

УДК 541.49.459

ПЕРКАРБОКСИЛАТЫ, АЛКИЛ- И ГИДРОПЕРОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Фомин В. М., Глушакова В. Н., Александров Ю. А.

Систематизированы данные по методам получения перкарбоксилатов, алкил- и гидропероксидов переходных металлов. Рассмотрены факторы, определяющие их стабильность, и наиболее характерные маршруты превращений. На многочисленных примерах подчеркивается способность этих соединений выступать в роли эффективных переносчиков атома кислорода на субстраты различной природы.

Библиография — 179 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1170
II. Методы получения	1171
III. Свойства	1178
IV. Участие в реакциях стехиометрического окисления органических и неорганических субстратов	1182
V. Участие в каталитическом окислении органических и неорганических субстратов	1186

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии пероксидных комплексов переходных металлов, к которым относятся соединения типа $L_nM \begin{smallmatrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$, L_nMOOML_n и L_nMOOR

(M — переходный металл, L — органический или иной лиганд, $R-H$, алкил или замещенный алкил, $R'CO$), имеет большое значение для решения теоретических и прикладных проблем каталитического окисления субстратов различной природы. Накопленные к настоящему времени многочисленные данные дают веские основания полагать, что пероксидные комплексы указанного строения, являясь промежуточными интермедиатами в процессах биологического оксигенирования [1, 2], каталитического окисления алкенов, алканов, спиртов, аминов, фосфинов, сульфидов и др. молекулярным кислородом и гидропероксидами [3—11], ответственны за перенос кислорода на окисляемый субстрат, который может протекать стереоспецифично и стереоселективно.

Естественный интерес исследователей к реакциям с участием пероксидных комплексов обуславливает появление в отечественной и зарубежной печати все возрастающего числа соответствующих данных, требующих их систематизации. Успехи химии моно- и дипероксокомплексов

переходных металлов $L_nM \begin{smallmatrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ и L_nMOOML_n сравнительно полно отра-

жены в ряде обзоров [12—16]. Роль пероксидов L_nMOOR (ПКПМ) в механизме каталитического эпоксицирования и кетонизации алкенов подробно рассмотрена в обзорных работах [3—10].

Работы обобщающего характера, в которых обсуждались бы различные аспекты химии ПКПМ — методы получения, физико-химические свойства, стехиометрическое и каталитическое окисление с их участием — отсутствуют.

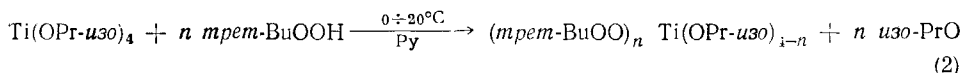
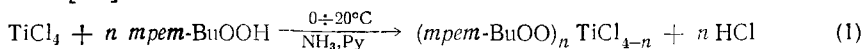
Настоящий обзор имеет целью восполнить существующий пробел в систематизации данных по химии перкарбоксилатов алкил- и гидропероксидов переходных металлов.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

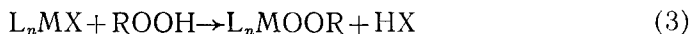
1. Алкилпероксиды переходных металлов

Алкилпероксиды переходных металлов являются самыми распространенными из известных к настоящему времени ПКПМ.

Первыми синтезированными пероксидами указанного типа были производные титана общего состава $R_{4-n}Ti(OOR)_n$, которые образуются при взаимодействии галогенидов или алкоксидов титана с гидропероксидом *трет*-бутила [17]:



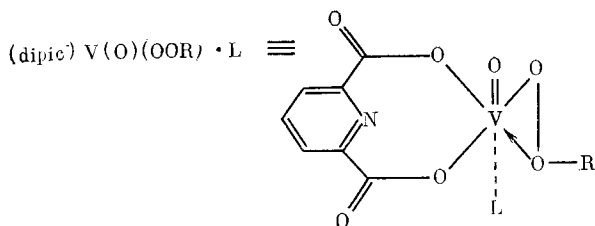
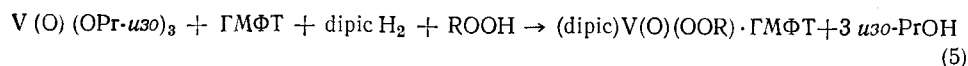
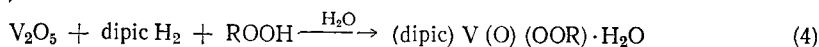
Предложенный в работе [17] метод получения ПКПМ, в основе которого лежит реакция замещения одного из связанных с металлом лигандов,



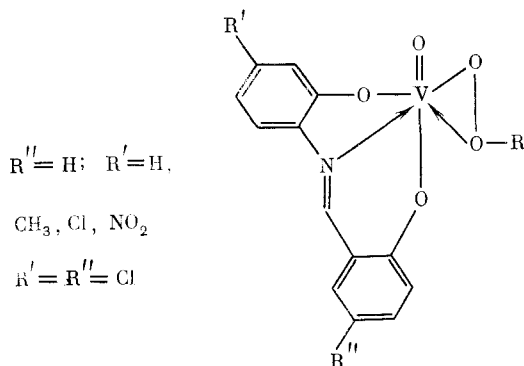
обычно галогенида, гидроксида или алкоксида, далее был использован для получения алкилпероксидов титана ($X=асас, OEt$; $R=трет-Bu$) [7, 18—20], ванадия ($X=OEt, OPr-изо, OBu-трет$; $R=трет-Bu$) [21—26], палладия и платины ($X=$ анион карбоновой или сульфокислоты; $R=$ алкил, арил, аралкил [27—30], $X=OH$, $R=трет-Bu$ [31, 32]).

Если в комплексе L_nMX (уравнение (3)) $X=$ галоген или анион карбоновой кислоты, вместо $ROOH$ можно использовать их щелочные соли. Таким путем получены алкилпероксиды палладия, платины, циркония и родия [30, 33—35].

К вариантам реакции (3) сводятся способы получения алкилпероксидов дипиколинатов ванадия ($dipic$) $V(O)(OOR)L$ ($L=H_2O$ или ГМФТ (гексаметапол); $R=трет-Bu$, кумил) [36, 37], описываемые уравнениями (4) и (5):

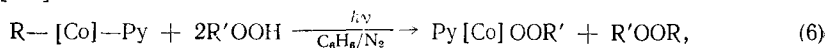


Аналогично получены алкилпероксиды оксо[N-(2-оксидофенил)салицилиденаминато]ванадия [38]:

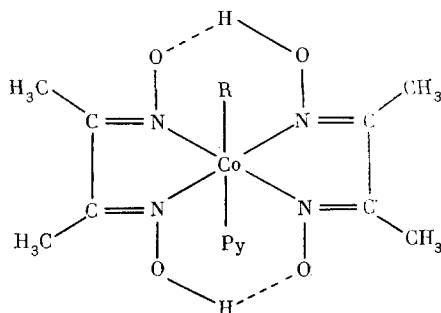
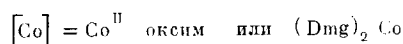


Показано, что реакции (4), (5) протекают через комплексы (dipic) · V(O)OH · H₂O или (dipic)V(O)(OPr-*изо*) · ГМФТ соответственно, взаимодействие которых с ROOH приводит к образованию целевых продуктов.

Замещение связанных с металлом лигандов на алкилпероксидный фрагмент может инициироваться ультрафиолетовым светом, как это имеет место при взаимодействии алкилпиридинкобалоксимо R[Co]Py с R'OOH [39]:

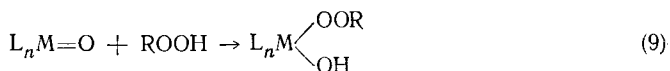
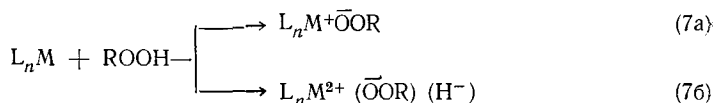


где R — кумил или *трет*-бутил; R' = C(CH₃)₃, C(CH₃)₂C₆H₅, CH(CH₃) · C₆H₅, C₆H₁₁, CH(CH₃)C₆H₄CH₃;



По данным работы [39] процесс реализуется через стадию фотодиссоциации металл-углеродной связи и последующее взаимодействие образовавшегося комплекса PyCo(II) с ROOH.

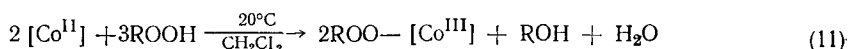
Другой общий метод получения алкилпероксидов переходных металлов основан на реакции присоединения ROOH или пероксидного фрагмента OOR к комплексам переходных металлов (КПМ), которая может происходить как с изменением, так и без изменения степени окисления металла:



Реакция (7)¹ реализована: 1) для ареновых комплексов хрома (Arene)₂Cr и циклопентадиенильных комплексов молибдена и вольфрама Cr₂MX₂ (X=Cl, Br, I), дающих пероксиды Ar₂Cr⁺(OOR · ROOH)⁻ (R = *трет*-Bu, кумил) [40] и Cr₂MX₂⁺(OOR · ROOH)⁻ (R = *трет*-бутил, кумил, *трет*-амил, α-фенилэтил) [41—43] соответственно:

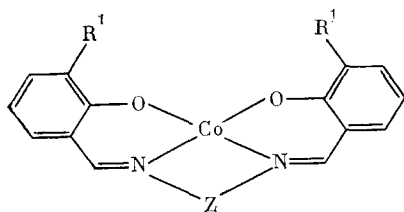


2) для пиридин-ацетилацетонатов кобальта [44] и кобальт(II)-комплексов с основаниями Шиффа, образующих с гидропероксидами *трет*-бутила и кумила пероксиды кобальта(III) [44—47]:



¹ Реакция (7a) включает окисление исходного металлокомплекса до гидроксида L_nM⁺OH⁻, взаимодействие которого с ROOH (уравнение (3)) и приводит к целевому продукту.

где [Co(II)] — комплексы

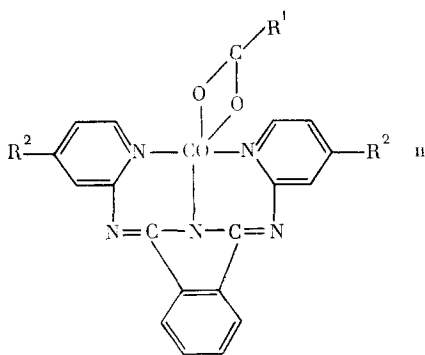


$R^1 = H$; $Z = \text{MeN} \begin{cases} (\text{CH}_2)_3 \\ (\text{CH}_2)_3 \end{cases}$ (Co (NMe salpr)), $(\text{CH}_2)_2$ (Co (salen)), OC_6H_4 (Co (salphen)),

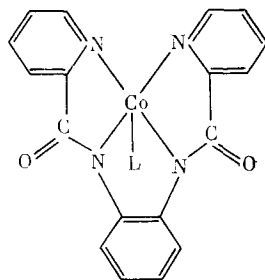
$\text{HN} \begin{cases} (\text{CH}_2)_3 \\ (\text{CH}_2)_3 \end{cases}$ (Co (salpr));

$R^1 = \text{OMe}$, $Z = (\text{CH}_2)_2$ (Co (MeO salen))

а также другие комплексы Co(II): 1,3-бис-(2-пиридилимино)изоиндолильный и N,N'-бис-(2'-пиридинкарбоксамид)-1,2-бензолный

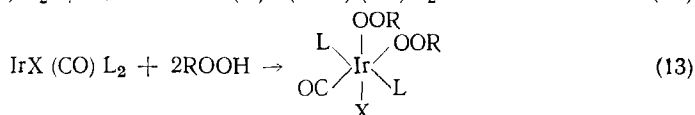
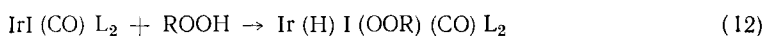


$\text{Co}(R^2 \text{BPB})(\text{OCOR}^1)$



$\text{Co}(\text{BPB})(4-\text{MePy})$

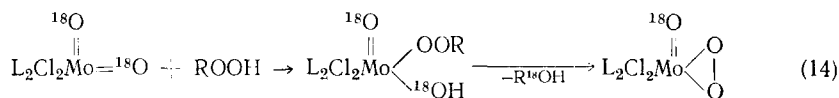
3) для комплексов иридия $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ (где $\text{L} = \text{PPh}_3$, PPh_2Me , AsPh_3), взаимодействие которых с гидропероксидами *трет*-бутила и кумила приводит либо к моно- ($\text{X} = \text{I}$), либо к диалкилпероксидам ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) иридия [48—50]:



Комплекс $\text{Ir}(\text{H})\text{I}(\text{OOR})(\text{CO})\text{L}_2$ неустойчив и превращается в более стабильный пероксид $\text{Ir}(\text{CO})(\text{OOR})\text{I}_2\text{L}_2$ путем последовательного элиминирования HI и присоединения I_2 .

Реакция (8) детально исследована как один из эффективных методов ингибирования радикально-цепных процессов с участием ROOH или O_2 [51—67]. Реакция известна для КПМ различных групп периодической системы.

Образование алкилпероксидных комплексов в соответствии с уравнением (9) показано на примере меченого оксидного комплекса молибдена $\text{L}_2\text{Cl}_2\text{Mo}(^{18}\text{O})_2$ [9]:



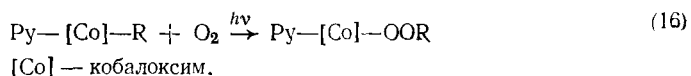
Возможность получения алкилпероксидных комплексов по реакции КПМ с ROOH обсуждается также в ряде работ по целевому синтезу этих

соединений — производных титана [68], циркония [69], ванадия [21—26], хрома [40], молибдена [41], в многочисленных работах по гидропероксидному каталитическому окислению субстратов различной природы (алкенов, алканов, спиртов, эфиров, аминов и др.) на соединениях ванадия [70—76], хрома [77, 78], молибдена и вольфрама [9—10, 70—75], марганца [79], родия [3—10, 80—86], придия, палладия и платины [3—10], титана [20, 87], в работах по изучению механизма катализированного распада алкилгидропероксидов [88, 89].

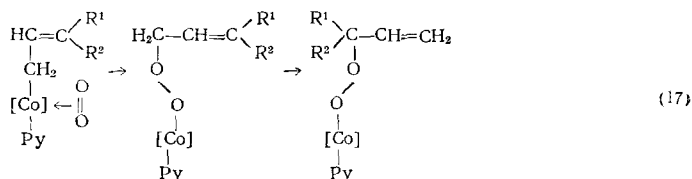
Способы получения алкилпероксидных комплексов не ограничиваются реакциями КПМ с ROOH. Значительное число этих соединений получено автоокислением КПМ. Если последние содержат связь металл—алкил или она появляется в процессе их окисления, алкилпероксидные комплексы обычно образуются путем внедрения молекулярного кислорода в указанную связь



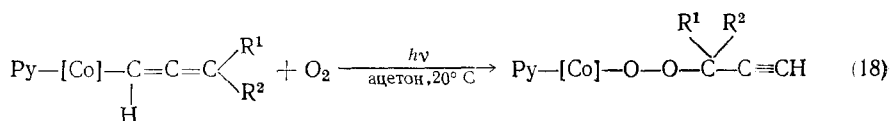
Наиболее детально реакция (15) изучена для алкилкобалоксимв. $R-[Co]-L$ [90—103]. Показано, что в зависимости от энергии связи $Co-R$, обусловленной природой R и лиганда в аксиальном положении, внедрение кислорода может происходить в обычных условиях, при фотохимическом облучении или при повышенных температурах в среде хлороформа, ацетона или метилового спирта:



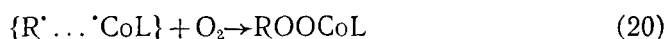
В случае, если R — замещенный аллил, может иметь место его изомеризация одновременно с внедрением кислорода по согласованному механизму [97]:



Если R — замещенный алленил или пропаргил, то в обоих случаях образуется продукт, содержащий пропаргильный радикал:



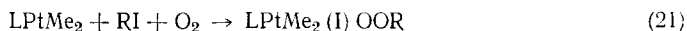
Механизм внедрения кислорода по связи $Co-R$ однозначно не установлен. Для термического внедрения (комплексы $Py(Dmg)_2Co-R$) предполагается три возможных механизма — радикальный [96], скрыторадикальный [97] и молекулярный [97]. Данные о термической устойчивости алкилкобалоксимв и кинетике их окисления [94, 97] в большей степени согласуются со скрыторадикальным механизмом процесса:



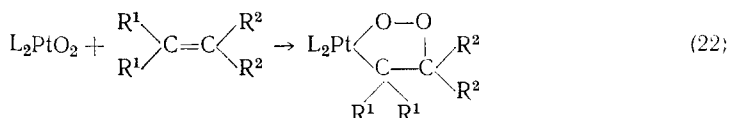
По данным [102], механизм фотохимического внедрения кислорода по связи $Co-C$ может быть описан реакциями (19), (20) с той лишь разницей, что образование радикальной пары инициируется светом, хотя однозначно роль света в механизме фотохимического окисления алкилкобалоксимв до конца не выявлена [97, 101, 104].

Получение бензилпероксида вольфрама R_3WOOR из гексабензилдн-вольфрама ($-74^\circ C$) затрагивает не только металл-углеродную связь, но и связь металл — металл [69, 105].

Иллюстрацией способа получения алкилпероксидных комплексов окислением связи $M-R$, образующейся *in situ*, является получение пероксидов платины по уравнениям (21), (22) [106—108].



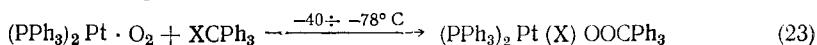
$L=1,10$ -фенантролин, бипиридил; $R=iso$ -Pr, *трет*-Bu



$R^1=Me$, $R^2=CN$; $R^1=R^2=CN$; $L=PPh_3$, P (цикло- C_6H_{11})₃

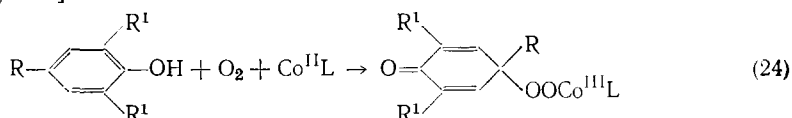
Для реакции (21) возможен также радикальный нецепной механизм, включающий взаимодействие комплекса платины с радикалами RO_2 [107].

Образование связи $C-Pt$ в реакции кислородного комплекса платины $(PPh_3)_2Pt \cdot O_2$ с $XCPH_3$ ($X=Cl, Br$), согласно уравнению (23), маловероятно по стерическим причинам [108]:

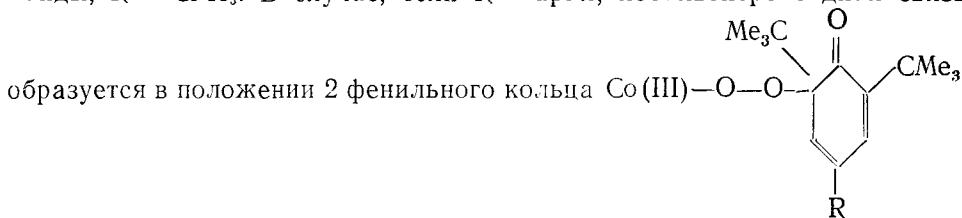


Косвенные доказательства образования алкилпероксидных комплексов в соответствии с уравнением (15) получены при исследовании процессов автоокисления других КПМ с σ -связанными органическими лигандами, а именно $Cr_2Zr(R)Cl$ [34], тетрабензилциркония и тетрабензилгафния, диалкилцирконоцена и диалкилгафноцена [69, 105], комплекса циркония $(tritox)_2ZrMe(OCMe_2CH=CH_2)$ ($tritox=(трет-Bu)_3CO$) [109], гекса(триметилсилилметил)димолибдена [69].

Образование пероксидных соединений типа $LCoOOR$ при автоокислении сальфурильных комплексов кобальта, а также пиридинкобалоксима, непосредственно не содержащих связи кобальт — углерод и не образующих ее на промежуточных стадиях реакции, описывается уравнением (24) [45, 110, 118].



где $L=(DmgH)_2Py$, $salpr$, $NMe salpr$ и др. замещенные сальфурил-лиганды, $R^1=CM_3$. В случае, если R — арил, кобальтпероксидная связь



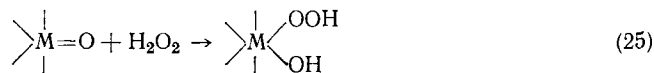
[114].

Особенность рассматриваемого процесса (уравнение (24)) состоит в том, что образование пероксида $CoOOR$ происходит на стадии взаимодействия промежуточно образующихся феноксильного радикала и комплекса $Co(II)L$ с молекулярным кислородом [115, 118].

2. Гидропероксиды переходных металлов

Гидропероксиды переходных металлов L_nMOOH не так многочисленны, как алкилпероксидные комплексы. Методы их получения в целом аналогичны описанным выше для L_nMOOH , т. е. основаны на взаимодействии КПМ либо с H_2O_2 , либо с молекулярным кислородом.

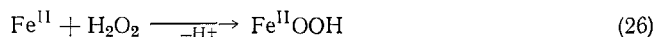
Получение пермолибденовой и первольфрамовой кислот присоединением H_2O_2 к оксидам металлов широко известно [119]:



Аналогичная реакция имеет место при получении гидропероксидов ванадия из комплексов $\text{L}_n\text{V}=\text{O}$, где L — пиколин [120]. Тот факт, что ванадилная группировка оказывается способной реагировать с H_2O_2 и не затрагивается ROOH (см. уравнения (4), (5), а также [21—26]), можно объяснить более высокой кислотностью пероксида водорода по сравнению с алкилгидропероксидом, которая, по-видимому, необходима для протонирования ванадилной группы с последующим образованием гидроксида ванадия.

Взаимодействие H_2O_2 с π -комплексами хрома $(\text{Arene})_2\text{Cr}$, молибдена и вольфрама Cr_2MX_2 приводит к образованию гидропероксидов состава $(\text{Arene})_2\text{Cr}^+(\text{OOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2)^-$ [43] и $\text{Cr}_2\text{MX}_2^+(\text{OOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2)^-$ [42] соответственно. Стехиометрия реакции отвечает уравнению (10).

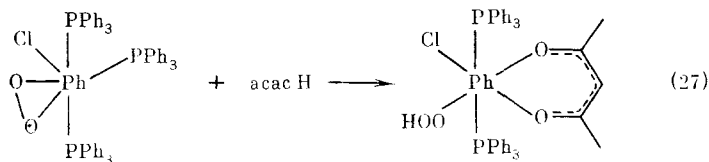
В работе [121] рассматривается возможность взаимодействия $\text{Fe}(\text{II})$ с H_2O_2 , приводящего к образованию пероксида $\text{Fe}(\text{II})\text{OOH}$:



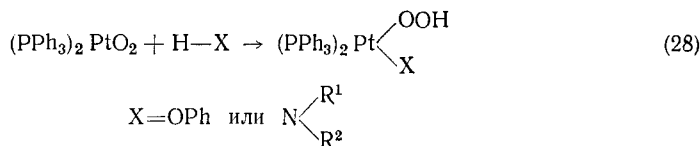
Замещение связанных с металлом гидроксидной, алкоксидной или карбоксильной групп на фрагмент OOH пероксида водорода в соответствии с уравнением (3) предложено для получения пероксидов ванадия $\text{V}(\text{O})(\text{OR})_2\text{OOH}$, $\text{V}(\text{O})(\text{OR})(\text{OOH})_2$ из комплексов $\text{VO}(\text{асас})_2$ [120], пероксидов железа $[\text{FeL}(\text{OH})\text{OOH}]^{3-}$ из комплексов $[\text{FeL}(\text{OH})]^{2-}$ и $[\text{FeL}(\text{OH})_2]^{3-}$ (где L — этилендиаминтетраацетат) [122], пероксидов платины $\text{L}_2\text{Pt}(\text{R})\text{OOH}$, из комплексов $\text{L}_2\text{Pt}(\text{R})\text{OH}$, где $\text{L} = \text{PPh}_3$, PPh_2Me , PPhMe_2 , $\text{P}(\text{PhCH}_2)_3$, $\text{R} = \text{Me}$, Ph , PhCH_2 , CF_3 [32].

Лабильные гидропероксидные комплексы платины $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{OOH}) \cdot (\text{solv})]^+$ и иридия $\text{Ir}(\text{OOH})(\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_{12})$ могут быть получены при внедрении молекулярного кислорода по связи $\text{M}-\text{H}$ в соответствующих гидридах $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{H})(\text{solv})]^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PPhMe_2 , PEt_3 ; $\text{solv} = \text{олефин}$) [33] и $\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_{12})$ [123].

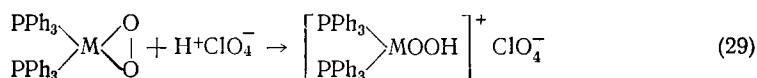
Реакция стабильных кислородных комплексов с соединениями, являющимися донорами атома водорода, также используется для получения гидропероксидов L_nMOOH . О синтезе гидропероксида родия при взаимодействии диоксигородного комплекса $(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{Cl})\text{O}_2$ с ацетил-ацетоном в бензоле или диметоксиэтаноле сообщается в работах [124, 125]:



Реакция этого же диоксигородного комплекса с циклопентадиеном в диметоксиэтаноле приводит к образованию гидропероксида состава $(\text{PPh}_3)_3 \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})\text{RhOOH}$. Образование гидропероксидов платины имеет место при взаимодействии комплексов $(\text{PPh}_3)_2\text{PtO}_2$ с имидами и фенолами [126]:



Гидропероксиды Pt, Pd и Rh могут быть получены также по реакции кислородных комплексов $(\text{PPh}_3)_2\text{MO}_2$ с донорами протонов [51, 127,

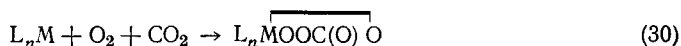


Возможность получения гидропероксидов переходных металлов в качестве интермедиатов рассматривается также при окислении СН-связи пероксикомплексом хрома CrO_5L ($\text{L} = \text{Py}$, bipy , Phen (1,10-фенантролин)) [132], при окислении воды в присутствии комплексов марганца [133], при окислении кислородом смеси *n*-нитрофенилгидразона с комплексом $\text{Co(II)}(\text{MeOsalen})(\text{Py})$ [116], а также в процессах окисления органических и неорганических субстратов кислородом и H_2O_2 , катализируемых комплексами Rh , Pd , Ir [3—10].

3. Перкарбоксилатные комплексы

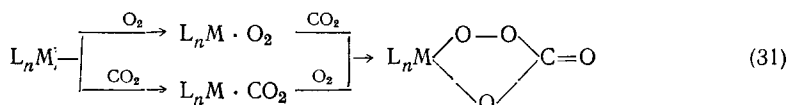
Перкарбоксилатные комплексы описаны только для металлов VIII группы.

Окисление комплексов этих металлов молекулярным кислородом в среде CO_2 приводит к образованию перкарбоксилатных комплексов, согласно брутто-уравнению [128, 134—136]:



По данным ИК-, ПМР-спектроскопии [135] и рентгеноструктурного анализа [79] установлено, что пероксикарбонатный лиганд является бидентатным, образуя с металлом пятичленный цикл $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \text{—} \text{O} \diagdown \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$. Реак-

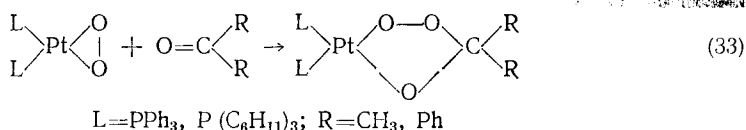
ция (30) может происходить путем внедрения либо CO_2 в трехчленный цикл $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$, что имеет место для производных Rh , Ir [79, 135] и Pt [108, 128, 134], либо молекулярного кислорода по связи металл — диоксид углерода, как это характерно для никелевых комплексов [137]



Взаимодействие кислородного комплекса платины $(\text{PPh}_3)_2\text{PtO}_2$ [138], и марганца Mn(II)O_2 (Mn(II) — порфириновый комплекс марганца) [139] с ClCOPh приводит к образованию пербензоатов этих металлов состава $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{OOCOPh})$ и Mn(III)OOCOPh соответственно. По всем признакам процесс реализуется через стадию образования металл-углеродной связи $\text{M} \text{—} \text{COPh}$.

Пербензоатные комплексы родия и иридия можно получить при взаимодействии комплексов $\text{M(CO)}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4$ с избытком натриевой соли *m*-хлорпербензойной кислоты в дихлорметане при 0°C [140].

Определенное сходство с пербензоатами имеют перкетильные комплексы платины, получаемые при присоединении к L_2PtO_2 альдегидов и кетонов, взятых в избытке по отношению к кислородному комплексу [106, 108, 127, 128, 137].



Заканчивая изложение методов получения пероксидных комплексов переходных металлов, необходимо отметить сходство в строении рассмотренных выше ПКПМ и оксигенированных форм металлоферментов,

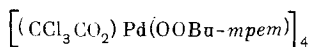
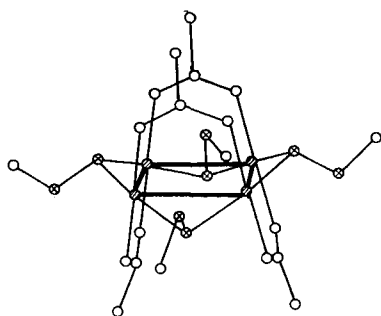
например Fe_ϕOOR (Fe_ϕ — железосодержащий фрагмент; $\text{R}=\text{H}$, алкил, $\text{R}'\text{CO}$).

Указанные пероксиды рассматриваются в качестве важных интермедиатов при окислении молекулярным кислородом миоглобина и гемоглобина в среде фенолов, аминов, гидразинов [140—142], цитохрома P-450 в среде карбоновых кислот [136, 137], при окислении гидропероксидами ROOH пероксидазы хрена [146, 147] и в процессах каталитического окисления субстратов различной природы на металлоферментах и модельных системах [11, 148—152].

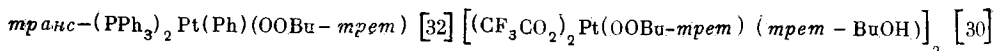
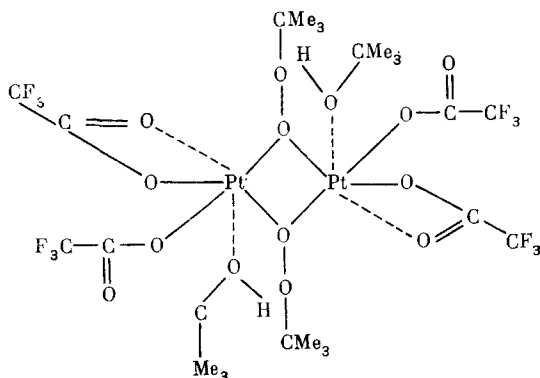
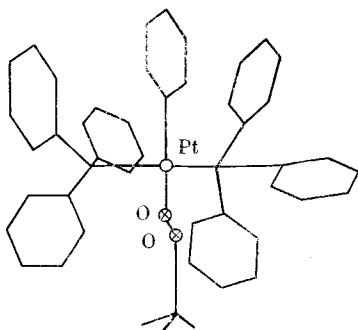
III. СВОЙСТВА

Большинство выделенных ПКПМ, число которых близко к 200 — твердые кристаллические вещества, лишь некоторые — жидкости.

Растворимость ПКПМ в полярных растворителях существенно выше, чем в неполярных вследствие значительного вклада ионной составляющей в связь металл — пероксидный фрагмент. Будучи выделенными из раствора, ПКПМ существуют в виде мономеров, димеров, тетрамеров, а также в виде ассоциатов с гидропероксидами и соответствующими спиртами. Структуры некоторых ПКПМ приведены ниже:



⊙ — Pd, ⊗ — O пероксидной группы [28]



УФ-Спектры ПКПМ, как и органических пероксидов, малохарактеристичны и по этой причине сравнительно редко используются при исследовании их свойств.

Алкил- и гидропероксиды металлов имеют умеренную или сильную полосу поглощения валентных колебаний O—O -связи в области $815\text{—}890\text{ см}^{-1}$. В перкарбонатных комплексах указанная полоса сдвинута на $30\text{—}60\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область. Гидропероксидные комплексы, кроме того, поглощают при $3400\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания

О—Н). К указанным полосам могут примешиваться полосы поглощения пероксидной или ОН-групп координированных молекул ROOH или ROH.

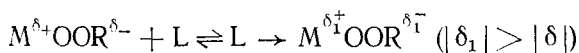
ЯМР-Спектроскопия широко использована для установления состава и структуры ПКПМ [22, 29, 31, 32, 36, 37, 48, 49, 93, 124, 125]. Большое число исследований выполнено на ядрах ^1H . Сигнал протонов R в алкилпероксидах металлов L_nMOOR может сдвигаться как в сильные, так и слабые поля относительно протонов в органических пероксидах в зависимости от природы металла, связанных с ним лигандов и взаимного расположения последних в комплексе. Ценная информация о строении ПКПМ получена из данных ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P , входящих в состав лигандов, связанных с металлом.

Устойчивость ПКПМ изменяется в широких пределах: одни представители ПКПМ могут существовать лишь в области низких или умеренных температур, другие выдерживают нагревание до $200\text{--}220^\circ\text{C}$ без качественного и количественного изменения своего состава.

Важной физической характеристикой ПКПМ является длина кислород-кислородной связи $l_{\text{O-O}}$ в них. Однако эти данные носят единичный характер и не позволяют провести каких-либо корреляций между величинами $l_{\text{O-O}}$ ПКПМ и их строением и термической стабильностью. Можно лишь отметить, что $l_{\text{O-O}}$ в различных пероксидах может колебаться в широких пределах — $1,22\div 1,50\text{ \AA}$ [32, 36, 37, 39, 102, 106, 107, 115, 117, 136].

Несмотря на малочисленность данных по устойчивости ПКПМ, можно выявить вполне определенные тенденции в ее изменении в зависимости от природы металла, связанных с ним лигандов и природы R. Стабильность пероксидов хрома, молибдена и вольфрама [40—42, 77, 153, 154], кобальта [39, 90—94, 96—98], иридия и родия [48—50, 140], палладия и платины [31, 127] уменьшается симбагно уменьшению электроотрицательности металла и электроноакцепторных свойств связанных с ним лигандов. Тенденция к уменьшению стабильности ПКПМ наблюдается также при увеличении электроноакцепторной функции радикала R, связанного с пероксидной группой [83, 148—150, 155]. Влияние природы R наглядно проявляется при сопоставлении стабильности гидро- и алкилпероксидов металлов: последние, как правило, значительно стабильнее, чем первые [39, 40, 77, 154].

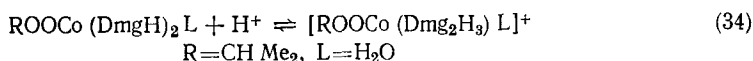
Нетрудно заметить, что стабильность ПКПМ уменьшается с увеличением степени переноса заряда с металла на пероксидный фрагмент. Это подтверждается, например, смещением полосы валентных колебаний О—О-связи в ИК-спектрах в длинноволновую область [31, 48—50, 127] и сдвигами резонансных линий протонов радикала в ЯМР ^1H -спектрах ПКПМ в более слабые поля при увеличении электронодонорных свойств лигандов, связанных с металлом [31]. Наличие указанной взаимосвязи между стабильностью ПКПМ и степенью переноса заряда на О—О-связь вполне естественно, поскольку увеличение заселенности разрыхляющей орбитали этой связи приводит к снижению ее энергии и порядка, а следовательно, и уменьшению общей стабильности пероксидных комплексов. С этих позиций образование ассоциатов $(\text{MOOR})_n$ [28—30, 156] или $\text{MOOR}\cdot\text{ROH}$ [29] и $\text{MOOR}\cdot\text{ROOH}$ [41—43, 154] тоже следует рассматривать как фактор стабилизации ПКПМ [116, 154] за счет частичной делокализации избытка электронной плотности с О—О-связи на координируемые молекулы. Рассмотренные тенденции в изменении стабильности ПКПМ характерны как для кристаллического состояния этих соединений, так и для их растворов. В то же время в присутствии растворителей, особенно сильно основных, стабильность ПКПМ, как правило, существенно ниже, чем в их отсутствие [36, 45, 50, 112, 140, 154, 157]. Влияние растворителей можно объяснить тем, что они способствуют или разрушению ассоциатов $\text{MOOR}\cdot\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{MOOR}, \text{ROH}, \text{ROOH}$), которые более стабильны, чем мономерная форма MOOR, или увеличению степени переноса заряда с металла на О—О-связь, образуя комплексы донорно-акцепторного типа с MOOR:



Кроме того, растворители могут вступать в химическое взаимодействие с ПКПМ по различным маршрутам, обусловленным как полярным ковалентным или ионным характером связи $M-OOR$, так и лабильностью $O-O$ -связи.

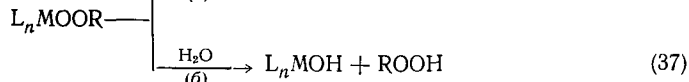
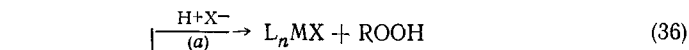
В свете изложенного рассмотрим реакции ПКПМ в растворах, которые условно можно подразделить на три типа: 1) реакции с сохранением фрагмента $MOOR$; 2) протолиз или гидролиз пероксидной группы; 3) расщепление пероксидной группы.

К реакциям первого типа относятся протолиз лигандов, связанных с металлом [158] или их замещение [94, 158], которые известны для алкилпероксидов кобальта:



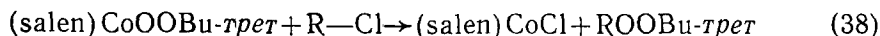
L -пиридин, пипиридин, 2-метилпиразин; $R=Me, Et, \text{изо-}Pr, Ph$

Реакции, аналогичные (34) и (35), могут рассматриваться как промежуточные стадии в процессах протолиза и гидролиза пероксидных групп, характерных для пероксидных комплексов различных металлов [45, 50, 94, 158]

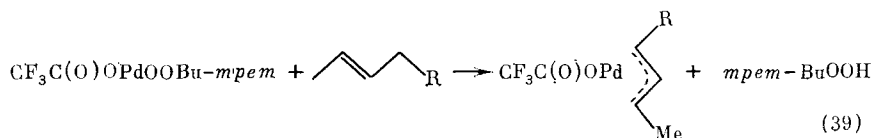


где H^+X^- — карбоновая или минеральная кислота.

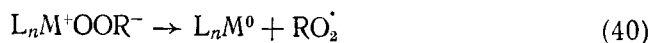
Реакция (36) [108, 154] обычно протекает с высокой скоростью, что свидетельствует о значительном вкладе ионной составляющей в связь $M-OOR$. Если HX — минеральная кислота, то процесс может иметь взрывной характер и сопровождаться распадом образующегося гидропероксида $ROOH$ [154]. Следует отметить, что полярный характер связи $M-OOR$ является причиной нестабильности алкилпероксидных комплексов кобальта в хлорсодержащих растворителях, таких как хлороформ и дихлорметан [45], и ПКПМ платины в бромалкилах [108], что может быть следствием реакции этих ПКПМ со связью $C-галоген$ растворителей:



Если связь $M-OOR$ малополярна, как в случае пероксидных комплексов Pd [28], пероксидная группа OOR может обмениваться на олефины (лучше с внутренней двойной связью, чем с концевой):



Превращение ПКПМ может происходить как окислительно-восстановительный процесс:



Эта реакция известна как один из способов генерирования радикалов RO_2^\cdot [139, 159] в системе комплекс переходного металла — гидропероксид.

Реакции ПКПМ, сопровождающиеся разрушением пероксидной группы, наиболее многочисленны. В соответствии с рассмотренным выше влиянием природы M, L и R на стабильность пероксидных комплексов L_nMOOR наиболее вероятным путем распада этих соединений является разрыв $O-O$ -связи [9, 26, 104, 157], который может протекать как по

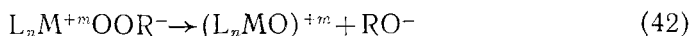
гомолитическому, так и по гетеролитическому механизму, мономолекулярно или бимолекулярно.

Спонтанный гомолиз O—O-связи приводит к образованию радикальной пары (уравнение (41)), судьба которой зависит от природы металлокомплексного радикала (т. е. степени окисления металла, его лигандного окружения), природы растворителя и др. [17, 19, 26, 49, 118, 160]:

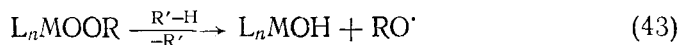


Кинетические и активационные параметры реакции (41) для $(EtO)_3TiOOSMe_3$ определены в работе [160]. Отмечается низкое значение энергии активации процесса, равное 50,2 и 79,5 кДж/моль в CCl_4 и этилбензоле соответственно. Близкая к этим значениям энергия активации (54,4 кДж/моль) определена для гомолиза пероксидной связи в комплексе кобальта $Co(III)(BPI)(OAc)(OObu-трет)$ [118].

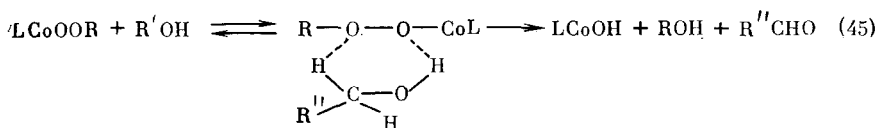
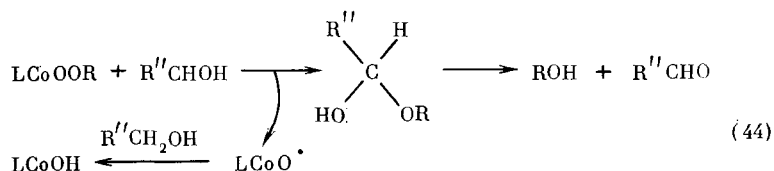
Гетеролитический разрыв O—O-связи предполагается в работах [2, 9] и подтвержден на перкарбоксилатных комплексах железа [145]:



Разрыв кислород-кислородной связи может происходить при взаимодействии пероксидного фрагмента ПКПМ с C—H-связью растворителя, особенно если последний имеет подвижный атом водорода:

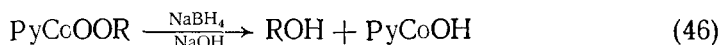


Способность ПКПМ восстанавливаться спиртами (кроме третичных) до соответствующих гидроксидов ($10 \div 20^\circ C$) установлена на примере пероксидов кобальта $LCoOOR$ ($L = salpr$, $R = para$ -хинолы) [112]. Спирты при этом превращаются в соответствующие альдегиды. Скорость реакции растет с ростом кислотности гидроксигрупп и подвижности α -атомов водорода в ROH . Предполагается два возможных механизма этой реакции (уравнения (44) и (45) соответственно), включающих стадию разрыва O—O-связи:



Согласованный механизм переноса атомов водорода на пероксидную связь кажется предпочтительнее, поскольку больше соответствует влиянию природы $R'OH$ на скорость реакции и полярному характеру связи $Co—OOR$, способствующему образованию водородных связей.

В мягких условиях ($0^\circ C$, растворители — метанол, диглим) пероксиды кобальта $PuCoOOR$ ($R = \text{бензил, пропил, циклогексил}$) восстанавливаются системой $NaBH_4/NaOH$ также с расщеплением O—O-связи [92, 97, 99]:

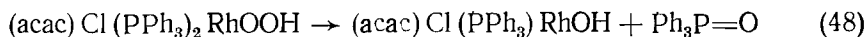


Восстановительный разрыв связи O—O под действием алюмогидрида лития в фенилэтилпероксиде платины $(Ph_3P)Pt(Br)OOCH(Me)Ph$ также протекает в очень мягких условиях ($-78^\circ C$, растворитель ТГФ) [108].

Распад ПКПМ, если он протекает с участием более чем одной молекулы, может сопровождаться не только разрушением пероксидной группы, но и перераспределением лигандов непероксидного характера между атомами металлов молекул ПКПМ, участвующих в реакции, как это имеет место при превращении иридиевых комплексов $\text{IrCl}(\text{OObu-трет}) \cdot (\text{OSOCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [50].

Превращение ПКПМ, сопровождающееся потерей перекисного кислорода, может происходить и путем внутримолекулярного окисления металл-углеродной связи или лиганда, связанного с металлом по донорно-акцепторному типу, а также в результате бимолекулярного взаимодействия с субстратами различной природы (S).

Реакции первого типа известны для пероксидов циркония [69], кобальта [104], палладия и родия [33, 35, 125, 155]:



Реакции второго типа более многочисленны и протекают по следующей общей схеме:



И те, и другие могут рассматриваться как стадии переноса кислорода с ROOH на субстрат в каталитическом цикле окисления последних и, следовательно, представляют особый интерес не только в теоретическом, но и в прикладном отношении. По этой причине целесообразно рассмотреть реакции ПКПМ, описываемые уравнением (49), более подробно.

IV. УЧАСТИЕ В РЕАКЦИЯХ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

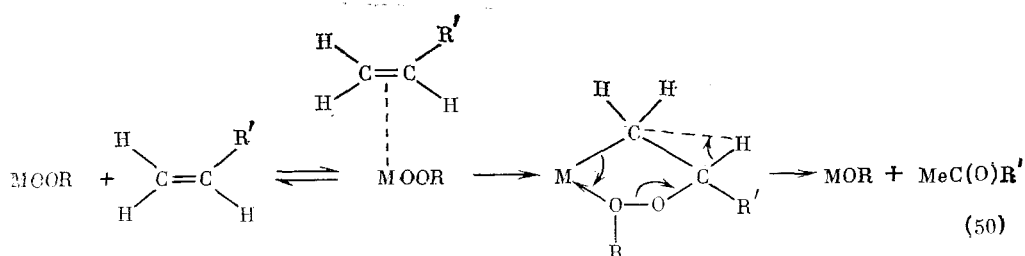
Способность ПКПМ выступать в качестве донора атома кислорода при их взаимодействии с органическими (алкены, ароматические углеводороды, циклоалканолы, алканы) и элементоорганическими или неорганическими (PPh_3 , CO, NO) субстратами убедительно показана в многочисленных работах [28—32, 126, 156]. Наиболее детально исследован процесс кетонизации алкенов. По данным [28—32, 157] пероксидные комплексы Pd и Pt в интервале температур 0—100°С с высокой селективностью окисляют концевые линейные алкены до кетонов. Отмечается также способность алкил- [110] и гидропероксидов иридия(III) [32] к окислению концевых алкенов. Поскольку многие пероксиды имеют состав $[\text{L}_n\text{MOOR}]_m$, предполагается, что активной является мономерная форма, образующаяся при разложении ассоциатов в растворе [29].

Циклические и внутренние линейные олефины, как правило, не окисляются. Взаимодействие последних с *трет*-бутилпероксидами Pd сопровождается вытеснением соответствующего гидропероксида (уравнение (38)). При больших концентрациях концевых олефинов выход кетонов снижается за счет конкурирующего обмена *трет*-бутилпероксигруппы на олефин. По мнению авторов [9] высокая чувствительность реакции кетонизации алкенов к их строению обусловлена преимущественным влиянием стерических факторов на эту реакцию. Однако роль электронных факторов не менее значительна. Это подтверждается, например, существенным возрастанием реакционной способности пероксидных соединений палладия $\text{RCO}_2\text{PdOObu-трет}$ и платины $(\text{PPh}_3)_2(\text{R}')\text{Pt}(\text{OObu-трет})$ по отношению к олефинам при увеличении электроноакцепторных свойств R [28] и R' [32] соответственно:

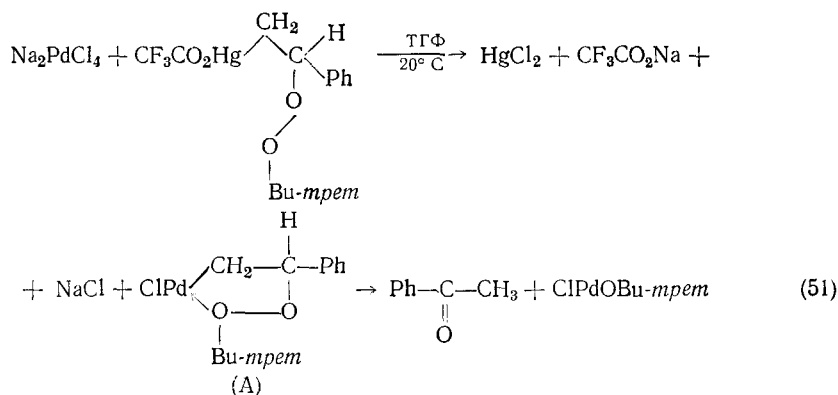
R	CH_3	CCl_3	C_6H_4	CF_3
Относительная скорость реакции кетонизации	1	60	80	130
R'	Ph	<o-NCC ₆ H ₄	<CF ₃	—

В целом активность пероксидов Pd и Pt состава $L_2(R')MOOR$ как переносчиков кислорода на олефин зависит от многих факторов, в том числе от размеров L (увеличение объема L приводит к снижению активности ПКПМ) и их взаимной ориентации (*транс*-формы алкилпероксидов более активны, чем *цис*-), электронных эффектов R' и природы R (гидропероксиды Pd и Ir значительно активнее алкилпероксидов этих металлов, у пероксидов Pt наблюдается обратная картина) [32]. Характерно, что при сходстве закономерностей изменения реакционной способности пероксидов в зависимости от природы связанных с металлом лигандов алкил- и гидропероксиды Pd как переносчики кислорода значительно активнее, чем их Pt-аналоги [28—32, 156].

Общепринято [3—10], что перенос кислорода с ПКПМ на алкен в процессе его кетонизации происходит по механизму пероксиметаллирования, включающему в качестве основных стадий координацию алкена на металл, образование пятичленного псевдоциклического интермедиата и его последующий распад с образованием кетона и алкокси(гидрокси)-комплекса:



Стадия координации алкена подтверждена тормозящим влиянием добавок спиртов, сильнокомплексующих растворителей (диметилформид, гексаметилфосфортриамид) и олефинов (1,5-циклооктадиен) на скорость переноса кислорода [28], а также снижением выхода кетонов в их присутствии [48]. Для доказательства образования пятичленного псевдоциклического комплекса авторы [28] использовали реакцию стабильного пероксидного соединения ртути с солями палладия. Образующийся при этом нестабильный интермедиат (A) разлагается с образованием кетона:

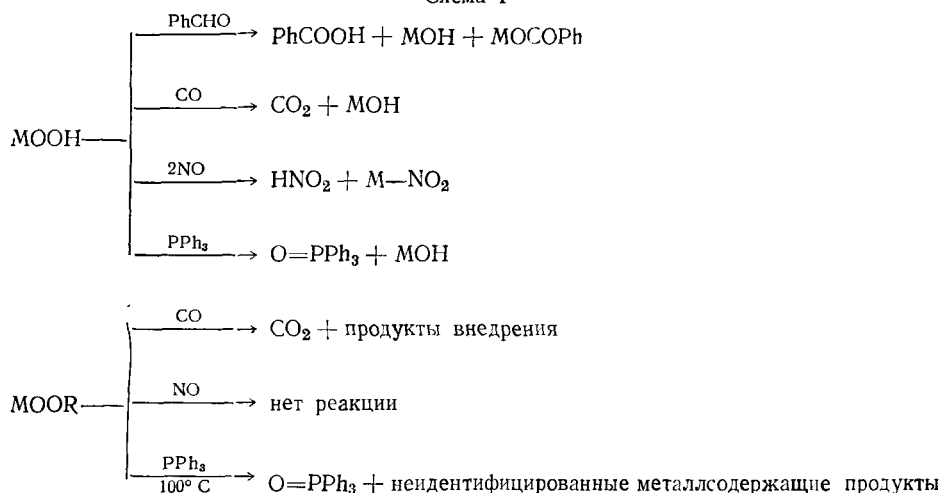


Образование пероксометаллоцикла доказано и другими целевыми синтетами подобных соединений, которые в ряде случаев могут быть достаточно стабильными [108, 127, 128, 134, 135, 161] (см. уравнения (30), (31), (33)).

Помимо рассмотренного в уравнении (50), возможны и другие механизмы распада металлоцикла [9].

По данным работ [31, 126] алкил- и гидропероксиды Pd и Pt проявляют высокую активность в реакциях окисления бензальдегида и ряда неорганических соединений — CO, NO, PPh_3 (схема 1).

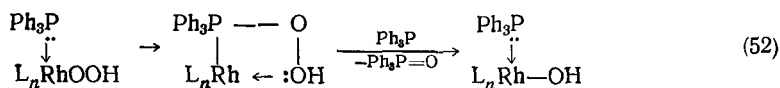
Схема 1



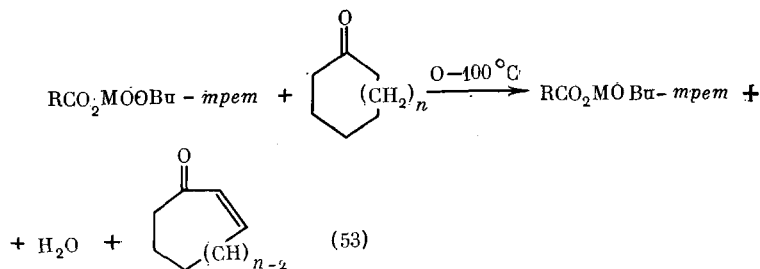
Все реакции, кроме последней, протекают при 20° С (растворитель — ТГФ, атмосфера азота). В отличие от процесса кетонизации алкенов, в этих реакциях гидропероксиды платины, как и палладия, более активны, чем алкилпероксидные комплексы этих же металлов, что проявляется либо в более мягких условиях окисления перечисленных соединений MOOH, либо в более высоких скоростях их протекания.

Окисление трифенилфосфина в соответствии с реакцией (49) происходит также при его взаимодействии с алкилпероксидом кобальта (*трет*-BuOO)Co(salen) ($T=20^\circ \text{C}$) [45], перкарбоксилатом платины $(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{PtX}(\text{OOCOPh})$, $\text{X}=\text{Cl}$ ($T=-78^\circ \text{C}$) [48], $\text{X}=\text{Br}$ [103], алкилпероксидом родия (1,5ЦОД)Rh(OO*Бу-трет*)KBrF₄ [33], гидропероксидом родия $(\text{PPh}_3)_2(\text{асас})(\text{Cl})\text{RhOOH}$ ($T=20^\circ \text{C}$) [125, 155]. Выход окиси трифенилфосфина близок к количественному.

Механизм окисления трифенилфосфина гидропероксидом родия [155] (который, по-видимому, можно распространить и на остальные реакции схемы 1, приведенной выше) включает образование четырехчленного псевдоциклического комплекса, превращающегося далее с выделением указанных продуктов реакции:



Как доноры атома кислорода пероксиды Pd и Pt — RCOOMO*Обу-трет* ($\text{R}=\text{Me}$, CCl_3 , CF_3) обладают способностью к окислительной дегидрогенизации циклоалканонов ($\text{C}_5 - \text{C}_{12}$) до соответствующих циклоалкен-1-онов-3 [156]



Способность алкилпероксидов кобальта окислять алканы и циклоалканы, циклические и ациклические алкены, алкилбензолы до соответствующих кетонов, альдегидов, спиртов, эпоксидов, пероксидов отмечается в работе [118]. По мнению авторов способность алкилпероксидных

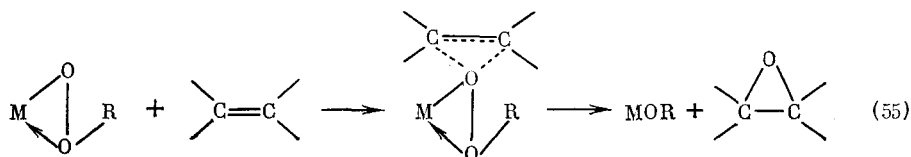
комплексов к окислению указанных выше углеводородов зависит от их термической стабильности, увеличение которой снижает окислительные свойства комплексов.

Алкил- и гидропероксиды переходных металлов (преимущественно молибдена, ванадия и вольфрама) являются высокоселективными окислителями алкенов до соответствующих окисей. Получены доказательства участия MOOR в реакциях алкилгидропероксидного эпоксирирования алкенов — как косвенные [70, 162], так и прямые в случае $(PPh_3)_2ClPt \cdot (OOCOPh)$ [48, 49] и $Cr_2MX_2^+(OOR \cdot ROOH)^-$ ($X=Cl, Br$; $R=H$, *трет*-бутил, кумил) [163, 164]. Эпоксирирующая способность $Cr_2MX_2^+(OOR \cdot ROOH)^-$ зависит от природы металла ($W < Mo$), галогенид-лиганда ($Cl < Br$), R (кумил $<$ *трет*-бутил) и самого олефина (октен-1 $<$ циклогексен). Предполагается, что активной является мономерная форма алкил- или гидропероксида металла $Cr_2MX(OOR)^+X^-$, в котором алкилпероксидный фрагмент связан с металлом полярной ковалентной связью:

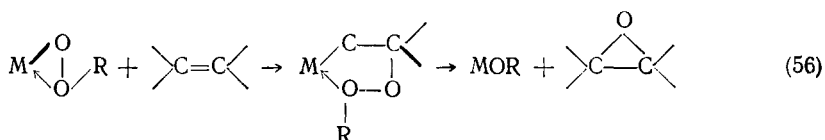


Алкилпероксиды металлов с чисто ионным или близким к нему характером связи металл — пероксидный фрагмент либо не обладают способностью к переносу атома кислорода на олефины (как щелочные соли органических гидропероксидов [165]), либо эта способность незначительна (как у алкилпероксидов платины в среде сильных электронодоноров [32]). Эти данные свидетельствуют о том, что эффективность алкилпероксидов переходных металлов как переносчиков кислорода находится в определенной зависимости от степени ковалентности связи $M-OOR$ [164]. Аналогичный вывод сделан в работе [10].

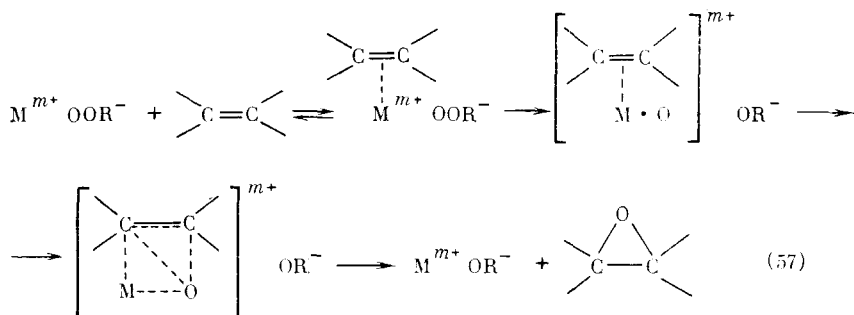
Предполагается, что эпоксирирование алкенов под действием ПКПМ Mo, V и W может происходить: 1) при непосредственном взаимодействии молекулы алкена с пероксидным фрагментом [7]:



2) по механизму пероксиметаллирования [3—9, 14, 15], аналогично рассмотренному выше для процесса кетонизации алкенов ПКПМ Pd, Pt и Ir:



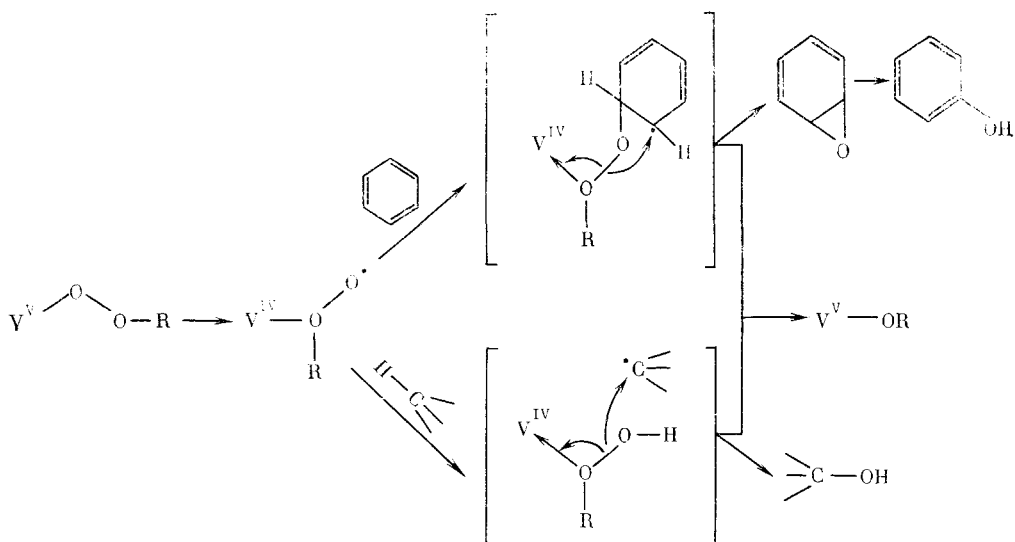
3) с участием интермедиатов $(MO)^{m+}$ ($m=5$ для V и 6 для Mo и W) [163], которые могут образоваться из MOOR при гетеролитическом разрыве пероксидной связи [29, 145] и являться донорами атома кислорода в триплетном состоянии:



Алкилпероксиды ванадия (dipic)V(O)(OOR)L (R=*трет*-бутил, кумил; L=H₂O, ГМФТ) окисляют не только алкены, но также ароматические и насыщенные углеводороды [36]. Селективность процессов, как правило, невысока. При взаимодействии с алкенами (метилстиролом, бутеном, циклогексеном, 2-метилпентеном) образуются эпоксиды (выход не более 8%), а также продукты окислительного разрыва и аллильного окисления — альдегиды (10—22%), кетоны (4—10%), спирты (8—30%).

В отличие от дипиколинатных комплексов, соединения (R—OPh sal—R'')V(O)OOR эпоксируют олефины с высокой селективностью [38], что по мнению авторов обусловлено слабой координацией пероксидного кислорода с ванадием; в дипиколинатных комплексах сильная координационная связь пероксидного кислорода с гетероатомом препятствует координации олефина и, следовательно, протеканию реакции. Более вероятной причиной наблюдаемых различий в окислительных свойствах ванадиевых пероксидов является, по-видимому, способность дипиколинатных алкилпероксидных комплексов превращаться в переносчики кислорода иной природы, что проявляется в окислении ими не только алкенов, но и ароматических (бензол, толуол, этилбензол) и насыщенных (циклогексан) углеводородов. Последние окисляются с образованием продуктов гидроксигирования (9—40%), альдегидов (13—27%) и кетонов (3—14%).

Для гидроксигирования углеводородов указанным алкилпероксидом ванадия предложен следующий механизм, который возможен и при окислении алкенов:



О возможности получения октанонов путем окисления октана *трет*-бутилпероксидом ванадия (*трет*-BuOO)V(O)(O*т*бу-*трет*)₂ при комнатной температуре сообщается также в работах [23, 24].

V. УЧАСТИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Предположение об образовании ПКПМ в качестве интермедиатов каталитического окисления органических соединений было высказано в работах по окислению пирокатехина кислородом на ферментах, содержащих Fe²⁺, типа диоксигеназ и на их модельных системах [1, 148], при окислении ароматических соединений и алифатических спиртов пероксидом водорода на комплексе Fe(III) — пирокатехин [1, 150—152]. Позднее аналогичные предположения были сделаны в ряде других работ, касающихся каталитического окисления органических [8, 10, 11, 27, 31, 70—74, 110, 166—176] и неорганических субстратов [29, 31].

В настоящее время, когда получено и выделено большое число ПКПМ и доказана их способность к переносу кислорода на органические и неорганические соединения (см. гл. IV), определяющая роль этих пероксидов в реакциях гидропероксидного окисления олефинов до соответствующих эпоксидов на комплексах Ti(IV), V(V), Cr, Mo(VI) [3—10, 69, 162, 173—178], до кетонов на комплексах Pd(II), Pt(II), Ir(II), Rh(I) [3—10, 28, 85, 116], в процессах гидроксилирования и кетонизации алканов на комплексах V(V) [23, 24], Pd(II) [1, 25], Co(III) [46, 118], а также при окислении молекулярным кислородом олефинов до кетонов на комплексах Rh(III) [28], Pd(II) [178, 179] и фенолов до хинонов и хинолов на комплексах Co(II) [103, 110] фактически не вызывает сомнения. То же самое можно утверждать относительно роли ПКПМ в реакциях гидропероксидного окисления соединений фосфора, серы, азота [31] и др. Обобщенные схемы некоторых наиболее изученных каталитических процессов из числа перечисленных приведены в работах [3—5, 10, 28, 110].

Необходимо отметить, что образование алкил- и гидропероксидов переходных металлов в качестве интермедиатов энергетически наиболее выгодно, по-видимому, в каталитических реакциях с участием молекулярного кислорода, поскольку разрыв одинарной O—O-связи в пероксидах требует энергии 190—250 кДж/моль [172], в то время как диссоциация молекулы кислорода в различных состояниях $O_2 \rightarrow 2O$, $O_2^- \rightarrow 2O$ и $O_2^- \rightarrow O + O^-$ требует соответственно 490, 397 и 368 кДж/моль [1].

* * *

Таким образом, образование пероксидных соединений состава L_nMOOR , где $R=H$, алкил или $PhCO$, характерно для переходных металлов практически всех групп периодической системы и, следовательно, может рассматриваться как одно из присущих им фундаментальных химических свойств; стабильность ПКПМ, изменяясь в широких пределах, зависит от природы металла, связанных с ним лигандов, природы R, а в растворе и от природы растворителя, влияющих в совокупности на степень переноса заряда от металла на пероксидный фрагмент, а значит, и на энергию пероксидной связи; наиболее характерными направлениями превращения ПКПМ являются: а) разрыв пероксидной связи, который может быть спонтанным (гомолитическим или гетеролитическим) или в результате взаимодействия с субстратами различной природы; б) внутримолекулярный или межмолекулярный перенос атома кислорода на окисляемый субстрат; имеются веские основания полагать, что ПКПМ, являясь интермедиатами многочисленных каталитических процессов окисления органических и неорганических соединений пероксидами, ответственны за перенос кислорода на окисляемый субстрат.

Дальнейшее изучение методов получения и свойств ПКПМ будет способствовать установлению природы истинных переносчиков кислорода на субстраты различной природы в гомогенном, гетерогенном и ферментативном катализе процессов окисления этих субстратов молекулярным кислородом и гидропероксидами, разработке методов получения ценных кислородсодержащих продуктов и эффективных иницирующих систем полимеризации ненасыщенных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганическая биохимия/Под ред. Эйхгорна Г. М.: Мир, 1978. Т. 2.
2. Метелица Д. И.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1818.
3. Mimoun H.//J. Mol. Catal. 1980. V. 7. P. 1.
4. Mimoun H.//Angew. Chem. 1982. V. 94. P. 750.
5. Sheldon R. A.//Aspects Homog. Catalysis. 1981. V. 4. P. 3.
6. Sheldon R. A.//J. Mol. Catal. 1983. V. 20. P. 1.
7. Di Furia F., Modena G.//Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1853.
8. Di Furia F., Modena G.//Rev. Chem. Intermediates. 1985. V. 6. P. 51.
9. Chaumette P., Mimoun H., Saussine Z. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 250. P. 291.

10. Sharples K. B., Woodard S. S., Finn M. // Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 1823.
11. Ениколопан Н. С., Богданов К. А., Кармилова Л. В., Аскаров К. А. // Успехи химии. 1985. Т. 50. С. 369.
12. Boca R. // Coord. Chem. Rev. 1983. V. 50. P. 1.
13. Smith P. D., James B. R., Dolphin D. H. // Ibid. 1981. V. 39. P. 31.
14. Хенрица-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Наука, 1980. С. 358.
15. Успехи химии координационных соединений / Под ред. Яцимирского К. Б. Киев: Наук. думка, 1976.
16. Савицкий А. В., Нелюбин В. И. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 214.
17. Davies A. G., Bunzel E. Пат. 827366 (Великобритания) // РЖХим. 1962. 6Л110.
18. Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 2248.
19. Олещук В. И., Анисимов Ю. Н. // VIII Всесоюз. конф. по химии органических пероксидов. Тез. докл. Ленинград: ОНПО «Пластполимер», 1985. С. 101.
20. Bortolini O., Campello C., Di Furia F. // J. Mol. Catal. 1982. V. 14. P. 63.
21. Батыршин Н. Н., Кошкина Г. В., Харламиди Х. Е., Лебедева Н. М. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. С. 673.
22. Батыршин Н. Н., Харламиди Х. Е., Гайфулин А. А., Лебедева Н. М. // IV Междун. симп. по гомогенному катализу. Тез. докл. Ленинград: ЛТИ 1984. Т. 2. С. 167.
23. Спирина И. В., Алясов В. Н., Глушакова В. Н. и др. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1796.
24. Spirina I. V., Alyasov V. N., Glushakova V. N., Skorodumova N. A. // Oxid. Commun. 1984. V. 6. P. 301.
25. Di Furia F., Modena G., Curci R. et al. // J. Mol. Catal. 1982. V. 14. P. 219.
26. Алясов В. Н., Корнева С. П., Вышинская Л. И. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 59. С. 1837.
27. Ygersheim I., Mimoun H. // Nouv. J. Chim. 1980. V. 4. P. 711.
28. Mimoun H., Charpentier R., Mitschler A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 1047.
29. Bregeault J. M., Mimoun H. // Nouv. J. Chim. 1981. V. 5. P. 287.
30. Mimoun H., Charpentier R. Заявка № 244285 Франция // РЖХим. 1982. 21Н203.
31. Strukul G., Ros R., Michelin R. A. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 495.
32. Strukul G., Michelin R. A., Orbell J. A., Randaccio Z. // Ibid. 1983. V. 22. P. 3707.
33. Oshima N., Namatani Y., Fuku H. et al. // J. Organometal. Chem. 1986. V. 303. P. 21.
34. Blackburn T. F., Labinder J. A., Schwartz J. // Tetrahedron Lett. 1975. V. 35. P. 3041.
35. Oshima N., Hamatani Y., Fukui H. et al. // J. Organometal. Chem. 1986. V. 303. P. 21.
36. Mimoun H., Chaumette P., Mignard M., Saussine Z. // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. P. 467.
37. Chaumette P., Mimoun H., Saussine Z. et al. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 250. P. 291.
38. Mimoun H., Mignard M., Brechot P., Saussine Z. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3711.
39. Giannotti C., Fontaine C., Chiaroni A. et al. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 113. P. 57.
40. Александров Ю. А., Фомин В. М., Лунин А. В., Цветков В. Г. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 48. С. 936.
41. Колмаков А. О., Фомин В. М., Александров Ю. А. и др. // Там же. 1980. Т. 50.
42. Александров Ю. А., Колмаков А. О., Фомин В. М. // Там же. 1983. Т. 53. С. 2389.
43. Александров Ю. А., Фомин В. М., Колмаков А. О. — Деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкассы) 1985, № 131хп-85.
44. Zimin Yu. S., Talzi E. P., Nekipelov V. M., Zamaraev K. I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 29. P. 219.
45. Nishinaga A., Tomita H., Ohara H. // Chem. Lett. 1983. N 11. P. 1751.
46. Saussine Z., Barazi E., Robine A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3534.
47. Saussine L., Robine A., Mimoun H. Заявка 2559154 Франция // РЖХим. 1986. 19П220.
48. Booth B. L., Haszeldine R. N., Neuss G. R. H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 1077.
49. Booth B. L., Haszeldine R. N., Neuss G. R. H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982.
50. Booth B. L., Haszeldine R. N., Neuss G. R. H. // Ibid. 1982. P. 511.
51. Ugo R., Fusi A., Lauderighi G. H., Gasella L. // J. Mol. Catal. 1980. V. 7. P. 51.
52. Эмануэль Н. М. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1721.
53. Brandon R. W., Elliott C. S. // Tetrahedron Lett. 1967. P. 4375.
54. Symons M. C. R. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1889.
55. Зверев А. Н., Виноградова В. Г., Майзус З. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. V. 17. P. 77.
56. Etanuel N. M., Maizus Z. K., Vinogradova V. G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. P. 77.
57. Александров А. Л., Денисов Е. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1652.
58. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259.
59. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. // IV Межд. симп. по гомогенному катализу. Тез. докл. Ленинград: ЛТИ, 1984. Т. 2. С. 273.
60. Зверев Н. А., Виноградова В. Г., Майзус З. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979.
61. Виноградова В. Г., Кулькова Н. К., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. // Там же. 1972. С. 2118.

62. Моисеев И. И., Ковтун Г. А.//Химическая связь и строение молекул. М.: Наука, 1984. С. 249.
63. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М.//Успехи химии. 1958. Т. 27. С. 365.
64. Emanuel N. M., Maizus Z. K., Vinogradova V. G.//React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 6. P. 119.
65. Назалецкий А. Б., Виноградова В. Г., Майзус З. К.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. С. 153.
66. Cadenas E., Boveris A., Chance B.//Biochem. J. 1980. V. 187. P. 131.
67. Моисеев И. И., Ковтун Г. А.//Координац. химия. 1983. Т. 9. С. 1155.
68. Ledon H., Varescon F.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 2735.
69. Brindley P. B., Scotton M. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1981. P. 419.
70. Shong A. O., Sharpless K. B.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 1587.
71. Mihelich E. D.//Tetrahedron Lett. 1976. V. 49. P. 4729.
72. Sharpless K. B., Verhoeven T. R.//Aldrichimica acta. 1979. V. 12. P. 63.
73. Dehnelt R. B., Witham G. H.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. P. 953.
74. Di Furia F., Modena G.//Recl. trav. chim. 1979. V. 98. P. 181.
75. Mihelich E. D., Daniels K., Eickhoff D. Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103.
76. Bortolini O., Di Furia F., Modena G.//J. Mol. Catal. 1983. V. 19. P. 319.
77. Александров Ю. А., Фокин В. М., Лукин А. С. и др.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 1681.
78. Пустарникова Г. Ф., Соляников В. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2191.
79. Conslantini M., Dromard A., Jouffret M., Brossard J.//J. Mol. Catal. 1980. V. 7.
80. Uemura S., Patil S. R.//Chem. Lett. 1982. P. 1743.
81. James B. R., Ochiai E.//Can. J. Chem. 1971. V. 49. P. 975.
82. James B. R., Ochiai E.//Ibid. 1972. V. 50. P. 520.
83. Martin J., Martin C., Faray M., Bregeault J.-M.//Nouv. J. Chim. 1984. V. 8. P. 141.
84. Hirai K., Nutton A., Maitlis P. M.//J. Mol. Catal. 1981. V. 10. P. 203.
85. Bressan M., Morandini F., Morvillo A., Rigo P.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 280. P. 139.
86. Faray M., Bregeault J.-M., Martin J., Martin C.//Ibid. 1984. V. 276. P. 23.
87. Bortolini O., Di Furia F., Modena G.//J. Mol. Catal. 1985. V. 33. P. 241.
88. Zimin Yu. S., Talzi E. P., Nekipelov V. M. et al.//React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 29. P. 225.
89. Талзи Е. П., Зимин Ю. С., Бабенко В. П., Некипелов В. М.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 24. С. 117.
90. Giannotti C., Gaudemer A., Fontaine C.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 3209.
91. Duong K. N. V., Fontaine C., Giannotti C., Gaudemer A.//Ibid. 1971. P. 1187.
92. Fontaine C., Duong K. N. V., Merienne C. et al.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 38.
93. Giannotti C., Fontaine C., Gaudemer A.//Ibid. 1972. V. 39. P. 381.
94. Giannotti C., Fontaine C., Septe B.//Ibid. 1974. V. 71. P. 107.
95. Chiaroni A., Pascard-Billey G.//Bull. Soc. chim. France. 1973. P. 781.
96. Giannotti C., Septe B.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 52. P. 36.
97. Merienne C., Giannotti C., Gaudemer A.//Ibid. 1973. V. 54. P. 281.
98. Maillard P., Giannotti C.//Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 1402.
99. Jensen F. R., Kiskis R. C.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 49. P. 46.
100. Jensen F. R., Kiskis R. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5825.
101. Bied-Charreton C., Gaudemer A.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 124. P. 57.
102. Alcock N. W., Golding B. T., Mwesigye-Kibende S.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 1997.
103. Bedell A., Martell A. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7909.
104. Gupta B. D., Roy S.//Inorg. Chim. acta. 1985. V. 108. P. 261.
105. Brindley P. B., Hodgson J. C.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 65. P. 57.
106. Ferguson G., Parves M., Monagham P. K., Puddephatt R. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 267.
107. Ferguson G., Monagham P. K., Parves M., Puddephatt R. J.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1669.
108. Tatsumo J., Otsuka S.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5833.
109. Luben V., Wolczanski P. T.//Ibid. 1985. V. 107. P. 701.
110. Frostin-Rio M., Pujol D., Bied-Charreton C. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. P. 1971.
111. Nishinaga A., Yamazaki S., Matsuura T.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 5805.
112. Nishinaga A., Tomita H.//Ibid. 1980. V. 21. P. 1261.
113. Nishinaga A., Tomita H.//Ibid. 1979. P. 2893.
114. Nishinaga A., Nishizawa K., Tomita H., Matsuura T.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1287.
115. Nishinaga A., Tomita H., Matsuura T.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 3407.
116. Nishinaga A., Tomita H., Oda M., Matsuura T.//Ibid. 1982. V. 23. P. 339.
117. Nishinaga A., Tomita H., Nishizawa K., Matsuura T.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 1504.
118. Nishinaga A.//J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1985. P. 378.
119. Prajus M., Lecog J. C., Serimann J. P.//Fundam. Res. Homogeneous Catal. Proc. I Intern. Conf. Homogeneous Catal. Corpus Christi. Tex. 1978. V. 3. N. Y.—L.: Plenum Press. 1979. P. 327.
120. Mimoun H., Saussine Z., Daire E. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3101.
121. Hamilton G. A. Adv. Enzymol. 1969. V. 33. P. 55.
122. Hester R. E., Nour E. M.//J. Raman Spectroscopy. 1981. V. 11. P. 35.

123. Atlay M. T., Preece M., Strukul G., James B. R.//Can. J. Chem. 1983. V. 61. P. 1332
124. Suzuki H., Matsuura S., Moro-Oka J., Ikawa T.//Chem. Lett. 1982. P. 1011.
125. Moro-Oka J., Suzuki H.//J. Synth. Org. Chem. Jap. 1983. V. 41. P. 316.
126. Cenini S., Porta F., Pizzotti M.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 296. P. 291.
127. Беренблом А. С., Лажмин Л. И., Мусеев И. И., Радченко Е. Д.//Коорд. химия. 1976. Т. 2. С. 841.
128. Hayward P. J., Blake D. M., Wilkinson G., Nyman C. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1970 V. 92. P. 5873.
129. Sen A., Halpern J.//Ibid. 1977. V. 99. P. 8337.
130. Muto S., Ogato H., Kamiya Y.//Chem. Lett. 1975. P. 809.
131. Boyar E. B., More D. S., Robinson S. D.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 617.
132. Daire E., Mimoun H., Saussine Z.//Nouv. J. Chim. 1984. V. 8. P. 271.
133. Соловьева А. Б., Мельникова В. И., Пивницкий К. К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2327.
134. Clark H. C., Goel A., Wong C. S.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 152. P. 45.
135. Mason M. G., Ibers J. A.//J. Amer. Chem. Soc. V. 104. P. 5153.
136. Dahlenburg L., Prengel C.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 934.
137. Aresta M., Nobile C. F.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 709.
138. Ugo R., Fusi A., Lauderighi G. H., Gasella L.//J. Mol. Catal. 1980. V. 7. P. 51.
139. Groves J. T., Watanabe J., Me Murry T.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4489.
140. Wallace W. I., Caughey W.//Biochem. Biophys. Res. Commun. 1975. V. 62. P. 681.
141. Mirsa H. P., Fridovich I.//Biochemistry. 1976. V. 15. P. 681.
142. Метелица Д. И., Попова Е. М.//Биохимия. 1980. Т. 45. С. 1379.
143. Miegall J. J., Blumer J. L.//J. Biol. Chem. 1976. V. 251. P. 3442.
144. White R. E., Coon M. J.//Ann. Rev. Biochem. 1980. V. 49. P. 315.
145. Sligar S. G., Kennedy K. A., Pearson D. C.//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1980. V. 77. P. 1240.
146. Kellin D., Mann T.//Proc. Roy. Soc. B. 1937. V. 122. P. 119.
147. Chance B.//Arch. Biochem. Biophys. 1949. V. 22. P. 224.
148. Hamilton G. A.//Adv. Enzymol. 1969. V. 33. P. 55.
149. Martell A. E.//Proc. III Int. Conf. Coord. Chem. Debrecen. Hungary. 1970. P. 46.
150. Hamilton G. A., Friedman I. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 1008.
151. Hamilton G. A., Friedman I. P.//Ibid. 1966. V. 88. P. 5266.
152. Hamilton G. A., Hanifin I. W., Friedman I. P.//Ibid. 1966. V. 88. P. 5269.
153. Фомин В. М., Лукин А. В., Александров Ю. А., Айзенштадт Т. Н.//Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 602.
154. Колмаков А. О., Фомин В. М., Александров Ю. А.—Деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкасс), 1985. № 124хп-85.
155. Suzuki H., Matsuura S., Moro-Oka J., Ikawa T.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 286. P. 247.
156. Collin J., Commerenc D., Chauvin J.//J. Mol. Catal. 1982. V. 14. P. 113.
157. Александров Ю. А., Фомин В. М., Колмаков А. О.//III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тез. докл. Уфа: Институт химии Башк. фил. АН СССР. 1985. С. 78.
158. Espenson H. S., Chen J. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 2036.
159. Батыршин Н. Н., Харлампиди Х. Э., Гайфулин А. А., Лебедева Н. М.//Нефтехимия. 1985. Т. 25. С. 244.
160. Анисимов Ю. Н., Олещук В. И.//Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений. Киев: Наук. думка, 1976. С. 12.
161. Chen H. J. J., Kochi J. K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 204.
162. Гумерова В. С., Ликумович А. Г., Попов Б. И. и др.//Нефтехимия. 1973. Т. 13. С. 682.
163. Фомин В. М., Колмаков А. О., Александров Ю. А.—Деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкасс) 1985, № 478хп-85.
164. Александров Ю. А., Фомин В. М., Колмаков А. О.//IV Международ. симп. по гомогенному катализу. Тез. докл. Ленинград: ЛТИ, 1984. Т. 1. С. 40.
165. Шекунова В. М. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1984.
166. Fusi A., Ugo R., Pasini A., Senini S.//J. Organometal. Chem. 1971. V. 26. P. 417.
167. Mihelich E. D., Daniels K., Eickhoff D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7690.
168. Mihelich E. D. Tetrahedron Lett. 1979. V. 49. P. 4729.
169. Itoh T., Yitsukawa K., Kaneda K., Teranishi N.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101.
170. Muller P., Bobiller C.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 5157.
171. Bortolini O., Conte V., Di Furia F., Modena G.//J. Mol. Catal. 1983. V. 19. P. 331.
172. Bortolini O., Di Furia F., Modena G., Roberta S.//Ibid. 1984. V. 22. P. 313.
173. Bortolini O., Di Furia F., Modena G.//Ibid. 1985. V. 33. P. 241.
174. Glotter E., Zviely M.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 227.
175. Glotter E., Zviely M.//Ibid. 1986. P. 327.
176. Corey E. Y., Barrette E. P.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 5855.
177. Williams I. D., Pederson S. F., Sharpless K. B., Lippard S. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6430.
178. Drago R. S., Zurich A., Nyberg E. D.//Ibid. 1985. V. 107. P. 2898.
179. Muzart J., Riahi A., Pete J. P.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 280. P. 269.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского
Институт химии АН СССР, Горький