

Реакции углеводородов с электрофильными комплексами переходных металлов в трифторуксусной кислоте

Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский

*Институт химической физики в Черноголовке Российской Академии наук
142432 Черноголовка, Московская область, факс (096) 515–3588*

Обобщены результаты исследований по каталитической и стехиометрической активации связей С–Н и С=С углеводородов электрофильными комплексами металлов в трифторуксусной кислоте. Рассмотрены реакции дегидрирования циклоалканов, карбоксилирования и окислительного карбонилирования алканов и ароматических соединений, окислительного сочетания ароматических углеводородов, олигомеризации норборнадиена с участием трифторацетатов переходных металлов и некоторые другие превращения. Значительное внимание уделено условиям генерирования активных частиц и их природе.

Библиография — 185 ссылок.

Оглавление

I. Введение	130
II. Трифторуксусная кислота и карбоксилаты переходных металлов как компоненты каталитических систем	130
III. Реакции углеводородов с участием электрофильных комплексов металлов в трифторуксусной кислоте	131

I. Введение

Реакции алканов с участием комплексов переходных металлов вызывают большой интерес в связи с возможностью создания новых селективных каталитических процессов переработки углеводородов. Металлокомплексная активация алканов на примере комплексов платины(II) была открыта в 1969 г.¹ Широкое исследование этого вопроса позволило выявить факторы, влияющие на реакционную способность связей С–Н в алканах, механизм активации насыщенных углеводородов комплексами переходных металлов,^{2–5} расширить круг металлокомплексов, способных активировать алканы,^{6–11} найти новые реакции алканов, включая метан.^{12–16}

В данном обзоре обсуждается роль электрофильных металлосодержащих центров в каталитической и стехиометрической активации связей С=С и С–Н углеводородов, рассматриваются другие реакции, протеканию которых благоприятствует повышение электроноакцепторной способности металлоцентра. Суммированы данные по функционализации алканов, алкенов и ароматических соединений в присутствии комплексов переходных металлов в трифторуксусной кислоте. Вопросы окисления алкилароматических соединений ионами металлов переменной валентности и

трифторацетатом таллия(III) отражены в обзорах^{17,18}, окисление других субстратов рассмотрено в книге¹⁹, исследования по селективному замещению водорода при насыщенном атоме углерода, преимущественно третичном, обобщены в работе²⁰.

II. Трифторуксусная кислота и карбоксилаты переходных металлов как компоненты каталитических систем

Трифторуксусная кислота (ТФК) обычно получается при электролитическом фторировании ацетилхлорида или фторида; ее водные растворы по кислотности сравнимы с водными растворами минеральных кислот, она является мягким дегидратирующим, но не окисляющим агентом.

Кислота	pK_a	ϵ
CF_3COOH	0.2	8.4
CH_3COOH	4.76	9.55
$HCOOH$	3.7	62.0

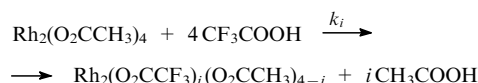
Низкое значение диэлектрической проницаемости свидетельствует о том, что ТФК является плохим ионизирующим растворителем — ионы сольватируются в CF_3COOH гораздо хуже, чем в воде. Однако ТФК — удобный растворитель для проведения реакций нитрования ароматических соединений азотной кислотой,²¹ бромирования толуола,²² получения адамантанола,²³ гидроксиглирования алканов²⁴ и ряда других реакций, а также для изучения кинетики процессов электрофильного замещения. Растворы смесей нитратов и хлоридов щелочных металлов в водной ТФК могут быть применены для селективного галогенирования ароматических соединений.²⁵ Открыт ряд новых окислительных реакций с участием H_2O_2 в трифторуксусной кислоте,^{26,27} в том числе окисление перфторароматических и олефиновых соединений.

Н.Ф.Гольдшлегер. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза электропроводящих и каталитически активных соединений ИХФЧ РАН. Телефон 524–5035
Область научных интересов: активация С–Н-связи комплексами переходных металлов, напряженные углеводороды, химия трифторацетатных комплексов.

А.П.Моравский. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексных катализаторов.
Область научных интересов: металлокомплексный катализ, активация С–Н-связи, селективное окисление органических соединений.

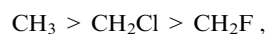
Дата поступления 9 декабря 1993 г.

Трифторацетаты металлов получают при взаимодействии соответствующих оксидов, гидроксидов, карбонатов, сульфатов, амальгмированных металлов (в случае алюминия и магния) с ТФК²⁸ путем ее окислительного присоединения²⁹ к низковалентным комплексам, а также в результате реакций хлоридов металлов (или металлоорганических соединений) с раствором CF_3COOAg в органических растворителях (нитрометан, ацетон).^{28,30} Широко распространенным способом синтеза трифторацетатных комплексов металлов является карбоксилатный обмен.^{28,31,32}



Для этой реакции показано, что замещение ацетат-аниона на анион трифторуксусной кислоты является ступенчатым процессом, отношение величин констант скорости последовательных реакций составляет $k_1:k_2:k_3:k_4 = 1:2.0:0.1:0.025$

Из совокупности физико-химических свойств карбоксилатов известно, что устойчивость связи $\text{RCOO}-\text{M}$, как правило, понижается по мере повышения акцепторных свойств радикала R .³³



где Nic — никотин.

Основная особенность карбоксильной группы заключается в многообразии ее структурной функции; она может играть роль монодентатного, бидентатно-циклического, бидентатно-мостикового, три- и даже тетрадентатного лиганда с различной (*син* или *анти*) ориентацией связей с металлом.³³ Для трифторацетатной группы наиболее характерными являются монодентатная и мостиковая координации.²⁸ К настоящему времени выполнено сравнительно много структурных исследований карбоксилатов 3*d*-элементов, которые позволили выявить чрезвычайно широкий и разнообразный спектр строения этих веществ и функциональных возможностей карбоксилатных лигандов.^{33,34}

Изучена кристаллическая и молекулярная структура ацетата палладия,³⁵ интерес к которому вызван его каталитическими свойствами. Это вещество представляет собой симметричный тример $\text{Pd}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$ с двойными *син-син*-мостиками между каждой парой атомов палладия, что было доказано рентгеноструктурным исследованием его солятов.^{35–37} В этом соединении кислородные атомы в окружении каждого атома палладия располагаются примерно в одной плоскости и создают обычную для *d*⁸-металлов квадратную конфигурацию. Соединение резко отличается от тримерных карбоксилатов *d*³–*d*⁶-элементов,³³ которые обязательно стабилизируются μ_3 -лигандом (обычно атомом $\mu_3\text{-O}$, расположенным в центре правильного треугольника из трех атомов M), а также от ацетата платины, являющегося тетрамером³⁸ с прочными ковалентными связями металл–металл. Рентгеноструктурное исследование летучих трехъядерных карбоксилатов палладия(II) — $\text{Pd}_3(\text{O}_2\text{C}^i\text{Bu})_6$ и $\text{Pd}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6$ — показало,³⁹ что оба комплекса представляют собой тримеры, аналогичные ацетату палладия, однако трифторацетат палладия имеет такую структуру в растворе бензола только при температурах ниже 37°C. Молекулярная геометрия комплексов также весьма сходна. Наблюдаемые значения расстояний $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ (3.1–3.2 Å) намного превышают обычные длины связей палладий–палладий и указывают на отсутствие валентных взаимодействий, замена в карбоксилатном лиганде донорного заместителя (CH_3) на акцепторный (CF_3) приводит к увеличению расстояния $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$.

Рентгеноструктурными исследованиями монодентатная координация аниона CF_3COO^- доказана для различных комплексов, в том числе для $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (см.⁴⁰), $\text{Pd}(\text{dppm})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (см.⁴¹), где dppm — бис(дифенилфосфинометан); $\text{M}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$;⁴² $\text{Rh}(\text{CO})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{PPh}_3)_2$ (см.⁴³). Как монодентатная, так и мостиковая координация трифторацетатных групп найдена в комплексе $\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (см.⁴⁴), который в твердом состоянии является centrosymmetric димером, и в димере $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_9)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-OH}_2)_2$ (см.⁴⁵).

На основании данных колебательной спектроскопии, определения молекулярной массы и легкой окисляемости комплексов высказано предположение о существовании η^2 -координации трифторацетатной группы в комплексах типа $\text{H}_2\text{IrL}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ ($\text{L} = \text{PAr}_3$),⁴⁶ $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2$ (см.⁴⁷). Значение электропроводности, найденное для комплекса $\text{Ir}(\text{NO})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$, позволило сделать вывод о его частичной ионизации в полярных растворителях, что подтверждает лабильность связи $\text{M}-\text{OCOCF}_3$. Его обработка тетрафенилборатом натрия приводит к комплексу состава $[\text{Ir}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{BPh}_4^-$ с аномально низким значением $\nu_{\text{OCO}}^{\text{as}}$, равным 1572 см^{-1} , что может указывать на бидентатно-циклическую координацию CF_3COO -группы в этом соединении.^{34,42}

Поскольку ТФК является сильной кислотой, то сопряженное с ней основание CF_3COO^- относительно слабое, и связь $\text{M}-\text{OCOCF}_3$ лабильна, что наряду с термической стабильностью комплексов и способностью трифторацетат-аниона выступать как η^1 - и η^2 -лиганд, а также химической устойчивостью трифторацетат-аниона по отношению к окислению, привлекательно для использования ТФК в каталитических металлокомплексных системах. Введение групп CF_3COO^- в координационное окружение центрального иона металла повышает электрофильные свойства комплексов, что, как правило, обеспечивает возможность протекания реакции при более низкой температуре.

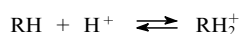
III. Реакции углеводородов с участием электрофильных комплексов металлов в трифторуксусной кислоте

1. Активация связи С–Н металлокомплексам

Анализ литературных данных о превращениях алканов в растворах металлокомплексных соединений показывает, что существует целый ряд возможных механизмов первичного взаимодействия между компонентами.^{2,3} Сложность проблемы активации алканов заключается в их химической инертности. В большинстве известных реакций с образованием устойчивых молекулярных продуктов в конечном счете одна из прочных ковалентных связей алканов С–Н или С–С должна быть разорвана. В этом отношении проблема активации σ -связи С–Н парафина подобна проблеме активации молекулы водорода.^{2,48}

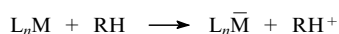
Алканы очень слабые доноры и плохие акцепторы электронов.² Однако в ряде структурных работ^{49,50} отмечено наличие внутримолекулярных взаимодействий между неактивированной *sp*³-связью С–Н лиганда и атомом переходного металла, окруженного лигандами. Для этого взаимодействия предложен термин «агостическая» связь;⁵¹ данные по комплексам с такими связями суммированы в работах^{52,53}. Показано, что электронодефицитность металла является необходимым, но недостаточным условием образования агостической связи. Металл должен обладать также довольно сильными кислотными свойствами. Так, замена в комплексе π -акцепторных лигандов на π -донорные приводит к ослаблению агостической связи.⁵⁴

Низкая реакционная способность насыщенных углеводородов связана с отсутствием у них низколежащих незанятых орбиталей (первая полоса в спектрах электронного поглощения алканов локализована в области выше 10 эВ). Переходное состояние в реакциях таких молекул часто включает возбуждение электронов на антисвязывающие орбитали. В соответствии с этим реакционная способность алканов должна быть наиболее высокой по отношению к частицам, имеющим низколежащие свободные орбитали, т.е. к электрофилам. Хорошо известны реакции метана в суперкислотах⁵⁵ и его гомологов в органических суперкислотах.¹⁵ Высокая степень окисления центрального иона переходного металла также благоприятствует образованию его комплексов с алканами, что следует, в частности, из аналогии этих реакций с реакциями алканов в суперкислотах, идущих с образованием ионов карбения.⁵⁵



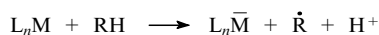
На основании анализа, проведенного в работе⁵⁶ для различных типов взаимодействия связей С—Н с переходными металлами, можно сделать следующие выводы:

1. Реакции одноэлектронного переноса под действием окислителей, устойчивых в водных растворах, для алканов термодинамически не возможны (равновесные окислительно-восстановительные потенциалы пар RH^+/RH составляют 3.4–4.1 В).



В то же время сильные окислители способны отрывать электрон от ароматических соединений (величины соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов находятся в пределах 1.6–2.0 В).

2. Механизм реакции алканов с комплексами металлов, включающий образование свободных радикалов с одновременным отщеплением и сольватацией протона, можно считать вероятным в случае таких сильных окислителей, как Co(III), Cr(VI), Mn(VII), в особенности в растворах сильных кислот, в которых величина окислительно-восстановительного потенциала пар $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ максимальна.



3. Образование связи М—R, сопряженное с выделением и сольватацией H^+ , будет снижать требования к силе окислителя. Для реакции электрофильного замещения



величина затраты энергии на создание координационной вакансии (E) дается выражением⁵⁶

$$E = E(M-L) - Q_c(L) - Q_c(ML_{n-1}) + Q_c(ML_n),$$

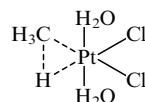
где Q_c — теплоты сольватации компонентов системы.

Замещению, таким образом, способствует малая энергия связи $E(M-L)$ и большая теплота сольватации лиганда $Q_c(L)$.

Замещение H^+ на ион металла M^+ в результате взаимодействия углеводородов с металлокомплексами характерно для ароматических соединений (реакции меркурирования, таллирования). При большой прочности связи М—С такой акт становится возможным и для алканов, однако он отличается от классического электрофильного замещения. Например, взаимодействие комплексов платины(II) с алканами¹ начинается, по-видимому, с реакции окислительного присоединения связи С—Н, ведущей к образованию алкилгидридного комплекса платины(IV), а заканчивается синхронным образованием связи Pt(II)—С и отщеплением

протона, который может быть связан молекулой воды, как более сильным основанием по сравнению с Pt-центром.^{2, 56}

Результаты квантовохимического исследования⁵⁷ модельной реакции метана с комплексом *транс*-PtCl₂(H₂O)₂ показывают, что на начальной стадии взаимодействия до достижения переходного состояния происходит поляризация связи С—Н с существенным усилением кислотности атома водорода без изменения заряда на платине.



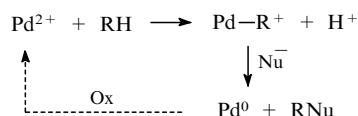
В присутствии более сильного основания, чем комплекс платины(II), выгоднее после разрыхления и поляризации связи С—Н [в результате начального этапа взаимодействия CH₄ с Pt(II)] перенести H^+ на молекулу основания, чем продолжать процесс окислительного присоединения. Связывание уходящей группы основанием является движущей силой процесса электрофильного замещения.⁴⁸ Примером такого взаимодействия может служить присоединение метана с участием комплексов циркония,⁵⁸ например $(RNH)_2Zr=NR$, где $R = Si(Bu-t)_3$.

Исследование реакций циклометаллирования показало, что циклопалладирование имеет преимущественно электрофильный характер, тогда как взаимодействие связи С—Н координированного лиганда с Pt(II) происходит, скорее, по механизму окислительного присоединения.⁵⁹ Тип механизма зависит от природы металла и субстрата или, что кажется более вероятным, баланс стерических и электронных факторов в каждом случае определяет конечный продукт. Так, например, скорость реакции циклометаллирования для PdX_2L_2 (L — затрудненный фосфин, $X = Cl, Br, I$) возрастает в ряду $Cl < Br < I$, в то же время для фосфитных комплексов мы имеем обратный ряд.⁵⁹

2. Реакции углеводородов с участием комплексов палладия

Палладий занимает особое место в ряду окислителей. Он является хорошим электрофилом,⁶⁰ типичным двухэлектронным окислителем и может быть реокислен достаточно мягкими окислителями, что делает возможным использование его в катализе.^{61–63}

Схема 1



а. Трифторацетат палладия(II)

Трифторацетат и ацетат палладия(II) в кристаллическом состоянии являются тримерами, однако в бензоле при 37°C трифторацетат, в отличие от ацетата, — мономер.^{32, 35, 39} Согласно данным рентгенофотозлектронных исследований, для соединений палладия(II) влияние лигандов сильно сказывается на положении уровня $Pd(3d_{5/2})$, интервал изменения энергии связи $E_{св}$ в зависимости от лигандов составляет 2 эВ. Особенно заметно увеличены энергии связи внутренних электронов атомов палладия в комплексах с лигандами, обладающими сильными π -акцепторными свойствами (табл. 1); наиболее близкое приближение к величине $E_{св} Pd(3d_{5/2})$ для палладия(IV) наблюдается в случае $Pd(O_2CCF_3)_2$, что согласуется с высокими акцепторными свойствами палладия в этом соединении.

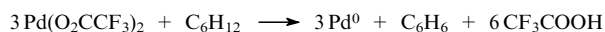
Таблица 1. Энергии связи Pd($3d_{5/2}$) в комплексах палладия

Комплекс	E , эВ	Ссылки
Pd (металл)	335.8	64
PdCl ₂	338.0	65
K ₂ PdCl ₄	338.4	65
Pd(O ₂ CCH ₃) ₂	338.8	64
Pd(CH ₃ CN) ₄ (PF ₆) ₂	339.5	66
Pd(CN) ₂	339.6	65
Pd(O ₂ CCF ₃) ₂	339.7	67
K ₂ PdCl ₆	340.3	65

6. Алканы и циклоалканы

Палладий отличается от платины меньшей устойчивостью d^6 -состояния Pd(IV) и меньшей прочностью связи Pd—C. Поэтому окислительное присоединение по связи C—H алканов для комплексов Pd(II) менее вероятно, чем для комплексов Pt(II). Напротив, оказалось, что реакции электрофильного замещения у атома углерода с участием Pd(II)-центра протекают весьма эффективно. В 1973–1974 гг. в системах PdSO₄—H₂SO₄ и Pd(O₂CCF₃)₂—безводная CF₃COOH было обнаружено поглощение алканов и бензола, сопровождающееся образованием металлического палладия.^{68,69}

Углеводороды (гексан, циклогексан, бензол) восстанавливали Pd(O₂CCH₃)₂ или Pd(O₂CCF₃)₂ в CF₃COOH при 92°C.⁶⁹ При соотношении Pd(O₂CCF₃)₂:CF₃COOH = 1:10 трифторацетат палладия образует устойчивый гомогенный раствор и дегидрирует циклогексан в соответствии со стехиометрическим уравнением



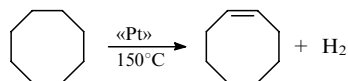
Наряду с бензолом обнаружены продукты его дальнейшего превращения — дифенил и фенилтрифторацетат. Отсутствие индукционного периода и автоускорения, а также прямые контрольные опыты исключили возможность протекания реакции на поверхности выпавшего металлического палладия. Реакционная способность углеводородов в реакции с трифторацетатом палладия уменьшается в следующем ряду: бензол > циклогексан > гексан.

Циклогексан и метилциклогексан также дегидрируются в присутствии так называемых комплексов Pt(III) [смешанно-валентных димеров Pt(II) и Pt(IV)] до бензола и толуола соответственно.⁷⁰ Следует отметить, что ацетаты палладия и платины в CH₃COOH инертны по отношению к углеводородам. Дегидрирование циклоалканов протекает, по-видимому, ступенчато, подобно дегидрированию углеводородов в присутствии Pd(II) в растворе H₂SO₄ (см.⁷¹). Подтверждением этому служит обнаружение небольших количеств циклогексена при дегидрировании циклогексана с участием комплексов Pt(III) и быстрое диспропорционирование циклогексена⁷² до циклогексана и бензола в присутствии трифторацетата палладия.

Дейтерообмен в насыщенных углеводородах в CF₃COOD при добавлении Pd(O₂CCF₃)₂, в отличие от комплексов платины, не наблюдается, что вызвано меньшей стабильностью алкилов палладия (см. схему 1) по сравнению с алкилами платины. Действительно, реакция ртутьорганических соединений R₂HgBr (R = CH₃, C₂H₅) с Pd(O₂CCF₃)₂ в CF₃COOD приводит в первом случае к этану, а во втором — к этилену, которые не содержат дейтерия.⁶⁸ Уменьшение параметра множественного обмена M (среднего числа атомов дейтерия, включаемых в молекулу продукта в течение одного акта взаимодействия) до 1.34 при H—D-обмене в циклогексане в присутствии Pt(O₂CCF₃)₂ в CF₃COOD по сравнению с хлоридными комплексами Pt(II) ($M = 1.8$) также свидетельствует об уменьшении стабильности связи Pt—C с увеличением акцепторной способности лиганда.⁷³ Следует

отметить, что при алкилировании Pt(O₂CCF₃)₂ бромидом этилртути в газовой фазе наблюдается существенное возрастание доли этилена, образующегося в результате β-элиминирования водорода (этилен:этан = 9:1), по сравнению с алкилированием PtCl₂(H₂O)₂ (этилен:этан = 1:3).

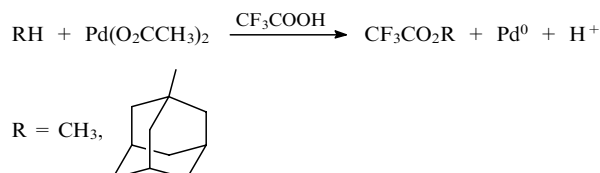
В работах^{74,75} показано, что замена хлорид-иона в комплексах Pt(II) на сильный π-акцепторный лиганд SnCl₃[−] позволяет проводить реакции в органических средах и благоприятствует протеканию дегидрирования и переноса водорода для циклогексена и циклогекса-1,3-диена, но не циклогексана. В ходе реакции выделялась металлическая платина, которая, однако, как и в случае H—D-обмена в присутствии PtCl₄^{2−} (см.¹), не оказывала каталитического влияния. Позднее было найдено, что нейтральный комплекс пятикоординированной Pt(II) с π-акцепторными лигандами, а именно, Pt(SnCl₃)₂[P(OR)₃]₃ (R = CH₃, C₂H₅), обладая электрофильными свойствами, дегидрирует циклоалканы с выделением молекулярного водорода.⁷⁶ Авторы считают, что активной частицей является координационно-ненасыщенный d^8 -ML₄ (16-электронный комплекс).



Таким образом, π-акцепторные свойства лигандов являются определяющими в предотвращении восстановления Pt(II) до Pt(0) в ходе реакции. Сильные σ-донорные свойства SnCl₃[−], которые должны способствовать переходу Pt(II) → Pt(0), имеют, очевидно, второстепенное значение. Это первый пример реакции такого типа для комплексов платины. Ранее было показано, что линейные и циклические алканы дегидрируются как термически, так и фотохимически, до соответствующих алкенов в присутствии комплекса IrH₂(OCOCF₃)[P(FC₆H₄)₃]₂ (см.⁴⁶). При термическом дегидрировании используется акцептор водорода, *трет*-бутилэтилен, необходимость в котором отсутствует при фотохимическом процессе. Активность данного комплекса иридия определяется способностью группы CF₃COO[−] выступать и как η¹-, и как η²-лиганд, что обеспечивает β-элиминирование в промежуточном алкилгидридном комплексе иридия Ir(H)(R)(η²-OCOCF₃)(PR₃)₂. Комплекс иридия с ацетат-анионом не активен в дегидрировании алканов. Термокаталитическое образование молекулярного водорода и циклооктена из циклооктана в присутствии комплексов родия описано также в работе⁷⁷. Отрицательный тест с металлической ртутью показал, что коллоидный металл, образующийся, по-видимому, при температурах 150–180°C, не участвует в превращении субстрата.

Как уже отмечалось,⁷² в присутствии трифторацетата палладия при комнатной температуре наблюдается быстрое диспропорционирование циклических олефинов. При введении малеиновой кислоты в качестве акцептора водорода происходит их дегидрирование до замещенных бензолов, причем скорость образования ароматического соединения в присутствии Pd(O₂CCF₃)₂ значительно выше скорости реакции с участием Pd(O₂CCH₃)₂.

Более поздние исследования расширили круг углеводородов, которые могут вступать в реакцию с Pd(II) в ТФК. При взаимодействии адамантана или метана с ацетатом Pd в ТФК при 80°C с выходом 60% образуются трифторацетат адамантана и метилтрифторацетат соответственно.

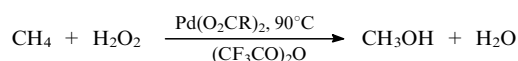


Указывается на существенную роль качества ацетата палладия, особенно при окислении метана. При проведении реакции с $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCD}_3)_2$ дейтерий в продуктах реакции не обнаружен, что, по мнению авторов, свидетельствует о стабильности ацетатной группы в условиях реакции. Кислород не влияет на реакцию, что говорит об отсутствии радикальных стадий. Тест с металлической ртутью на гетерогенность реакции — отрицательный.⁷⁹ Поскольку в ряде работ^{80, 81} указывается на невоспроизводимость высоких выходов продукта окисления метана в присутствии $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ в ТФК, то источником различий, вероятно, является ацетат-ион, присутствующий в работах^{78, 79}.

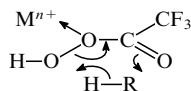
Даже в окружении фосфиновых лигандов $\text{Pd}(\text{II})$ -центр сохраняет высокие электрофильные свойства при атаке ароматических связей $\text{C}-\text{H}$. Исследовано алкилирование ароматических соединений алкильными комплексами палладия, в частности, $(\text{PhCH}_2)\text{ClPd}(\text{PPh}_3)_2$. Эксперименты с использованием смеси $\text{C}_6\text{H}_6:\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5 = 1:1$ показали,⁸² что скорость алкилирования анизол в три раза выше, чем бензола, что подтверждает электрофильный характер частицы RPd^+ .

Трифторацетаты платины и родия также взаимодействуют с метаном при 80–150°C и давлении 10–15 МПа с образованием метилтрифторацетата (0.5–5.0%), черни металла, CO_2 и фтороформа.⁸¹ Наличие CF_3H среди продуктов указывает на неустойчивость ТФК в условиях реакции и возможное участие трифтометильного радикала или катиона в процессах разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в метане. Присутствие ацетат-иона, еще менее устойчивого по отношению к декарбоксилированию, может с высокой вероятностью приводить к образованию аналогичных интермедиатов в системах на основе ацетата палладия.^{78, 79} Эти интермедиаты могут быть причиной высокого выхода метилтрифторацетата, невоспроизводимого в системах на основе $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$.

Пероксид водорода использован в качестве окислителя в реакциях метана с $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) в трифторуксусном ангидриде [90°C, $p(\text{CH}_4) = 9$ МПа].⁸³ Показано, что выход $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ в зависимости от времени проходит через максимум. Из-за гидролиза $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ реакция окисления метана может быть представлена уравнением



Избыток трифторуксусного ангидрида (ТФА) связывает воду, выделяющуюся в ходе реакции, предотвращая гидролиз эфиров. В этой системе $\text{Pd}(\text{II})$ может либо окислять метан, превращаясь в соединение $\text{Pd}(0)$, которое окисляется затем CF_3COOOH с замыканием каталитического цикла, либо оказывать электрофильное содействие в реакции молекулы CF_3COOOH с CH_4 путем координации с кислородом пероксигруппы в переходном состоянии типа⁸⁴



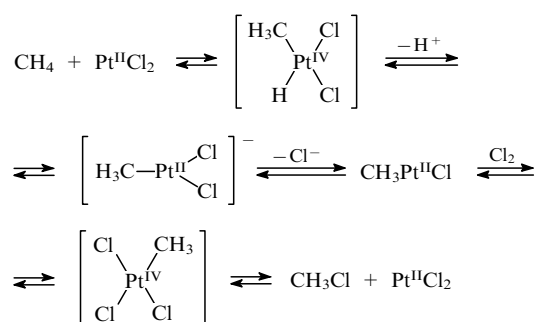
Указывается, что в условиях реакции ацетатная группа окисляется с образованием метилтрифторацетата. Аналогичные данные по окислению CH_3COO^- в присутствии MnO_4^- с образованием $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ представлены в работе⁸¹.

Обнаружено, что в системе $\text{V}^V-\text{H}_2\text{O}_2-\text{RCOOH}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ в мягких условиях [$p(\text{CH}_4) = 3-3.5$ МПа, 20°C] одним из продуктов окисления метана является метилтрифторацетат.⁸⁵

Облучение светом раствора адамантана и $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ в CH_3CN приводит к окислению углеводорода в основном по третичной $\text{C}-\text{H}$ -связи.⁸⁶ Алкил(арил)-трифторацетаты образуются при облучении светом растворов алканов (аренов) в ТФК в присутствии ванадат-иона.⁸⁷

Метан в присутствии нанесенного высокоэлектрофильного комплекса $\text{Rh}(\text{III})$ хлорируется с образованием преимущественно хлористого метила.⁸⁸ Авторы этой работы предположили, что координационно-ненасыщенный $\text{Rh}(\text{III})$ атакует связь $\text{C}-\text{H}$ углеводорода. При этом происходит миграция протона к лиганду в координационной сфере родия. Более детальное изучение возможности образования в этой системе каталитически активного $[\text{SiO}]-\text{Rh}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)(\text{H})$ показало,⁸⁹ что активация связи $\text{C}-\text{H}$ является, по-видимому, результатом классического механизма диссоциации связи $\text{C}-\text{H}$ алкана на поверхности металла, а не электрофильным расщеплением в присутствии $\text{Rh}(\text{III})$.

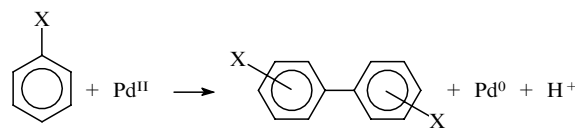
Получен⁹⁰ модифицированный платиной(II) гетерогенный катализатор окислительного хлорирования метана $\text{CuCl}_2 + \text{Pt}^{\text{II}}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который более активен в результате появления нового маршрута, включающего образование метильных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$. Метилплатина(II) далее окисляется молекулярным хлором с выделением CH_3Cl . Опираясь на данные работ^{2, 90}, Ола⁵⁵ показал перспективность гетерогенно-каталитической технологии получения метанола и олефинов через метилгалогениды.



Найден новый селективный низкотемпературный (200–400°C) катализатор $[\text{PdCl}_2-\text{H}_9(\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40})]/\text{SiO}_2$ окислительного хлорирования метана с образованием хлористого метила.⁹¹ Отсутствие в продуктах реакции полихлорметанов и молекулярного хлора может указывать на электрофильные свойства системы, что согласуется с поведением палладия в других реакциях. Отмечается,^{92, 93} что селективность окисления углеводородов в присутствии гетерогенного аналога ($\text{PdSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (220°C)) ниже, чем для гомогенной системы.³ Одной из функций H_2SO_4 как сильной брэнстедовской кислоты является увеличение окислительной способности и усиление электрофильной способности $\text{Pd}(\text{II})$.

в. Ароматические соединения

Окислительное сочетание аренов под действием соединений палладия(II) открыто в 1965 г.⁹⁴ Эти реакции протекают в органических и реже в водных растворах при температуре не выше 120°C.



$\text{X} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Hal}, \text{Ar}, \text{OR}, \text{O}_2\text{CR}, \text{OH}$ и др.

В общем случае образуется смесь всех возможных изомеров диариллов, соотношение которых определяется природой заместителя X .

При использовании $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ вместо комплекса $\text{PdCl}_2-\text{CH}_3\text{COONa}$ наряду с окислительной димеризацией происходит ацетоксилирование в ядро, а в случае метилзамещенных бензолов — в алкильную группу. Хлорная кислота

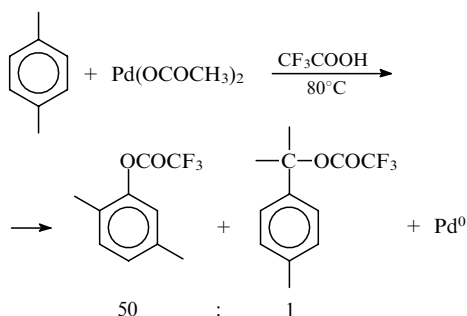
ингибирует реакцию ацетоксилирования, а введение ацетата натрия повышает выход продуктов, ацетоксилированных по метильной группе.^{61, 62, 95, 96}

Реакции Pd с ароматическими соединениями в ТФК занимают особое место. Бензол и его производные с электроноакцепторными группами восстанавливают трифторацетат палладия с образованием в основном продуктов окислительной димеризации,⁶⁷ а также небольших количеств трифторацетоксилированных производных в условиях, при которых ацетат палладия инертен по отношению к ароматическим соединениям. Преимущественное образование продуктов окислительного сочетания связано с уменьшением основности лиганда при переходе от ацетата к трифторацетату.

Палладийорганические соединения удалось выделить при взаимодействии бензола и нафталина с трифторацетатом палладия в трифторуксусной кислоте. На основании химических реакций, спектров ИК и ЯМР, авторы⁹⁷ рассматривают эти соединения как π -ареновые комплексы, в которых существует связь Pd—C. Ацетат палладия(II) реагирует с бензолом в присутствии диалкилсульфидов при 70°C с образованием нового комплекса дифенилтрипалладия(II), $(R^1SR^2)PhPd(\mu-CH_3CO_2)_2Pd(\mu-CH_3CO_2)_2PdPh(R^1SR^2)$, где $R^1 = R^2 = t-Bu, i-Bu, i-Pr, Et, CH_2Bu-t$ (см.⁹⁸). Проведенное исследование этих комплексов показало наличие в их структуре двух фенильных и четырех мостиковых ацетатных групп.

Как уже отмечалось выше,⁶⁷ бензол, моно-, ди- и полизамещенные бензолы восстанавливают Pd(II) в ТФК. При этом бензол, *m*-ксилол, 1,2,3-триметилбензол образуют, в основном, диарилы. Для толуола и *n*-ксилола появляется другой маршрут, приводящий к диарилметанам, который становится основным для ароматических соединений с низким потенциалом ионизации.⁹⁹

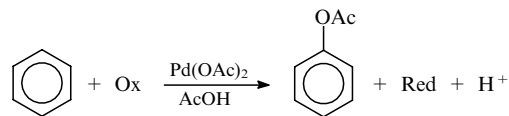
Исследования взаимодействия трифторацетата палладия с бензолом, *n*-диметоксибензолом, *n*-ксилолом и толуолом подтвердили электрофильный характер процесса,⁷⁹ поскольку бензильные связи C—H почти не подвергались атаке Pd, как и в работе¹⁰⁰. При этом увеличение скорости окисления бензолов с электронодонорными группами (дана в скобках) в ряду *n*-диметоксибензол (1), *n*-ксилол (0.1), толуол (0.02), бензол (0) находится в соответствии с электрофильной атакой палладия на связь C—H, а величина первичного кинетического изотопного эффекта (k_H/k_D) для окисления толуола и толуола-*d*₈ равна 5.0, что характерно для аналогичных электрофильных систем.^{61, 62} Следует отметить, что авторы работы⁷⁹ при анализе реакционной способности ароматических соединений принимают во внимание только реакцию ацетоксилирования и игнорируют реакцию окислительного сочетания.



г. Влияние окислителя

Реакции ароматических соединений с участием палладия могут быть проведены в каталитическом режиме при использовании достаточно мягких окислителей. Однако окислитель не только участвует в реокислении палладия, но и

способен изменить направление реакции.¹⁰⁰ В отсутствие окислителя наблюдается только окислительное сочетание, а в присутствии окислителя — реакция ацетоксилирования.

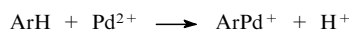


Кроме того, в ароматическом кольце возможно замещение на внешний нуклеофил, $Nu = N_3^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, CN^-, SCN^-$. Эберсон и соавт.¹⁰¹ детально исследовали реакцию ацетоксилирования в ядро. Они показали, что использование комплекса палладия с дипиридилом и $K_2S_2O_8$ как окислителя позволяет провести ацетоксилирование с меньшей долей *m*-изомера.¹⁰¹ Для окисления палладия, образующегося в результате взаимодействия нафталина с $Pd(O_2CCH_3)_2$ в растворе ТФК, также использован персульфат калия.⁷⁸ Применение кислорода как окислителя Pd(0) (см.¹⁰²) в реакциях ароматических соединений с Pd(II) приводит, в отличие от других окислителей, к образованию продуктов окислительного сочетания.¹⁰⁰ Диарилы с высокими выходами в присутствии кислорода образуются также и в системах на основе солей палладия и гетерополикислот.¹⁰³ Окисление толуола кислородом в системе $Pd(OAc)_2 - Sn(OAc)_2 - KOAc - AcOH$ происходит с образованием бензилацетата, что свидетельствует о влиянии компонентов системы на характер протекающих в ней процессов.¹⁰⁴ В частности, при окислении солей двухвалентного олова получают активные интермедиаты (например OH-радикал),¹⁰⁵ которые и могут быть ответственны за атаку метильной группы в упомянутой системе.

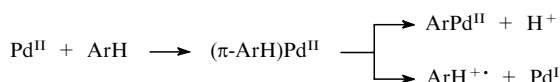
Были предприняты попытки дегидрирования циклогексана трифторацетатом палладия в трифторуксусной кислоте в условиях реокисления палладия. Оказалось, что ТФК активирует такие окислители, как Cr(VI), Mn(VII), повышая их акцепторные свойства настолько, что они оказываются способными к быстрому окислению углеводородов без участия палладия.^{70, 81} Однако ароматические соединения образуются только в присутствии палладия(II). Аналогичные результаты получены Сеном и соавт.¹⁰⁶ для большого круга производных циклогексана.

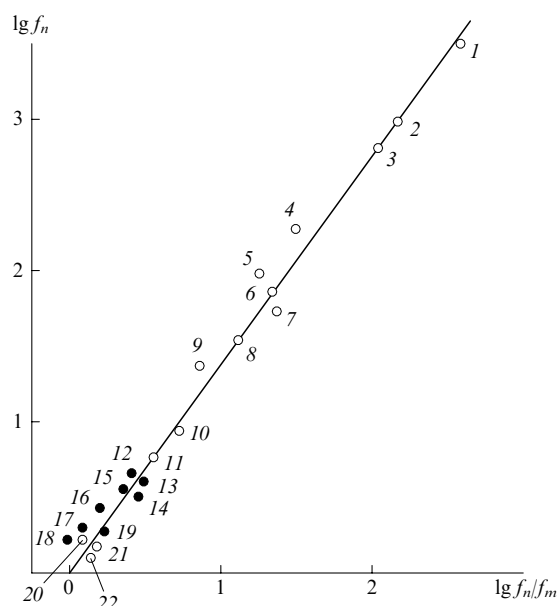
д. Механизм взаимодействия углеводородов с палладием

Принятый механизм окисления аренов Pd(II) включает образование палладийорганического интермедиата и его превращения без участия свободных радикалов.^{61, 62}



Как показано Кожевниковым с соавт.¹⁰⁷ на примере изучения окисления *o*- и *n*-ксилолов трифторацетатом палладия(II) в ТФК, образование диарилметанов в сильно кислой среде может быть объяснено одноэлектронным переносом с участием ароматических катион-радикалов в качестве интермедиатов, подобно окислению солями Co(III) и Pb(IV).¹⁷ Механизм окисления метилбензолов палладием(II) (палладирование или электронный перенос) зависит от типа арена и кислотности среды.





Соотношение селективностей для замещения в ядре толуола.¹⁰⁸

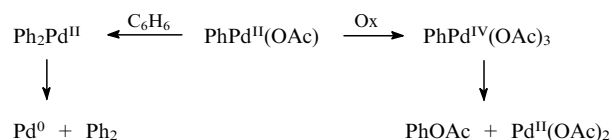
Черные точки — реакции с Pd(II). Бромирование: Br₂, 85%-ная AcOH, 25°C (1); хлорирование: Cl₂, AcOH, 25°C (2); бензоилирование: PhCOCl в PhNO₂, 25°C (3); таллирование: Tl(O₂CCF₃)₃, CF₃COOH, 10°C (4), 73°C (5); нитрование: HNO₃, 90%-ная AcOH, 45°C (6); таллирование: Tl(OAc)₃ + H₂SO₄, AcOH, 70°C (7); меркурирование: Hg(OAc)₂ + HClO₄, AcOH, 50°C (8), Hg(OAc)₂, AcOH, 50°C (9); сульфирование: MeSO₂Cl + AlCl₃, 100°C (10); изопротипирование: *i*-C₃H₇Br + Ga₂Br₂, 25°C (11); палладирование: Pd(OAc)₂ + H₂SO₄, AcOH, 95°C (12), Pd(OAc)₂ + HClO₄, AcOH, 55°C (13), 95°C (14), PdCl₂ + NaOAc, AcOH, 90°C (15), Pd(OAc)₂ + CF₃COOH, AcOH, 95°C (16), Pd(OAc)₂ + NaOAc, AcOH, 95°C (17); палладирование: Pd(OAc)₂ в AcOH, 95°C (18); каталитическое сочетание: Pd(OAc)₂ в ArH, *p*(O₂) = 2.5 МПа, 150°C (19); радикальное арилирование: атакующий радикал *p*-NO₂C₆H₄, 20°C (20), *p*-MeC₆H₄ (21), Ph (22)

В работе¹⁰⁸ на примере реакций толуола проведено сопоставление палладирования с другими реакциями ароматического замещения в виде соотношения селективностей Брауна $\lg f_n = a \lg f_n/f_m$ (для толуола $a = 1.31$), которое характеризует связь между субстратной f_n и позиционной f_n/f_m (позиционная селективность характеризует избирательность атаки в различные положения ядра) селективностями замещения в ядре ArH. Рисунок показывает, что палладирование — наименее селективная реакция в ряду процессов элек-

трофильного замещения, приближающаяся по селективности к радикальному замещению, которое имеет близкую к статистической избирательность по мета- и пара-изомерам.

В табл. 2 приведены значения сродства к электрону и возбуждения электрона для ряда электрофилов — переходных металлов и традиционных кислот Льюиса.⁶⁰ Видно, что сродство к электрону Pd(II) сравнимо с этими величинами у Zn(II) и Hg(II). Однако Pd(II) имеет значительно меньшую величину энергии возбуждения. Это приводит к тому, что в случае палладия осуществляется сильное донорно-акцепторное взаимодействие (палладий — мягкая кислота по теории ЖМКО Пирсона) с алкенами и ароматическими соединениями, результатом которого является компенсация влияния полярных (электронных) эффектов заместителей в ядре ArH на реакционный центр. Аналогичный результат получен при исследовании H—D-обмена и окисления замещенных бензолов в присутствии «мягких» кислот — комплексов платины(II).¹⁰⁹ С ростом «жесткости» лигандного окружения палладия(II) (переход от CH₃COO[−] к электроноакцепторным CF₃COO[−] и ClO₄[−]) эффективность компенсации снижается вследствие ослабления дативной связи. При этом возрастает как селективность палладирования, так и его скорость. Электрофильный характер металлизации аренов возрастает в ряду Pd(II) < Hg(II) < Tl(III), значения ρ составляют −2.2 (см.¹¹⁰), −5.3 (см.¹¹¹), −7.5 (см.¹⁰⁸) соответственно.

Подобно тому, как для H—D-обмена и окислительного хлорирования алканов в присутствии комплексов платины(II) и (IV) было предположено и кинетическими методами доказано^{2, 112, 113} существование общего интермедиата, так и в случае реакций палладирования должно быть общее промежуточное соединение, которое дает продукты окислительного сочетания в отсутствие добавленного окислителя и продукты ацетоксилирования в ядро в его присутствии. Величина первичного изотопного эффекта и зависимость скорости реакции от концентрации добавленного окислителя интерпретированы в рамках представлений об арилпалладии(II) и арилпалладии(IV) как интермедиатах, приводящих к биарилам и арилацетатам соответственно.^{19, 114}



3. Карбоксилирование и окисление углеводородов с участием палладия(II)

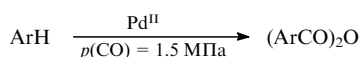
Образование реакционноспособных палладийорганических соединений при взаимодействии углеводородов с Pd(II) позволило осуществить ацетоксилирование, окислительное сочетание аренов, арилирование олефинов, а также реакции прямого окисления и карбоксилирования ароматических соединений и алканов.

Проведено стехиометрическое карбоксилирование аренов оксидом углерода в присутствии ацетата палладия.¹¹⁵ Найдено, что реакционная способность монозамещенных бензолов уменьшается в соответствии с электрофильным характером реакции в следующем ряду заместителей: OCH₃ > CH₃ > H > Cl. Сообщается¹¹⁶ о реализации одностадийного синтеза ангидридов ароматических кислот из таких соединений, как бензол, толуол, анизол, хлорбензол, тиофен и фуран, причем последние карбонилируются в β -положение. Существенным отличием условий реакции от описанных в работе¹¹⁵, является присутствие 1,2-дибромэтана, роль которого авторы¹¹⁶ видят в реокислении металлического палладия, образовавшегося в ходе реакции. Другие полигалогенные соединения уменьшали выход ангидридов.

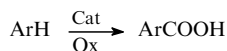
Таблица 2. Энергия возбуждения [$nd^x \rightarrow nd^{x-1}(n+1)p^1$] и сродство к электрону для ряда ионов металлов

Ион	Энергия возбуждения, эВ	Сродство к электрону, эВ
Rh(I)	1.6 ^a	7.31
Ir(I)	2.4 ^a	7.95
Pt(II)	3.05 ^a	18.56
Pd(II)	3.39 ^a	19.42
Cu(I)	8.25	7.72
Ag(I)	9.94	7.59
Zn(II)	17.1	17.96
Cd(II)	16.6	16.90
Hg(II)	12.8	18.75
Tl(III)	18.3	29.80

^a Приведены значения для Rh⁰, Ir⁰, Pd^I и Pt^I.



В присутствии *трет*-бутилгидропероксида синтез ароматических кислот с участием палладия(II) в растворе AcOH, позволяющей использовать низкое давление оксида углерода, становится каталитическим.^{117, 118}

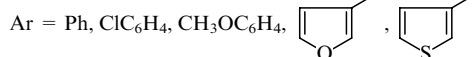
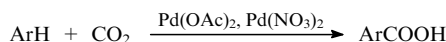


Cat = Pd(OAc)₂

Ox = *t*-BuOOH, CH₂=CHCl, AcOH, *p*(CO) = 0.1 МПа

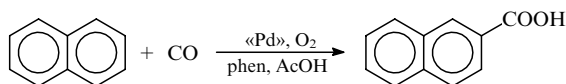
Интересно отметить, что некоторые окислители — H₂O₂, *m*-ClC₆H₄COOH, O=C₆H₄=O, CuCl₂, Pb(OAc)₄, FeCl₃, K₂S₂O₈ — снижают выход продуктов окислительного карбоксилирования.

Внедрение CO₂ в связь Pd—C палладийорганического соединения приводит к образованию кислот, селективность реакции низкая,¹¹⁹ реакционная способность CO₂ составляет примерно 0.01 от реакционной способности CO. Совместное использование Pd(II) и *t*-BuOOH повышает выход ароматических кислот и в этом случае.



Распределение изомеров для замещенных бензолов соответствует их распределению при электрофильном замещении в ароматическом соединении.

β-Нафтоиная кислота может быть получена с селективностью более 80% путем одностадийного карбоксилирования нафталина оксидом углерода в присутствии палладия(II) в мягких условиях.¹²⁰



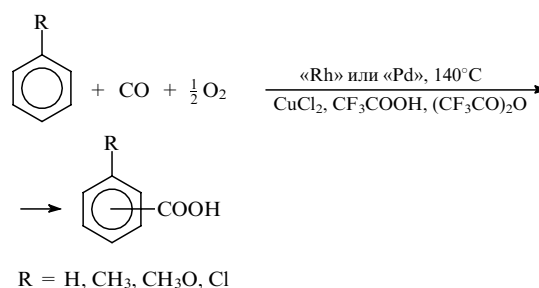
Существенно, что максимальный выход β-нафтоиной кислоты достигается при одновременном присутствии уксусной кислоты, кислорода и *о*-фенантролина (phen), причем последний регулирует селективность реакции. Палладий на угле или палладиевая чернь также, как и ацетат палладия(II), катализируют реакцию карбоксилирования нафталина. Реакция проходит, по-видимому, через стадию образования σ-арильного комплекса палладия(II) путем электрофильного замещения водорода в ароматическом соединении в случае Pd(II) или окислительного присоединения нафталина в случае Pd(0). Возможно, что в ходе реакции образуются большие кластеры палладия, которые и являются катализаторами карбоксилирования.¹²¹

Карбоксилирование ароматических связей C—H оксидом углерода, катализируемое палладием, проходит с высокими выходами и в мягких условиях [*p*(CO) = 0.1 МПа, 20–50°C] в трифторуксусной кислоте в присутствии ацетата натрия в качестве сокатализатора.¹²² Выход продуктов соответствует стехиометрическому расходу палладия, однако реакция может быть проведена в каталитическом режиме при участии NaNO₃, Tl(O₂CCF₃)₃, Hg(O₂CCF₃)₂ подобно карбоксилированию фенилмеркурхлорида в присутствии Pd(II).¹²³ С замещенными ароматическими соединениями, такими как анизол и толуол, реакция является типичным процессом электрофильного замещения. Электрофильный характер реакции согласуется с положительным эффектом, который оказывает добавление сильных (CF₃COOH) кислот. Поскольку в при-

сутствии окислителя региоселективность процесса увеличивается по сравнению со стехиометрической реакцией, то, вероятно, соединения Tl(III) и Hg(II) не только окисляют образующийся Pd(0), но и играют роль орто- и пара-направляющего агента. Менее ясна роль ацетата нат-рия. С одной стороны, его присутствие должно уменьшать электрофильные свойства палладия (по сравнению с трифторацетатом), а с другой — стабилизировать каталитическую систему по отношению к восстановлению палладия оксидом углерода. Эти положения требуют существования оптимального отношения Pd : NaOAc.

Карбоксилирование связей C—H тиофена и фурана оксидом углерода, катализируемое палладием, протекает в уксусной кислоте (оба соединения нестабильны в ТФК) с участием карбоксилатов Hg(II) и Tl(III) в мягких условиях [*p*(CO) = 0.1 МПа, 20–50°C].¹²⁴

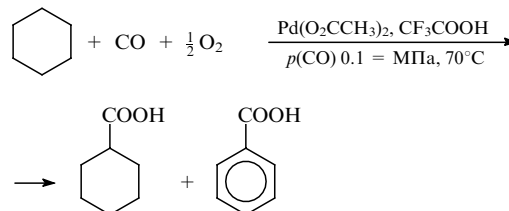
Окислительное карбоксилирование бензола и его производных в присутствии трифторацетата родия(III), а также соединений палладия и меди, исследовано в работе¹²⁵.



Отметим, что замена родия в виде Rh(O₂CCF₃)₃ на Pd(O₂CCF₃)₂ приводит к существенному возрастанию суммарного выхода толуиловых кислот. Показано, что трифторацетат родия(III), в соответствии с данными работы¹²⁶, является электрофилом, ориентирующим карбоксильную группу преимущественно в пара-положение. Заметим также, что компоненты системы — соединения меди(II), CuX₂, (X = CH₃COO, CF₃COO, ClO₄) сами довольно эффективно катализируют карбоксилирование ароматических соединений.

Катализатор Rh³⁺/нафийон реагирует как сильный электрофильный агент:¹²⁷ *n*-толуиловая кислота образуется при этом с селективностью 94%.

Первая работа по карбоксилированию циклоалканов оксидом углерода без облучения в присутствии палладия(II) была выполнена японскими исследователями.¹²⁸

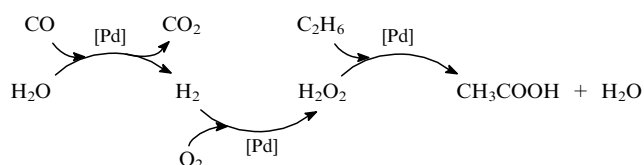


Циклогексанкарбоновая и бензойная кислоты получают в молярном отношении 1 : 3. Пероксидисульфат калия и в этом случае оказался удобным окислителем.^{129–131} Введение метилового спирта, увеличение времени реакции и температуры значительно увеличивают выход циклогексанкарбоновой кислоты.¹²⁹ Реакционная способность связей C—H циклоалканов уменьшается при переходе от третичных к первичным связям.¹³⁰ В случае гексана 1-, 2- и 3-карбоновые кислоты получают в молярном отношении 2 : 29 : 20 (см.¹²⁹), что заметно отличается от фотохимической реакции карбоксилирования алканов в присутствии RhCl(CO)[P(CH₃)₃]₂ (см.⁹). В связи с этим интересны результаты по окислению и окисли-

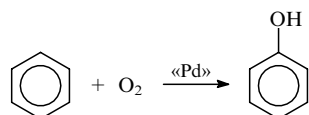
тельному карбонилированию метана в присутствии персульфата калия в водном растворе.¹³² Показано, что анион-радикал $\text{SO}_4^{\cdot-}$, генерируемый из $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, при 105–115°C отрывает атом водорода от метана и этана с образованием алкильного радикала, который далее может эффективно взаимодействовать с оксидом углерода, давая ацильный радикал, превращающийся на конечных стадиях с высокими выходами в карбоновые кислоты, CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ соответственно. Возможно, что эта реакция вносит заметный вклад в окислительное карбонилирование циклоалканов в присутствии системы $\text{Pd(II)}-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [выход карбоновых кислот, считая на взятый палладий Pd(II) , достигал 19000%].¹³¹

Карбонилирование метана оксидом углерода в растворе ТФК в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ как окислителя возможно при участии комплексов меди, что предполагает механизм реакции, отличный от механизма карбоксилирования циклогексана с участием σ -палладийорганического соединения.¹³³

Высокоэффективная система для прямого окисления низших алканов кислородом в водном растворе предложена в работе¹³⁴. Катализатором низкотемпературного синтеза карбоновых кислот служит Pd/C .



Осуществлено прямое гидроксирование бензола молекулярным кислородом или H_2O с образованием фенола, протекающее через стадию активации связи $\text{C}-\text{H}$ соединениями палладия(II). Температура реакции значительно выше температуры, необходимой для карбоксилирования ароматических соединений CO или реакции окислительного сочетания. Для селективного синтеза фенола требуется присутствие монооксида углерода, фенантролина и кислоты.¹³⁵



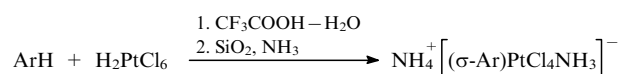
Влияние CO на селективность гидроксирования ароматических соединений в присутствии Pd(II) связывается с возможностью акцептирования одного атома кислорода с образованием CO_2 , тогда как другой внедряется в связь $\text{Pd}-\text{C}$. Уменьшение концентрации палладия приводит к увеличению выхода фенола. В отсутствие CO кроме фенола образуется дифенил.¹³⁶

4. Реакции ароматических соединений с участием Pt(IV)

Исследовано взаимодействие комплексов Pt(II) и Pt(IV) с ароматическими углеводородами.¹³⁷ Глубина восстановления Pt(IV) при окислительном сочетании толуола в системе $\text{Hg}(\text{OAc})_2-\text{H}_2\text{PtCl}_6-\text{AcOH}$ зависит от кислотности среды: в слабокислой среде восстановление идет до Pt(II) , в сильно-кислой — до Pt(0) с образованием в последнем случае двух молей дитолуила на один моль платины(IV). Введение хлорной кислоты, как и в случае Pd(II) , по-видимому, увеличивает электрофильность Pt(II) , что подтверждается данными работы¹³⁸ о большей активности комплексов платины(II) с низким содержанием хлора — $\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ и $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ — в окислении бензола.

Методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C получены доказательства образования относительно устойчивых промежуточных метильных и фенильных соединений Pt(IV) при окислении метана и бензола в системе $\text{Pt(II)}-\text{Pt(IV)}$.^{12, 139}

Дальнейшие исследования показали, что σ -арильные комплексы платины(IV) могут быть получены с выходом до 95% при нагревании ароматического соединения ArH с H_2PtCl_6 в CH_3COOH или в смеси $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ (см.^{140, 141}).

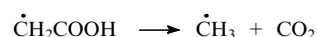


Комплексы нафталина и *o*-нитротолуола охарактеризованы данными рентгеноструктурного анализа.^{140, 142} Методом конкурирующих реакций установлено,^{143, 144} что относительные скорости реакции с участием PhX , значения которых даны в скобках, убывают в следующем ряду X : OH (16), OCH_3 (8.5), CH_3 (3.0), C_2H_5 (2.7), OC_2H_5 (2.0), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (1.9), H (1.0), Ph (0.9), F (0.9), COCH_3 (0.1), COOH (0.09), Cl (0.08), NO_2 (0.04). Логарифмы этих величин коррелируют с константами Гаммета σ и Брауна σ^+ (параметры ρ и ρ^+ равны -3.0 и -1.5 соответственно). На основании полученных данных предложен механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре с участием комплексов Pt(IV) .¹⁴⁵ По своему поведению в реакциях металлизации аренов платина(IV) напоминает комплексы палладия(II) (значения ρ и ρ^+ составили -3.0 и -2.2 соответственно).^{110, 144}

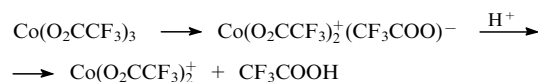
Интересно, что взаимодействие мезитилена с PtCl_6^{2-} в ТФК с образованием (2,4,6,3',5'-пентаметил)дифенилметана на первой стадии, по-видимому, включает перенос электрона от арена на комплекс Pt(IV) . Таким образом, поведение Pt(IV) подобно поведению Pd(II) в трифторуксусной кислоте.¹⁴⁶

5. Окисление углеводородов карбоксилатами Co(III) , Mn(III) , Pb(IV) , Ag(II)

Для окисления алкилароматических углеводородов применяются карбоксилаты Co(III) , Mn(III) , Pb(IV) .^{17, 19} В то время как ацетат кобальта(III) в AcOH стабилен даже при высокой температуре, ацетат марганца(III) разлагается уже при слабом нагревании с образованием радикалов, которые принимают участие в дальнейших реакциях.



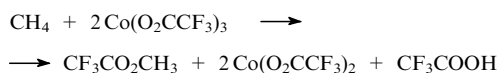
Этот механизм характерен для ароматических соединений с ионизационным потенциалом свыше 8 эВ. В присутствии более легко окисляющихся соединений $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ реагирует по механизму электронного переноса с образованием катион-радикала ароматического соединения. При добавлении сильной кислоты этот путь становится единственным.¹⁴⁷ Введение сильной кислоты, такой как CF_3COOH , играет решающую роль во взаимодействии этих окислителей с бензолом, толуолом и насыщенными углеводородами.^{148–152} Эффект ТФК может быть отнесен за счет образования катионной частицы, делающей Co(III) более сильным электрофилом.¹⁴⁷



В результате окисление алканов ацетатом кобальта(III) в ТФК становится возможным при низких температурах. В инертной атмосфере продуктами реакции являются эфиры, в то время как в присутствии кислорода образуются кетоны. Если в качестве активатора использовалась CCl_3COOH , то в инертной атмосфере получались алкилхлориды, преимущественно вторичные. Трифторацетат кобальта(III) в ТФК количественно восстанавливался циклооктаном и 2,3-диметилбутаном за 2 и 3 ч соответственно, но эфиры образовывались с низким выходом. Циклогексилтрифторацетат в ана-

логичных условиях получался с выходом 35%, что свидетельствует о его дальнейшем превращении в условиях реакции (например, отщепление ТФК и последующие реакции циклогексена). Однако бензол количественно окислялся до фенола-ацетата с участием $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ при комнатной температуре.¹⁵¹

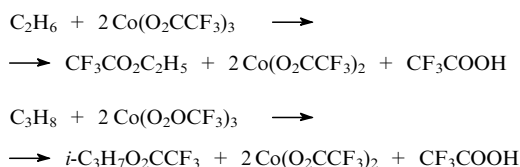
Изучено взаимодействие трифторацетатов Mn(III) , Fe(III) , Co(III) , Cu(II) и Pb(IV) с метаном в растворе трифторуксусной кислоты при температуре 100–200°C и давлении метана 1–4 МПа. Активность трифторацетатов металлов падает в ряду $\text{Co(III)} > \text{Mn(III)} > \text{Pb(IV)} \gg \text{Cu(II)} > \text{Pd(II)}$; $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ был не активен. Образование метилтрифторацетата в случае кобальта(III) достигает 90% и проходит в соответствии со следующим уравнением:^{80, 153}



Дальнейшее исследование этой системы показало, что добавление к метану кислорода (0.1–0.5 МПа) приводит к каталитическому синтезу $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ из метана. Одинаковые выходы метилтрифторацетата достигались в системах $\text{Co(III)}-\text{O}_2-\text{CH}_4$ и $\text{Co(II)}-\text{O}_2-\text{CH}_4$ (см.⁸⁰).



Найдено,¹⁵⁴ что этан и пропан в аналогичных условиях также реагируют с $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ в растворе ТФК с образованием алкилтрифторацетатов в качестве основных продуктов.



Это взаимодействие, как и в случае метана, сопровождается декарбоксилированием ТФК, катализируемым солями кобальта, с образованием CO_2 и CF_3H . Окисление этана и пропана является менее селективным процессом, чем окисление метана. Предложена схема взаимодействия, включающая прямой перенос электрона от молекулы алкана RH к Co(III) с образованием катион-радикала $\text{RH}^{+\cdot}$ на первой стадии, подобно окислению алканов в присутствии $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$.

Найдено, что бис(бипиридил)пероксидисульфат Ag(II) окисляет ароматические соединения в уксусной кислоте при комнатной температуре. Система становится каталитической по серебру при использовании избытка персульфата калия.¹⁵⁵

Адамтан и другие циклические соединения с хорошим выходом окисляются до адамантил- и циклоалкилтрифторацетатов¹⁵⁶ «пероксидом» серебра Ag(I)Ag(III)O_2 , генерирующим активный комплекс Ag(III) в смеси ТФК–ТФА (ТФА — трифторуксусный ангидрид).

6. Окисление углеводородов Mn(VII) , Cr(VI) , Ru(IV) в уксусной кислоте

Изучено окисление алканов, циклоалканов и ароматических соединений перманганатом калия KMnO_4 в водной трифторуксусной кислоте. Найдено, что окислительная способность Mn(VII) возрастает с ростом концентрации кислоты. Скорость окисления алканов Mn(VII) чувствительна к структурным различиям в субстрате, в частности, к разветвлению цепи. По селективности окисления первичных, вторичных и третичных связей $\text{C}-\text{H}$ наблюдается ряд величин удельных

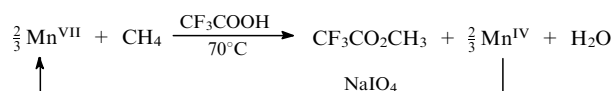
скоростей: 1, 60 и 2100 соответственно. Скорость окисления увеличивается с увеличением длины цепи; метиленовая группа более реакционноспособна, чем метильная. С введением в углеродную цепь электрооакцепторных заместителей скорость реакции падает. Первичный изотопный эффект, определенный для $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{C}_6\text{D}_{12}$ и равный 4.3, подтверждает, что стадией, контролирующей скорость реакции, является расщепление связи $\text{C}-\text{H}$. Авторы работы¹⁵⁷ предположили, что активной частицей является перманганил-катион MnO_3^+ в свободном виде или в виде эфира $\text{MnO}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)$.

По расходу субстрата измерены константы скорости и субстратные селективности первой стадии окисления RH (C_2-C_8 -алканы, бензол, толуол) перманганатом в растворах ТФК– H_2O (см.¹⁵⁸). Эти данные существенно отличаются от результатов работы¹⁵⁷, полученных стандартным методом по расходу окислителя. Приведены аргументы в пользу того, что в растворах ТФК реагентами являются MnO_4^- , HMnO_4 , $\text{MnO}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)$, вклад последнего становится существенным при концентрациях ТФК более 50 мас. %

Толуол в ТФК в присутствии Mn(VII) окисляется до CO_2 , но с увеличением концентрации воды растет выход бензойной кислоты;¹⁵⁹ быстрая деградация ароматического соединения, следующая за электрофильной атакой MnO_3^+ , также отмечается в работе¹⁵⁷.

Растворы KMnO_4 в смеси ТФК–ТФА способны селективно окислять метан до продукта его двухэлектронного окисления — метилтрифторацетата.^{160–161} В течение нескольких часов при 60°C и $p(\text{CH}_4) = 20$ МПа в растворе образуется метилтрифторацетат и метилформиат, суммарный выход которых достигает 90% в расчете на израсходованные окислительные эквиваленты марганца(VII), превращающегося в ходе реакции в неактивные по отношению к метану и плохо растворимые соединения Mn(IV) и Mn(III) , присутствующие в соотношении 3:1. Также образуется 2–4% диметилформалия $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$. В продуктах реакции зарегистрированы фтороформ и углекислый газ, количество которых соответствует расходу ~10% окислительных эквивалентов Mn(VII) на декарбоксилирование ТФК. Добавки небольших количеств воды резко снижают выход продуктов парциального окисления за счет гидролиза эфиров до метанола, который относительно быстро окисляется перманганатом калия до CO_2 . Использование метана, обогащенного ^{13}C , дает продукты, содержащие соответствующее количество изотопа ^{13}C . В первичном взаимодействии с молекулой метана Mn(VII) участвует в форме катиона MnO_3^+ или эфира $\text{MnO}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)$, константа скорости этого взаимодействия имеет величину $4 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (70°C) и $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (60°C), что выше соответствующей величины для частицы HMnO_4 , определенной в сернокислотных растворах [$10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (70°C)] и на три порядка превышает величину константы скорости для частицы MnO_4^- , определенной в нейтральных водных растворах.¹⁶⁰ Таким образом, величина константы скорости реакции метана с частицами Mn(VII) резко увеличивается с увеличением их электрофильности.

В присутствии большого избытка периодата натрия, способного в кислых средах окислять конечный продукт стехиометрической реакции — соединения Mn(IV) и Mn(III) до перманганата, процесс становится каталитическим по отношению к исходному марганцу как в кислых водных средах (10 циклов), так и в среде ТФК (2–3 цикла).¹⁶¹ Упрощенная схема взаимодействия для растворов ТФК выглядит следующим образом:

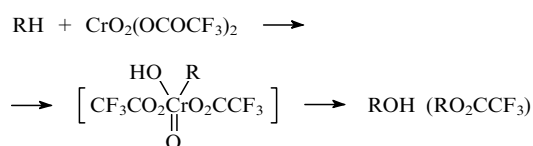


Отметим, что периодат в отсутствие перманганата обладает собственной активностью в окислении метана, которая, однако, в 20–30 раз ниже активности перманганата. Это указывает, по-видимому, на особые свойства оксокомплексов металлов в реакции активации связи C–H и на недостаточность наличия более высокого стандартного двухэлектронного редокс-потенциала пары периодат/иодат для более эффективного протекания окисления связи C–H.

Аналогичный набор продуктов [CF₃CO₂CH₃, CH₃CO₂H, (CH₃O)₂CH₂, CO₂ и CF₃H] наблюдали также при окислении метана в ТФК соединениями хрома(VI).¹⁶¹

Раствор бихромата калия в ТФК при комнатной температуре окисляет *n*-пентан до сложных эфиров трифторуксусной кислоты пентанола-2 и пентанола-3 в молярном отношении 2:1 соответственно.¹⁶² Помимо этих эфиров обнаружено образование небольших количеств уксусной и пропионовой кислот. Кинетическое и спектрофотометрическое изучение реакции показало, что моноядерные комплексы Cr(VI) не активны, и двухэлектронное окисление связи C–H метиленовой группы алкана осуществляют димерные комплексы [Cr^{VI}...Cr^{VI}]. Роль второго иона хрома в комплексе сводится, по-видимому, к усилению электроноакцепторных свойств оксогрупп первого иона,³ служащих активным центром электрофильного взаимодействия со связью C–H алкана.

Чрезвычайно сильные окислительные свойства характерны для хромилтрифторацетата: в его присутствии углеводороды реагировали при температурах –20 ÷ 25 °C в растворителях, не содержащих связи C–H, таких как CCl₄, F₂ClC–CF₂Cl (см.¹⁶³).

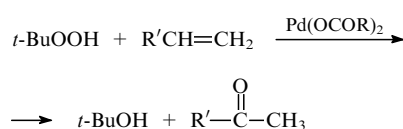


В работе¹⁶⁴ впервые для реакции окислительного сочетания был использован трифторацетат Ru(IV). Выход продуктов окислительной димеризации фенилалкилизохинолинов в его присутствии выше, чем при использовании Ti(OCOCF₃)₃.

7. Реакции олефиновых углеводородов с карбоксилатами переходных металлов

Выше рассмотрены реакции окисления, дегидрирования, окислительного сочетания, ацетоксилирования и карбоксилирования насыщенных и ароматических углеводородов, которые эффективно проходят под действием комплексов металлов с акцепторными лигандами. Такие реакции, как окисление олефинов, циклопропанирование и циклодимеризация напряженных углеводородов также чувствительны к акцепторным свойствам карбоксилатного лиганда. Приведем несколько примеров.

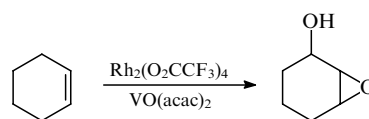
Синтезированы *трет*-бутилпероксидные комплексы палладия(II) состава (RCO₂PdOOBu-*t*)₄, которые являются высокоэффективными реагентами для селективного стехиометрического окисления терминальных олефинов при обычных температурах.¹⁶⁵ В присутствии избытка пероксида *трет*-бутила реакция окисления является каталитической.



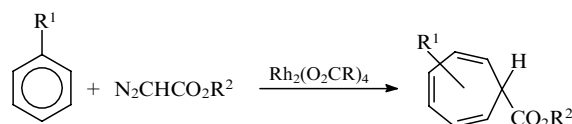
Найдено, что скорость образования (указана в скобках), например, гексан-2-она увеличивается на два порядка при переходе от ацетата к трифторацетату в ряду R: CF₃ (130), C₅H₁₁ (80), CCl₃ (60), CH₃ (1).

Взаимодействие таких комплексов палладия как Pd(OAc)₂, Pd(OPr)₂, Pd(O₂CCF₃)₂ и Pd(PPh₃)₄ с H₂O₂ или K₂O₄ приводит к образованию супероксокомплексов двух типов, отличающихся способом координации анион-радикала молекулярного кислорода с металлом (по η¹- или η²-типу) и, соответственно, реакционной способностью по отношению к олефинам и оксиду углерода.¹⁶⁶

Тетракарбоксилаты диродия(II) проявляют каталитическую активность в реакциях окисления и циклопропанирования олефинов.¹⁶⁷ Присутствие трифторацетатной группы обеспечивает высокую селективность образования эпоксициклогексанола при окислении циклогексена.



Присоединение карбеноидной частицы к ароматическому соединению контролируется электронными факторами. Эффективность катализатора сильно зависит от электроноакцепторной способности карбоксилатного лиганда.¹⁶⁸



Например, для бензола

Кислота	pK _a	Выход, %
CF ₃ COOH	0.23	100
C ₆ H ₅ COOH	1.48	89
CH ₃ OCH ₂ COOH	3.57	30
CH ₃ COOH	4.76	7
HCOOH	5.03	5

В качестве катализаторов циклодимеризации норборнадиена изучены тетракарбоксилаты диродия(II), Rh₂(CO₂R)₄ (R = CH₃, CCl₃, CF₃). Выяснилось, что в их присутствии реакция протекает с преимущественным образованием *экзо,эндо*- и *эндо,эндо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,9}.0^{6,8}]тетрадец-12-енов (**1**, **2**), но в зависимости от условий реакции могут образовываться пентациклические димеры **3**, бинор-**S**

Схема 2

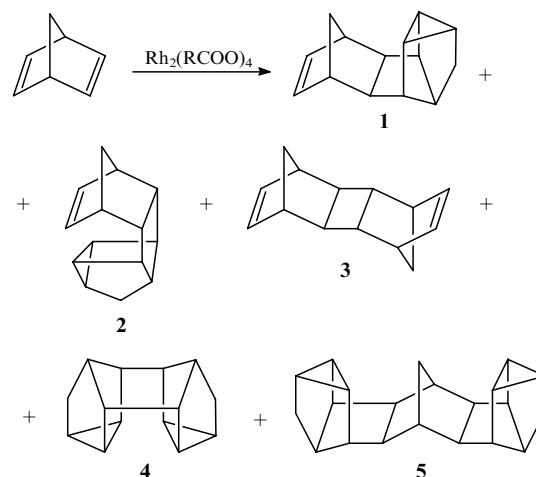
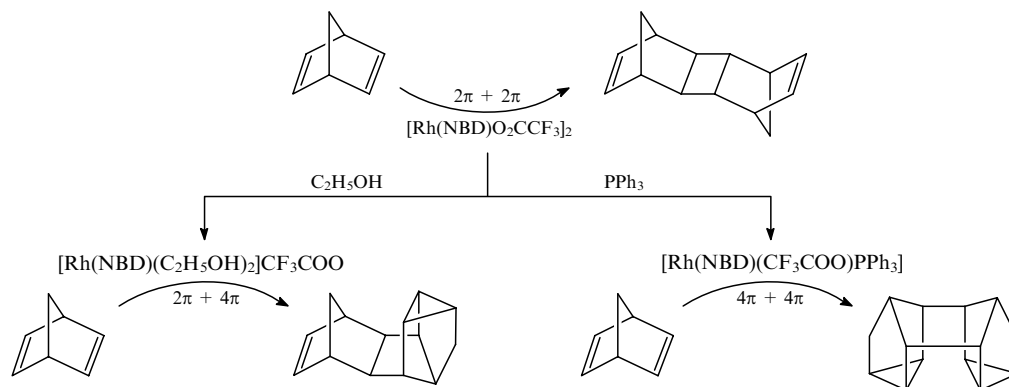


Схема 3

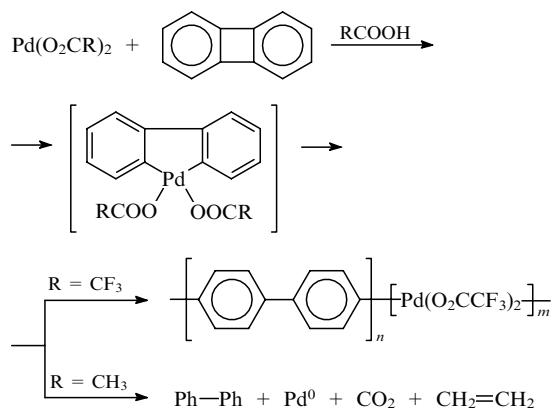


(4) и тример норборнадиена — *эндо,экзо,эндо*-декацикло-[9.9.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{12,20}.0^{13,19}.0^{14,16}.0^{15,19}]генэйкозан (5) (схема 2).³⁰ Каталитическая активность комплексов возрастает с увеличением акцепторных свойств лиганда в ряду $Rh_2(O_2CCH_3)_4 < Rh_2(O_2CCl_3)_4 < Rh_2(O_2CCF_3)_4$.

Реакция циклодимеризации детально изучена в присутствии $Rh_2(O_2CCF_3)_4$. Показано, что каталитически активным является ди-(μ-трифторацетато)-бис(норборнадиен)диридий(I), образующийся при восстановлении $Rh_2(O_2CCF_3)_4$ норборнадиеном.¹⁶⁹ Подобная реакция не наблюдалась для других олефинов и диенов. Взаимодействие $Rh_2(O_2CCF_3)_4$ с олефинами и диенами^{170,171} также, как взаимодействие с норборненом,¹⁷² приводит к быстрому и обратимому образованию аксиальных моноаддуктов, структура одного из которых изучена в работе¹⁷³.

Спектрофотометрически исследовано взаимодействие $Rh(II)$ с норборнадиеном (NBD) и показано, что восстановление $Rh_2(O_2CCF_3)_4$ протекает через промежуточное образование комплексов родия с NBD типа $Rh_2(O_2CCF_3)_4 \cdot NBD$, отличающихся координацией NBD.¹⁶⁹ При соотношении $Rh_2(O_2CCF_3)_4 : NBD = 1 : 1$ образуется аддукт, в котором сохраняется связь Rh—Rh, что доказано образованием известного комплекса $Rh_2(O_2CCF_3)_4 \cdot 2PPh_3$ по реакции аддукта с PPh_3 . Под действием избытка норборнадиена или таких полярных агентов, как спирт и ацетон, происходит восстановление родия(II) в аддукте до родия(I) с образованием $[Rh(O_2CCF_3)NBD]_2$. Наблюдаемые константы скорости восстановления $Rh_2(O_2CCF_3)_4$ и $Rh_2(O_2CCH_3)_4$ норборнадиеном, измеренные при 90°C, составили $9.26 \cdot 10^{-3}$ и $0.31 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно, что находится в согласии с результатами электрохимического восстановления карбоксилатов $Rh(II)$.¹⁷⁴ Селективность образования циклодимеров NBD в присутствии $[Rh(O_2CCF_3)NBD]_2$ определяется лигандным окружением у атома родия (схема 3).¹⁷⁵

Схема 4



Возможно, что под действием NBD происходит диспропорционирование димера родия(II) с образованием интермедиата $(NBD)Rh^I \cdots Rh^{III}$. Восстановление $Rh(III)$ норборнадиеном до комплекса $Rh(I)$, а именно $[Rh(O_2CCF_3)NBD]$, подтверждает этот путь превращения родия(II) под действием NBD.¹⁷⁶ Трифторацетат родия(III) в спирте взаимодействует с $PRPh_2$ ($R = Ph, m-C_6H_4SO_3Na$) с образованием $Rh(O_2CCF_3)(PRPh_2)_3$ и $Rh(O_2CCF_3)(CO)(PPh_3)_2$ (см.⁴³).

Изучение реакций трициклического ароматического углеводорода бифенилена представляет интерес из-за возможного получения на его основе высокопроводящих полимеров.¹⁷⁷ Найдено, что взаимодействие бифенилена в растворах карбоновых кислот с карбоксилатами палладия(II) протекает в соответствии со схемой 4.¹⁷⁸

Такой путь превращения существенно отличается от известных реакций бифенилена с карбоксилатами ртути(II).^{179,180}

* * *

В обзоре на примере реакций дегидрирования, карбонилирования, карбоксилирования и ряда других показана возможность проведения селективной функционализации алканов и ароматических соединений с участием электрофильных металлосодержащих центров в трифторуксусной кислоте. Проблема активации связи C—H в алканах по-прежнему продолжает волновать исследователей. Например, вопросы механизма электрофильной активации углеводородов в растворах протонных суперкислот обсуждены в работе¹⁸¹. Предложена новая эффективная система $SVr_4 \cdot n AlBr_3$ для низкотемпературных превращений алканов и циклоалканов.¹⁸² Дегидрирование алканов и циклоалканов проведено с участием низковалентных комплексов родия.^{183,184} Приведены новые доказательства промежуточного образования алкилгидрида $Pt(IV)$ в процессе активации алканов комплексами $Pt(II)$.¹⁸⁵

Литература

- Н.Ф.Гольдшлегер, М.Б.Тябин, А.Е.Шилов, А.А.Штейнман. Журн. физ. химии, **43**, 2174 (1969)
- А.Е.Шилов. Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. Reidel, Dordrecht, 1984
- Е.С.Рудаков. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Наукова думка, Киев, 1985
- А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. Успехи химии, **56**, 754 (1987)
- А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. Успехи химии, **59**, 1468 (1990)
- R.H.Crabtree. Chem. Rev., **85**, 245 (1985)
- R.G.Bergman. Science, **223**, 902 (1984)
- D.Baudry, M.Ephritikhine, H.Felkin, R.Holmes-Smith. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 788 (1983)
- T.Sakakura, T.Sodeyama, M.Tanaka. New J. Chem., **13**, 737 (1989)
- W.D.Jones, F.J.Feher. Acc. Chem. Res., **22**, 91 (1989)

11. M.E.Thompson, S.M.Baxter, A.R.Bulls, B.J.Burger, M.C.Nolan, B.D.Santarsiero, W.P.Schaefer, J.E.Bercaw. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 203 (1987)
12. L.A.Kushch, V.V.Lavrushko, Yu.S.Misharin, A.P.Moravskii, A.E.Shilov. *Nouv. J. Chim.*, **7**, 729 (1983)
13. Э.А.Григорян. *Успехи химии*, **53**, 347 (1984)
14. Ch.K.Ghosh, W.A.G.Graham. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 375 (1989)
15. M.Vol'pin, I.Akhrem, A.Orlinkov. *New. J. Chem.*, **13**, 771 (1989)
16. T.Rubtsova, N.V.Kiryakov, G.L.Soloveichik, A.E.Shilov. *Mendeleev Commun.*, 89 (1993)
17. И.П.Белецкая, Д.Н.Махоньков. *Успехи химии*, **50**, 1007 (1981)
18. А.Я.Усатынский, В.И.Брегадзе. *Успехи химии*, **57**, 1840 (1988)
19. *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*. (Eds W.J.Mijs, C.R.H.J.DeLonge). Plenum, New York, 1986
20. Л.С.Богуславская, А.В.Карташов, Н.Н.Чуваткин. *Успехи химии*, **59**, 865 (1990)
21. R.O.C.Norman, W.J.E.Rarr, C.B.Thomas. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 369 (1974)
22. S.Fukuzumi, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **46**, 4116 (1981)
23. Э.А.Шокова, В.В.Ковалев, Ю.Н.Лузиков, П.А.Шарбатян. *Нефтехимия*, **21**, 271 (1981)
24. U.Frommer, V.Ulrich. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **26**, 322 (1974)
25. Д.И.Махоньков, А.В.Чепраков, М.А.Родкин, И.П.Белецкая. *Журн. орг. химии*, **24**, 241 (1988)
26. А.Е.Gekhman, N.I.Moiseeva, I.I.Moiseev. In *XXVIII International Conference on Coordination Chemistry. Abstracts. V.3*. 1990. P.20
27. I.I.Moiseev, A.E.Gekhman, D.I.Shishkin. *New. J. Chem.*, **13**, 683 (1989)
28. C.D.Garner, B.Hughes. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **17**, 2 (1975)
29. H.C.Clark, A.B.Goel, S.Goel. *Inorg. Chem.*, **18**, 2803 (1979)
30. Н.Ф.Гольдшлегер, Б.И.Азбель, А.А.Григорьев, И.П.Сиротина, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 635 (1982)
31. J.L.Bear, J.Kitchens, M.R.Willcott III. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3479 (1971)
32. T.A.Stephenson, S.M.Morehouse, A.R.Powell, J.P.Heffer, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc.*, 3632 (1965)
33. М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Кристаллохимия. Т.15. (Итоги науки и техники)*. Москва, ВИНТИ, 1981
34. G.B.Deacon, R.J.Phillips. *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227 (1980)
35. A.C.Skapski, M.L.Smart. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 658 (1970)
36. F.A.Cotton, S.Han. *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 496 (1983)
37. F.A.Cotton, S.Han. *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 277 (1985)
38. M.A.A.F.de C.T.Carrondo, A.C.Skapski. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **34**, 1857 (1978)
39. А.С.Бацанов, Г.А.Тимко, Ю.Т.Стручков, Н.В.Гербэлзу, К.М.Индричан, Г.А.Попович. *Координац. химия*, **15**, 858 (1989)
40. T.E.Kraft, C.I.Hejna, J.S.Smith. *Inorg. Chem.*, **29**, 2682 (1990)
41. D.J.Wink. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **46**, 56 (1990)
42. A.Dobson, D.S.Moore, S.D.Robinson, A.M.R.Galas, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 611 (1985)
43. В.И.Сокол, Н.Ф.Гольдшлегер, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **19**, 47 (1993)
44. S.P.Bone, D.B.Sowerby, R.D.Verma. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1544 (1978)
45. T.Arliguie, B.Chaudret, G.Chung, F.Dahan. *Organometallics*, **10**, 2973 (1990)
46. M.J.Burk, R.H.Crabtree. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8025 (1987)
47. D.Commereuc, I.Douek, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc., A*, 1771 (1970)
48. J.Halpern. *Inorg. Chim. Acta*, **100**, 41 (1985)
49. F.A.Cotton, T.LaCour, A.G.Stanislawski. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 754 (1974)
50. P.B.Hitcock, M.R.Lappert, P.L.Rye, S.Thomas. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1929 (1979)
51. M.Brookhart, M.L.H.Green. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 395 (1983)
52. Г.Л.Соловейчик. *Металлоорг. химия*, **1**, 277 (1988)
53. А.Г.Гинзбург. *Успехи химии*, **57**, 2046 (1988)
54. N.J.Fitzpatrick, M.A.McGinn. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1637 (1985)
55. G.Olah. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 422 (1987)
56. А.Ф.Шестаков, А.Е.Шилов. *Хим. физика*, 1591 (1984)
57. С.М.Виноградова, А.Ф.Шестаков. *Хим. физика*, 371 (1984)
58. C.C.Cummins, S.M.Baxter, P.M.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8731 (1988)
59. M.J.Bruce. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 73 (1977)
60. R.C.Nyholm. *Proc. Chem. Soc. London*, 273 (1961)
61. P.M.Henry. *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbon*. Reidel, Boston, 1980
62. R.F.Heck. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, 1985
63. A.K.Yatsimirsky, A.D.Ryabov, I.V.Berezin. *J. Mol. Catal.*, **5**, 399 (1979)
64. V.I.Nefedov, Ya.V.Salyn, I.I.Moiseev, A.P.Sadovsky, A.S.Berenbljum, A.G.Knizhnik, S.L.Mund. *Inorg. Chim. Acta*, **35**, L343 (1979)
65. G.Kumar, J.R.Blackburn, R.G.Albridge, W.E.Madderman, M.M.Jones. *Inorg. Chem.*, **11**, 296 (1972)
66. P.Brant, L.S.Benner, A.L.Balch. *Inorg. Chem.*, **18**, 3422 (1979)
67. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 242 (1979)
68. Е.С.Рудаков, В.В.Замашников, Н.П.Беляева, Р.И.Рудакова. *Журн. физ. химии*, **47**, 2732 (1973)
69. Н.Ф.Гольдшлегер, М.Л.Хидекель, А.Е.Шилов, А.А.Штейнман. *Кинетика и катализ*, **15**, 261 (1974)
70. N.F.Goldshleger, A.P.Moravsky, B.I.Azbel. In *International Symposium Homog. Catal. Abstracts*. 1990. P.163
71. Е.С.Рудаков, Р.И.Рудакова. *Докл. АН СССР*, **218**, 1377 (1974)
72. B.M.Trost, P.J.Metzner. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3572 (1980)
73. N.F.Goldshleger, A.A.Shteiman. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **6**, 43 (1977)
74. T.Yamakawa, T.Fujita, S.Shinoda. *J. Mol. Catal.*, **52**, L41 (1989)
75. T.Yamakawa, T.Fujita, S.Shinoda. *J. Mol. Catal.*, **66**, 321 (1991)
76. T.Yamakawa, T.Fujita, S.Shinoda. *Chem. Lett.*, 905 (1992)
77. T.Fujii, Y.Saito. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 757 (1990)
78. E.Gretz, T.F.Oliver, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8109 (1987)
79. A.Sen, E.Gretz, T.F.Oliver, Z.Jiang. *New. J. Chem.*, **13**, 755 (1989)
80. M.N.Vargaftik, I.P.Stolarov, I.I.Moiseev. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1049 (1990)
81. Н.Ф.Гольдшлегер, Е.И.Кресова, А.П.Моравский. *Кинетика и катализ*, **32**, 1023 (1991)
82. E.Gretz, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6038 (1986)
83. L.Ch.Kao, A.C.Hutson, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 700 (1991)
84. A.Sen. *Plat. Met. Rev.*, **35**, 126 (1991)
85. Д.И.Шишкин, А.Е.Гехман, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **30**, 1513 (1989)
86. J.Muzart, F.Hemin. *C. R. Acad. Sci., Ser. II*, **307**, 479 (1988)
87. М.М.Кац, Г.Б.Шульпин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2461 (1990)
88. N.Kitajima, J.Schwarz. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2220 (1984)
89. P.Dufour, C.C.Santini, C.Houtman, J.M.Basset. *J. Mol. Catal.*, **66**, L23 (1991)
90. В.П.Третьяков, А.Н.Осецкий. *Кинетика и катализ*, **23**, 1126 (1982)
91. В.П.Третьяков, Л.К.Волкова, Г.П.Зимцева, Е.С.Рудаков. *Кинетика и катализ*, **34**, 183 (1993)
92. В.П.Третьяков, Л.К.Волкова, Е.С.Рудаков. *Кинетика и катализ*, **34**, 90 (1993)
93. В.П.Третьяков, Г.П.Зимцева, Е.С.Рудаков. *Кинетика и катализ*, **32**, 1022 (1991)
94. R.Van Helden, G.Verberg. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **84**, 1263 (1965)
95. J.M.Davidson, C.Triggs. *J. Chem. Soc., A*, 1324 (1968)
96. J.M.Davidson, C.Triggs. *J. Chem. Soc., A*, 1331 (1968)
97. G.G.Azzoumanidis, F.C.Rauch. *Chem. Tech.*, 700 (1973)
98. Y.Fuchita, K.Hiraki, Y.Kamogawa, M.Suenaga, K.Tohgoh, Y.Fujiwara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1081 (1989)
99. F.R.S.Clark, R.O.C.Norman, C.B.Thomas, J.S.Wilson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1289 (1974)
100. P.M.Henry. *J. Org. Chem.*, **36**, 1886 (1971)
101. L.Eberson, L.Johnsson. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **30**, 361 (1976)
102. H.Iataaki, H.Yoshimoto. *J. Org. Chem.*, **38**, 76 (1973)
103. G.U.Mennenga, A.I.Rudnikov, K.I.Matveev, I.V.Kozhevnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **5**, 401 (1976)
104. S.K.Ivanov, S.K.Tanielyan. *Oxid. Commun.*, **7**, 69 (1984)
105. Ю.В.Гелетий, Е.И.Карасевич, А.П.Моравский, А.А.Штейнман. *Кинетика и катализ*, **22**, 349 (1981)
106. L.Ch.Kao, A.Sen. *New. J. Chem.*, **15**, 575 (1991)

107. И.В.Кожевников, В.И.Ким, Е.П.Талзи. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2167 (1985)
108. И.В.Кожевников. *Успехи химии*, **52**, 244 (1983)
109. J.L.Garnett, R.J.Hodges. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4546 (1967)
110. I.V.Kozhevnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **17**, 233 (1981)
111. A.J.Kresge, H.C.Brown. *J. Org. Chem.*, **32**, 756 (1967)
112. Н.Ф.Гольдшлегер, И.И.Моисеев, М.Л.Хидекель, А.А.Штейнман. *Докл. АН СССР*, **206**, 106 (1972)
113. В.П.Третьяков, Е.С.Рудаков, А.А.Галенин, Р.И.Рудакова. *Докл. АН СССР*, **225**, 583 (1975)
114. L.M.Stock, K.-Tuen Tse, L.J.Vorvick, S.A.Walstrum. *J. Org. Chem.*, **46**, 1757 (1981)
115. Y.Fujiwara, T.Kawauchi, H.Taniguchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 220 (1980)
116. Y.Fujiwara, I.Kawata, H.Kawauchi, H.Taniguchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132 (1982)
117. Y.Fujiwara, I.Kawata, H.Sugimoto, H.Taniguchi. *J. Organomet. Chem.*, **266**, 35 (1983)
118. Пат. 63115847 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 171071x (1988)
119. H.Sugimoto, I.Kawata, H.Taniguchi, Y.Fujiwara. *J. Organomet. Chem.*, **266**, C44 (1984)
120. T.Jintoku, H.Taniguchi, Y.Fujiwara. *Chem. Lett.*, 1159 (1987)
121. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolayrov, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, V.A.Likhobolov, A.L.Chuvilin, K.I.Zamaraev. *J. Mol. Catal.*, **53**, 315 (1989)
122. R.Ugo, A.Chiesa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2625 (1987)
123. A.Chiesa, R.Ugo. *J. Organomet. Chem.*, **279**, 215 (1985)
124. R.Ugo, A.Chiesa, P.Nardi. *J. Mol. Catal.*, **59**, 23 (1990)
125. И.О.Калиновский, А.А.Лещева, М.М.Кутейников, А.И.Гельбштейн. *Журн. общ. химии*, **60**, 123 (1990)
126. Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 258 (1991)
127. F.J.Waller. *Catal. Rev. Sci. Engl.*, **28**, 1 (1986)
128. Y.Fujiwara, T.Jintoku, Y.Uchida. *New. J. Chem.*, **13**, 649 (1989)
129. Y.Fujiwara, K.Takaki, Y.Watanabe, Y.Uchida, H.Taniguchi. *Chem. Lett.*, 1687 (1989)
130. K.Satoh, J.Watanabe, K.Takaki, Y.Fujiwara. *Chem. Lett.*, 1433 (1991)
131. K.Nakata, J.Watanabe, K.Takaki, Y.Fujiwara. *Chem. Lett.*, 1437 (1991)
132. M.Lin, A.Sen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 892 (1992)
133. T.Nishiguchi, N.Nakata, T.Takaki, Y.Fujiwara. *Chem. Lett.*, 1141 (1992)
134. M.Lin, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7307 (1992)
135. T.Jintoku, H.Taniguchi, Y.Fujiwara. *Chem. Lett.*, 1865 (1987)
136. T.Jintoku, K.Nishimura, K.Takaki, Y.Fujiwara. *Chem. Lett.*, 1687 (1990)
137. M.O.Unger, R.A.Fonty. *J. Org. Chem.*, **34**, 18 (1969)
138. Е.С.Рудаков. *Журн. физ. химии*, **61**, 289 (1987)
139. Н.Ф.Гольдшлегер, В.М.Некипелов, А.Т.Никитаев, К.И.Замараев, А.Е.Шилов, А.А.Штейнман. *Кинетика и катализ*, **20**, 538 (1979)
140. Г.Б.Шульпин, Л.П.Розенберг, Р.П.Шиббаева, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **20**, 1570 (1979)
141. G.B.Shulpin, A.E.Shilov, A.N.Kitaigorodskii, I.V.Krevor. *J. Organomet. Chem.*, **201**, 319 (1980)
142. R.P.Shibaeva, L.P.Rozenberg, R.M.Lobkovskaya, A.E.Shilov, G.B.Shulpin. *J. Organomet. Chem.*, **202**, 271 (1981)
143. Г.Б.Шульпин. *Журн. общ. химии*, **51**, 2100 (1981)
144. Г.Б.Шульпин, А.Н.Китайгородский. *Журн. физ. химии*, **55**, 266 (1981)
145. G.B.Shul'pin, G.V.Nizova, A.T.Nikitaev. *J. Organomet. Chem.*, **276**, 115 (1984)
146. Г.В.Низова, Г.Б.Шульпин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 935 (1987)
147. K.Nyberg, L.G.Wistrand. *Chem. Scr.*, **6**, 234 (1974)
148. J.Hanotier, Ph.Camerman, M.Hanotier-Bridoux, P.DeRadzitzky. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2247 (1972)
149. J.Hanotier, M.Hanotier-Bridoux. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1035 (1973)
150. J.Hanotier, M.Hanotier-Bridoux, P.DeRadzitzky. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 381 (1973)
151. R.Tang, J.K.Kochi. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3845 (1973)
152. S.R.Jones, J.M.Mellor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 511 (1977)
153. И.П.Столяров, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **30**, 1513 (1989)
154. I.P.Stolarov, M.N.Vargaftik, D.I.Shishkin, I.I.Moiseev. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 938 (1991)
155. K.Nyberg, L.G.Wistrand. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **29**, 629 (1975)
156. J.V.Grivillo. *Synth. Commun.*, **6**, 543 (1976)
157. R.Stewart, U.A.Spitzer. *Can. J. Chem.*, **56**, 1273 (1978)
158. Е.С.Рудаков, Н.А.Тищенко, Л.К.Волкова. *Кинетика и катализ*, **27**, 1101 (1986)
159. D.Lee. *The Oxidation of Organic Compounds by Permanganate Ions and Hexavalent Chromium*. Open Court, 1980
160. Б.В.Белавин, Е.И.Кресова, А.П.Моравский, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **31**, 764 (1990)
161. Б.В.Белавин, Е.И.Кресова, А.П.Моравский, А.М.Усков, А.Е.Шилов. *V Всесоюзная конференция по механизмам каталитических реакций. Тез. докл. 1990. С.50*
162. M.S.Ioffe, V.S.Sharivker. *Oxid. Commun.*, в печати (1994)
163. J.W.Siggs, L.Ytuarte. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 437 (1986)
164. Y.Lardais, D.Rambault, J.P.Robin. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 543 (1987)
165. H.Mimoun, R.Charpentier, A.Mitschler, J.Fischer, R.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1047 (1980)
166. Е.П.Тали, В.П.Бабенко, А.А.Шубин, В.Д.Чинаков, В.М.Некипелов, К.И.Замараев. *Inorg. Chem.*, **26**, 3871 (1987)
167. A.F.Noels, A.J.Hubert, Ph.Teyssie. *J. Organomet. Chem.*, **166**, 79 (1979)
168. A.J.Anciaux, A.Demonceau, A.J.Hubert, A.F.Noels, N.Petiniot, Ph.Teyssie. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 765 (1980)
169. B.I.Azbel, N.F.Goldshleger, M.L.Khidekel, V.I.Sokol, M.A.Porai-Koshits. *J. Mol. Catal.*, **40**, 57 (1987)
170. M.P.Doyle, M.R.Colsman, M.S.Chinn. *Inorg. Chem.*, **23**, 3684 (1984)
171. V.Shurig. *Inorg. Chem.*, **25**, 945 (1986)
172. Н.Ф.Гольдшлегер, Б.И.Азбель, Я.И.Исаков, Е.С.Шпиро, Х.М.Миначев. *Докл. АН СССР*, **314**, 378 (1990)
173. F.A.Cotton, L.R.Falvello. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8979 (1990)
174. K.Das, K.M.Kadish, J.L.Bear. *Inorg. Chem.*, **17**, 930 (1978)
175. Н.Ф.Гольдшлегер, Б.И.Азбель, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1342 (1983)
176. Н.Ф.Гольдшлегер, С.З.Макова, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1438 (1992)
177. J.L.Bredas, R.H.Baughman. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **21**, 475 (1983)
178. N.F.Goldshleger. *Oxid. Commun.*, **13**, 129 (1990)
179. W.Baker, J.W.Barton, J.F.W.McOnie. *J. Chem. Soc.*, 2666 (1957)
180. J.L.Courtneidge, A.G.Davis, D.C.McGuchan, S.N.Yazdi. *J. Organomet. Chem.*, **341**, 63 (1988)
181. J.Sommer, J.Bukala. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 370 (1993)
182. I.Akhrem, A.Orlinkov, M.Vol'pin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 671 (1993)
183. T.Fujii, Y.Higashino, Y.Saito. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 557 (1993)
184. K.Shih, A.S.Goldman. *Organometallics*, **12**, 3390 (1993)
185. В.В.Замашников, В.Г.Попов, Е.С.Рудаков, С.А.Митченко. *Докл. АН*, **333**, 34 (1993)

HYDROCARBON REACTIONS WITH ELECTROPHILIC TRANSITION METAL COMPLEXES IN TRIFLUOROACETIC ACID

N.F.Goldshleger, A.P.Moravsky

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588

The results of the studies of both catalytic and stoichiometric activation of C—H and C=C bonds in the presence of electrophilic complexes in trifluoroacetic acid solutions are reviewed. The circle of the reactions considered includes the cycloalkane dehydrogenation, alkane and aromatic compounds carboxylation and carbonylation, cyclodimerization of strained olefins and other conversions of hydrocarbons under the action of transition metal trifluoroacetates. Considerable attention is given to the formation of active species and their nature.

Bibliography — 185 references.

Received 9th December 1993