зависимость $\lg f_n$ от σ^+ для палладирования аренов ацетатом Pd(II) в НОАс в присутствии $0,25 \text{ M HClO}_4$, 20° ; $\rho = -2,22$; 1—PhMe, 2—PhEt, 3—изо-PrPh, 4—PhCl, 5—PhBr, 6—PhNO₂ [24]

висит от $[\text{HClO}_4]$ [24]. Неожиданный результат получен для реакции толуола с ацетатом палладия в отсутствие добавок сильных кислот: относительное содержание *о*-, *м*- и *п*-изомеров составляет 5,8, 62 и 32%. Т. е. наблюдается обращение обычной ориентации электрофильного замещения. Выходы *м*- и *п*-изомеров близки к статистическим [24, 88]. Обсуждение этой аномалии дано ниже, см. также [1, 14, 22].

Палладирование в *орто*-положение монозамещенного арена контролируется в большей степени стерическим влиянием заместителя, чем электронным. Это видно по убыли f_o в ряду $\text{PhMe} > \text{PhEt} > \text{изо-PrPh}$ (табл. 1). При *орто*-атаке имеет значение и объем атакующей частицы. Так, в реакции палладирования толуола в НОАс выход *о*- и *п*-изомеров падает при уменьшении $[\text{HClO}_4]$ от $0,86 \text{ M}$ до нуля. Однако f_n снижается только в 3 раза, тогда как f_o — в 8 раз. В этих условиях изменяется состояние Pd(II) в растворе: происходит превращение мономера $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ в тример $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$. Последний, очевидно, испытывает более сильные стерические затруднения при атаке в *орто*-положение толуола [24].

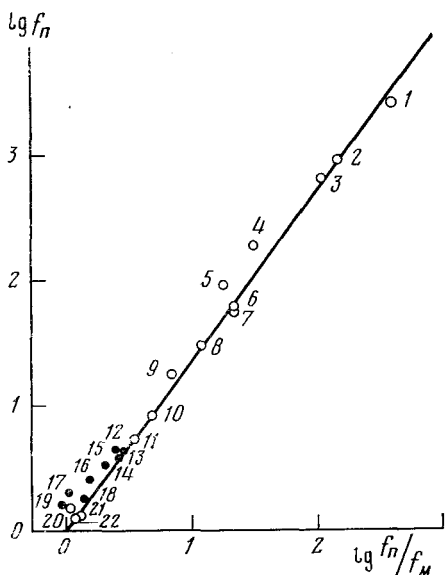
Примечателен рост f_n в ряду $\text{изо-PrPh} < \text{EtPh} < \text{MePh}$. Он иллюстрирует влияние гиперконъюгации при палладировании аренов [24].

Сопоставление палладирования с другими реакциями ароматического замещения дано на рис. 2 на примере реакций толуола в виде соотношения селективностей Брауна $\lg f_n = a \lg f_n/f_M$ (для толуола $a = 1,31$) [111]. Это соотношение характеризует связь между субстратной f_n и по-

зиционной f_n/f_m селективностями замещения в ядре ArH . Видно, что палладирование — наименее селективная реакция в ряду процессов электрофильного ароматического замещения, приближающаяся по селективности к радикальному замещению, которое имеет близкую к статистической избирательность по m - и p -изомерам [88].

Низкая селективность палладирования аренов указывает на существование компенсации полярных (электронных) эффектов заместителей в ядре ArH [88]. Такая компенсация возможна как результат $d\pi$ — $p\pi$ -связывания в π -ареновом комплексе $Pd(II)$. Связь π - ArH · PdX_2 осуществляется за счет передачи электронной плотности с заполненных $p\pi$ -орбиталей арена на вакантные s , p , d -орбитали $Pd(II)$ и в обратном направлении — с заполненных d -орбиталей $Pd(II)$ на вакантные разрых-

Рис. 2. Соотношение селективностей для замещения в ядре толуола [88]. Темные точки — реакции с $Pd(II)$. 1 — бромирование (Br_2 , в 85%-ной $HOAc$, 25°) [111]; 2 — хлорирование (Cl_2 в $HOAc$, 25°) [111]; 3 — бензоилирование ($PhCOCl$ в $PhNO_2$, 25°) [111]; 4 — таллирование ($Tl(CF_3COO)_3$ в CF_3COOH 10°) [112]; 5 — то же, 73° [112]; 6 — нитрование (HNO_3 в 90%-ной $HOAc$, 45°) [111]; 7 — таллирование ($Tl(OAc)_3$ + H_2SO_4 в $HOAc$, 70°) [114]; 8 — ртутирование ($Hg(OAc)_2$ + $HClO_4$ в $HOAc$, 50°) [111]; 9 — то же ($Hg(OAc)_2$ в $HOAc$, 50°) [111]; 10 — сульфирование ($MeSO_2Cl$ + $AlCl_3$, 100°) [111]; 11 — изопропилирование ($iso-PrBr$ + Ga_2Br_6 , 25°) [111]; 12 — палладирование ($Pd(OAc)_2$ + H_2SO_4 в $HOAc$, 95°) [88]; 13 — то же ($Pd(OAc)_2$ + $HClO_4$ в $HOAc$, 55°) [88]; 14 — то же, 95° [88]; 15 — то же ($PdCl_2$ + $NaOAc$ в $HOAc$, 90°) [88]; 16 — то же ($Pd(OAc)_2$ + CF_3COOH в $HOAc$, 95°) [88]; 17 — то же ($Pd(OAc)_2$ + $NaOAc$ в $HOAc$, 95°) [88]; 18 — каталитическое сочетание ($Pd(OAc)_2$ в ArH , 25 атм O_2 , 150°) [53]; 19 — палладирование ($Pd(OAc)_2$ в $HOAc$, 95°) [88]; 20 — радикальное арилирование (атакующий радикал $n-NO_2C_6H_4\cdot$, 20°) [113]; 21 — то же ($n-MeC_6H_4\cdot$) [113]; 22 — то же ($Ph\cdot$) [113]



ляющие π -орбитали ArH (дативная связь). Наличие двух механизмов переноса электронной плотности создает условия для компенсации полярного влияния заместителей на реакционный центр [88]. С ростом «жесткости» лигандного окружения $Pd(II)$, например при введении электроноакцепторного лиганда ClO_4^- , эффективность компенсации снижается вследствие ослабления дативной связи. При этом возрастает как селективность палладирования, так и его скорость. Эти качественные представления позволяют объяснить аномальную ориентацию палладирования аренов. Однако они нуждаются в более строгом квантовохимическом обосновании.

Представляет интерес сопоставление палладирования аренов с их ртутированием. Общепринято, что ртутирование ArH , по меньшей мере в полярных средах, относится к электрофильному замещению [90]. Палладирование и ртутирование аренов характеризуются глубоким сходством механизма, что подтверждается четкой корреляцией между их скоростями (рис. 3) [24]. Обе реакции идут в соответствии с кинетическим уравнением (8) и имеют сильный первичный изотопный эффект [107, 109, 115]. Скорость и селективность ртутирования возрастают при добавках $HClO_4$ [109, 115], что указывает на наличие компенсации полярного влияния заместителей. Эффект компенсации слабее, чем в случае палладирования аренов, поскольку он не приводит к обращению ориентации. Это, по-видимому, обусловлено менее сильным $d\pi$ — $p\pi$ -связыванием в комплексе π - ArH · HgX_2 вследствие более низкой энергии d -электронов $Hg(II)$ по сравнению с $Pd(II)$.

Вероятно, близкий механизм имеет таллирование аренов [112, 114, 116]. Для реакции $\text{Ti}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ с C_6H_6 и C_6D_6 в CF_3COOH найдено $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=3,7$ [112]. Электрофильный характер металлирования аренов возрастает в ряду $\text{Pd}(\text{II}) < \text{Hg}(\text{II}) < \text{Ti}(\text{III})$ (значения ρ : $-2,2$ [24], $-5,3$ [115], $-7,5$ [112]).

Аномальную селективность наблюдали также при ацетоксилировании [51, 64, 89] и нитровании [48, 68] аренов в ядро под действием $\text{Pd}(\text{II})$, однако это явление не связывали с электрофильным замещением в ArH . В реакции аренов с $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ в HOAc при 90° параллельно протекают ацетоксилирование ($\rho=-1,2$) и нитрование ($\rho=-1,4$). Из толу-

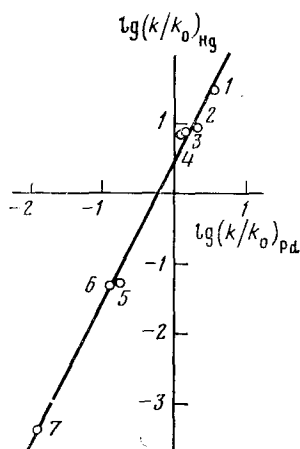
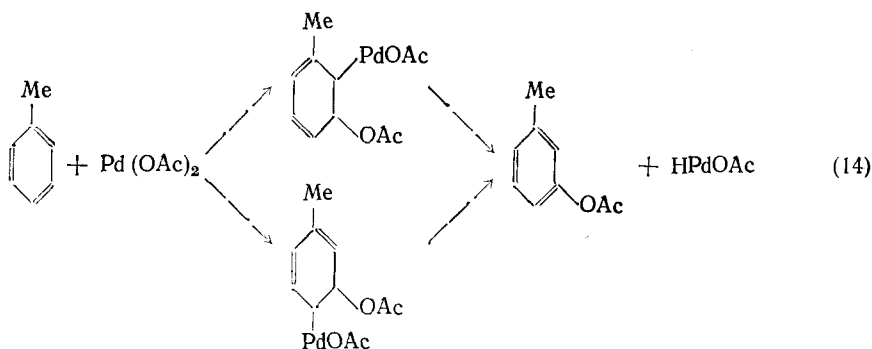


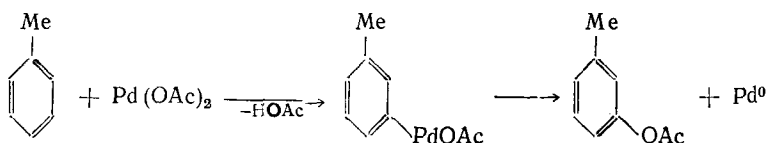
Рис. 3. Зависимость между скоростями палладирования и меркурирования аренов в HOAc в присутствии HClO_4 ; 1 — *o*-ксилол, 2 — PhMe , 3 — PhEt , 4 — *изо*- PrPh , 5 — PhCl , 6 — PhBr , 7 — PhNO_2 [24]

ола получены $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{OAc}$ и $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ с соотношением изомеров *мета* > *пара*-. В присутствии сильной кислоты Cl_3CCOOH ацетоксилирование подавляется, а для нитрования, как и в случае окислительного сочетания аренов, восстанавливается изомерный состав (*пара* > *мета*) [68].

Для объяснения аномальной селективности ацетоксилирования предложен механизм, включающий ацетоксипалладирование ArH [51, 64, 89].



Однако на основании вышеизложенного для этих реакций представляется более вероятной схема с участием электрофильного замещения и восстановительного элиминирования. Например, для *мета*-ацетоксилирования:

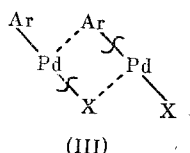


Такой механизм хорошо объясняет ускорение ацетоксилирования аренов в ядро в присутствии сильных окислителей [14], поскольку они облегчают восстановительное элиминирование из ArPdOAc за счет увеличения эффективного положительного заряда на атоме палладия.

Примечательно, что предположение о влиянии $d\pi$ — $p\pi$ -связывания в ареновых комплексах Pd(II) на селективность сочетания аренов было выдвинуто еще в пионерской работе [1]. Подобные представления получили широкое распространение в катализе комплексами мегаллов реакций олефинов [117, 118]. Однако для реакций олефинов картина осложняется вследствие наложения на эффект компенсации стерического влияния заместителей, действующего в том же направлении. При палладировании аренов стерические эффекты для *мета*- и *пара*-замещения не играют роли. Поэтому вывод о компенсации полярного влияния представляется более обоснованным. Следует подчеркнуть необычность этого явления с точки зрения общепринятой трактовки электрофильного ароматического замещения [90]. Использование эффекта компенсации для управления селективностью палладирования аренов представляет практический интерес.

д) Симметризация $ArPdX$

Симметризация $ArPdX$ (уравнение (9)), вероятно, идет по механизму, включающему синхронный разрыв старых и образование новых связей в переходном состоянии (III) [16]:



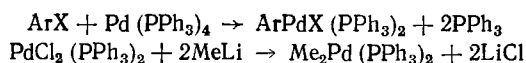
Такой механизм предложен для симметризации стабильных арильных и алкильных производных металлов, например $ArHgX$ [119].

Информация о реакции (9) получена путем анализа распределения арильных групп в продуктах сочетания аренов [16, 88]. По аналогии с симметризацией $ArHgX$ при взаимодействии $ArPdX$ и $Ar'PdX$ следует ожидать преимущественного образования несимметричных диариллов $Ar-Ar'$ за счет синергического эффекта Ar -групп различной полярности в переходном состоянии (III) [119]. В действительности распределение Ar -групп в диарилах обычно близко к статистическому. Лишь в случае очень сильных ориентантов ($ArNO_2$, 2- и 3-положение в тиофене) преимущественно образуются несимметричные диарилы [16, 88]. Это можно объяснить компенсацией полярного влияния заместителей в переходном состоянии (III) за счет $d\pi$ — $p\pi$ -взаимодействия Pd(II) с Ar -группами [88].

Распределение арильных групп в диарилах выдвинуто в качестве обоснования реакции (12) [22]. Однако в действительности данные [22] свидетельствуют о статистическом распределении Ar -групп за исключением сочетания нитробензола, для которого имеет место указанный выше синергический эффект [88].

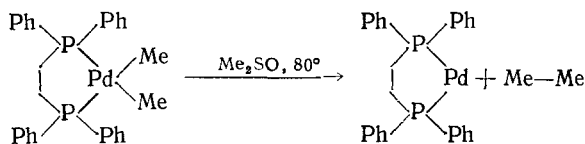
е) Восстановительное элиминирование

В последнее время достигнуты значительные успехи в понимании механизма восстановительного элиминирования углеводородов из σ -диорганопалладия (II) в протекающих с контролируемой скоростью реакциях диалкильных и диарильных соединений Pd(II), стабилизированных фосфиновыми лигандами, [92—95]. Обычно эти соединения получают путем окислительного присоединения органических галогенидов к Pd(0) или реакцией обмена.

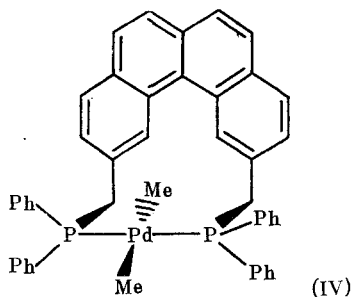


Установлено, что восстановительному элиминированию подвергаются комплексы Pd(II), содержащие органические группы в *цис*-положе-

нии [95].

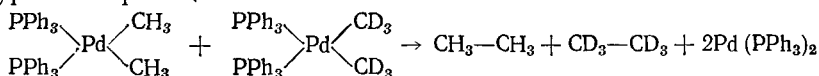


Комплексы *транс*- $\text{Me}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ и *транс*- $\text{Me}_2\text{Pd} \cdot (\text{PPh}_2\text{Me})_2$ претерпевают восстановительное элиминирование этана только после изомеризации в *цис*-производные, что отчетливо удается наблюдать методом ЯМР ^1H и ^{31}P [95]. Напротив, комплекс (IV), который не может изомеризоваться, устойчив в отношении реакции элиминирования.

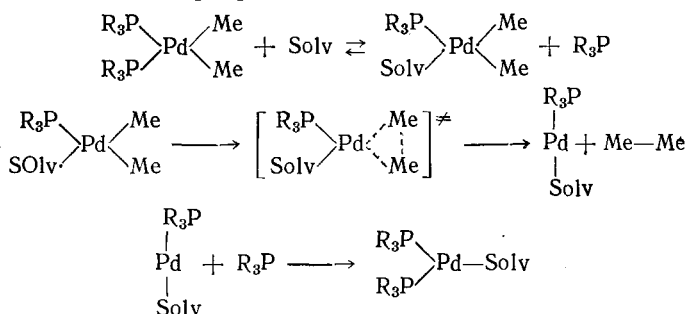


Полярные растворители (ДМСО, ДМФ, ТГФ) в отличие от неполярных (бензол, тетрахлорэтан) способствуют протеканию элиминирования. То же самое можно сказать об окислительном сочетании аренов под действием $\text{Pd}(\text{II})$. Полярный растворитель облегчает как *цис-транс*-изомеризацию диорганопалладия(II), так и восстановительное элиминирование из *цис*-комплексов (последнее — путем замещения σ -донорных фосфиновых лигандов в координационной сфере $\text{Pd}(\text{II})$, в результате чего возрастает эффективный положительный заряд иона палладия).

Восстановительное элиминирование идет как внутримолекулярный процесс. На это ясно указывает отсутствие распределения дейтерия в конкурентной реакции:



и первый порядок элиминирования по диорганопалладию(II). Добавки фосфиновых лигандов тормозят реакцию, что свидетельствует о ее диссоциативном механизме [95]:



где Solv — молекула растворителя.

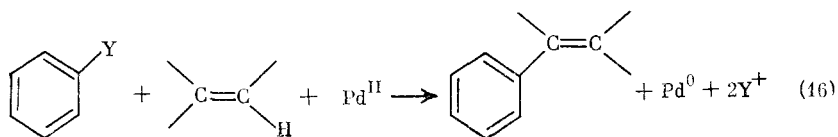
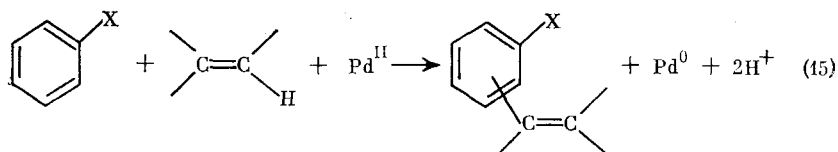
Восстановительное элиминирование сильно ускоряется в присутствии органических галогенпроизводных, способных вступать в реакцию окислительного присоединения (PhCH_2Br , MeI и др.). Предполагается, что в этом случае элиминирование идет через соединения $\text{Pd}(\text{IV})$ [93—95].

Отсутствие свободных радикалов при восстановительном элиминировании подтверждается сохранением оптической активности в α -дейтероэтилбензоле, полученном при взаимодействии оптически активного α -дейтеробензилбромида с *цис*- $\text{Me}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ [93].

III. АРИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

1. Общее рассмотрение

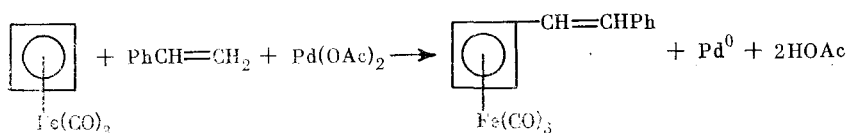
Реакция сочетания аренов с олефинами, называемая также арилированием олефинов, может быть представлена уравнениями:



которые аналогичны уравнениям (2), (3). Здесь X и Y — в основном те же заместители, что и в реакциях (2) и (3) [8, 9, 25, 120]. Реакция (15) идет много быстрее, чем (2), а (16) — быстрее, чем (3). Поэтому в присутствии олефинов диарилы практически не образуются. Арилирование (15) обычно проводят в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в растворе HOAc или арена при температуре около 100° , вводя AgH в избытке по отношению к олефину и $\text{Pd}(\text{II})$ [9]. Реакция (16), как и в случае сочетания аренов, идет в более мягких условиях и селективнее, чем (15) [25]. Очень хорошие методики разработаны с использованием арильных производных $\text{Hg}(\text{II})$ [25, 121—123]. Перспективно арилирование олефинов кремнийорганическими соединениями [7].

В каталитическом сочетании в качестве окислителей $\text{Pd}(0)$ применяются растворимые соли $\text{Cu}(\text{II})$ [25, 121—124], $\text{Ag}(\text{I})$ [2], гетерополи-кислоты [125] и O_2 [126]. Платиновые металлы на угле известны как гетерогенные катализаторы газофазного арилирования этилена [127].

Арилирование олефинов характеризуется высоким выходом продуктов и замечательной универсальностью в отношении аренов и олефинов. Сочетание идет с ароматическими карбоциклическими [8, 9, 25] и гетероциклическими [9, 124, 128] соединениями, металлоценами [44] и т. д. Реагирует координированный циклобутadiен [129, 130].



В реакцию вступают олефины от C_2 и выше [9], циклоолефины [131], бутadiен [123, 132], алкенильные производные с заместителями Ag , Cl , Br , OAc , CN [9], NO_2 [133], OR , OCOR [122], CH_2OH [121], стирол и норборнадиен в их комплексах с $\text{Pd}(\text{II})$ [9, 134] и другие [135, 136]. Ацетилены вступают в аналогичную реакцию с образованием арилацетиленов [137].

Заместители при двойной связи снижают реакционную способность олефинов. При арилировании арилртуутью(II) в присутствии PdCl_2 и CuCl_2 при 20° реакционная способность олефинов падает в ряду: этилен (14000) > метилакрилат (970) > пропилен (220) > стирол (42) > 1-метилстирол (1) [25]. Реакция сопровождается изомеризацией положения двойной связи [25, 131]. Арилирование метилолефинов идет как по двойной связи олефина, так и в аллильном положении [15, 136]. При арилировании олефинов, содержащих в аллильном положении электроотрицательный заместитель (например галоген), образуются аллилароматические соединения, реакция протекает каталитически в отношении

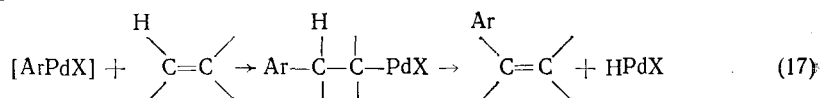
Pd(II) [121]. Арилирование олефинов имеет высокую стереоселективность [138].

Фенилирование этилена бензолом исследовано как возможный метод получения стирола [126, 139—141]. Реакция идет каталитически в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в бензоле при 80° и давлении O_2 10 атм [126]. Однако из-за низкой селективности она не имеет преимуществ перед традиционным способом получения стирола.

Селективность сочетания аренов с олефинами определяется конкуренцией с побочными реакциями окисления, ацетоксилирования и окислительной димеризации (сочетания) олефинов [126, 141]. Реакция (16) арильных производных $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Pb}(\text{IV})$ в присутствии CuCl_2 сопровождается образованием хлорорганических соединений [142].

2. Механизм сочетания аренов с олефинами

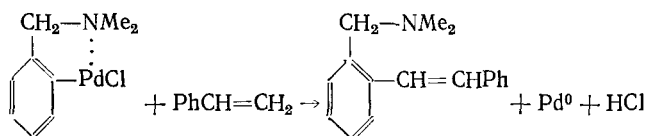
Сочетание аренов с олефинами протекает через π - σ -перегруппировки ареновых и олефиновых π -комплексов Pd(II). Предложено несколько механизмов арилирования олефинов [9, 10, 85]. Наиболее обоснован механизм, включающий арилпалладирование олефина и последующее β -элиминирование гидрида палладия [10, 130, 134, 143—149].



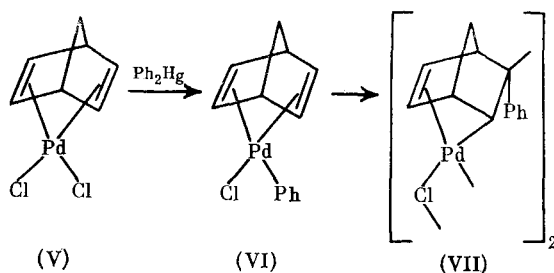
Активный интермедиат ArPdX , как и в случае сочетания аренов, образуется путем электрофильного замещения в ArH , которое является лимитирующей стадией реакции.

Арилирование олефинов ускоряется электродонорными и замедляется электроакцепторными заместителями в ArH . Реакция подобно сочетанию аренов имеет низкую субстратную и позиционную селективность в отношении арена вследствие компенсации электронного влияния заместителей. Так, для реакции толуола со стиролом под действием ацетата Pd(II) $\lg f_n = 0,48$, $\lg f_n/f_m = 0,33$ [141]; $\rho = -1,4$ [130]. Это согласуется с протеканием арилирования олефинов через палладирование ArH . Вместе с тем при арилировании олефинов важную роль играет активация Pd(II) олефином, поскольку скорость арилирования на несколько порядков выше скорости сочетания аренов в диарилы [85].

Участие ArPdX в качестве интермедиата подтверждено арилированием стирола комплексом Pd(II) с N,N-диметилбензиламином, имеющим σ -связь $\text{C}-\text{Pd}$ [146]:



Сtereoхимические исследования показали, что арилпалладирование является *цис*-присоединением [134, 147]. Так, фенилирование дихлор- η^4 -норборнадипалладия(II) действием Ph_2Hg и NaBPh_4 в растворе CH_2Cl_2 или ацетона при 20° дает продукт *эндо*-присоединения(VII) с выходом 79%.



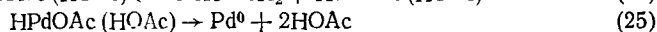
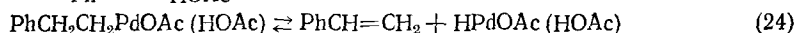
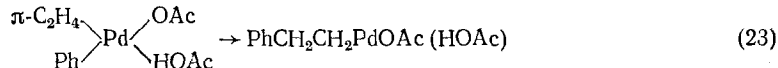
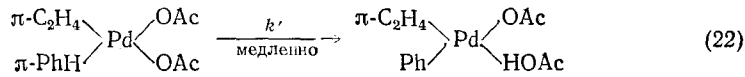
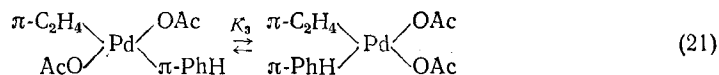
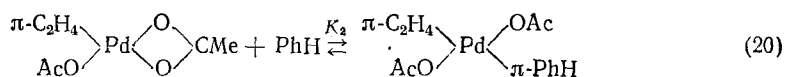
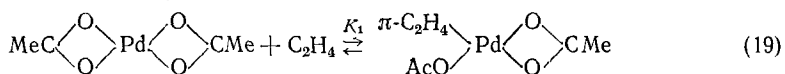
Строение продукта (VII) установлено методом масс-спектрального анализа. В качестве интермедиата фенилирования соединения (V) предполагается комплекс (VI); удалось выделить его стабильный платиновый аналог [134].

цис-Присоединение ArPdX по двойной связи олефина контролируется в большей степени стерическими факторами, чем электронными [143]. Вероятно, немалую роль в этом играет компенсация электронных эффектов заместителей олефина в его π -комплексе с ArPdX , предшествующем реакции арилпалладирования (17). Обычно органическая группа, имеющая большой размер, присоединяется против правила Марковникова к наименее замещенному атому С двойной связи, Pd(II) — к наиболее замещенному атому С. Так, фенилирование пропилена действием PhHgOAc в присутствии ацетата Pd(II) в HOAc дает 70% 1-фенилпропена-1, 14% аллилбензола и 16% 1-метилстирола, т. е. отношение выходов продуктов присоединения PhPdOAc к концевым и внутреннему атомам С пропилена равно 5,3 [143]. Близкий результат получен при фенилировании пропилена бензолом [141].

Фенилирование олефинов (О1) под действием мономерных комплексов Pd(OAc)_2 в бензоле идет в соответствии с кинетическим уравнением

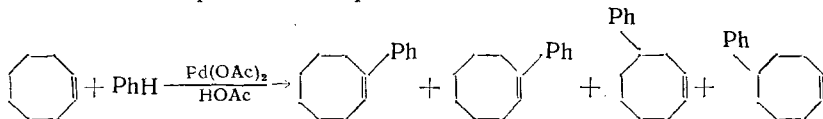
$$W = k[\text{Pd(OAc)}_2][\text{O1}][\text{PhH}] \quad (18)$$

Для реакций этилена и стирола значения $k[\text{PhH}] \cdot 10^3$ равны соответственно 2,2 и 0,196 моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 95°; для реакции этилена $E = 68,7$ кДж/моль [141, 145]. Фенилирование стирола и этилена бензолом и дейтеробензолом- d_6 характеризуется кинетическим изотопным эффектом $k_H/k_D = 5,0$; в реакции C_2D_4 и стирола- β , β - d_2 с бензолом $k_H/k_D = 1,2$. Изотопные эффекты в скорости и продуктах реакции совпадают [141, 144, 145]. С учетом этих данных механизм арилирования олефинов мономером Pd(OAc)_2 в бензоле представлен [141, 145] в виде:

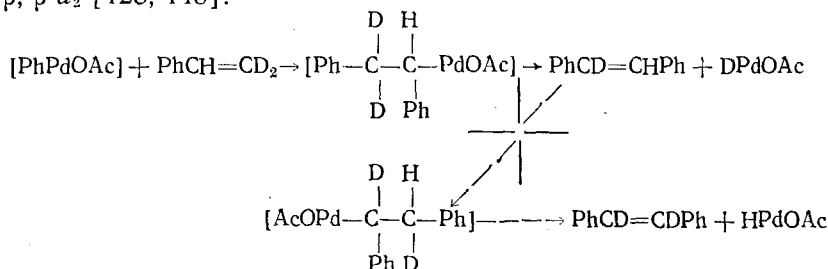


Стадии (19)—(21)—быстрые равновесия. Координация олефина облегчает частичное замещение бидентатного ацетат-иона в *транс*-положении молекулой арена вследствие сильного *транс*-эффекта О1. Изомеризация (21) в благоприятную *цис*-конфигурацию может произойти через 5-координационный интермедиат путем присоединения второй молекулы PhH [74, 75] или с участием бидентатного ацетат-иона. Лимитирующая стадия (22), аналогичная реакции (13), включает π — σ -перегруппировку арена в координационной сфере Pd(II) . Она необратима, поскольку при арилировании олефинов отсутствует H—D обмен AgH с растворителем [144]. Для реакции в бензоле вероятен перенос протона на лиганд; в более основных средах акцептором протона, возможно, является растворитель (стр. 251). Поскольку введение дополнительных π -лигандов в координационную сферу иона металла способствует протеканию π — σ -перегруппировки за счет дестабилизации имеющихся π -лигандов [19], становится понятной более высокая скорость арилирования олефинов по сравнению с сочетанием аренов в диарилы [141].

и необратимой. β -Элиминирование (24) в общем случае — быстрая и обратимая реакция [131, 143]. На это указывает изомеризация продуктов арилирования циклоолефинов, протекающая путем повторного присоединения — элиминирования гидрида палладия [131].



Однако при арилировании стирола стадия (24) практически необратима; это подтверждается отсутствием гидридного сдвига в реакции стирола- β , β - d_2 [128, 148]:



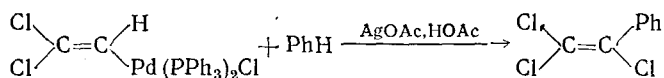
Из реакций (19) — (25) следует кинетическое уравнение [141, 145]:

$$W = \frac{k' K_1 K_2 K_3 [\text{Pd}(\text{OAc})_2] [\text{OI}] [\text{PhH}]}{1 + K_1 [\text{OI}] \{1 + K_2 [\text{PhH}] (1 + K_3)\}}$$

которое совпадает с уравнением (18) при $K_1 [\text{OI}] \{1 + K_2 [\text{PhH}] \cdot (1 + K_3)\} \ll 1$, где $k = k' K_1 K_2 K_3$. Полученный ряд активности олефинов $\text{C}_2\text{H}_4 > \text{PhCH}=\text{CH}_2$ [141, 145] соответствует порядку стабильности π -комплексов олефинов с ацетатом Pd(II) [76].

Тример $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ и димер $\text{Na}_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_6$ активны в арилировании олефинов HOAc [85]. Кинетика арилирования олефинов с HOAc в условиях ассоциации ацетата Pd(II) сложнее кинетики реакции с мономерами $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в бензоле и существенно зависит от природы арилирующего агента. Фенилирование стирола бензолом в HOAc имеет нулевой порядок по олефину, порядок 1 и 0,5 по димеру и тримеру ацетата Pd(II) соответственно. Зависимость скорости от $[\text{PhH}]$ отвечает уравнению Михаэлиса, что свидетельствует об образовании π -ареновых комплексов Pd(II). Арилирование стирола нафталином и PhHgOAc идет по двум параллельным маршрутам нулевого и первого порядка по OI. Для объяснения этих данных предложен механизм, включающий в качестве лимитирующей стадии окислительное присоединение ArH к Pd(II) [85, 150]. Однако не исключено, что процесс может лимитироваться диссоциацией полимерных форм Pd(II) под действием ArH в более активные мономерные комплексы Pd(II) (стр. 000).

Интересно, что арилирование олефинов можно провести с участием σ -винильных комплексов Pd(II) [9]:

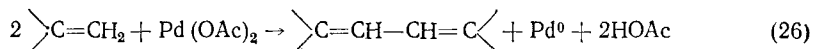


Однако такой механизм не имеет общего значения. В этом убеждают данные, относящиеся к окислительной димеризации α -олефинов в диены-1,3, протекающей через σ -винильные производные Pd(II) (стр. 261). Поскольку этилен и линейные олефины не вступают в эту реакцию, нет оснований считать, что их арилирование идет через σ -винильные соединения Pd(II). Кроме того, стадия замещения винильного атома водорода на Pd(II) должна бы быть частично обратимой, так как она предшествует лимитирующей стадии палладирования ArH . Но это не согласуется с отсутствием H—D-обмена олефинов с растворителем в условиях реакции арилирования [128, 148].

IV. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ ОЛЕФИНОВ

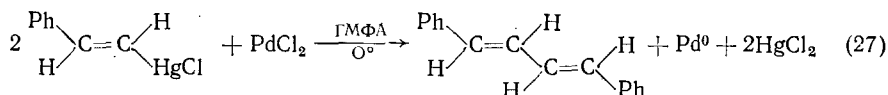
1. Условия и продукты реакции

Сочетание олефинов (другой распространенный термин — окислительная димеризация) идет в растворе солей Pd(II), обычно Pd(OAc)₂, с образованием производных диенов-1,3 [3, 151, 152].



В реакцию вступают замещенные при двойной связи олефины, например стирол, 1-метилстирол, 1,1-дифенилэтилен, винилацетат и др. [151, 152]. Этилен, β-неразветвленные олефины R—CH₂—CH=CH₂ и β-хлоролефины неактивны. Сочетание идет исключительно по типу «голова к голове», т. е. C—C-связь образуется из наименее замещенных атомов углерода двойной связи [152].

Алкенильные производные Hg(II), получаемые присоединением солей Hg(II) к ацетиленам, вступают в стереоспецифическое сочетание под действием PdCl₂ [153].

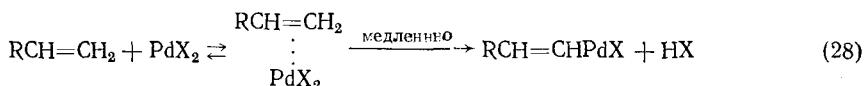


В присутствии солей Cu(II) и Fe(III) [154] или кислорода [126] реакция (26) протекает каталитически. Известны как гомогенные [126], так и гетерогенные [155, 156] катализаторы на основе соединений палладия.

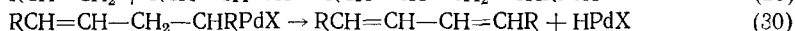
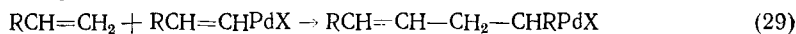
С сочетанием олефинов конкурирует их окисление и ацетоксилирование [3, 126, 141], а также неокислительная димеризация [5]. В присутствии аренов идет арилирование олефинов [141].

2. Механизм сочетания олефинов

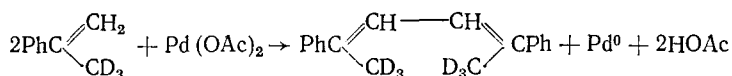
Имеющиеся экспериментальные данные могут быть обобщены в рамках предположения о протекании окислительного сочетания олефинов через медленную стадию π—σ-превращения с образованием винильных производных Pd(II) [5, 10, 14, 157]:



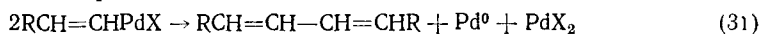
Далее, как и в случае неокислительной димеризации олефинов [117, 158], происходит быстрое внедрение олефина по связи C—Pd и β-элиминирование гидроксида палладия [5, 10, 157].



Участие π-аллильных комплексов Pd(II) и свободных радикалов исключается вследствие высокой селективности сочетания по типу «голова к голове» и сохранения дейтерия в продуктах сочетания 1-метил-d₃-стирола [152].



В качестве другого пути образования C—C-связи предложена реакция диспропорционирования, которая аналогична сумме реакций (9) и (10) для сочетания аренов [10, 14, 157].



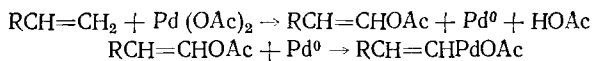
Реакция (27) винильных производных ртути(II) подтверждает возможность такого пути. Однако при сочетании олефинов более вероятна стадия (29). Она должна идти достаточно быстро, поскольку является

аналогом стадии роста цепи при полимеризации Циглера—Натта [117, 158]. Протеканию реакции (29) способствует условие $[RCH=CHPdX] \ll [RCH=CH_2]$. Примером более быстрого внедрения олефина по связи C—Pd по сравнению с диспропорционированием σ -органопалладия(II) может служить арилирование олефинов, так как в этой реакции диарилы практически не образуются. Участие стадии (29) в сочетании олефинов подтверждается также получением побочных продуктов неокислительной димеризации [5, 141].

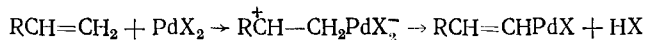
Высокая селективность сочетания по типу «голова к голове» не может служить обоснованием участия в процессе стадии (31), поскольку, как отмечалось выше, внедрение олефинов по связи C—Pd подчиняется жесткому стерическому контролю [138, 143]. Кроме того, известны примеры протекания неокислительной димеризации олефинов, катализируемой комплексами Pd(II), по типу «голова к голове» с селективностью, близкой к 100% [158].

Механизм (28)—(30) подтвержден кинетическими данными. В окислительной димеризации стирола в HOAc активны полимерные формы ацетата Pd(II): $Pd_3(OAc)_6 > Na_2Pd_2(OAc)_6 \gg Na_2Pd(OAc)_4$. Реакция имеет первый порядок по димеру и тримеру ацетата Pd(II), а в последнем случае — первый порядок по OI [157]. В системе, содержащей $Na_2Pd_2(OAc)_6$, кинетическим и спектральным методами зафиксировано образование довольно прочных π -комплексов $Na_2Pd_2(OAc)_6(OI)$ [76, 157].

Детальный механизм π — σ -превращения (28) не выяснен. Реакция (28) необратима, поскольку продукты окислительной димеризации олефинов в DOAc не содержат дейтерия [152]. Предполагалось, что образование винильного производного Pd(II) идет через ацетоксилирование олефина и последующее окислительное присоединение алкенилацетата к Pd(0) [5].

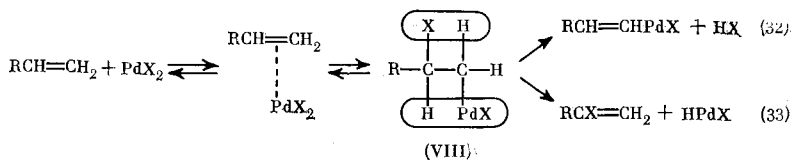


Предложена схема прямого электрофильного замещения винильного водорода на Pd(II) по аналогии с реакцией палладирования аренов [14, 157]:



Однако такая реакция нехарактерна для олефинов.

Более вероятно протекание электрофильного замещения винильного водорода по механизму присоединения — элиминирования [141]:



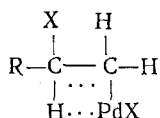
Этот механизм хорошо согласуется как с данными об окислительной димеризации, так и с общими представлениями о реакционной способности олефинов. К сочетанию олефинов ведет присоединение PdX_2 по правилу Марковникова; в противном случае идет ацетоксилирование. Вероятность последнего, очевидно, меньше для β -дизамещенных олефинов вследствие согласованного стерического и электронного влияния заместителей в олефине. β -Неразветвленные олефины неактивны в окислительной димеризации, вероятно, вследствие их ацетоксилирования в аллильном положении и образования инертных π -аллильных комплексов Pd(II). В случае β -хлоролефинов, по-видимому, преимущественно идет ацетоксилирование путем элиминирования хлорида палладия.

Присоединение Pd(II) к олефинам обратимо. Об этом свидетельствует катализ соединениями Pd(II) таких реакций, как переэтерификация виниловых эфиров карбоновых кислот [159], изотопный обмен ионов хлора между $Li^{36}Cl$ и винилхлоридом [160], изомеризация

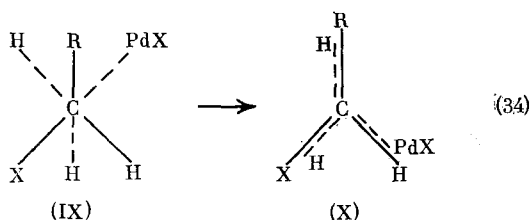
транс-1,2-*d*₂-этилена [161] и т. д. Ацетоксипалладирование олефинов в растворе НОАс идет путем *транс*-атаки олефина молекулой растворителя [14].

Элиминирование из интермедиата (VIII) идет по двум конкурирующим реакциям (32) и (33). Реакция (32), приводящая к образованию винилпалладия (II), относится к хорошо известным процессам 1,2-элиминирования олефинов, в которых ориентация и эффекты заместителей детально изучены [90]. При $X=OAc$ 1,2-элиминирование олефинов обычно протекает по бимолекулярному механизму E2 путем синхронного отщепления X^- и переноса протона к основанию, в качестве которого может выступать нуклеофильный растворитель [90]. Влияние заместителя R на скорость реакции (32) определяется его индуктивным и мезомерным эффектами; стерические эффекты обычно не играют существенной роли. Введение алкильных заместителей в α -положение к X ускоряет реакцию (32). Эффект α -арильных заместителей значительно сильнее; они способствуют реакции (32) за счет сопряжения с образующейся двойной связью в переходном состоянии [90].

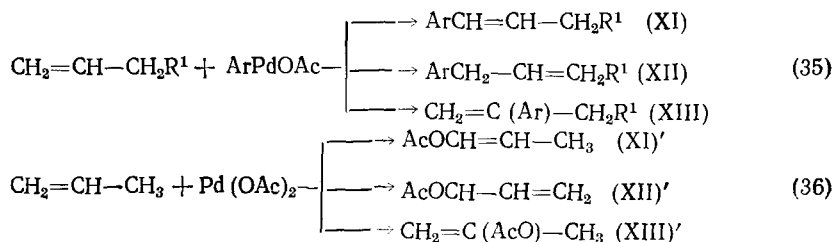
Реакция β -элиминирования гидрида палладия (33), вероятно, идет внутримолекулярно через циклическое переходное состояние [117].



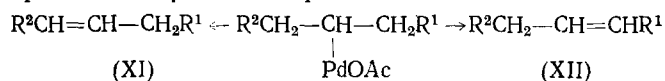
Процесс активации, по-видимому, включает переход системы из более стабильной заторможенной конформации, например, типа (IX) в засло-
 ненную конформацию (X):



Ориентация и влияние заместителей при β -элиминировании гидрида Pd(II) практически не изучены, хотя они представляют большой интерес. Некоторые выводы можно сделать на основании данных о продуктах рассматриваемых ниже реакций арилирования и ацетоксилирования олефинов, которые детально исследованы в условиях, исключающих миграцию двойной связи [78, 138, 143].



Соотношение продуктов (XI) и (XII) (соответственно (XI)' и (XII)') дает информацию о влиянии природы заместителей в β -положении к Pd(II) на ориентацию β -элиминирования HPdOAc:



Эти данные представлены в табл. 2. Прежде всего видно, что полярное влияние заместителей на β -элиминирование HPdX согласуется с тем, что в этой реакции водород отщепляется от атома С в виде гидрид-

Ориентация β -элиминирования гидрида палладия в реакциях арилирования и ацетоксилирования олефинов под действием ацетата Pd(II)

Реакция*	R ¹	R ²	Относительное содержание, %		
			XI, (XI),	XII, (XII),	XIII, (XIII),
(35)	H	<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄	53	4	43
(35)	H	Ph	62	12	26
(35)	H	<i>n</i> -AcOC ₆ H ₄	58	18	24
(35)	<i>n</i> -Pr	Ph	47	7	18
(35)	CN	Ph	45	0	0
(35)	OAc	Ph	94	0	5
(36)	H	OAc	2	2	96
(36) **	H	OAc	0,5	13	86,5
(36) ***	H	OAc	3	71	26
(36) ****	H	OAc	<0,5	94	2

* Реакция (35)—в MeCN при 20–30° [138]; реакция (36)—в HOAc при 25° [78]. Реакции проводили в отсутствие ионов хлора; при этом миграция двойной связи не происходит.

** [NaOAc] = 0,098 M.

*** [NaOAc] = 0,49 M.

**** [NaOAc] = 0,90 M.

иона, а палладий в виде XPd^+ . Так, электроноакцепторные заместители затрудняют отрыв α -водородного атома, а электронодонорные заместители облегчают его (ср. в реакции (35) $\text{R}^1=\text{OAc}$, CN; $\text{R}^2=\text{Ph}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, Ph, $n\text{-AcOC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $n\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$). В этих рядах стерические эффекты заместителей R^1 и R^2 или имеют величину одного порядка, или не изменяются при вариации заместителей. Данные для реакции (36) позволяют сделать тот же вывод, хотя здесь роль стерических факторов может оказаться более существенной. На это указывает зависимость выходов продуктов (XI)' и (XII)' от концентрации NaOAc, которая определяет степень ассоциации ацетата Pd(II) (стр. 246). На ориентацию элиминирования гидрида палладия влияет как индуктивный, так и мезомерный эффект заместителя. Арильная группа способствует образованию двойной связи, находящейся с ней в сопряжении. Ориентирующий эффект арильной группы значительно сильнее, чем алкильной (см. $\text{R}^1=n\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$).

Из вышеизложенного следует, что электронный эффект заместителя R действует в одном направлении на реакции (32) и (33) и, по-видимому, не влияет на их конкуренцию. Однако стерический эффект R дифференцирует эти реакции. Как отмечалось в реакции (32) стерический фактор обычно не играет существенной роли. Напротив, при β -элиминировании HPdX скорость активационного процесса (34) сильно зависит от объема заместителя R. В случае заместителей большого размера, например Ag, образование заслоненной конформации (X) затруднено, поэтому преимущественно протекает реакция (32), приводящая в конечном счете к продуктам сочетания олефинов. Для β -дизамещенных олефинов реакция (33) вовсе исключена. Таким образом механизм присоединения — элиминирования (32), (33) полностью согласуется с экспериментальными данными по сочетанию олефинов.

В заключении следует отметить, что реакции окислительного сочетания ненасыщенных углеводородов под действием соединений Pd(II) характеризуются общностью основных элементов механизма. Все они протекают через последовательность π — σ -превращений в координационной сфере Pd(II) и включают лимитирующую стадию электрофильного замещения водорода на Pd(II) у тригонального атома углерода. В этих реакциях важную роль играет промежуточное $d\pi$ — $p\pi$ -связывание «мягкой» кислоты — палладия(II) с «мягкими» основаниями — аренами и олефинами, вследствие которого ориентация палладирования субстрата во многих случаях не соответствует традиционным представлениям о соотношении электронных и стерических факторов в реакциях

ненасыщенных углеводородов с электрофильными реагентами. Это явление представляет существенный интерес для металлокомплексного катализа как путь управления селективностью реакций и заслуживает детального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Helden Van R., Verberg G. *Rec. Trav. Chim.*, 1965, v. 84, p. 1263.
2. Fujiwara Y., Moritani I., Danno S., Asano R., Teranishi S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 7166.
3. Hüttel R., Kratzer J., Bechter M. *Chem. Ber.*, 1961, B. 94, S. 766.
4. Maillis P. M. *The Organic Chemistry of Palladium*. New York: Academic press, 1971.
5. Стерн Э. В. *Успехи химии*, 1973, т. 42, с. 232.
6. Hüttel R. *Synthesis*, 1970, p. 225.
7. Волкова Л. Г., Левитин И. Я., Вольпин М. Е. *Успехи химии*, 1975, т. 44, 1217.
8. Jira R., Freiesleben W. *Organometallic reactions*, 1972, v. 3, p. 1.
9. Moritani I., Fujiwara Y. *Synthesis*, 1973, p. 524.
10. Henry P. M. *Adv. Organometal. Chem.*, 1975, v. 13, p. 363.
11. Krause H.-W., Selke R., Pracejus H. *Z. Chem.*, 1976, B. 16, S. 465.
12. Sheldon R. A., Kochi J. K. *Adv. Catal.*, 1976, v. 25, p. 272.
13. Мусеев И. И. *ЖВХО им. Менделеева*, 1977, т. 22, с. 30.
14. Henry P. M. *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*. Dordrecht e. a.: D. Reidel Publ. Co., 1980.
15. Heck R. F. *Adv. Catal.*, 1977, v. 26, p. 323.
16. Кожевников И. В., Матвеев К. И. *Успехи химии*, 1978, т. 47, с. 1231.
17. Heck R. F. *Accounts Chem. Res.*, 1979, v. 12, p. 146.
18. Parrshall G. W. *Homogeneous Catalysis*. New York: Wiley-Interscience, 1980.
19. Gorewit B., Tsutsui M. *Adv. Catal.*, 1978, v. 27, p. 227.
20. Davidson J. M., Triggs C. *Chem. Ind.*, 1966, p. 457.
21. Davidson J. M., Triggs C. *J. Chem. Soc., A*, 1968, p. 1324.
22. Clark F. R. S., Norman R. O. C., Thomas C. B., Wilson J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 1974, p. 1289.
23. Гольдшлегер Н. Ф., Хидзкекель М. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, с. 675.
24. Kozhevnikov I. V. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1981, v. 17, p. 233.
25. Heck R. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 5518.
26. Unger M. O., Fouty R. A. *J. Org. Chem.*, 1969, v. 34, p. 18.
27. Kretschmer R. A., Glowinski R. *Ibid.*, 1976, v. 41, p. 2661.
28. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н. В кн.: *Методы элементоорганической химии*. М.; Изд. АН СССР, 1963, с. 372.
29. Henry P. M. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 3083.
30. Uemura S., Ikeda Y., Ichikawa K. *Chem. Commun.*, 1971, p. 390.
31. Garves K. J. *Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 3273.
32. Fujiwara Y., Moritani I., Ikegami K., Tanaka R., Teranishi S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, v. 43, p. 863.
33. Arzoumanidis G. G., Frank F. C. *J. Org. Chem.*, 1973, v. 38, p. 4443.
34. Iataaki H., Yoshimoto H. *Ibid.*, 1973, v. 38, p. 76.
35. Izumi T., Iino T., Kasahara A. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1973, v. 46, p. 2251.
36. Ebersson L., Gomez-Gonzalez L. *Acta Chem. Scand.*, 1973, v. 27, p. 1249.
37. Kozhevnikov I. V. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1976, v. 4, p. 451.
38. Kozhevnikov I. V. *Ibid.*, 1976, v. 5, p. 415.
39. Kozhevnikov I. V. *Ibid.*, 1977, v. 6, p. 401.
40. Kozhevnikov I. V., Burov Yu. V., Matveev K. I. *Ibid.*, 1977, v. 6, p. 35.
41. Taraban'ko V. E., Kozhevnikov I. V., Matveev K. I. *Ibid.*, 1978, v. 8, p. 77.
42. Kozhevnikov I. V., Tuzovskaya S. A., Lopatinskii V. P., Sutyagin V. M., Rotar O. V., Matveev K. I. *Ibid.*, 1978, v. 9, p. 287.
43. Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, p. 951.
44. Kasahara A., Izumi T., Saito G., Yodono M., Saito R., Goto Y. *Ibid.*, 1972, v. 45, p. 895.
45. Nakajima R., Hara T. *Chem. Letters*, 1972, p. 523.
46. Mennenga G. U., Rudenkov A. I., Matveev K. I., Kozhevnikov I. V. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1976, v. 5, p. 401.
47. Руденков А. И., Меннenga Г. У., Рачковская Л. Н., Матвеев К. И., Кожевников И. В. *Кинетика и катализ*, 1977, т. 18, с. 915.
48. Norman R. O. C., Parr W. J. E., Thomas C. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 1974, p. 369.
49. Yoshimoto H., Itatani H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 2490.
50. Davidson J. M., Triggs C. *Chem. Ind.*, 1967, p. 1361.
51. Ebersson L., Gomez-Gonzalez L. *J. Chem. Soc., D*, 1971, p. 263.
52. Itatani H., Yoshimoto H. *Chem. Ind.*, 1971, p. 674.
53. Yoshimoto H., Itatani H. *J. Catal.*, 1973, v. 31, p. 8.
54. Kashima M., Yoshimoto H., Itatani H. *Ibid.*, 1973, v. 29, p. 92.
55. Osipov A. M., Metlova L. P., Semenenko Yu. V. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1978, v. 9, p. 407.
56. Яцимирский А. К., Рябов А. Д., Березин И. В. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, с. 1493.
57. Bryant D. R., McKeon I. E., Ream B. C. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3371.

58. Davidson J. M., Triggs C. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1331.
59. Rawlingson D. J., Sosnovsky G. Synthesis, 1973, p. 567.
60. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 242.
61. Arpe H.-J., Hörnig L. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem., 1970, В. 23, S. 79.
62. Рачковская Л. Н., Матвеев К. И., Ильинич Г. Н., Еременко Н. К. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1040.
63. Ebersson L., Jönsson L. Acta Chem. Scand., 1976, v. 30, p. 579.
64. Ebersson L., Jönsson L. J. Liebigs Ann. Chem., 1977, S. 223.
65. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1163.
66. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2639.
67. Itikawa K., Uemura S., Okada T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1969, v. 90, p. 212; РЖХим., 1969, 20ж141.
68. Tanaka M., Yoneyama T., Yamashita J., Hashimoto H. Technol. Repts Tohoku Univ., 1978, v. 43, p. 105; РЖХим., 1979, 11ж178.
69. Бельский И. Ф., Шестаковский В. М. Катализ в химии фурана, М.: Наука, 1972.
70. Stephenson T. A., Morehouse S. M., Powell A. R., Heffer J. P., Wilkinson G. J. Chem. Soc., 1965, p. 3632.
71. Яцимирский А. К., Рябов А. Д. Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 1863.
72. Pandey R. N., Henry P. M. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 1241.
73. Ebersson L., Gomez-Gonzalez L. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 1162.
74. Redfield D. A., Nelson J. H., Henry R. A., Moore D. W., Jonassen H. B. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6298.
75. Рябов А. Д., Яцимирский А. К. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 106.
76. Pandey R. N., Henry P. M. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 1833.
77. Яцимирский А. К., Березин И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1490.
78. Winstein S., McCaskie J., Lee H.-B., Henry P. M. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6913.
79. Яцимирский А. К., Рябов А. Д., Березин И. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 232, с. 1130.
80. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
81. Allegra G., Immirzi A., Porri L. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1394.
82. Rudakov E. S., Lobachev V. L., Rudakova R. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1979, v. 10, p. 1.
83. Шитова Н. Б., Кузнецова Л. И., Матвеев К. И. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 72.
84. Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А., Моисеев И. И. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 236.
85. Yatsimirsky A. K., Ryabov A. D., Berezin I. V. J. Mol. Catal., 1979, v. 5, p. 399.
86. Huttner G., Lange S. Acta Crystallogr., 1972, v. B28, p. 2049.
87. Johnson J. W., Muettterts E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7395.
88. Кожевников И. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 915.
89. Ebersson L., Gomez-Gonzalez L. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 1255.
90. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
91. Garnett J. L., West J. C. Austral. J. Chem., 1974, v. 27, p. 129.
92. Parshall G. W. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2360.
93. Milstein D., Stille J. K. Ibid., 1979, v. 101, p. 4981.
94. Milstein D., Stille J. K. Ibid., 1979, v. 101, p. 4992.
95. Gillie A., Stille J. K. Ibid., 1980, v. 102, p. 4933.
96. Shul'pin G. B., Shilov A. E., Kitaigorodskii A. N., Krevor J. V. Z. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 319.
97. Akermark B., Ebersson L., Jonson E., Pettersson E. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1365.
98. Parshall G. W. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, № 3, p. 139.
99. Рудаков Е. С., Игнатенко В. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 148.
100. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1451.
101. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Гентош О. И., Жаворонков Н. М., Калечиц И. В., Паздерский Ю. А., Стромнова Т. А., Щербакова Л. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 645.
102. Стромнова Т. А., Варгафтик М. Н., Мазо Г. Я., Салынь Я. В., Нефедов В. И., Моисеев И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1205.
103. Стромнова Т. А., Кузьмина Л. Г., Варгафтик М. Н., Мазо Г. Я., Стручков Ю. Т., Моисеев И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 720.
104. Столяров И. П., Варгафтик М. Н., Политанский С. Ф., Нефедов О. М., Моисеев И. И. Тезисы докладов Всесоюз. конф. по металлоорганической химии, т. 2, М.: 1979, с. 318.
105. Яцимирский А. К. Ж. неорг. химии, 1979, т. 24, с. 2711.
106. Preece M., Robinson S. D. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 29, p. L199.
107. Kresge A. J., Brennan J. F. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 752.
108. Справочник химика, т. 3. М.—Л.: Химия, 1964, с. 95.
109. Kresge A. J., Dubeck M., Brown H. C. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 745.
110. Long F. A., Paul M. A. Chem. Revs, 1957, v. 57, p. 935.
111. Stock L. M., Brown H. C. Adv. Phys. Org. Chem., 1963, v. 1, p. 35.
112. Olah G., Hashimoto I., Lin H. C. Proc. Natl Acad. Sci. USA, 1977, v. 74, p. 4121.
113. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.

114. *Bridody J. M., Moore R. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1972, p. 179.*
115. *Kresge A. J., Brown H. C. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 756.*
116. *Yan K. R., Stock L. M., Wright T. L. Ibid., 1979, v. 44, p. 2309.*
117. *Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.*
118. *Моисеев Н. И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970.*
119. *Реутов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972, гл. 1.*
120. *Spencer T., Thorpe F. G. J. Organometal. Chem., 1975, v. 99, p. C8.*
121. *Heck R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5531.*
122. *Heck R. F. Ibid., 1968, v. 90, p. 5535.*
123. *Heck R. F. Ibid., 1968, v. 90, p. 5542.*
124. *Kozhevnikov I. V. React. Kinet. Catal. Letters, 1976, v. 5, p. 439.*
125. *Тарабанько В. Е., Кожеевников И. В., Матвеев К. И. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1160.*
126. *Shue R. S. J. Catal., 1972, v. 26, p. 112.*
127. *Shimizu K., Suga H., Kurita K., Imamura J., Ohota N. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1973, p. 999.*
128. *Kasahara A., Izumi T., Yodono M., Saito R., Takeda T., Sugawara T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 1220.*
129. *Fujiwara Y., Asano R., Moritani I., Teranishi S. Chem. Letters, 1975, p. 1061.*
130. *Fujiwara Y., Asano R., Moritani I., Teranishi S. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1681.*
131. *Yamamura M., Moritani I., Sonoda A., Teranishi S., Fujiwara Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans., I, 1973, p. 203.*
132. *Fujiwara Y., Asano R., Teranishi S. Isr. J. Chem., 1976—1977, v. 15, p. 262.*
133. *Yamamura K., Watarai S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 3757.*
134. *Segnitz A., Kelly E., Taylor S. H., Maillis P. M. J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. 113.*
135. *Yamamura K. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 724.*
136. *Yamamura K. J. Chem. Soc., Perkin Trans., I, 1975, p. 988.*
137. *Heck R. F. Пат. США 3751446 (1971); РЖХим., 1974, 11Н131.*
138. *Heck R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6707.*
139. *Котлобай А. П., Перова Е. Б., Навалихина М. Д. Хим. пром., 1973, с. 147.*
140. *Kaeding W. W. Catal. Revs, 1973, v. 8, p. 307.*
141. *Кожеевников И. В., Шарапова С. Ц., Куртеева Л. И. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 352.*
142. *Heck R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5538.*
143. *Heck R. F. Ibid., 1971, v. 93, p. 6896.*
144. *Shue R. S. Ibid., 1971, v. 93, p. 7116.*
145. *Kozhevnikov I. V., Sharapova S. T. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 15, p. 49.*
146. *Tsuji J. Accounts Chem. Res., 1969, v. 2, p. 144.*
147. *Horino H., Arai M., Inoue N. Tetrahedron Letters, 1974, p. 647.*
148. *Danno S., Moritani I., Fujiwara Y., Teranishi S. J. Chem. Soc., B, 1971, p. 196.*
149. *Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов, М.: Химия, 1979.*
150. *Яцимирский А. К., Рябов А. Д., Березин И. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 243, с. 707.*
151. *Kohll C. F., Helden Van R. Rec. Trav. Chim., 1967, v. 86, p. 193.*
152. *Volger H. C. Ibid., 1967, v. 86, p. 677.*
153. *Larock R. C. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2241.*
154. *Яп. патент. 5522 (1972); РЖХим., 1973, 4Н152.*
155. *Васильева М. Н., Андреев А. А., Шопов Д. М. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 896.*
156. *Яцимирский А. К., Ерохин А. С., Березин И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 42.*
157. *Yatsimirsky A. K., Ryabov A. D., Berezin I. V. J. Mol. Catal., 1978, v. 4, p. 151.*
158. *Лефевр Ж., Шовэн И. В кн.: Аспекты гомогенного катализа. М.: Мир, 1973, с. 158.*
159. *Pandey R. N., Henry P. M. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 2223.*
160. *Henry P. M. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2443.*
161. *Hudson B., Webster D. E., Wells P. B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1204.*

Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск