

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 катализитическом окислении органических и неорганических субстратов . . . . .	1186

## I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии пероксидных комплексов переходных металлов, к которым относятся соединения типа  $L_nM\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$ ,  $L_nMOOML_n$  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 катализитического 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], катализитического окисления алканов, 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 обусловливает появление в отечественной и зарубежной печати все возрастающего числа соответствующих данных, требующих их систематизации. Успехи химииmono- и дипероксокомплексов

переходных металлов  $L_nM\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$  и  $L_nMOOML_n$  сравнительно полно отражены в ряде обзоров [12—16]. Роль пероксидов  $L_nMOOR$  (ПКПМ) в механизме катализитического эпоксидирования и кетонизации алканов 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 катализитическое окисление с их участием — отсутствуют.

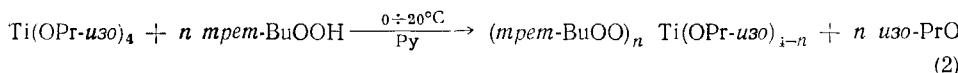
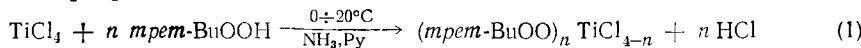
Настоящий обзор имеет целью восполнить существующий пробел в систематизации данных по химии перкарбоксилатов алкил- и гидропероксидов переходных металлов.

## 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 алкооксидов титана с гидропероксидом *трет*-бутила [17]:



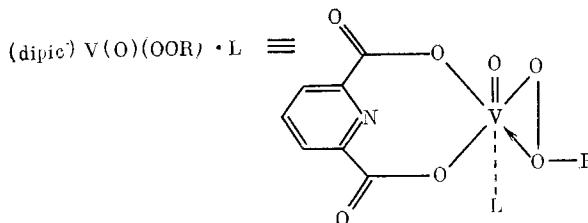
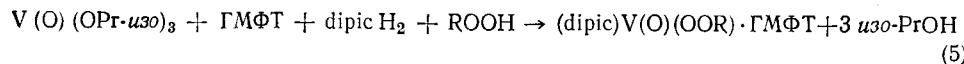
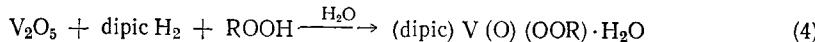
Предложенный в работе [17] метод получения ПКПМ, в основе которого лежит реакция замещения одного из связанных с металлом лигандов,



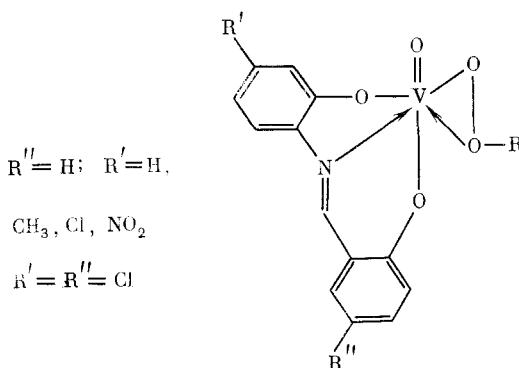
обычно галогенида, гидроксида или алкооксида, далее был использован для получения алкилпероксидов титана ( $X=$ асас,  $OEt$ ;  $R=$ *трет*- $Bu$ ) [7, 18–20], ванадия ( $X=OEt$ ,  $OPr\text{-изо}$ ,  $OBu\text{-трет}$ ;  $R=$ *трет*- $Bu$ ) [21–26], палладия и платины ( $X$ —анион карбоновой или сульфокислоты;  $R$ —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)  $V(O)(OOR) \cdot L$  ( $L=H_2O$  или ГМФТ (гексаметапол);  $R=$ *трет*- $Bu$ , кумил) [36, 37], описываемые уравнениями (4) и (5):

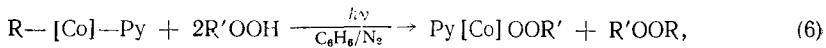


Аналогично получены алкилпероксиды оксо[N-(2-оксиофенил)салицилidenаминато]ванадия [38]:

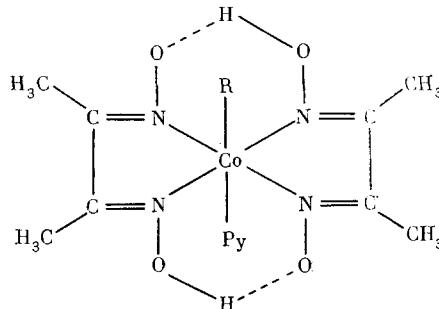


Показано, что реакции (4), (5) протекают через комплексы (dipic) $\cdot$ V(O)OH $\cdot$ H<sub>2</sub>O или (dipic)V(O)(OPr-изо) $\cdot$ ГМФТ соответственно, взаимодействие которых с ROOH приводит к образованию целевых продуктов.

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

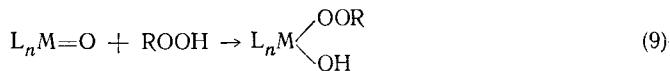
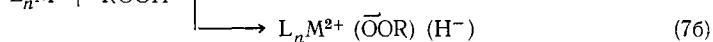
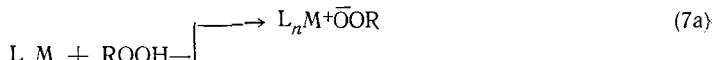


где R — кумил или *трет*-бутил; R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>) $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>;



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

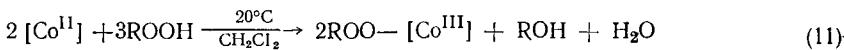
Другой общий метод получения алкилпероксидов переходных металлов основан на реакции присоединения ROOH или пероксидного фрагмента OOR к комплексам переходных металлов (КПМ), которая может происходить как с изменением, так и без изменения степени окисления металла:



Реакция (7)<sup>1</sup> реализована: 1) для ареновых комплексов хрома (Arene)<sub>2</sub>Cr и циклопентадиенильных комплексов молибдена и вольфрама Cp<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I), дающих пероксиды Ar<sub>2</sub>Cr<sup>+</sup>(OOR $\cdot$ ROOH)<sup>-</sup> (R = *трет*-Ви, кумил) [40] и Cp<sub>2</sub>MX<sub>2</sub><sup>+</sup>(OOR $\cdot$ ROOH)<sup>-</sup> (R = *трет*-бутил, кумил, *трет*-амил,  $\alpha$ -фенилэтил) [41—43] соответственно:

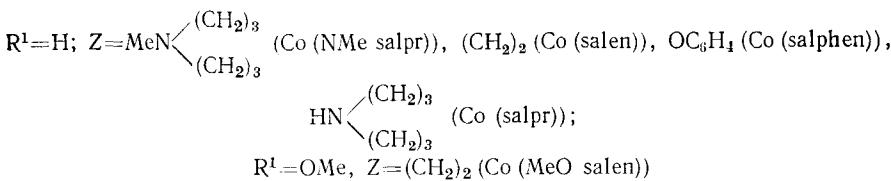
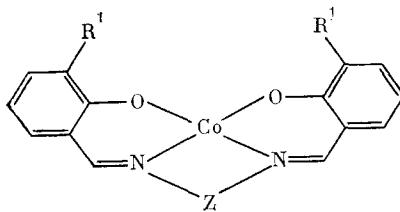


2) для пиридин-ацетилацетонатов кобальта [44] и кобальт(II)-комплексов с основаниями Шиффа, образующих с гидропероксидами *трет*-бутила и кумила пероксиды кобальта(III) [44—47]:

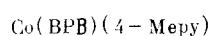
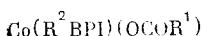
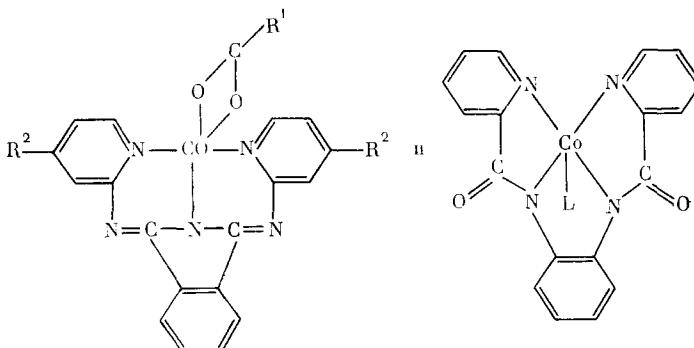


<sup>1</sup> Реакция (7a) включает окисление исходного металлокомплекса до гидроксида L<sub>n</sub>M<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>, взаимодействие которого с ROOH (уравнение (3)) и приводит к целевому продукту.

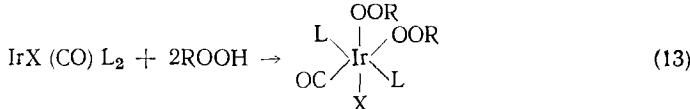
где  $[\text{Co(II)}]$  — комплексы



а также другие комплексы  $\text{Co(II)}$ : 1,3-бис-(2-пиридилимино)изоиндолильный и  $\text{N,N}'$ -бис-(2'-пиридинкарбоксамид)-1,2-бензольный



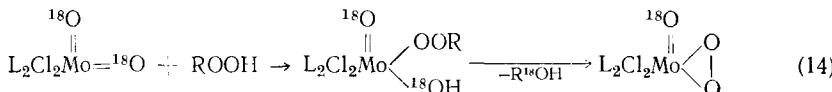
3) для комплексов иридия  $\text{IrX(CO)L}_2$  (где  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{AsPh}_3$ ), взаимодействие которых с гидропероксидами *тетр*-бутила и кумила приводит либо кmono- ( $\text{X} = \text{I}$ ), либо к диалкилпероксидам ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$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



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

Реакция (8) детально исследована как один из эффективных методов ингибирования радикально-цепных процессов с участием  $\text{ROOH}$  или  $\text{O}_2$  [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]:



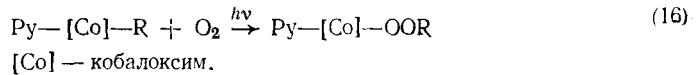
Возможность получения алкилпероксидных комплексов по реакции КПМ с  $\text{ROOH}$  обсуждается также в ряде работ по целевому синтезу этих

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].

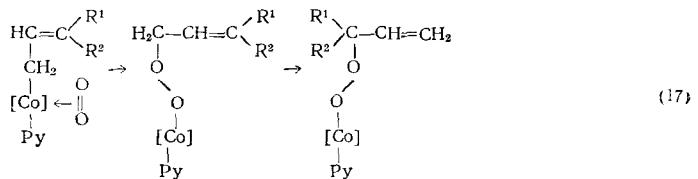
Способы получения алкилпероксидных комплексов не ограничиваются реакциями КПМ с  $\text{ROOH}$ . Значительное число этих соединений получено автоокислением КПМ. Если последние содержат связь металл—алкил или она появляется в процессе их окисления, алкилпероксидные комплексы обычно образуются путем внедрения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



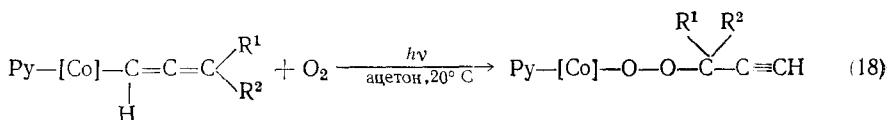
Наиболее детально реакция (15) изучена для алкилкобалоксимов  $\text{R}-[\text{Co}]-\text{L}$  [90—103]. Показано, что в зависимости от энергии связи  $\text{Co}-\text{R}$ , обусловленной природой  $\text{R}$  и лиганда в аксиальном положении, внедрение кислорода может происходить в обычных условиях,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



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



Если  $\text{R}$  — замещенный аленил или пропаргил, то в обоих случаях образуется продукт, содержащий пропаргильный радикал:



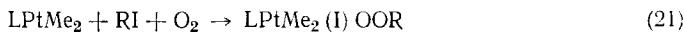
Механизм внедрения кислорода по связи  $\text{Co}-\text{R}$  однозначно не установлен. Для термического внедрения (комплексы  $\text{Py}(\text{Dmg})_2\text{Co}-\text{R}$ ) предполагается три возможных механизма — радикальный [96], скрыторадикальный [97] и молекулярный [97]. Данные о термической устойчивости алкилкобалоксимов и кинетике их окисления [94, 97] в большей степени согласуются со скрыторадикальным механизмом процесса:



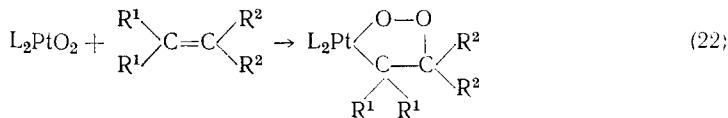
По данным [102], механизм фотохимического внедрения кислорода по связи  $\text{Co}-\text{C}$  может быть описан реакциями (19), (20) с той лишь разницей, что образование радикальной пары инициируется светом, хотя однозначно роль света в механизме фотохимического окисления алкилкобалоксимов до конца не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

Получение бензилпероксида вольфрама  $R_3WOOR$  из гексабензилдивольфрама ( $-74^\circ C$ ) 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].



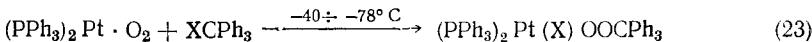
$L=1,10$ -фенантролин, бипиридин;  $R=изо\text{-Pr}$ ,  $трет\text{-Bu}$



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

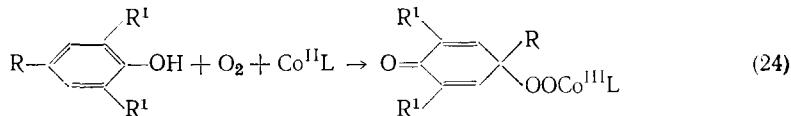
Для реакции (21) возможен также радикальный нецепной механизм, включающий взаимодействие комплекса платины с радикалами  $RO_2$  [107].

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]:

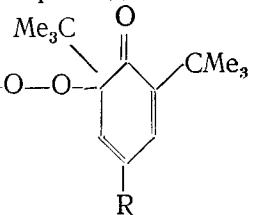


Косвенные доказательства образования алкилпероксидных комплексов в соответствии с уравнением (15) получены при исследовании процессов автоокисления других КПМ с  $\sigma$ -связанными органическими лигандами, а именно  $Cp_2Zr(R)Cl$  [34], тетрабензилциркония и тетрабензилграфния, диалкилциркона и диалкилграфнона [69, 105], комплекса циркония  $(tritox)_2ZrMe(OCH_2CH=CH_2)$  ( $tritox=(трет\text{-Bu})_3CO$ ) [109], гекса(триметилсилилметил)димолибдена [69].

Образование пероксидных соединений типа  $LCoOOR$  при автоокислении сальфурильных комплексов кобальта, а также пиридинкобалоксина, 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 сальфуриль-лиганды,  $R^1=CMe_3$ . В случае, если  $R$  — арил, кобальтпероксидная связь



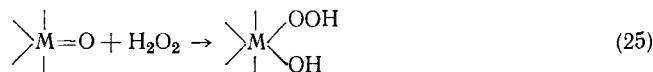
[114].

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  $L_nMOON$ , т. е. основаны на взаимодействии КПМ либо с  $H_2O_2$ , либо с молекулярным кислородом.

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



Аналогичная реакция имеет место при получении гидропероксидов ванадия из комплексов  $L_nV=O$ , где  $L$  — пиколин [120]. Тот факт, что ванадильная 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 ванадильной группы с последующим образованием гидропероксида ванадия.

Взаимодействие  $H_2O_2$  с  $\pi$ -комплексами хрома (*Arrene*)<sub>2</sub>Cr, молибдена и вольфрама  $Cp_2MX_2$  приводит к образованию гидропероксидов состава  $(Arrene)_2Cr^+(OOH \cdot H_2O_2)^-$  [43] и  $Cp_2MX_2^+(OOH \cdot H_2O_2)^-$  [42] соответственно. Стехиометрия реакции отвечает уравнению (10).

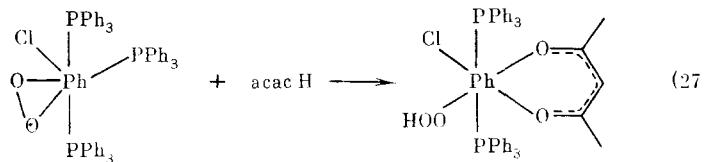
В работе [121] рассматривается возможность взаимодействия  $Fe(II)$  с  $H_2O_2$ , приводящего к образованию пероксида  $Fe(II)OOH$ :



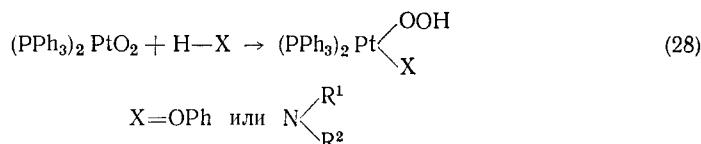
Замещение связанных с металлом гидроксидной, алкохидной или карбоксильной групп на фрагмент  $OOH$  пероксида водорода в соответствии с уравнением (3) предложено для получения пероксидов ванадия  $V(O)(OR)_2OOH$ ,  $V(O)(OR)(OOH)_2$  из комплексов  $VO(acac)_2$  [120], пероксидов железа  $[FeL(OH)OOH]^{3-}$  из комплексов  $[FeL(OH)]^{2-}$  и  $[FeL(OH)_2]^{3-}$  (где  $L$  — этилендиаминтетраацетат) [122], пероксидов платины  $L_2Pt(R)OOH$ , из комплексов  $L_2Pt(R)OH$ , где  $L = PPh_3$ ,  $PPh_2Me$ ,  $PPhMe_2$ ,  $P(PhCH_2)_3$ ,  $R = Me$ ,  $Ph$ ,  $PhCH_2$ ,  $CF_3$  [32].

Лабильные гидропероксидные комплексы платины  $[L_2Pt(OOH) \cdot (solv)]^+$  и иридия  $Ir(OOH)(Cl)_2(C_8H_{12})$  могут быть получены при внедрении молекулярного кислорода по связи  $M-H$  в соответствующих гидридах  $[L_2Pt(H)(solv)]^+$  ( $L = PPh_3$ ,  $PPh_2Me$ ,  $PEt_3$ ;  $solv$  = олефин) [33] и  $Ir(H)(Cl)_2(C_8H_{12})$  [123].

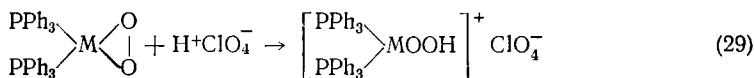
Реакция стабильных кислородных комплексов с соединениями, являющимися донорами атома водорода, также используется для получения гидропероксидов  $L_nMOOH$ . О синтезе гидропероксида родия при взаимодействии дикислородного комплекса  $(PPh_3)_3Rh(Cl)O_2$  с ацетил-ацетоном в бензоле или диметоксиэтане сообщается в работах [124, 125]:



Реакция этого же дикислородного комплекса с циклопентадиеном в диметоксиэтане приводит к образованию гидропероксида состава  $(PPh_3) \cdot (\eta^5-C_5H_5)(Cl)RhOOH$ . Образование гидропероксидов платины имеет место при взаимодействии комплексов  $(PPh_3)_2PtO_2$  с имидами и фенолами [126]:



Гидропероксиды Pt, Pd и Rh могут быть получены также по реакции кислородных комплексов  $(PPh_3)_2MO_2$  с донорами протонов [51, 127,

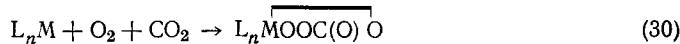


Возможность получения гидропероксидов переходных металлов в качестве интермедиатов рассматривается также при окислении СН-связи пероксикомплексом хрома  $\text{CrO}_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{Py}$ ,  $\text{bipy}$ ,  $\text{Phen}$  (1,10-фенантролин)) [132], при окислении воды в присутствии комплексов марганца [133], при окислении кислородом смеси *n*-нитрофенилгидразона с комплексом  $\text{Co}(\text{II})$  ( $\text{MeO salen}$ ) ( $\text{Py}$ ) [116], а также в процессах окисления органических и неорганических субстратов кислородом и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , катализируемых комплексами  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$  [3—10].

### 3. Перкарбоксилатные комплексы

Перкарбоксилатные комплексы описаны только для металлов VIII группы.

Окисление комплексов этих металлов молекулярным кислородом в среде  $\text{CO}_2$  приводит к образованию перкарбоксилатных комплексов, согласно брутто-уравнению [128, 134—136]:

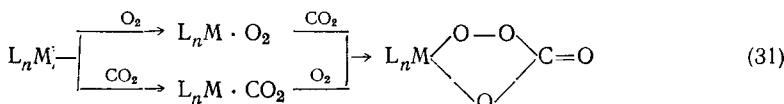


По данным ИК-, ПМР-спектроскопии [135] и рентгеноструктурного анализа [79] установлено, что пероксикарбонатный лиганд является биден-

татным, образуя с металлом пятичленный цикл  $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \text{O} \text{C}=\text{O}$ . Реак-

ция (30) может происходить путем внедрения либо  $\text{CO}_2$  в трехчленный цикл  $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ , что имеет место для производных  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$  [79, 135] и  $\text{Pt}$

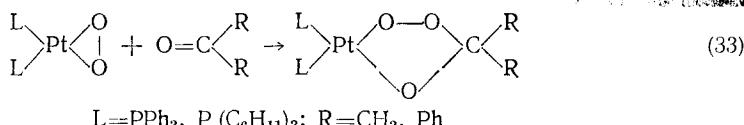
[108, 128, 134], либо молекулярного кислорода по связи металл—диксигид углерода, как это характерно для никелевых комплексов [137]



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

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

Определенное сходство с пербензоатами имеют перкетильные комплексы платины, получаемые при присоединении к  $\text{L}_2\text{PtO}_2$  альдегидов и кетонов, взятых в избытке по отношению к кислородному комплексу [106, 108, 127, 128, 137].



$\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_11)_3; \text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$

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

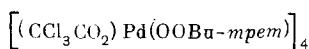
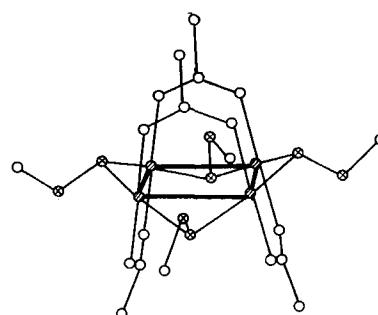
например  $\text{Fe}_\phi\text{OOR}$  ( $\text{Fe}_\phi$  — железосодержащий фрагмент;  $\text{R}=\text{H}$ , алкил,  $\text{R}'\text{CO}$ ).

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  $\text{ROOH}$  пероксидазы хрена [146, 147] и в процессах катализитического окисления субстратов различной природы на металлоферментах и модельных системах [11, 148—152].

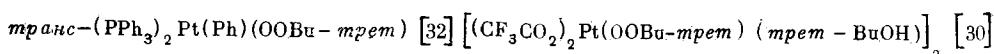
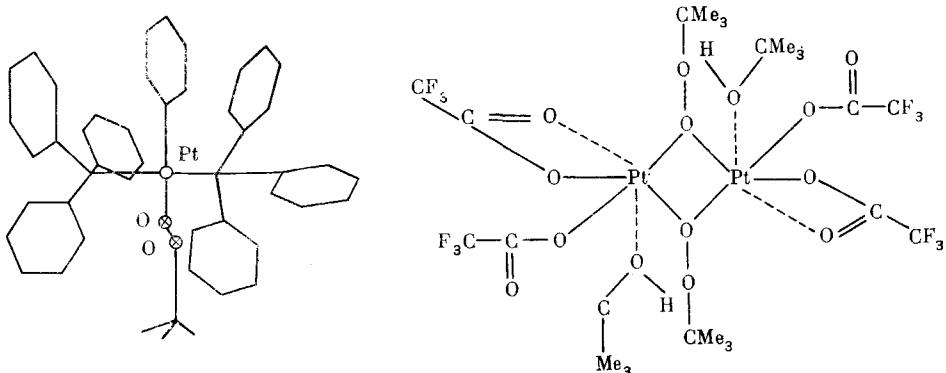
### III. СВОЙСТВА

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, тетramerов, 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—890  $\text{cm}^{-1}$ . В перкарбонатных комплексах указанная полоса сдвинута на 30—60  $\text{cm}^{-1}$  в длинноволновую область. Гидропероксидные комплексы, кроме того, поглощают при 3400—3500  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания

O—H). К указанным полосам могут примешиваться полосы поглощения пероксидной или OH-групп координированных молекул ROOH или ROH.

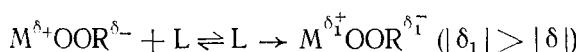
ЯМР-Спектроскопия широко использована для установления состава и структуры ПКПМ [22, 29, 31, 32, 36, 37, 48, 49, 93, 124, 125]. Большое число исследований выполнено на ядрах  $^1\text{H}$ . Сигнал протонов R в алкилпероксидах металлов  $\text{L}_n\text{MOOR}$  может сдвигаться как в сильные, так и слабые 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  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$ , 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—220°C без качественного и количественного изменения своего состава.

Важной физической характеристикой ПКПМ является длина кислород-кислородной связи  $l_{\text{O}-\text{O}}$  в них. Однако эти данные носят единичный характер и не позволяют провести каких-либо корреляций между величинами  $l_{\text{O}-\text{O}}$  ПКПМ и их строением и термической стабильностью. Можно лишь отметить, что  $l_{\text{O}-\text{O}}$  в различных пероксидах может колебаться в широких пределах — 1,22÷1,50 Å [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 симбатно уменьшению электротрицательности 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].

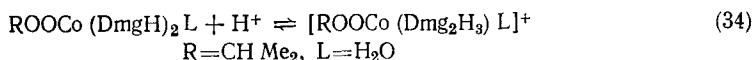
Нетрудно заметить, что стабильность ПКПМ уменьшается с увеличением степени переноса заряда с металла на пероксидный фрагмент. Это подтверждается, например, смещением полосы валентных колебаний O—O-связи в ИК-спектрах в длинноволновую область [31, 48—50, 127] и сдвигами резонансных линий протонов радикала в ЯМР  $^1\text{H}$ -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 O—O-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 (MOOR)<sub>n</sub> [28—30, 156] или MOOR·ROH [29] и MOOR·ROOH [41—43, 154] тоже следует рассматривать как фактор стабилизации ПКПМ [116, 154] за счет частичной делокализации избытка электронной плотности с O—O-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 MOOR·X<sub>n</sub> (X=MOOR, ROH, ROOH), которые более стабильны, чем мономерная форма MOOR, или увеличению степени переноса заряда с металла на O—O-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.

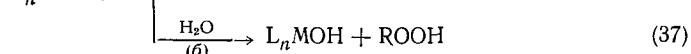
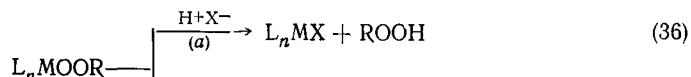
В свете изложенного рассмотрим реакции ПКПМ в растворах, которые условно можно подразделить на три типа: 1) реакции с сохранением фрагмента  $MOOR$ ; 2) протолиз или гидролиз пероксидной группы; 3) расщепление пероксидной группы.

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



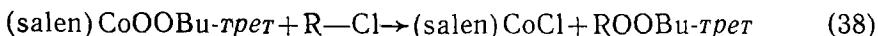
L-пиридин, пиридин, 2-метилпиразин;  $R=Me, Et, iso-Pr, Ph$

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].

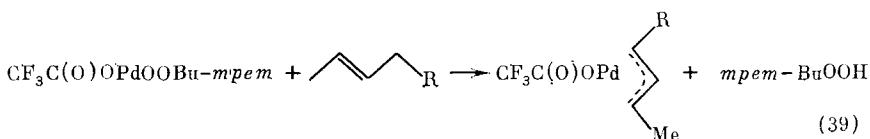


где  $H^+X^-$  — карбоновая или минеральная кислота.

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

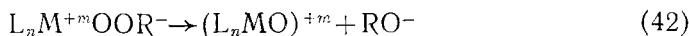
гомолитическому, так и по гетеролитическому механизму, мономолекулярно или бимолекулярно.

Спонтанный гомолиз О—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]:

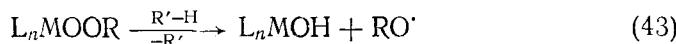


Кинетические и активационные параметры реакции (41) для  $(EtO)_3TiOOCMe_3$  определены в работе [160]. Отмечается низкое значение энергии активации процесса, равное 50,2 и 79,5 кДж/моль в  $CCl_4$  и этилбензоле соответственно. Близкая к этим значениям энергия активации (54,4 кДж/моль) определена для гомолиза пероксидной связи в комплексе кобальта  $Co(III)(BPI)(OAc)(OOBu\text{-трет})$  [118].

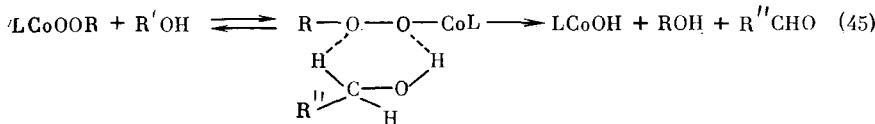
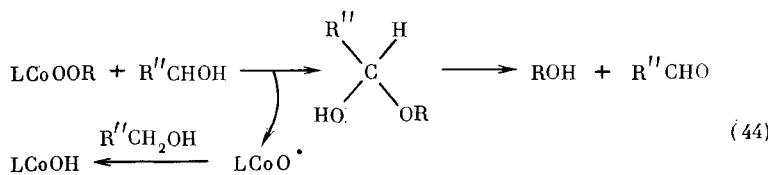
Гетеролитический разрыв О—O-связи предполагается в работах [2, 9] и подтвержден на перкарбоксилатных комплексах железа [145]:



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

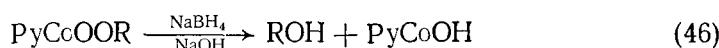


Способность ПКПМ восстанавливаться спиртами (кроме третичных) до соответствующих гидроксидов ( $10\text{--}20^\circ C$ ) установлена на примере пероксидов кобальта  $LCoOOR$  ( $L = \text{salpr}$ ,  $R = \text{пара-хинолы}$ ) [112]. Спирты при этом превращаются в соответствующие альдегиды. Скорость реакции растет с ростом кислотности гидроксигрупп и подвижности  $\alpha$ -атомов водорода в  $ROH$ . Предполагается два возможных механизма этой реакции (уравнения (44) и (45) соответственно), включающих стадию разрыва О—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, диглигидрофуран) пероксиды кобальта  $PyCoOOR$  ( $R = \text{бензил, пропил, циклогексил}$ ) восстанавливаются системой  $NaBH_4/NaOH$  также с расщеплением O—O-связи [92, 97, 99]:

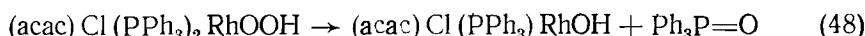


Восстановительный разрыв связи O—O под действием алюмогидрида лития в фенилэтилпероксиде платины  $(Ph_3P)Pt(Br)OOCH(Me)Ph$  также протекает в очень мягких условиях ( $-78^\circ C$ , растворитель ТГФ) [108].

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

Превращение ПКПМ, сопровождающееся потерей перекисного кислорода, может происходить и путем внутримолекулярного окисления металла-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  $\text{ROOH}$  на субстрат в катализическом 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

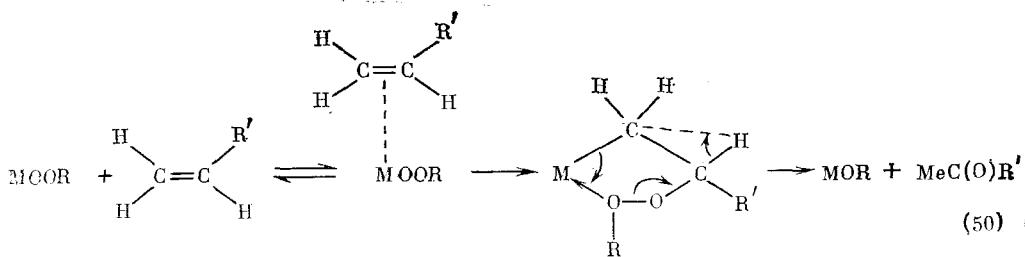
Способность ПКПМ выступать в качестве донора атома кислорода при их взаимодействии с органическими (алкены, ароматические углеводороды, циклоалканолы, алканы) и элементоорганическими или неорганическими ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ) субстратами) убедительно показана в многочисленных работах [28—32, 126, 156]. Наиболее детально исследован процесс кетонизации алканов. По данным [28—32, 157] пероксидные комплексы  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  в интервале температур  $0$ — $100^\circ\text{C}$  с высокой селективностью окисляют концевые линейные алкены до кетонов. Отмечается также способность алкил- [110] и гидропероксидов иридия (III) [32] к окислению концевых алканов. 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 *тетр*-бутилпероксидами  $\text{Pd}$  сопровождается вытеснением соответствующего гидропероксида (уравнение (38)). При больших концентрациях концевых олефинов выход кетонов снижается за счет конкурирующего обмена *тетр*-бутилпероксигруппы на олефин. По мнению авторов [9] высокая чувствительность реакции кетонизации алканов 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  $\text{RCO}_2\text{PdOOBu-}t\text{-рет}$  и платины  $(\text{PPh}_3)_2(\text{R}')\text{Pt}(\text{OOBu-}t\text{-рет})$  по отношению к олефинам при увеличении электроакцепторных свойств  $\text{R}$  [28] и  $\text{R}'$  [32] соответственно:

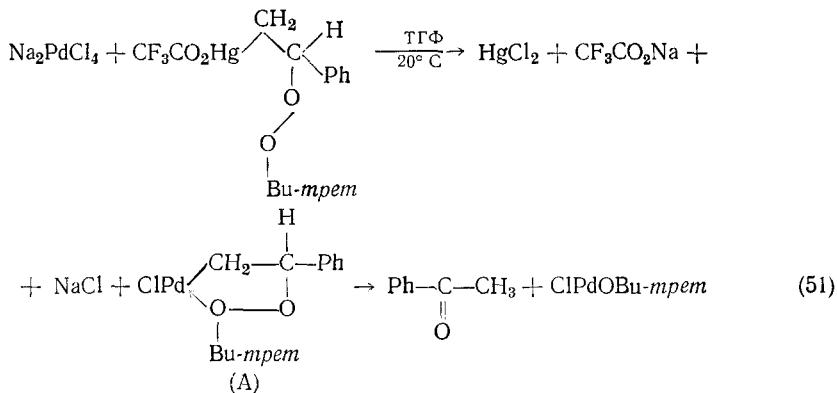
$\text{R}$	$\text{CH}_3$	$\text{CCl}_3$	$\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{CF}_3$
Относительная скорость реакции кетонизации	1	60	80	130
$\text{R}'$	$\text{Ph}$	$<\text{o-NCC}_6\text{H}_4$	$<\text{CF}_3$	—

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 алcoxи(гидрокси)-комплекса:



Стадия координации алкена подтверждена тормозящим влиянием добавок спиртов, сильнокомплексующих растворителей (диметилформамид, гексаметилфосфотриамид) 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:

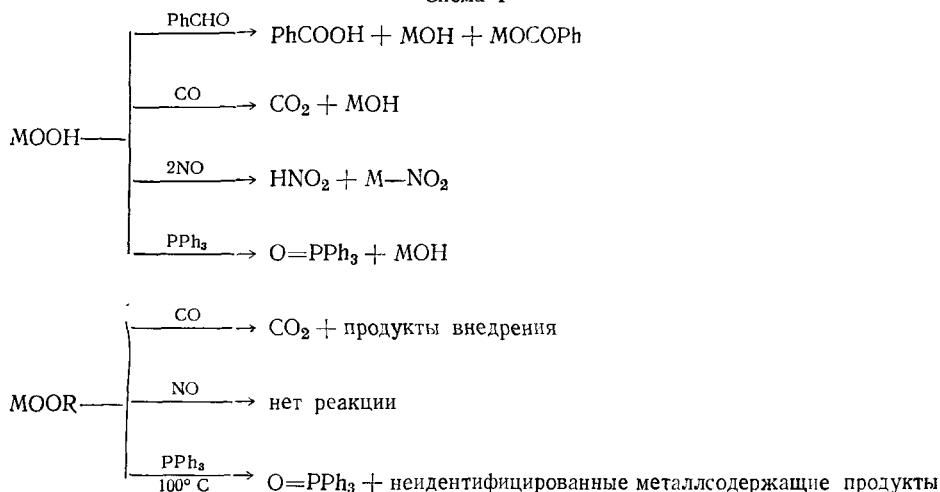


Образование пероксиметаллоцикла доказано и другими целевыми синтезами подобных соединений, которые в ряде случаев могут быть достаточно стабильными [108, 127, 128, 134, 135, 161] (см. уравнения (30), (31), (33)).

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<sub>3</sub> (схема 1).

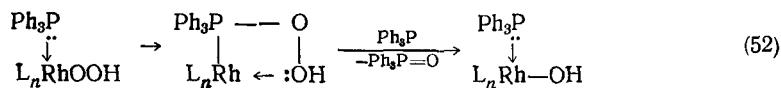
Схема 1



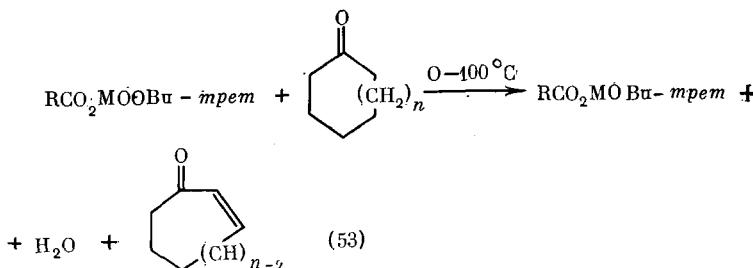
Все реакции, кроме последней, протекают при 20° С (растворитель — ТГФ, атмосфера азота). В отличие от процесса кетонизации алkenов, в этих реакциях гидропероксиды платины, как и палладия, более активны, чем алкилпероксидные комплексы этих же металлов, что проявляется либо в более мягких условиях окисления перечисленных соединений  $\text{MOON}$ , 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 ( $\text{PPh}_3\text{P}^+$ ) $\cdot\text{PtX}(\text{OOCOPh})$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  ( $T=-78^\circ\text{C}$ ) [48],  $\text{X}=\text{Br}$  [103], алкилпероксидом родия (1,5ЦОД)  $\text{Rh}(\text{OOBu-}t\text{-рет})\text{KBrF}_4$  [33], гидропероксидом родия ( $\text{PPh}_3\text{P}^+$ ) $\cdot(\text{acac})(\text{Cl})\text{RhOOH}$  ( $T=20^\circ\text{C}$ ) [125, 155]. Выход окиси трифенилфосфина близок к количественному.

Механизм окисления трифенилfosфина 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:



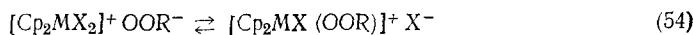
Как доноры атома кислорода пероксиды Pd и Pt—RCOOМОOBи-  
трет (R=Me, CCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>) обладают способностью к окислительной де-  
гидрогенизации циклоалканонов (C<sub>5</sub>—C<sub>12</sub>) до соответствующих цикло-  
алкен-1-онов-3 [156].



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

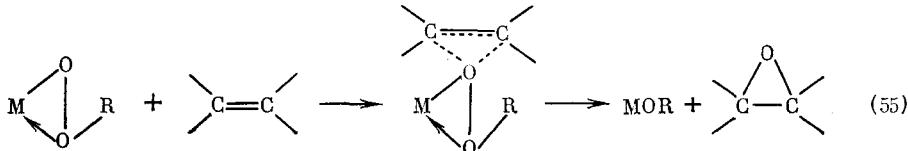
комплексов к окислению указанных выше углеводородов зависит от их термической стабильности, увеличение которой снижает окислительные свойства комплексов.

Алкил- и гидропероксиды переходных металлов (преимущественно молибдена, ванадия и вольфрама) являются высокоселективными окислителями алканов до соответствующих окисей. Получены доказательства участия  $\text{MOOR}$  в реакциях алкилгидропероксидного эпоксидирования алканов — как косвенные [70, 162], так и прямые в случае  $(\text{PPh}_3)_2\text{ClPt}\cdot(\text{OOCOPh})$  [48, 49] и  $\text{Cp}_2\text{MX}_2^+(\text{OOR}\cdot\text{ROOH})^-$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{R}=\text{H, трет-бутил, кумил}$ ) [163, 164]. Эпоксирующая способность  $\text{Cp}_2\text{MX}_2^+(\text{OOR}\cdot\text{ROOH})^-$  зависит от природы металла ( $\text{W} < \text{Mo}$ ), галогенид-лиганды ( $\text{Cl} < \text{Br}$ ),  $\text{R}$  (кумил < трет-бутил) и самого олефина (октен-1 < циклогексен). Предполагается, что активной является мономерная форма алкил- или гидропероксида металла  $\text{Cp}_2\text{MX}(\text{OOR})^+\text{X}^-$ , в котором алкилпероксидный фрагмент связан с металлом полярной ковалентной связью:

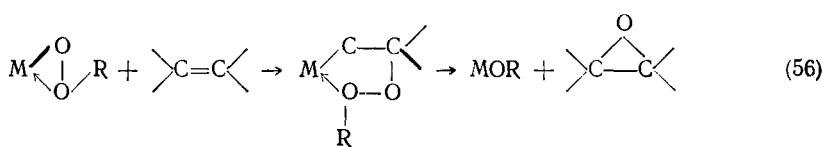


Алкилпероксиды металлов с чисто ионным или близким к нему характером связи металла — пероксидный фрагмент либо не обладают способностью к переносу атома кислорода на олефины (как щелочные соли органических гидропероксидов [165]), либо эта способность незначительна (как у алкилпероксидов платины в среде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

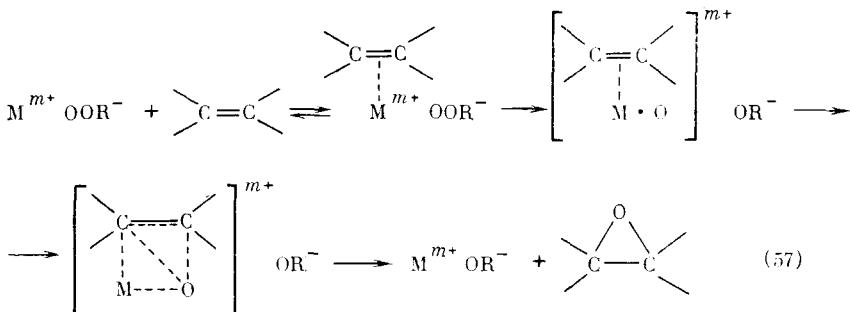
Предполагается, что эпоксидирование алканов под действием ПКПМ  $\text{Mo}, \text{V}$  и  $\text{W}$  может происходить: 1) при непосредственном взаимодействии молекулы алкена с пероксидным фрагментом [7]:



2) по механизму пероксиметаллирования [3—9, 14, 15], аналогично рассмотренному выше для процесса кетонизации алканов ПКПМ  $\text{Pd}, \text{Pt}$  и  $\text{Ir}$ :



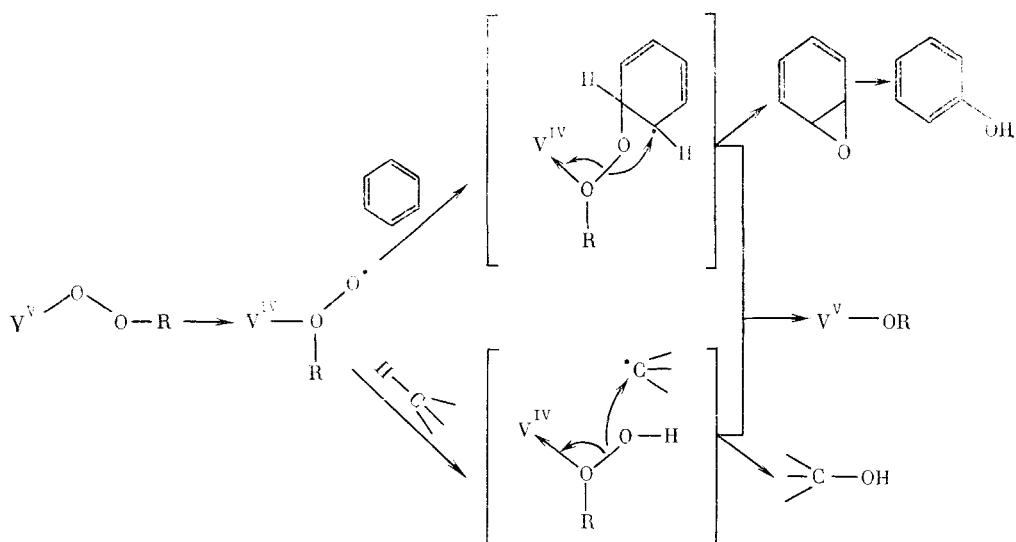
3) с участием интермедиатов  $(\text{MO})^{m+}$  ( $m=5$  для  $\text{V}$  и  $6$  для  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ ) [163], которые могут образоваться из  $\text{MOOR}$  при гетеролитическом разрыве пероксидной связи [29, 145] и являться донорами атома кислорода в триплетном состоянии:



Алкилпероксины ванадия ( $\text{dipic}V(\text{O})(\text{OOR})\text{L}$  ( $\text{R}=\text{трет-бутил}$ , кумил;  $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ , 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 ( $\text{R}-\text{OPh sal}-\text{R}''$ ) $\text{V}(\text{O})\text{OOR}$  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 гидроксилирования (9—40%), альдегидов (13—27%) и кетонов (3—14%).

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



О возможности получения октанонов путем окисления октана *трет*-бутилпероксидом ванадия (*трет*- $\text{BuOO}$ ) $\text{V}(\text{O})(\text{OBu-трет})_2$  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  $\text{Fe}^{2+}$ , типа диоксигеназ и на их модельных системах [1, 148], при окислении ароматических соединений и алифатических спиртов пероксидом водорода на комплексе  $\text{Fe}(\text{III})$  — 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 эноксидов 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 катализических 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 катализических 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 катализических 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 инициирующих 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. Ениколопян 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., Wincel E. Пат. 827366 (Великобритания)//РЖХим. 1962. 6.Л110.
18. Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С.//*Журн. общ. химии*. 1971. Т. 41. С. 2248.
19. Олецук 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., Харлампиidi X. Е., Лебедева Н. М.//*Нефтехимия*. 1982. Т. 22. С. 673.
22. Батыршин Н. Н., Харлампиidi X. Е., Гайфулин А. А., Лебедева Н. М.//*IV Междун. симп. по гомогенному катализу*. Тез. докл. Ленинград: ЛТИ 1984. Т. 2. С. 167.
23. Спиринна 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. Ygerstein 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. 21H203.
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., Hamatani Y., Fukui 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 Z., 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.
56. Emanuel 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 А. Н., 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. Монсеев 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. Р. 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. Р. 131.
67. Moussieev И. И., Ковтун Г. А.//Координат. химия. 1983. Т. 9. С. 1155.
68. Ledon H., Varescon F.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. Р. 2735.
69. Brindley P. B., Scotton M. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1981. Р. 419.
70. Shong A. O., Sharpless K. B.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. Р. 1587.
71. Mihelich E. D.//Tetrahedron Lett. 1976. V. 49. Р. 4729.
72. Sharpless K. B., Verhoeven T. R.//Aldrichimica acta. 1979. V. 12. Р. 63.
73. Dehnel R. B., Witham G. H.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. Р. 953.
74. Di Furia F., Modena G.//Recl. trav. chim. 1979. V. 98. Р. 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. Р. 319.
77. Александров Ю. А., Фомин В. М., Лунин 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. Constantini M., Dromard A., Jouffret M., Brossard J.//J. Mol. Catal. 1980. V. 7.
80. Uemura S., Patil S. R.//Chem. Lett. 1982. Р. 1743.
81. James B. R., Ochiai E.//Can. J. Chem. 1971. V. 49. Р. 975.
82. James B. R., Ochiai E.//Ibid. 1972. V. 50. Р. 520.
83. Martin J., Martin C., Faray M., Bregeault J.-M.//Nouv. J. Chim. 1984. V. 8. Р. 141.
84. Hirai K., Nutton A., Maitlis P. M.//J. Mol. Catal. 1981. V. 10. Р. 203.
85. Bressan M., Morandini F., Morville A., Rigo P.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 280. Р. 139.
86. Faray M., Bregeault J.-M., Martin J., Martin C.//Ibid. 1984. V. 276. Р. 23.
87. Bortolini O., Di Furia F., Modena G.//J. Mol. Catal. 1985. V. 33. Р. 241.
88. Zimin Yu. S., Talzi E. P., Nekipelov V. M. et al.//React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 29. Р. 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. Р. 3209.
91. Duong K. N. V., Fontaine C., Giannotti C., Gaudemer A.//Ibid. 1971. Р. 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. Р. 381.
94. Giannotti C., Fontaine C., Septe B.//Ibid. 1974. V. 71. Р. 107.
95. Chiaroni A., Pascard-Billey G.//Bull. Soc. chim. France. 1973. Р. 781.
96. Giannotti C., Septe B.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 52. Р. 36.
97. Merienne C., Giannotti C., Gaudemer A.//Ibid. 1973. V. 54. Р. 281.
98. Maillard P., Giannotti C.//Can. J. Chem. 1982. V. 60. Р. 1402.
99. Jensen F. R., Kiskis R. C.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 49. Р. 46.
100. Jensen F. R., Kiskis R. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. Р. 5825.
101. Bied-Charreton C., Gaudemer A.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 124. Р. 57.
102. Alcock N. W., Golding B. T., Mwesigye-Kibende S.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. Р. 1997.
103. Bedell A., Martell A. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 7909.
104. Gupta B. D., Roy S.//Inorg. Chim. acta. 1985. V. 108. Р. 261.
105. Brindley P. B., Hodgson J. C.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 65. Р. 57.
106. Ferguson G., Parves M., Monaghan P. K., Puddephatt R. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. Р. 267.
107. Ferguson G., Monaghan P. K., Parves M., Puddephat R. J.//Organometallics. 1985. V. 4. Р. 1669.
108. Tatsumi J., Otsuka S.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. Р. 5833.
109. Luben V., Wolczanski P. T.//Ibid. 1985. V. 107. Р. 701.
110. Frostin-Rio M., Pujol D., Bied-Charreton C. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. Р. 1971.
111. Nishinaga A., Yamazaki S., Matsuura T.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. Р. 5805.
112. Nishinaga A., Tomita H.//Ibid. 1980. V. 21. Р. 1261.
113. Nishinaga A., Tomita H.//Ibid. 1979. Р. 2893.
114. Nishinaga A., Nishizawa K., Tomita H., Matsuura T.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. Р. 1287.
115. Nishinaga A., Tomita H., Matsuura T.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. Р. 3407.
116. Nishinaga A., Tomita H., Oda M., Matsuura T.//Ibid. 1982. V. 23. Р. 339.
117. Nishinaga A., Tomita H., Nishizawa K., Matsuura T.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. Р. 1504.
118. Nishinaga A.//J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1985. Р. 378.
119. Prajus M., Lecocq J. C., Serimann J. P.//Fundam. Res. Homogeneous Catal. Proc. I Intern. Conf. Homogeneous Catal. Corpus Christi. Tex. 1978. V. 3. N. Y.—L.: Plemum Press. 1979. Р. 327.
120. Mimoun H., Sausseine Z., Daire E. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. Р. 3101.
121. Hamilton G. A. Adv. Enzymol. 1969. V. 33. Р. 55.
122. Hester R. E., Nour E. M.//J. Raman Spectroscopy. 1981. V. 11. Р. 35.

123. *Attay 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., Лахман 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., Ogata H., Kanitaya 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. *Соловьев А. Б., Мельникова В. И., Пищницкий 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. *Mirsza H. P., Fridovich I.*//*Biochemistry.* 1976. V. 15. P. 681.
142. *Метелица Д. И., Попова Е. М.*//*Биохимия.* 1980. Т. 45. С. 1379.
143. *Mieyal 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. *Kelin 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., Лунин 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 (Черкассы), 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., Харлампиidi Х. Э., Гайбулин 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., Лиакумович 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 (Черкассы) 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., Barreite 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