

Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах[†]

Е.Г.Чепайкин

Учреждение Российской академии наук

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

142432 Черноголовка Московской обл., ул. Институтская, 8, факс (495) 962–8025

Рассмотрены примеры активации насыщенных углеводородов и молекулярного кислорода, а также окислительной функционализации насыщенных углеводородов по связям С–Н и С–С в присутствии металлокомплексных катализаторов в протонных средах. Проанализированы механизмы процессов. Основное внимание уделено превращениям метана и углеводородов С₂–С₄ как компонентов природного газа и попутного газа нефти.

Библиография — 249 ссылок.

Оглавление

I. Введение	384
II. Активация алканов по связи С–Н	385
III. Активация молекулярного кислорода	386
IV. Принципы конструирования каталитических систем для окислительной функционализации алканов	391
V. Стехиометрические реакции окислительной функционализации алканов по связи С–Н	391
VI. Каталитическая окислительная функционализация алканов по связи С–Н	392
VII. Реакции алканов по связям С–С	404
VIII. Одноэлектронные процессы	408
IX. Заключение	412

I. Введение

Рациональное использование природного газа и попутного газа нефти, содержащих насыщенные углеводороды С₁–С₄, является одной из наиболее актуальных проблем нефтехимии. В настоящее время это ценное природное сырье используется главным образом в качестве топлива. Для химической переработки инертных насыщенных углеводородов, входящих в состав природного газа, в базовые продукты нефтехимического синтеза необходимо предварительно активировать связи С–Н.¹

Впервые внимание химиков к проблеме активации связи С–Н в алканах привлек замечательный ученый-каталирик Д.Хэлперн. Он считал эту задачу наиболее важной и трудной, но одновременно и наиболее интересной проблемой гомогенного катализа.² Исследованиям в этой области предшествовала работа известного каталирика Д.Чатта по внутримолекулярной активации связи С–Н в метильной группе фосфинового лиганда в комплексе рутения с 1,2-бис(диметилфосфино)этаном и окислительному присоединению нафталина к этому комплексу.³

Е.Г.Чепайкин. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией макрокинетики каталитических процессов ИСМАН РАН. Телефон: (496)524–6298, e-mail: echer@ism.ac.ru
Область научных интересов: гомогенный металлокомплексный катализ, химия координационных соединений.

Дата поступления 29 декабря 2009 г.

С тех пор прошло четыре десятилетия. За это время было найдено множество комплексов металлов, способных активировать связь С–Н в алканах. Оказалось, что активировать ее не так уж трудно, гораздо сложнее подвергнуть связь С–Н функционализации, т.е. заменить атом водорода на функциональную группу X (X = OH, COOH, Hal, OSO₃H, SO₃H и др.).

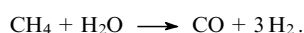
Наиболее простым способом функционализации углеводородов является их окисление кислородом, пероксидом водорода или его производными. На сегодняшний день существует несколько промышленных процессов окислительной функционализации насыщенных углеводородов, например окисление этана и бутана в уксусную кислоту, окисление циклогексана в циклогексанол и циклогексанон, а затем в адипиновую кислоту и ряд других. Большой вклад в развитие исследований по окислению углеводородов внесли Н.М.Эмануэль и его коллеги и ученики.⁴

Из исследований в области биохимии мы знаем, что метан и другие углеводороды в природе окисляются в очень мягких условиях под действием оксигеназ — металлоферментов.⁵ В лабораторных условиях для окислительной функционализации алканов при низких температурах исследован целый ряд гомогенных металлокомплексных катализаторов. К сожалению, пока нет ни одного примера промышленной функционализации какого-либо алкана в условиях гомогенного катализа, так же как нет сообщений о катализаторе,

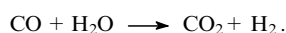
[†] Посвящается академиком И.И.Моисееву и А.Е.Шилкову, внесшим огромный вклад в развитие металлокомплексного катализа, в связи с 80-летними юбилеями.

который можно рассматривать в качестве реального кандидата для практического применения. Однако, учитывая относительно низкие температуры, при которых действуют гомогенные металлокомплексы, поиск подходящего катализатора для промышленного процесса функционализации алканов не теряет актуальности. Можно также рассчитывать и на создание гетерогенных катализаторов в составе жидкофазных каталитических систем, хотя они сильно подвержены дезактивации различными ядами, например серо- и мышьяк-содержащими соединениями. (Традиционный гетерогенный газофазный катализ из-за глубокого окисления углеводородов вряд ли может обеспечить требуемую селективность при приемлемой конверсии.)

Функционализации метана как основного компонента природного газа и наименее реакционноспособного из насыщенных углеводородов уделяется особое внимание. Природный газ, идущий на химическую переработку, используется в основном для получения синтез-газа.

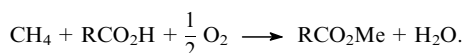


Соотношение CO и H₂ можно варьировать в зависимости от условий конверсии. Содержание водорода в синтез-газе можно повысить по реакции конверсии водяного газа.



Синтез-газ применяется для получения аммиака (после кондиционирования и очистки), метанола, углеводородов C_nH_{2n+2} (n ≥ 2) по Фишеру–Тропшу, а также в процессах гидроформилирования и карбонилирования.

Одной из трудностей окислительной функционализации алканов, например их окисления в спирты, часто является более высокая реакционная способность продуктов реакции по сравнению с исходным соединением. В связи с этим следует принимать меры по защите продуктов от их дальнейших превращений, например превращать спирты в сложные эфиры. Для осуществления процесса этерификации в реакционной среде должна присутствовать кислота.



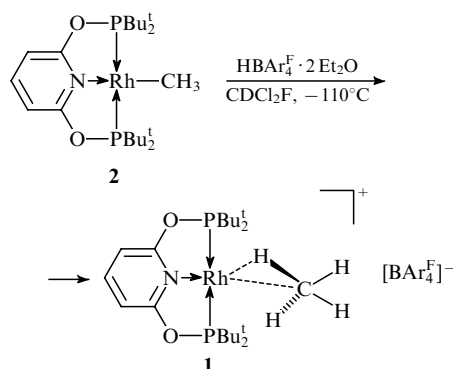
Кислые протонные среды являются наиболее перспективными для окислительной функционализации алканов, при этом каталитические системы должны быть устойчивы к действию кислот и воды, образующейся в процессе этерификации.

Активации и функционализации алканов посвящено огромное количество работ, в том числе монографий (см., например,^{6–14}) и обзоров (см. работы^{15–42}). Однако последняя монография¹⁴ датирована 2000 г. и охватывает материал только до 1999 г., а значительная часть опубликованных недавно обзоров по окислительной функционализации алканов посвящена катализаторам на основе отдельных металлов (Pt,³³ Rh,³⁴ Cu, Ag,³⁷ Fe (см.^{26,35,39})), окислению конкретных соединений (алкиларенов⁴¹) или лишь частично затрагивает рассматриваемую проблему. В настоящем обзоре дан анализ работ по окислительной функционализации алканов в протонных средах в присутствии металлокомплексов. В нем рассмотрены в основном публикации 1994–2009 гг. и несколько статей 2010 г. Более ранние источники привлекаются только при необходимости обсудить современные данные, а также для того чтобы отметить классические работы и некоторые монографии.

II. Активация алканов по связи C—H

Активация алканов металлокомплексами по связи C—H включает как минимум две стадии: координацию алкана (преактивацию) и его превращение с разрывом связи C—H и образованием алкильных или иных интермедиатов.^{42,43} Исследований по идентификации координированных алканов — молекулярных комплексов алканов, называемых σ-комплексами, — сравнительно немного, так как достаточно сложно наблюдать образование слабых комплексов, особенно на фоне большого избытка субстрата. Для этой цели пригодны методы, позволяющие проводить измерения *in situ*, например ИК-спектроскопия и спектроскопия ЯМР.

Впервые σ-комплексы металлов с алканами удалось наблюдать при фотохимическом генерировании координационно-ненасыщенных пентакарбониллов металлов в среде углеводорода.^{44,45} Короткоживущий σ-комплекс метана был зафиксирован в матрице метана при 10 К.⁴⁵ Сведения по ИК-спектральным исследованиям σ-комплексов проанализированы в обзоре⁴⁶. Спектры ЯМР комплексов CpRe(CO)₂(AlkH) (Cp = η-C₅H₅) описаны в работах^{47,48}. В конце 2009 г. появилось сообщение⁴⁹ о получении достаточно стабильного σ-комплекса метана **1** протонированием «пинцера» (от англ. «pincers» — клещи) комплекса родия(I) **2** при –110°C. Существование комплекса **1** доказано методом ЯМР, а также изотопным обменом (Rh–¹³CH₃ и Rh–CD₃).

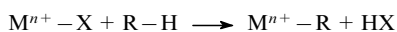


Ar^F — фторсодержащий арильный заместитель.

Имеется много теоретических работ, посвященных активации связи C—H в алканах и ее функционализации. Так, в работе⁵⁰ дан сравнительный анализ двух платиновых катализаторов — так называемых «*цис*-платины» ([Pt(NH₃)₂Cl₂]) и «каталирика» ([Pt(Bipyridine)Cl₂] (Bipyridine — 2,2'-бипиридин)) — в активации и окислении метана. До сих пор экспериментально не зафиксированы комплексы алканов с атомом кислорода оксогруппы металлов, поэтому активация связи C—H оксо- и пероксокомплексами рассматривается только теоретическими методами. Теоретически исследован процесс переноса метильной группы от CH₃ReO₃ на OsO₄.⁵¹

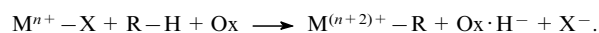
Разрыв связей C—H в алканах может происходить в результате реакций электрофильного замещения, окислительного присоединения, метатезиса, присоединения по кратной связи M=Y (M — металл) и др.

1. Электрофильное замещение.

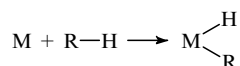


Учитывая, что алканы практически не проявляют нуклеофильных свойств, правильное, по мнению А.Е.Шилова,⁹ называть этот механизм диссоциативным. Для осуществления данной реакции необходимо, чтобы остающаяся группа

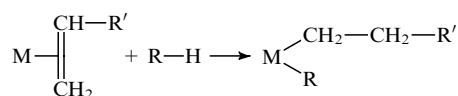
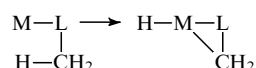
была как можно более электрофильной, а уходящая обладала низкой комплексообразующей способностью. Движущей силой такого процесса могло бы стать присутствие окислителя (Ох), если металл в исходном состоянии находится в низкой степени окисления:



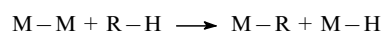
2. Окислительное присоединение.



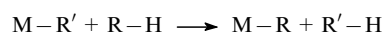
Для реализации этого процесса металл должен находиться в низкой степени окисления. В чистом виде такая реакция термодинамически невыгодна. Термодинамическое ограничение можно преодолеть разными путями. Протеканию реакции могут способствовать образование координационно-ненасыщенного комплекса металла при фотохимическом или термическом воздействии; образование комплексов (металлациклов) с агостическим атомом водорода в результате разрыва связи C—H в терминальном алкильном заместителе лиганда (L) и переноса протона на атом металла; перенос атома водорода от алкана на координированный алкен.



Частным случаем окислительного присоединения является гомолитический разрыв связи металл—металл.

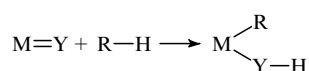


3. Реакция метатезиса.

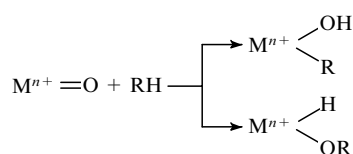


(Эта термодинамически нейтральная реакция вряд ли может быть использована для функционализации алканов.)

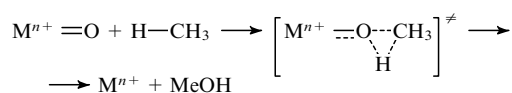
4. Присоединение алканов по кратной связи M=Y.



Не менее важны механизмы разрыва связи C—H в алканах с участием оксо-, пероксо- и гидропероксокомплексов, поскольку они реализуются в природе.

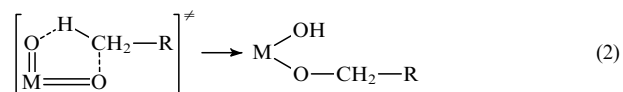
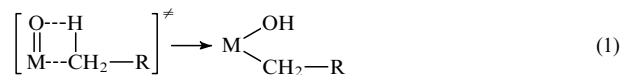


Этот процесс может начинаться с образования активированного комплекса с пятикоординированным атомом углерода (внедрение оксо-кислорода по связи C—H).

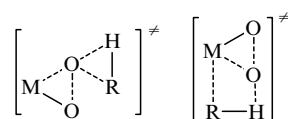


В данном случае связь M—C не образуется. По такому же механизму происходит реакция алканов с пероксо- и гидропероксокомплексами.

Рассмотрим два механизма внедрения атома кислорода оксогруппы по связи C—H — механизм Байера–Виллигера (реакция (1)) и [3+2]-присоединение (при наличии нескольких оксогрупп в комплексе металла) (реакция (2)).

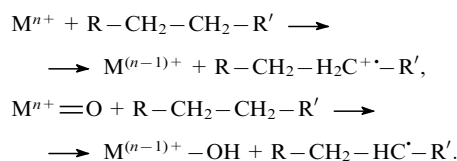


При активации алканов пероксокомплексами образуются следующие переходные состояния:



Аналогичные структуры можно изобразить и для гидропероксокомплексов.

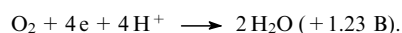
Разрыв связей C—H в алканах может происходить и по радикальному пути в результате отрыва электрона или атома водорода от углеводорода (одноэлектронные процессы):



Процессы, сопровождающиеся образованием катион-радикалов, могут протекать по нецепному одноэлектронному механизму. В то же время процессы с образованием свободных радикалов, как правило, идут по цепному механизму. Такие процессы не всегда селективны, однако очень эффективны и широко применяются в промышленности, например для окисления циклогексана в циклогексанол и циклогексанон в производстве капролактама.

III. Активация молекулярного кислорода

Кислород в природе достаточно инертен. Четырехэлектронное восстановление кислорода до воды реализуется только в очень редких случаях, например в ферментативных реакциях.



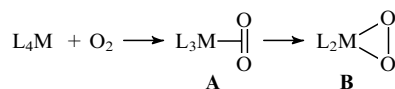
Одноэлектронные реакции восстановления кислорода имеют отрицательный потенциал (−0.32 В), что и обуславливает кинетическую инертность молекулы кислорода. Более того, молекула кислорода в основном состоянии является триплетной, а подавляющее большинство субстратов (в нашем случае алканов) — синглетными. В соответствии с правилом сохранения спина, реакции триплетных молекул с синглетными частицами характеризуются высокими энергиями активации.

В свете прямого окисления углеводов следует рассмотреть механизмы активации молекулярного кислорода. В биологических системах в активации молекул кислорода участвуют ферменты — металлосоодержащие оксидазы и

оксигеназы. В качестве металла чаще всего выступают ионы Fe^{3+} , реже — Cu^{2+} . Из железосодержащих оксигеназ наиболее известны цитохром P450 (моноядерный комплекс) и метанмонооксигеназа (бизядерный комплекс). Метанмонооксигеназа катализирует в мягких условиях оксигенирование простейшего и наименее реакционноспособного углеводорода — метана. В активации молекулы кислорода участвует низковалентный ион Fe^{2+} , который генерируется под действием обязательно присутствующего в биологической системе восстановителя — редуктазы. В медьсодержащих оксигеназах в активном центре присутствуют два или три иона $\text{Cu}^{\text{I(II)}}$. Принципы функционирования ферментов положены в основу конструирования биомиметических систем — высокоэффективных и селективных химических катализаторов. Восстановителями в биомиметических каталитических системах могут служить гидриды, амальгамы, дигидропиридины, аскорбиновая кислота и др. Удобными восстановителями являются также водород и монооксид углерода, однако в этом случае необходимо вводить в каталитическую систему дополнительные катализаторы.

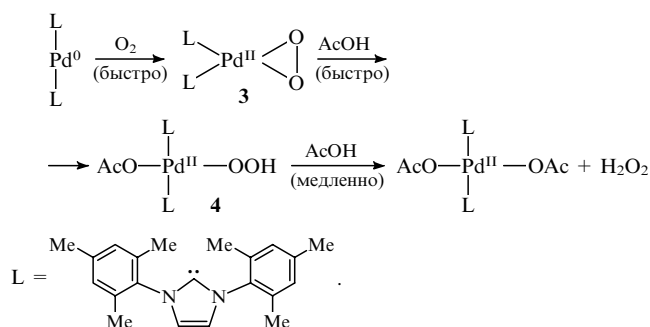
1. Пероксокомплексы

При взаимодействии кислорода с низковалентными комплексами металлов образуются π -комплексы с кислородом (**A**) и пероксокомплексы (**B**).



Соединения молекулярного кислорода с нульвалентными трифенилфосфиновыми комплексами никеля, палладия и платины и их роль в каталитическом окислении фосфинов известны давно.⁵² Имеются сведения и о пероксо-комплексах других металлов, например о комплексах $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2$,⁵³ $\text{Ru}(\text{O}_2)(\text{NCS})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ (см.⁵⁴) и биядерном комплексе родия с мостиковой молекулой кислорода $[\text{Cl}(\text{Py})_4\text{Rh}-\text{O}-\text{O}-\text{Rh}(\text{Py})_4\text{Cl}]^{2+}$ (Py — пиридин) (см.⁵⁵). Детально изучены свойства саленовых комплексов кобальта с обратимо координированной молекулой кислорода, которые можно использовать в качестве синтетических переносчиков кислорода.⁵⁶ Комплексы платиновых металлов с кислородом катализируют окисление не только фосфинов, но и монооксида углерода (при 100°C).⁵⁷ Эти комплексы используются также для окисления SO_2 , NO, N_2O_4 , CO до соответствующих анионов.⁵⁶ Строение комплексов платиновых металлов с молекулярным кислородом изучено методами спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

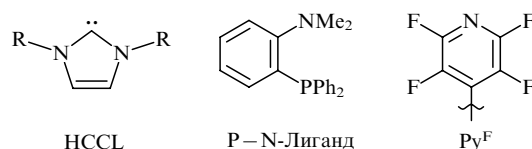
При взаимодействии кислорода с комплексом палладия(0), содержащим гетероциклические карбеновые лиганды, образуется пероксокомплекс **3**, который при взаимодействии



с уксусной кислотой сначала превращается в гидропероксо-комплекс **4**, а затем — в диацетат палладия. Последний процесс сопровождается выделением пероксида водорода.⁵⁸

Пероксо- (3) и гидропероксокомплексы (4) были охарактеризованы ИК-спектрами, спектрами КР и ЯМР, а также методом масс-спектрометрии (с ионизацией электрораспылением (электроспреем), далее МС-ЭСИ). В пероксокомплексе наблюдалась полоса поглощения в области 868 см⁻¹, которая сдвигалась до 821 см⁻¹ при замене ¹⁶O₂ на ¹⁸O₂. В гидропероксидах наблюдались полосы поглощения при 3492 (Pd-¹⁸O-¹⁸O-H) и 2591 см⁻¹ (Pd-¹⁶O-¹⁶O-D). В спектре ЯМР ¹H гидропероксидному протону в комплексе 4 отвечает сигнал при 6.13 м.д. Из данных рентгеноструктурного анализа пероксокомплекса следует, что длина связи O—O составляет 1.443 Å, что существенно больше, чем в молекулярном кислороде. Комплексы этого типа катализируют аэробное окисление спиртов.⁵⁹

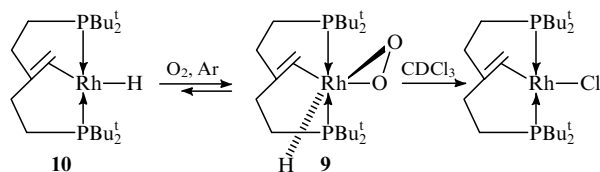
Помимо биядерного комплекса родия с мостиковой молекулой кислорода получен ряд пероксокомплексов родия — $\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{HCCL})(\text{P}-\text{N})$ (**5**), $\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{HCCL})(\text{PPh}_3)_2$ (**6**), $\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{P}-\text{N})(\text{PPh}_3)_2$ (**7**) и $\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{CNBu}^t)(\text{PEt}_3)_2(\text{Py}^F)$ (**8**) — с замещенными гетероциклическими карбеновыми лигандами (HCCL) (см.⁶⁰) и P—N-хелатирующим лигандом (P—N),⁶⁰ а также с фторпиридиновым заместителем (Py^F).


$$R = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2 (\text{Mes}).$$

Эти комплексы были тщательно изучены методами МС-ЭСИ, ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Расстояния О—О в комплексах **5** и **6** составляют 1.450 Å, в комплексе **7** — 1.445 Å, а в комплексе **8** — 1.452 Å.

Описано превращение пероксидного комплекса родия **8** в гидропероксидный, метилпероксидный и триметилсилилпероксидный комплексы (см. ниже).⁶¹

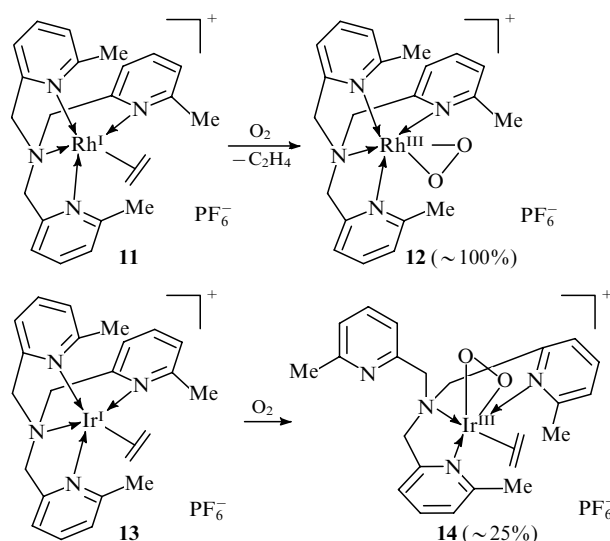
Синтезирован уникальный устойчивый пероксо-алкен-гидридный комплекс $\text{RhH}(\text{O}_2)\{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PBu}_5)_2\}$ (**9**),⁶² содержащий в координационной сфере иона родия два атома Р, π -связанный этиленилиденевый фрагмент от дифосфинового лиганда, гидрид-ион и молекулу кислорода. Он был получен пропусканием через бензольный раствор нестабильного на воздухе алкен-гидридного комплекса родия **10**, аргона, содержащего 2 млн⁻¹ кислорода.



Комплексы переходных металлов, имеющие в координационной сфере одновременно π -связанный алкен и молекулу кислорода, являются ключевыми интермедиатами в процессах каталитического окисления алкенов. Уникальность комплекса **9** состоит в том, что он содержит еще и гидридный лиганд. Комплекс **9** был изучен методами ИК-спектроскопии и ЯМР. По данным рентгеноструктурного анализа, длина связи O—O в этом комплексе составляет 1.434 Å. Гидрид-ион находится в *cis*-положении по отношению к диоксигену и алкену.

Интересно, что, несмотря на *цис*-расположение, гидрид-ион не мигрирует ни к диоксигородному лиганду, ни к алкену даже при нагревании комплекса до 60°C. При дальнейшем нагревании комплекс **9** превращается в исходный комплекс **10**, что свидетельствует об обратимом связывании молекулы кислорода.

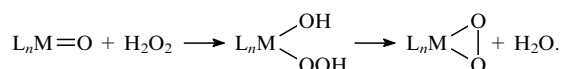
Детальное исследование взаимодействия этиленовых π -комплексов родия(I) и иридия(I) $[(C_2H_4)M^I L]^+$ (L — N-содержащий лиганд) с молекулярным кислородом проведено в работе⁶³. При взаимодействии комплекса родия **11** с кислородом происходило образование пероксокомплекса **12**, сопровождающееся вытеснением этилена, а при взаимодействии комплекса иридия **13** с кислородом координированная молекула этилена сохранялась. В этом случае продуктом реакции был алкен-пероксокомплекс **14**.



Разное поведение комплексов **11** и **13** в реакции с кислородом авторы объясняют более прочной связью этилена с иридием, чем с родием. В реакциях с кислородом твердых этиленовых π -комплексов родия(I) и иридия(I) с менее объемным N-лигандом, не содержащим метильных заместителей в пиридиновых фрагментах, наблюдалось образование 3-металла-1,2-диоксоланов в результате внедрения молекулы кислорода в связь металл–алкен.

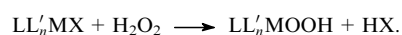
Согласно кристаллографическим данным, в иридиевом комплексе **14** длина связи O—O составляет 1.430 Å.

Пероксокомплексы металлов образуются при действии на комплексы переходных металлов не только кислорода, но и пероксида водорода.⁷ Например,



2. Гидропероксокомплексы

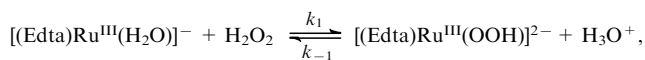
В кислой среде пероксокомплексы превращаются в гидропероксокомплексы. В частности, имеются данные о протонировании пероксокомплексов $(Ph_3P)_2Pd(O_2)$ и $(Ph_3P)_2Pt(O_2)$.⁶⁴ Гидропероксокомплексы Pd, Pt и Cu образуются при действии пероксида водорода на ацетатные и трифторацетатные комплексы этих металлов:



Таким способом были получены, в частности, гидропероксокомплексы $(RCO_2)_2Pd(OOH)_2$ ($R = Me, CF_3$),⁶⁵

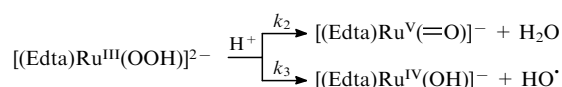
$(P-P)Pt(O_2CCF_3)(OOH)$ ($P-P$ — дифосфин)⁶⁶ и $(AcO)_2Cu_2(OH)_2(OOH)$.⁶⁷

В работе⁶⁸ сообщается о равновесном образовании гидропероксокомплекса рутения.

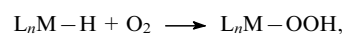


H_4Edta — этилендиаминтетрауксусная кислота.

Значения констант скоростей прямой (k_1) и обратной (k_{-1}) реакций при 4.5°C равны соответственно $17.7 \pm 0.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $0.08 \pm 0.01 \text{ с}^{-1}$. Кинетика реакции изучалась методом остановленной струи при $\lambda = 271 \text{ нм}$. При 25°C в кислых средах гидропероксокомплекс превращается по гетеролитическому пути в оксокомплекс Ru^V , а по гомолитическому пути в гидрооксокомплекс Ru^{IV} .

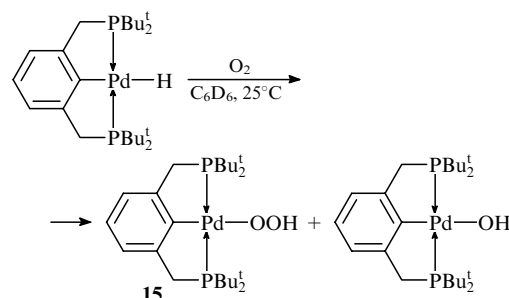


Представляют интерес реакции внедрения молекулярного кислорода по связи металл–водород, приводящие к образованию гидропероксидных комплексов.⁷



$M = Co, Rh, Pd, Ir, Pt$.

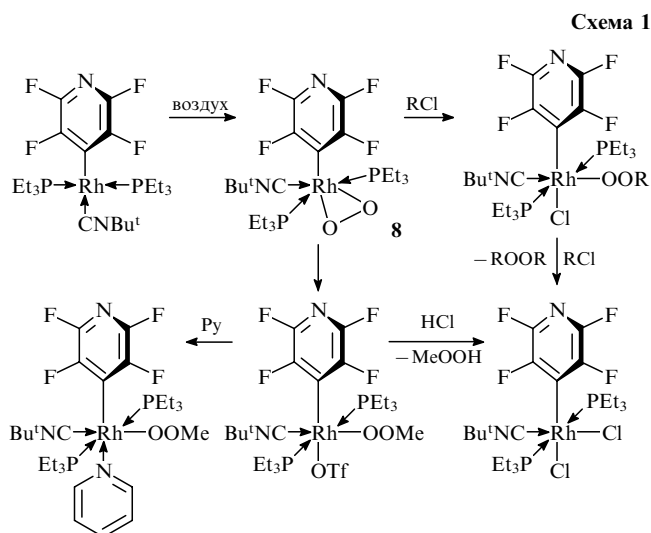
В работе⁶⁹ сообщается о первом прямом наблюдении внедрения молекулярного кислорода в связь Pd—H с образованием гидропероксокомплекса палладия **15**.⁶⁹



Измерен кинетический изотопный эффект этой реакции: $k_H/k_D = 5.2$. Реакция идет по молекулярному механизму. Определена молекулярная структура комплекса **15**. Согласно данным РСА, длина связи O—O в комплексе **15** равна 1.47 Å, т.е. связь O—O в гидропероксокомплексах значительно длиннее, чем в пероксокомплексах.

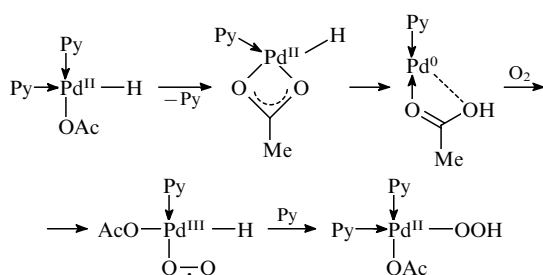
В работе⁶¹ описаны превращения пероксокомплекса родия **8** в гидропероксо-, метилпероксо- и триметилсилпероксопроизводные по схеме 1.

Согласно полученным структурным данным, при переходе от пероксокомплекса **8** к гидропероксокомплексу расстояние O—O увеличивается от 1.452 до 1.488 Å. В недавно вышедшей работе⁷⁰ методом МС-ЭСИ изучен механизм активации молекулярного кислорода катионными комплексами гидридов переходных металлов: $[M(H)]^+$, $[M(H)(H_2O)]^+$ и $[M(H)(OH)]^+$ ($M = Fe, Co, Ni$). Авторы показали, что в случае комплексов $[M(H)(OH)]^+$ реакции идут через внедрение молекулы O_2 по связи M—H с образованием гидропероксокомплексов. В работе⁷¹ рассмотрены некоторые примеры окисления органических субстратов гидропероксокомплексами палладия(II).



R = H, SiH₃; Tf — трифторметилсульфонат.

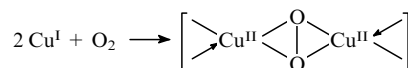
В последнее время ведется интенсивная дискуссия по механизму реакций гидридных комплексов палладия с молекулярным кислородом. В теоретическом исследовании⁷² на примере комплекса (Py)₂Pd(H)OAc рассматриваются четыре возможных пути этой реакции: 1) гомолитический механизм, включающий отрыв атома водорода от иона палладия; 2) восстановительное элиминирование AcOH с образованием комплекса Pd⁰ и его последующее взаимодействие с кислородом; 3) внедрение молекулы O₂ по связи Pd—H; 4) окислительное присоединение молекулы O₂ к Pd^{II} с образованием η²-пероксокомплекса Pd^{IV}. Предпочтение отдается второму механизму. В то же время квантово-химические расчеты Годдарда и сотр.⁷³ комплекса [(sparteine)Pd^{II}(Cl)(H)] и модельного соединения [(2,2'-bipy)Pd^{II}(Cl)(H)] (bipy — бипиридин) показали, что более предпочтительным является гомолитический механизм. Кроме того, авторы работы⁷³ сообщают, что найден беспрецедентный кинетически благоприятный механизм, включающий образование комплекса с супероксидным лигандом вместо пероксокомплекса.



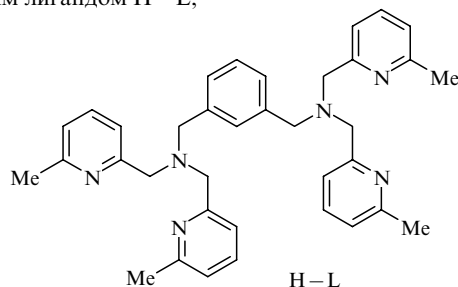
3. Комплексы с мостиковой пероксогруппой

Такие комплексы интересны в связи с тем, что медьсодержащие оксигеназы имеют в активном центре два или даже три иона меди, которые взаимодействуют с кислородом с образованием мостиковых структур.^{74, 75} Так, в работе⁷⁵ представлен упрощенный механизм окисления фенолов в *o*-хиноны тирозиназ. Особенностью этого процесса является взаимодействие двух ионов меди(I) с молекулой кислорода с образованием комплекса, в котором оба атома молекулы кислорода связаны с обоими ионами меди. В результате

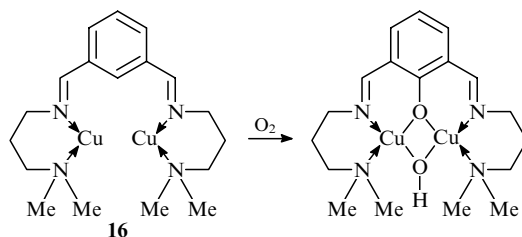
формируется частица (μ-η²:η²-пероксо)димеди(II) в составе этого сложного биокатализатора.



Найдено, что комплекс [Cu₂(H—L)O₂]²⁺ с гексадентатным лигандом H—L,

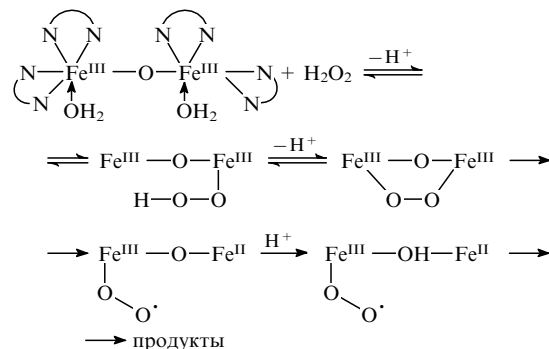


содержащий активную частицу (μ-η²:η²-пероксо)димедь(II), способен активировать и окислять самые различные субстраты по связи C—H.⁷⁶ Сравнение активностей комплекса [Cu₂(H—L)O₂]²⁺ и кумилпероксирадикала показало, что они обладают одинаковой активностью, т.е. катализатор [Cu₂(H—L)O₂]²⁺ может инициировать широкий круг реакций окисления, включая окисление связей C—H в алканах. Недавно сообщалось о гидроксировании бензольного кольца в 1,3-бис[(3-(*N,N*-диметиламино)пропил)иминометил]бензольном лиганде (DAPA) в составе комплекса [Cu₂(DAPA)]²⁺ (16) (см.⁷⁷).



Авторы полагают, что в этом случае активация кислорода тоже происходит путем образования промежуточного комплекса Cu₂^{II}(μ-η²:η²-O₂) и что данный процесс моделирует действие тирозиназы. Образование аналогичного интермедиата предполагалось и в реакции кислорода с комплексом меди(I), содержащим макроциклический гексаазолиганд.⁷⁸

Взаимодействие пероксида водорода с биядерным фенантролиновым (phen) комплексом железа



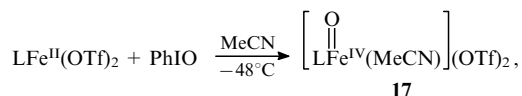
(N — фенантролиновый лиганд, в схеме для простоты опущен.

$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ также сопровождается образованием мостикового пероксолиганда.⁷⁹

При взаимодействии комплекса $\text{K}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hedta})\text{Cl}]$ с пероксидом водорода образуется пероксокомплекс, содержащий фрагмент $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O-O-Ru}^{\text{IV}}$ с $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ нм}$.⁸⁰ В ИК-спектре группировка -O-O- в этом фрагменте приписана полоса поглощения при 870 см^{-1} .

4. Оксокомплексы

Оксокомплексы металлов также принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях. Принято считать, что в биологическом окислении субстратов участвуют оксокомплексы Fe^{IV} . В публикации⁸¹ сообщается о первом рентгеноструктурном исследовании негемового оксокомплекса Fe^{IV} . Комплекс **17** получен по реакции

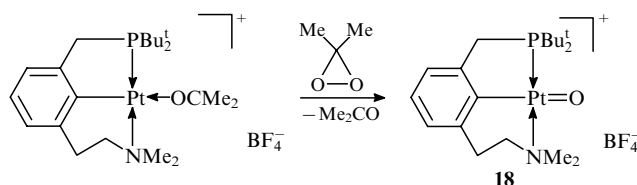


L — 1,4,8,11-тетраметил-1,4,8,11-тетраазамаклатетрадекан.

Длина связи Fe=O равна $1.646 \text{ \AA}$. Комплекс **17** охарактеризован рядом спектральных методов. В электронном и ИК-спектрах имеются полосы поглощения 820 нм и 834 см^{-1} соответственно. Этот оксокомплекс способен окислять Ph_3P в $\text{Ph}_3\text{P=O}$.

В настоящее время на ряде примеров показано, что атом кислорода, связанный с атомом высоковалентного переходного металла, способен внедряться по связи C-N алканов с образованием переходного состояния с пятикоординированным углеродом (обзор таких реакций см. в монографии¹¹). Предполагается также, что на поверхности гетерогенных катализаторов окисления присутствуют частицы M=O . В частности, показано, что при взаимодействии метильных радикалов с поверхностью предварительно обработанного кислородом монолитного родия наряду с метильными группами присутствуют метоксигруппы. При этом в газовой фазе был обнаружен формальдегид.⁸²

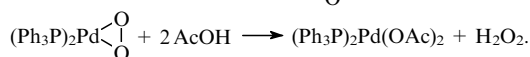
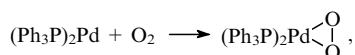
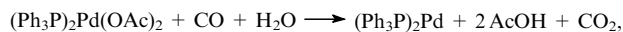
При движении по таблице Менделеева слева направо склонность металлов к образованию оксокомплексов снижается.⁸³ До недавнего времени ничего не было известно об оксокомплексах палладия, платины и золота, хотя оксокомплексы рутения и осмия получены давно. Это объясняется сильными π -донорными свойствами оксогруппы, поэтому для стабилизации оксокомплексов металлов с более чем пятью валентными d-электронами необходимо вводить сильные π -акцепторы. В качестве примера можно привести комплекс $[\text{Me}_3\text{Ir=O}]$, в котором взаимодействие d-электронов с оксогруппой минимально благодаря тетраэдрической конфигурации комплекса иридия и акцепторным свойствам ароматических лигандов.⁸⁴ Стабильность $\text{Na}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{O})(\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ обусловлена акцепторными свойствами толановых лигандов.⁸⁵ Только в 2004–2007 гг. появились первые публикации по синтезу и структурным исследованиям оксокомплексов платины(IV),⁸⁶ палладия(IV)⁸⁷ и золота(III).⁸⁸ Полученные комплексы были стабилизированы сильными π -акцепторными поливольфраматыными лигандами. Синтезирован «пинцрный» оксокомплекс Pt^{IV} **18**, его структура оптимизирована методом функционала плотности.⁸⁹



В отличие от рассмотренных выше соединений комплекс **18** не содержит сильных π -акцепторных лигандов. Пока не удалось получить это соединение в виде кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, однако оно охарактеризовано целым рядом физико-химических методов. В ИК-спектре полоса поглощения при 783 см^{-1} приписана колебаниям связи Pt=O . Оксокомплекс **18** при комнатной температуре в течение 7–10 ч претерпевает внутримолекулярное превращение с переносом атома кислорода на атом фосфора фосфинового фрагмента, в стехиометрических реакциях окисляет KH , H_2 , CO , PPh_3 и реагирует с водой с образованием соответствующего дигидроксосоединения. О реакциях с алканами не сообщается. Соединение **18** и другие аналогичные оксокомплексы подробно обсуждены в работе⁹⁰.

5. Генерирование пероксида водорода из молекулярного кислорода

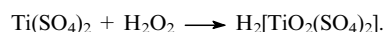
Одним из методов промышленного получения пероксида водорода является каталитическое гидрирование этилантрахинона с последующим взаимодействием гидроэтилантрахинона с кислородом.⁷ Изучают и прямую реакцию водорода и кислорода в присутствии гетерогенных палладиевых катализаторов в жидкой среде.^{91–93} Лихолобов и соавт.⁹⁴ установили, что при взаимодействии кислорода и монооксида углерода в двухфазной системе хлористый метилен–вода в присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в очень мягких условиях образуется пероксид водорода:



Суммарную реакцию можно представить в следующем виде:



Водная фаза представляет собой 3%-ный раствор $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, который служит ловушкой для H_2O_2 :



Суммарное уравнение (3) подтверждается тем обстоятельством, что CO_2 и H_2O_2 образуются в эквимолярном соотношении.

В 1997 г. итальянские авторы подали заявку на патент, а позже опубликовали в открытой печати результаты исследования реакции (3) в двухфазных системах в присутствии фосфиновых и ариновых комплексов палладия,⁹⁵ а также комплексов палладия с 2,2'-бипиридином и различными замещенными фенантролинами.⁹⁶ Фосфиновые и ариновые комплексы оказались малоактивными вследствие окисления лигандов кислородом. Среди азотсодержащих лигандов наилучшие результаты показал 2,9-диметил-4,7-дифенилфенантролин.⁹⁶

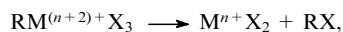
Промежуточное образование H_2O_2 или других пероксидных частиц предполагается при взаимодействии ионов Cu^{I} (см.^{97,98}) и Fe^{II} (см.⁹⁹) с кислородом. В случае окисления меди(I) наблюдалось накопление значительных количеств пероксида водорода.¹⁰⁰

Суммируя приведенный выше материал, заметим, что имеется достаточное количество данных для конструирования каталитических систем, с помощью которых можно стереоселективно окислить алканы. Привлекательными представляются однокомпонентные системы, действующие без дополнительных восстановителей. Однако в этом случае чаще всего не удастся создать условия для совмещения стадий активации алкана и молекулярного кислорода и для проведения реакции окисления в мягких условиях.

IV. Принципы конструирования каталитических систем для окислительной функционализации алканов

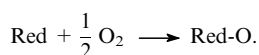
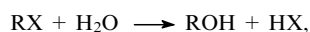
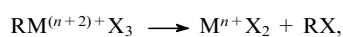
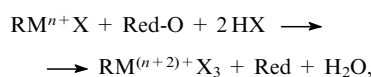
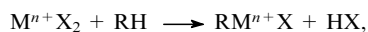
Катализатор или компонент каталитической системы должен активировать связь C—H алкана и молекулярный кислород, если O_2 используется как окислитель. Часто применяют двухэлектронные окислители, в которых кислород уже находится в активной форме. К таким окислителям относятся пероксид водорода, персульфаты и гипохлориты щелочных металлов, иодозобензол, SO_3 , NO_2 и т.п. В радикальных процессах под действием катализатора из пероксида водорода и персульфатов генерируются сильные окислители — радикалы $\text{HO}^\cdot$ и анион-радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ соответственно, способные отрывать атом водорода от алкана. В этом случае нет необходимости активировать связь C—H.¹² Алкильные радикалы инициируют цепную реакцию окисления, которая неселективна. Однако при соответствующем подборе катализатора и условий можно направить процесс по пути переноса атома кислорода, т.е. по молекулярному механизму, и проводить стереоселективное окисление алканов с сохранением конфигурации.

Рассмотрим два подхода к конструированию каталитических систем для окислительной функционализации алканов. Первый подход состоит в образовании связи $\text{R}-\text{M}^{n+}\text{X}$ по одному из механизмов, рассмотренных в разделе II. При введении в систему окислителя активный центр превращается в комплекс $\text{RM}^{(n+2)+}\text{X}_3$, в котором металл находится в высоковалентном состоянии и из которого возможно восстановительное элиминирование продукта реакции:



$\text{X} = \text{OH}^-, \text{RCOO}^-, \text{Cl}^-$.

Если в качестве окислителя используется SO_3 или NO_2 (Red-O), то его восстановленную форму (Red) возвращают в окисленное состояние реакцией с кислородом.

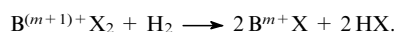
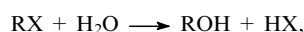
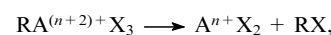
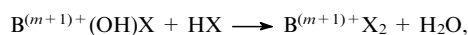
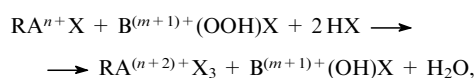
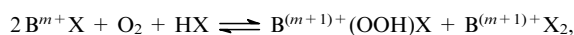
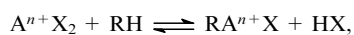


Суммарное уравнение:

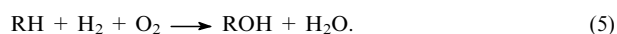


В соответствии с такой схемой сконструированы каталитические системы Периана (SO_3) и Бао (NO_2). В каталитической системе Шилова⁶ в качестве окислителя используется Pt^{IV} , но Pt^{II} не превращается в Pt^{IV} под действием кислорода.

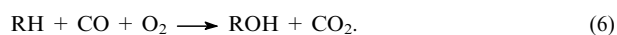
Второй подход заключается в конструировании каталитических систем, в которых один компонент (катализатор А) отвечает за активацию алкана, а второй (сокатализатор В) — за активацию кислорода. Например, при реакции с кислородом соединений меди(I) или железа(II) (в качестве сокатализаторов) промежуточно образуются гидропероксиды этих металлов — двухэлектронные окислители. В этом случае для превращения окисленной формы металла в низковалентное состояние и для замыкания каталитического цикла в систему необходимо ввести восстановитель. Тогда можно предположить следующую последовательность стадий:



Суммарная реакция:



Выделяющаяся вода приводит к разбавлению каталитической системы. Если вместо H_2 использовать монооксид углерода, то суммарное уравнение будет таким:



В этом подходе используется элемент биомиметики, а именно, введение восстановителя для активации кислорода. По такой схеме работают системы Сена,¹⁶ автора настоящего обзора (см.²⁹) и (частично) система Ноймана.³⁶

Спирт окисляется существенно быстрее, чем алкан, поэтому его необходимо защищать, например этерификацией. Для этого окисление алкана проводят в растворах кислот (H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$). Следует иметь в виду, что сконструированные в соответствии с рассмотренными подходами каталитические системы в реальности могут действовать по иным, часто более сложным механизмам.

V. Стехиометрические реакции окислительной функционализации алканов по связи C—H

Рассмотрим несколько примеров стехиометрического окисления метана солями и оксидами металлов.[†]

В работе¹⁰¹ описано окисление метана ацетатом палладия в трифторуксусной кислоте, в качестве продукта образуется трифторметилацетат (выход > 60%). Однако результаты работы¹⁰¹ не смогли воспроизвести две группы авторов.^{102–104} Возможно, это связано с наличием в тримере ацетата палладия примесей координированного нитрит-аниона,¹⁰⁵ который окисляет ацетат-ион до MeOH .^{104,105} В табл. 1 приведены результаты окисления метана трифтор-

[†] Окисление алканов высоковалентными соединениями марганца и хрома в настоящем обзоре не обсуждается, так как оно подробно рассмотрено в монографии¹².

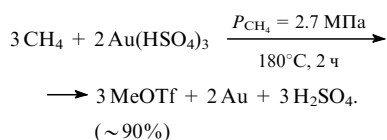
Таблица 1. Окисление метана соединениями металлов в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Опыт	Соединение	P_{CH_4} , МПа	T , °C	Время реакции, ч	Выход $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Me}$, %	Ссылки
1	$\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	3.0	180	3	≤ 0.1	103
2	$\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	4.1	180	3	7.8	106
3	$\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	3.0	180	3	30 ± 5	103
4	Mn_3O_4	4.1	180	3	100	106
5	$\text{Co}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	3.0	180	3	90 ± 10	103
6	Co_3O_4	4.1	180	3	17.1	106
7	$\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	3.0	180	3	0.1	103
8	$\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	4.1	180	3	0.0	106
9	$\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	3.0	180	3	0.0	103
10	$\text{Pb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$	3.0	180	3	10 ± 3	103
11	PbO_2	4.1	180	3	38.3	106
12	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	4.1	180	3	8.7	106
13	AgO_2CCF_3	4.1	180	3	18.0	106
14	$(\text{Bipy})\text{PtCl}_2 - \text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	4.1	180	3	14.8	106
15	$\text{Pt}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6$, $\text{Pt}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	5–20	70–150	См. ^a	0.5–5	104

^a Время реакции — несколько часов.

ацетатами и оксидами различных металлов. (Полагают, что оксиды при растворении в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ превращаются в трифторацетаты.) Видно несовпадение численных данных, полученных разными авторами: например, по окислению соединениями кобальта и марганца в работах^{103, 106} приведены противоположные результаты (ср. опыты 3 и 4, 5 и 6). Возможно, это связано с тем, что авторы статьи¹⁰³ использовали оксиды марганца и кобальта, при растворении которых в трифторуксусной кислоте выделяется вода.

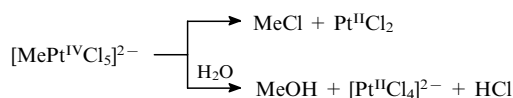
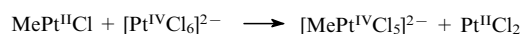
Все исследования проводили в растворах указанных соединений в трифторуксусной кислоте, поскольку она является сильной кислотой (pK_a 0.3) с низкой диэлектрической проницаемостью, плохо сольватирует ионы и способствует повышению электрофильных свойств соединений металлов.¹⁵ Известно также, что пероксидное окисление в таких растворах идет значительно эффективнее, чем в уксусной кислоте.¹⁰⁷ При окислении алканов до спиртов образование трифторацетатов, с одной стороны, предотвращает дальнейшее окисление, а с другой — такие эфиры легко гидролизуются с выделением целевых продуктов. К данным табл. 1 следует добавить сведения по использованию ртути и золота. Так, метан с почти количественным выходом окисляется в присутствии $\text{Hg}(\text{OTf})_2$ в среде TfOH при давлении 3.45 МПа и 180 °C,¹⁰⁸ а также бисульфатом золота(III) по реакции¹⁰⁹



VI. Каталитическая окислительная функционализация алканов по связи C—H

В 1967 г. Гарнет и Ходжес¹¹⁰ обнаружили, что в смеси $\text{AcOD}-\text{D}_2\text{O}$ соли платины(II) катализируют дейтероводородный обмен ароматических соединений со средой. Несколько позже Шилов с соавт.¹¹¹ впервые показал, что в этой системе возможны активация метана и его каталитический дейтероводородный обмен. Позже было установлено, что в системе $\text{Pt}(\text{II})-\text{Pt}(\text{IV})-\text{H}_2\text{O}-\text{AcOH}$ алканы каталитически превращаются в алкилхлориды,¹¹² а уксусная кислота — в хлоруксусную кислоту.¹¹³

После первых работ Шилова и соавт. платиновую систему изучали несколько групп исследователей, их результаты изложены в работах^{6, 9–12, 14, 24, 33}. В публикациях^{24, 33} подробно рассмотрены возможные механизмы действия платиновой системы, называемой «Shilov Chemistry». В системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}$ катализатором активации и функционализации метана является комплекс Pt^{II} , а Pt^{IV} играет роль окислителя. Доказано, что в первоначально образующемся метильном комплексе Pt^{II} окисляется до Pt^{IV} за счет переноса электронов через хлоридные мостики. При восстановительном элиминировании из метильного комплекса Pt^{IV} получается MeCl , а под действием воды — метанол.^{10, 14}



Фрагмент MePt^{IV} обнаружен методом ЯМР ^1H (сигнал при $\delta = 3.04$ м.д.) после взаимодействия метана ($P \approx 10$ МПа) с системой $[\text{PtCl}_6]^{2-}-[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в течение 30 мин и последующего резкого охлаждения.¹¹⁴ (Однако при использовании этой системы в реакции хлорирования метана *in situ* в сапфировой ампуле методом ЯМР при высоком давлении сигнал MePt^{IV} не зафиксирован.¹¹⁵)

До сих пор не существует единого мнения о стадии активации связи C—H. Предполагают, что алкан образует ассоциат (σ -комплекс) с координационно-ненасыщенным соединением Pt^{II} . В этом ассоциате атом углерода располагается ближе к иону платины, чем атомы водорода. Ассоциированный метан депротонируется водой с образованием MePt^{II} (см.¹¹⁶). По мнению первооткрывателей этой системы,⁶ процесс активации метана может начинаться как окислительное присоединение CH_4 к Pt^{II} , а заканчиваться синхронным образованием фрагмента $\text{Me}-\text{Pt}^{\text{II}}$ и выделением протона и хлорид-иона. Чисто окислительное присоединение метана термодинамически невыгодно, а механизм электрофильного замещения противоречит кинетике процесса.¹¹⁴

1. Каталитические реакции с участием активных окислителей

а. Окисление серной кислотой

В 1950 г. запатентован¹¹⁷ процесс окисления метана в дымящей серной кислоте в присутствии сульфата ртути(II). При 263°C в этой реакции образуются метилбисульфат и метансульфокислота с общим выходом 44% (см. раздел VII).

Большой вклад в исследование кинетики и механизма активации алканов внесли Рудаков и соавт.^{12, 116} В частности, они показали, что окисление алканов в серной кислоте катализируется солями ртути(II) с промежуточным образованием бисульфата алкилртути $RHgOSO_3H$. Позднее Периана с соавт.¹⁰⁸ исследовал окисление метана в этой системе при 180–210°C и давлении 3.4 МПа. Предполагают, что на первой стадии метан образует комплекс с координационно-ненасыщенным катионом $[Hg(OSO_3H)]^+$, электрофильное замещение в котором приводит к бисульфату метилртути. Последний получается и при комнатной температуре, но при 180°C превращается в метилбисульфат. Таким образом, брутто-процесс можно описать следующим уравнением:

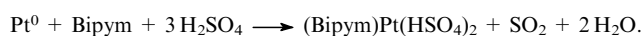


Наиболее эффективным катализатором этого процесса оказался комплекс Pt^{II} с 2,2'-бипиримидином **19**,¹¹⁸ устойчивый в серной кислоте. При конверсии метана 90% и температуре 220°C выход метилбисульфата составил 73%. Основным побочный продукт — CO_2 . Удельная активность катализатора невысока — $\sim 3.6\text{--}8.4$ моль·моль⁻¹ $Pt \cdot ч^{-1}$. Авторы предполагают механизм реакции, показанный на схеме 2.

Ключевой интермедиат — метильный комплекс Pt^{II} **20**, который удалось зафиксировать методом ЯМР ¹H. В отличие от метильного производного ртути, устойчивого в H_2SO_4 в течение нескольких дней, комплекс **20** выделяет метан — при комнатной температуре постепенно, а в условиях ката-

литической реакции (180–220°C) мгновенно. В растворе комплекса **20** в D_2SO_4 при 75°C наблюдался множественный (многократный) дейтериеводородный обмен метана. Найдена линейная зависимость скорости обмена от функции кислотности.¹¹⁹

Предполагают, что под действием кислоты один из некоординированных атомов азота комплекса **19** квартернизуется.^{119, 120} Для проверки этого предположения был синтезирован аналог с метильной группой у одного из атомов азота и исследована его каталитическая активность в изотопном обмене метана с D_2SO_4 .¹²¹ Оказалось, что метилирование не влияет на активность комплекса и, по-видимому, из метильной группы лиганда под действием H_2SO_4 образуется метилбисульфат. Следует также отметить, что стабильность катализатора является следствием высокого сродства бипиримидинового лиганда к платине. В условиях катализа в присутствии $Bipyum$ растворяется даже металлическая платина:



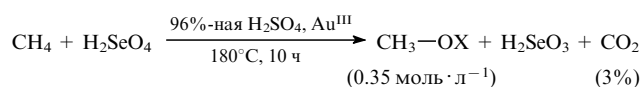
Авторы пока не могут определить стадию активации метана: это окислительное присоединение с последующим быстрым депротонированием или электрофильное замещение.

В публикациях^{119, 120} рассмотрены как теоретические, так и чисто практические аспекты действия катализатора $(Bipyum)PtCl_2$ (**19**). Приведена принципиальная технологическая схема процесса с введением стадии окисления SO_2 до SO_3 кислородом воздуха. Сформулированы также требования к катализатору, который можно будет рекомендовать для коммерческих целей (см. Заключение). Авторами работы¹²² детально изучена кинетика окисления метана в серной кислоте в присутствии соединений платины.

Одной из проблем использования катализатора $(Bipyum)PtCl_2$ (**19**) является его дезактивация при накоплении воды. Для устранения этого недостатка предложено проводить реакцию в ионных жидкостях.¹²³ Наиболее эффективная каталитическая система — H_2PtCl_6 (0.05 ммоль) и хлорид 1-метилимидазолия (0.3 ммоль) в 1 мл серной кислоты. При $P_{CH_4} = 3.4$ МПа и 200–220°C система сохраняла активность даже в 96%-ной H_2SO_4 , когда катализатор $(Bipyum)PtCl_2$ был уже неактивен. Однако в олеуме комплекс **19** действовал все же в ~ 2 раза активнее.

Другой путь модифицирования катализатора $(Bipyum)PtCl_2$ (**19**) заключается в использовании в качестве макролиганда сетчатого полимера, содержащего ароматические триазиновые фрагменты.¹²⁴ Комплексообразование полимера с K_2PtCl_4 приводит к гетерогенизированному катализатору. Такой катализатор действует в олеуме, по активности не уступает гомогенному и его можно использовать многократно.

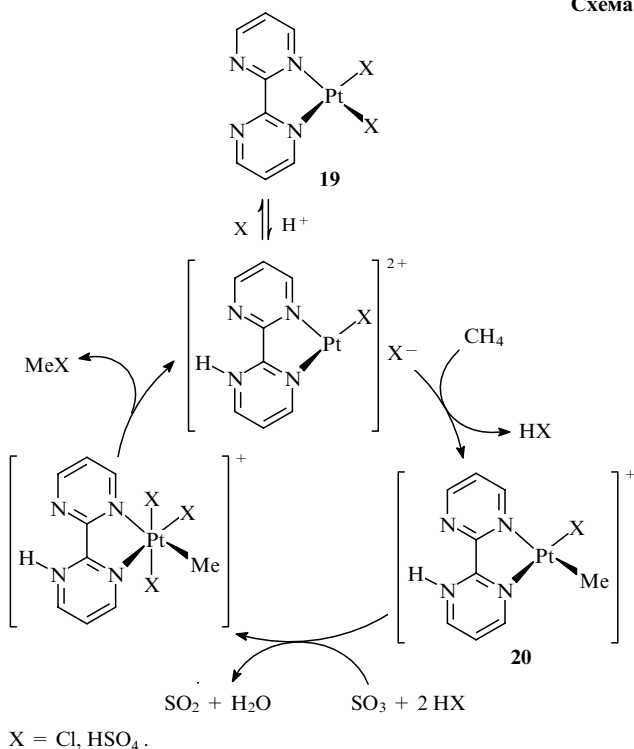
Найдена каталитическая система для окисления метана на основе золота.¹⁰⁹ Реакция CH_4 ($P = 3.4$ МПа) и 96%-ной серной кислоты протекает в присутствии селеновой кислоты (3 моль·л⁻¹). В качестве исходных соединений используют Au_2O_3 и даже металлическое золото:



$X = HSO_3, HSeO_3.$

По-видимому, роль H_2SeO_4 заключается в реокислении золота(0 или I) в Au^{III} . В спектре ЯМР ¹³C сырого продукта наблюдаются сигналы протонов метильных групп CH_3-O-SO_3H и $CH_3-O-SeO_3H$ в соотношении $\sim 20:1$. (Следует

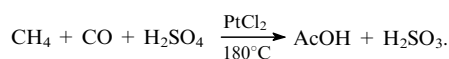
Схема 2



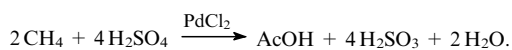
отметить, что селеновая кислота, растворенная в серной кислоте, окисляет метан и без катализатора.¹⁰⁹⁾

В публикации¹²⁵ проведено сравнение рассмотренных выше Hg-, Pt- и Au-содержащих катализаторов. Предполагают, что эти катализаторы действуют по близким механизмам, но активность Pt-систем примерно в три раза выше. В растворах катализаторов в серной кислоте активация связи C—H происходит по электрофильному механизму, а окислителем служит SO₃.

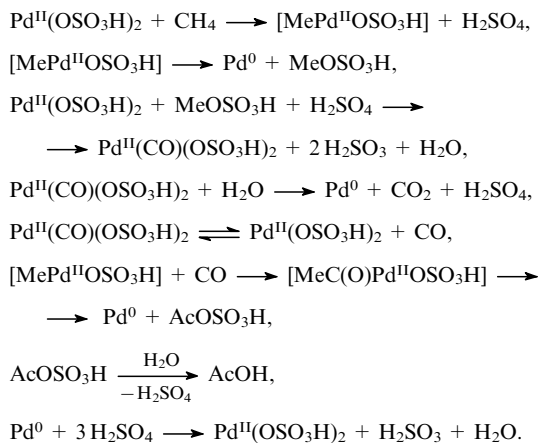
В серной кислоте PtCl₂ катализирует окислительное карбонилирование метана.¹²⁶



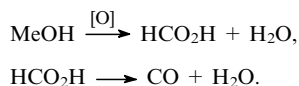
Каталитическая активность платины повышается при введении в систему CuCl₂ и O₂. Возможно, что в реакции промежуточно образуется метилбисульфат. Установлено,¹²⁷ что замена платины на палладий приводит к одностадийному синтезу уксусной кислоты путем окислительной конденсации метана:



Позже эти результаты подтвердили авторы работы¹²⁸. Они показали, что при добавлении кислорода почти весь палладий переходит в раствор и таким образом увеличивается его каталитическая активность. В экспериментах с меченым ¹³CH₄ установлено, что оба атома углерода уксусной кислоты «происходят» из метана. В то же время если использовать ¹³CH₄ и ¹²CH₃OH, то образуется ¹³CH₃—¹²COOH. Отсюда следует, что метильная группа уксусной кислоты происходит из метана, а углерод карбонильной группы, скорее всего, — из метилбисульфата. Механизм процесса можно представить последовательностью реакций:

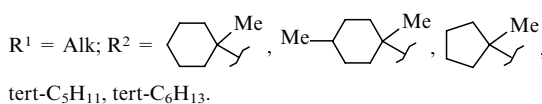
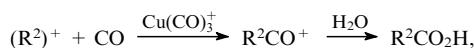
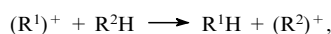


Предполагают, что низкая стабильность системы обусловлена медленным реокислением Pd⁰ в Pd^{II}. По нашему мнению, к образованию CO может приводить разложение муравьиной кислоты, которая образуется из метанола, присутствующего в реакционной смеси в равновесии с метилбисульфатом.



Квантово-химические расчеты¹²⁹ конденсации метана с H₂SO₄ с образованием уксусной кислоты показали, что медленной стадией является активация метана и что более вероятны окислительно-восстановительные превращения Pd^{IV} ⇌ Pd^{II}, а не Pd^{II} ⇌ Pd⁰.

Осуществлено карбонилирование алканов в присутствии карбониллов меди и серебра, а также катионных карбонильных комплексов Pd, Pt, Os и Hg в серной кислоте, суперкислотах и смеси BF₃—H₂O.¹³⁰ Реакции идут при комнатной или немного повышенной температуре и атмосферном давлении, но требуют присутствия спиртов или алкенов, из которых генерируются карбокатионы. Образующийся карбокатион акцептирует гидрид-ион из алкана, новый карбокатион карбонируется, а последующее взаимодействие с водой приводит к карбоновой кислоте.

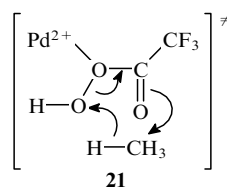


Выход оксигенов (продуктов окисления) достигает 40–95% в расчете на исходный алкан.

6. Окисление пероксидом водорода

Пероксид водорода действует при умеренных температурах и является удобным окислителем. Однако из-за реакции разложения H₂O₂, которая катализируется ионами металлов, выход продуктов окисления редко превышает 25%.⁷

В работах^{101, 131} описано окисление метана в смеси TFA—H₂O₂ (TFA — трифторуксусный ангидрид) в присутствии соединений палладия(II). По мнению авторов, окислителем является перокситрифторуксусная кислота, образующаяся из TFA и H₂O₂. Предполагают, что эта реакция протекает по молекулярному механизму, включающему электрофильное замещение атома водорода в метане. При этом метан не взаимодействует с Pd, а образует внешнесферное переходное состояние **21**.

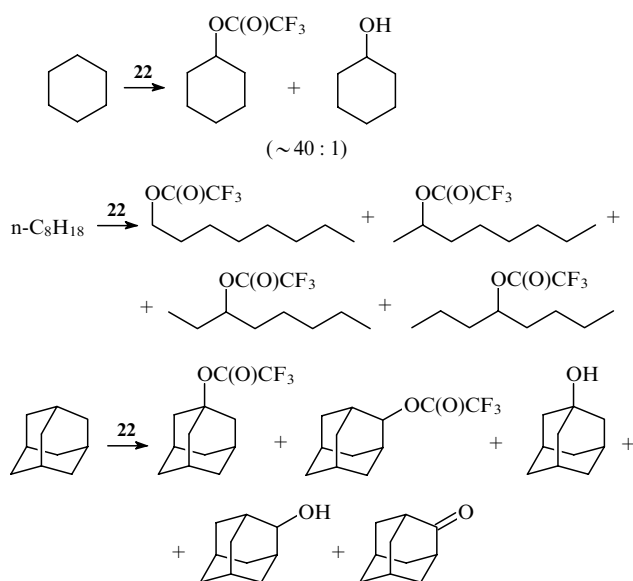


Роль палладия состоит в поляризации связи O—O пероксикислоты. Молекулярный электрофильный механизм подтверждается тем фактом, что *n*-ксилол окисляется по ароматическому кольцу в 100 раз быстрее, чем по довольно слабой бензильной связи C—H. Кроме того, окисление *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов перокситрифторуксусной кислотой идет с полным сохранением конфигурации.¹³²

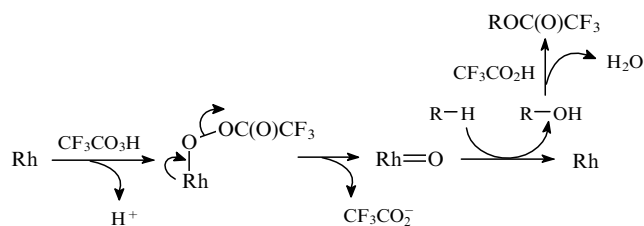
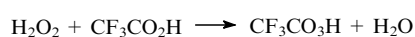
В аналогичных условиях в качестве катализаторов исследованы комплексы Pd(hfacac)₂ и Cu(hfacac)₂·H₂O (hfacac — гексафторпентан-2,4-дионат).¹³³ Комплексы палладия оказались активнее, чем комплексы меди. Этан и пропан окислялись в соответствующие трифторацетаты существенно эффективнее, чем метан. Интересно, что в случае Pd отноше-

ние изопропилового и пропилового эфиров составляло ~ 6.7 , а в случае меди ~ 40 . Авторы не сообщают об образовании ацетона и пропионовой кислоты, а также о разрыве связей в этане и пропане. Они предполагают, что реакция идет через внешнесферное переходное состояние, аналогичное структуре **21**. Координация перокситрифторуксусной кислоты палладием повышает ее электрофильные свойства.

В системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ окисляются циклогексан, октан и адамантан.¹³⁴ В качестве катализаторов изучены различные соединения Rh, Pd, Ru, Pt и Fe. Наибольшую активность проявил комплекс $[\text{Rh}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OAc}$ (**22**). Из циклогексана образуются циклогексанол и циклогексилтрифторацетат в соотношении $\sim 1:40$, из октана — все три изомерных вторичных трифторацетата в примерно равном соотношении и небольшое количество первичного трифторацетата. При окислении адамантана кроме спиртов и эфиров получается кетон.

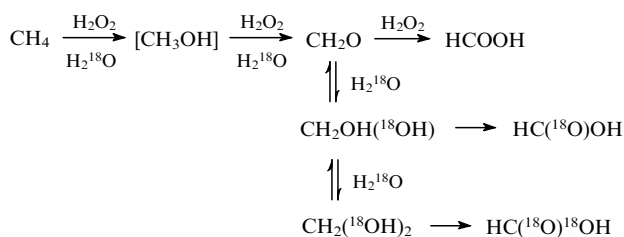
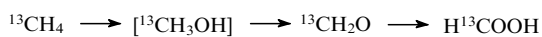


Авторы предполагают механизм, включающий активацию алканов на оксокомплексе родия.



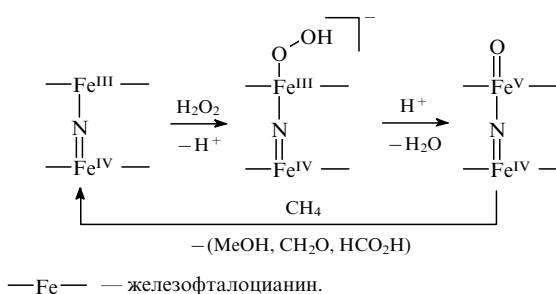
Сообщается¹³⁵ о синтезе биядерных фталоцианиновых комплексов железа с нитридным мостиком. Тетрабутилфталоцианиновые комплексы растворимы в ацетонитриле и катализируют окисление метана пероксидом водорода в метанол, формальдегид и муравьиную кислоту. К сожалению, при этом окисляется и ацетонитрил. Оказалось, что нанесенный на силикагель μ -нитридожелезофталоцианин катализирует окисление метана ($P = 3.2$ МПа) пероксидом водорода в воде. В 0.1 М растворе H_2SO_4 скорость этой реакции увеличивается в 5–6 раз: метанол быстро окисляется до формальдегида и муравьиной кислоты и в водных катализаторах не зафиксирован.

Применение изотопно меченных соединений показало, что процесс идет по следующей схеме:



На основании исследования электронных спектров, спектров ЭПР и МС-ЭСИ предложен механизм, включающий активацию и окисление метана высоковалентным оксокомплексом (схема 3).¹³⁵ При этом μ -нитридожелезофталоцианин является аксиальным лигандом по отношению к фрагменту оксожелезофталоцианина. Роль нитрида состоит в стабилизации высоковалентных состояний железа.

Схема 3



Таким образом, рассмотренный катализатор является достаточно хорошей моделью цитохрома P450, так как эффективно действует в воде.

Образование нитридного мостика предполагается при катализе комплексом $[\text{Cl}_4(\text{O})\text{Os}^{\text{VIII}}\equiv\text{N}\rightarrow\text{M}^{\text{III}}]$, где M^{III} — кислота Льюиса (FeCl_3 или $\text{Sc}(\text{OTf})_3$).¹³⁶ Данная каталитическая система активна в окислении алканов и циклоалканов пероксидом водорода и алкилгидропероксидами в смесях $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--AcOH}$ или $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--MeCN}$. В результате этих реакций с хорошими выходами образуются спирты и кетоны в очень мягких условиях ($\sim 23^\circ\text{C}$). Молекулярный механизм подтверждается следующими данными:

— выход продуктов и их соотношение практически не зависит от присутствия кислорода;

— добавление в систему BrCCl_3 не влияет на выход продуктов;

— гидроксирование *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов идет с полным сохранением конфигурации.

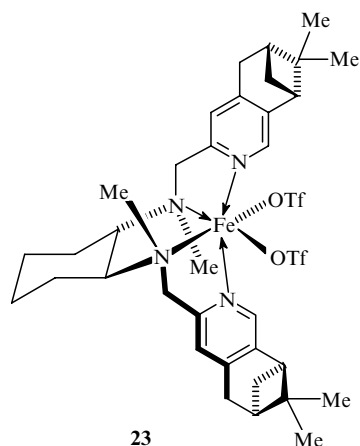
Если модели цитохрома P450 разработаны достаточно хорошо (см., например, работу¹³), то моделирование негемовых оксигеназ существенно отстает. Это связано с более сложным строением активных центров таких ферментов и кинетической нестабильностью простых комплексов с моно- и бидентатными лигандами. Среди исследований по этой тематике следует отметить работы Штейнмана и соавт.,^{26, 39, 137–143} в которых для конструирования моделей метанмонооксигеназы (ММО) использованы различные N,O-полидентатные лиганды. В частности, синтезированы и исследованы тетраядерные комплексы железа с октадентатным лигандом 2,6-бис{3-[N,N-ди(2-пиридилметил)амино]-пропокси}бензойной кислотой (L—H), включающие два биядерных фрагмента Fe—O—Fe .¹⁴² Расстояние между ними составляет около 10 Å, а расстояние Fe—O приблизительно равно 3.1 Å. Такие комплексы катализируют пероксидное окисление *цис*-1,2-диметилциклогексана с сохранением кон-

фигурации, что свидетельствует о молекулярном механизме реакции. Наибольшую активность проявил аквакомплекс состава $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6$: число оборотов катализатора составило 6.5 при 20°C.

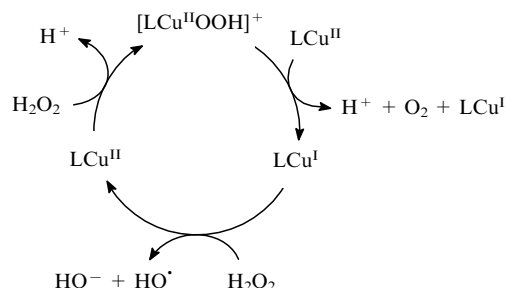
Большее число оборотов (43 за 28 ч) в этой реакции продемонстрировал комплекс $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, где L—H — ди(2-пиридилметил)амид 2-пиридилкарбоновой кислоты. При окислении циклогексана соотношение продуктов циклогексанол:циклогексанон составило 7:1, а при окислении адамантана — соотношение 3-изомер:2-изомер = 6:1. Эти данные, а также 97%-ное сохранение конфигурации при окислении *цис*-1,2-диметилциклогексана подтверждают молекулярный механизм реакции.

Проведено сравнение действия ряда комплексов железа с полиидентатными лигандами в пероксидном окислении циклоалканов при низких и высоких концентрациях H_2O_2 .¹⁴³ Установлено, что при высоких концентрациях H_2O_2 действуют два типа активных интермедиатов. Так, комплекс с фрагментом $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})$ ответственен за образование спирта, а с группой $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OOH})$ — и спирта, и кетона.

Хорошей моделью ММО является комплекс железа **23**, содержащий сложный диаминопиридинный лиганд.¹⁴⁴ Этот комплекс в 50%-ной водной уксусной кислоте под действием H_2O_2 катализирует гидроксирование *цис*-1,2-диметилциклогексана и ментилацетата с выходами продуктов около 60% при высокой степени стереоселективности.



Сообщается^{145–149} о конструировании моделей медьсодержащих ММО, действующих чрезвычайно эффективно в мягких условиях в ацетонитриле при использовании пероксида водорода в качестве окислителя. Осуществлен простой и удобный синтез би-, три- и тетраядерных комплексов меди(II), включающих в качестве мостиковых лигандов триэтанолламин.¹⁴⁵ В присутствии таких комплексов циклогексан окисляется до циклогексанола и кетона, причем наиболее эффективен тетраядерный комплекс состава $[(\text{O})\text{Cu}_4(\text{tea})_4 \cdot (\text{BOH})_4](\text{BF}_4)_2$ (LCu^{II} , H_3tea — триэтанолламин): его активность почти на порядок превышает активность $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.



Позже была изучена¹⁴⁶ кинетика процесса и предложен механизм, включающий атаку алкана гидроксильным радикалом, который образуется при взаимодействии Cu^{I} и H_2O_2 .

Отмечается промотирующая роль кислоты и воды — по-видимому, активная частица Cu^{I} генерируется при их участии. В качестве моделей ММО синтезированы моно-, би-ядерный и полимерный комплексы меди на основе *N*-бутилдиэтанолламина,¹⁴⁷ а также координационный полимер $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{tea})(\mu_4\text{-pma})]_n$ (H_4pma — пиромеллитовая кислота).¹⁴⁸ Они действуют довольно эффективно и, по-видимому, по аналогичному механизму, что и рассмотренные выше катализаторы.^{145, 146}

Еще одной моделью ММО является недавно синтезированный гетеротриметаллический комплекс состава $[\text{FeCuCoL}_3(\text{NCS})_2(\text{MeOH})_2]_2 \cdot 3.2 \text{H}_2\text{O}$ (H_2L — диэтанолламин), содержащий два ядра $\text{Cu}—\text{Co}—\text{Fe}$.¹⁴⁹ При окислении циклогексана и цикlopentана пероксидом водорода в ацетонитриле в присутствии этого комплекса образуется значительное количество спирта, а не кетона. Каталитическая активность комплекса и селективность реакции значительно выше этих показателей для отдельных металлов, что может быть проявлением синергизма.

Таким образом, рассмотренные катализаторы (кроме Cu) действуют по молекулярному механизму с участием оксокомплексов металлов, образующихся из пероксида водорода. Отмечена высокая степень стереоселективности таких превращений. В случае медьсодержащих катализаторов из пероксида водорода образуются радикалы $\text{HO}^\bullet$, которые атакуют алканы.

в. Окисление персульфатом калия

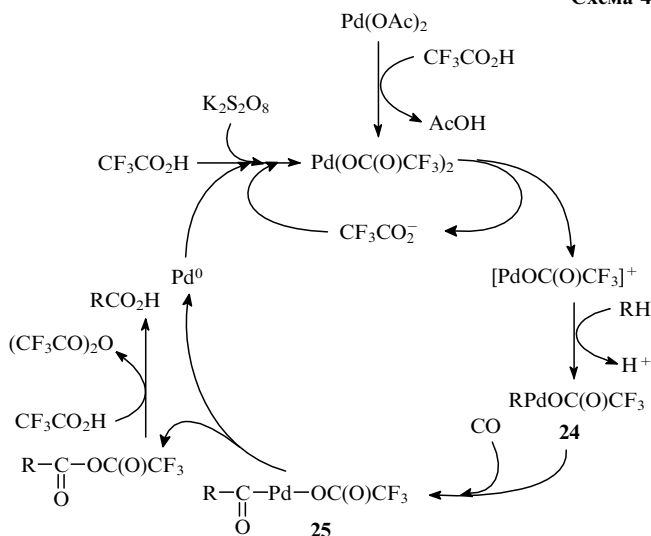
Серию работ по карбонилированию алканов в растворах комплексов палладия и(или) меди и персульфата калия как окислителя в трифторуксусной кислоте опубликовал Фудзивара с соавт.^{25, 150–152} Найдено, что циклогексан карбонилируется в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2—\text{Cu}(\text{OAc})_2$ при 80°C и давлении CO 2.0 МПа с выходом циклогексанкарбоновой кислоты 4.3% в расчете на субстрат, при этом число оборотов катализатора составило ~20 за 20 ч. Другие сокатализаторы — металлическое железо, FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Co}(\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ — были неэффективны. Сам $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ проявил активность ~2.6 оборота за это же время, а $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ — 1.5. Этан и пропан в аналогичных условиях давали соответственно пропионовую (76 оборотов) и масляные кислоты (71 оборот, отношение изомеров разветвленного и нормального строения составило ~3.4).

Следует отметить, что карбонилирование метана с образованием уксусной кислоты в системе $\text{Cu}(\text{OAc})_2—\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ протекает в ~3 раза эффективнее, чем в присутствии системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2—\text{Cu}(\text{OAc})_2—\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В первом случае число оборотов катализатора достигает ~40 за 25 ч. Такое большое различие объясняется авторами разными механизмами действия системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2—\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и одного $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Ацетат меди действует по одноэлектронному механизму, рассматриваемому в разделе VIII. Для выяснения роли меди в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2—\text{Cu}(\text{OAc})_2$ были проведены спектральные исследования¹⁵¹ и установлено, что $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ образуют каталитически активный гетероядерный комплекс состава 1:1. Согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{19}F , в этом комплексе наблюдается частичный перенос электронной плотности от атома Pd к атому Cu , что усиливает электрофильность палладия. По данным рентгенофазового анализа, в спектре образца $\text{Pd}(\text{OAc})_2—\text{Cu}(\text{OAc})_2$ не

наблюдается линий исходных соединений, но зафиксированы новые сигналы.

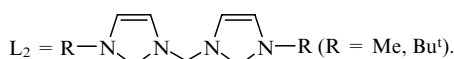
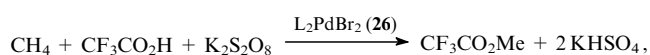
Предполагают, что в рассмотренных Pd- и Pd–Cu-системах реализуется механизм электрофильного замещения алканов (схема 4).²⁵

Схема 4



Согласно кинетическому изотопному эффекту (k_H/k_D) при карбонилировании C_6H_{12} и C_6D_{12} , равному ~ 3 , медленной стадией является атака сильной электрофильной частицы $Pd(O_2CCF_3)^+$ по связи C–H алкана с образованием интермедиата **24** (см. схему 4). Далее следуют координация CO и его внедрение в связь Pd–C_{алк} с образованием ацильного комплекса **25**. Восстановительное элиминирование дает смешанный ангидрид, который в избытке CF_3CO_2H превращается в продукт реакции — карбоновую кислоту.

В отсутствие CO наблюдается селективное окисление метана персульфатом. Например, в трифторуксусной кислоте с добавками TFA достаточно высокую активность проявляет бискарбеновый комплекс палладия **26**.¹⁵³

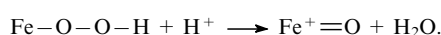
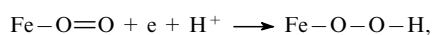


При 80°C и $P_{CH_4} = 3$ МПа за 14 ч образуется 30 моль метилтрифторацетата. В этих условиях катализатор (Viryum)PtCl₂ и комплекс Pd с фенантролином были совсем неактивными, а Pd(OAc)₂ оказался в 2.5 раза менее эффективен.

Другие примеры использования $K_2S_2O_8$ в качестве окислителя относятся к радикальным процессам и рассмотрены в разделе VIII.

2. Каталитические реакции с участием молекулярного кислорода

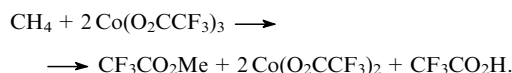
Молекулярный кислород является самым экологичным окислителем. Одним из важных принципов действия железосодержащих биокатализаторов является превращение молекулярного кислорода под действием восстановителей в приемлемые для окисления алканов формы:¹¹



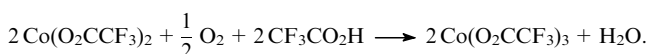
В модельных системах в качестве восстановителей используют водород, боргидрид натрия, цинк, аскорбиновую кислоту, монооксид углерода и др.^{10, 11, 14} По нашему мнению, одним из самых удобных восстановителей является CO, так как при его окислении образуется только легко удаляемый из зоны реакции CO₂.

а. Реакции окисления алканов в отсутствие восстановителя

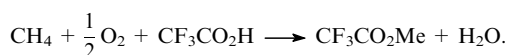
В литературе описаны примеры окисления алканов, в которых для активации кислорода не требуется присутствия восстановителя. Мойсеев и соавт.^{102, 103} нашли, что трифторацетат кобальта(III) стехиометрически окисляет метан в растворе в CF_3CO_2H до метилтрифторацетата при 30 атм и 180°C:



Авторам удалось реокислить трифторацетат кобальта(II) в соль кобальта(III) молекулярным кислородом:



Можно видеть, что сумма этих двух реакций представляет собой каталитическое окисление метана молекулярным кислородом:



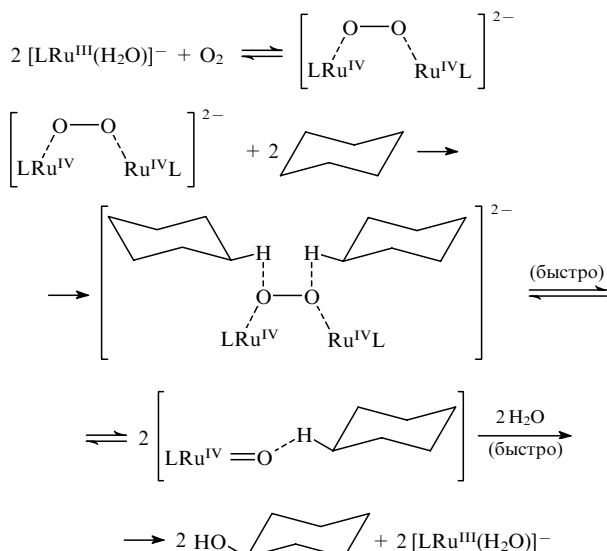
Невысокий выход метилтрифторацетата (4 моль на 1 окислительный эквивалент Co) авторы связывают с образованием нерастворимых фторидов кобальта. В газовой фазе зарегистрирован CO₂, выход которого не зависит от давления метана. По-видимому, образование CO₂ является результатом декарбоксилирования трифторуксусной кислоты или ее аниона.

В недавно вышедшей публикации¹⁰⁶ сотрудников компании «UOP LLC. A Honeywell» представлены результаты окисления метана кислородом в присутствии $Mn(O_2CCF_3)_3$, введенного в виде Mn_2O_3 (99.999%-ной чистоты), в CF_3CO_2H при 180°C. Через ~ 30 мин после начала процесса активность катализатора резко снижается. При введении SiO₂ время работы катализатора увеличивается до 100 мин. На стационарном участке реакция идет с образованием 0.24 ммоль CF_3CO_2Me в 1 мин. Можно вычислить, что скорость процесса равна ~ 0.01 моль $\cdot$ л⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹, а удельная каталитическая активность и достигаемое число оборотов на 1 окислительный эквивалент Mn составляют ~ 14.4 и 24 ч⁻¹ соответственно. Авторы полагают, что дезактивация катализатора связана с формированием неактивного MnF₂.

Образование неактивного CoF₂ наблюдали и в работе¹⁰³, что связано с нестабильностью CF_3CO_2H при высокой температуре в присутствии кислорода. Силикагель, по-видимому, сорбирует соединения фтора и таким образом препятствует образованию MnF₂. Это обстоятельство и способствует увеличению времени жизни катализатора. Данные работы¹⁰⁶ представляют определенный интерес, но из-за быстрой дезактивации катализатора вряд ли могут быть применимы на практике.

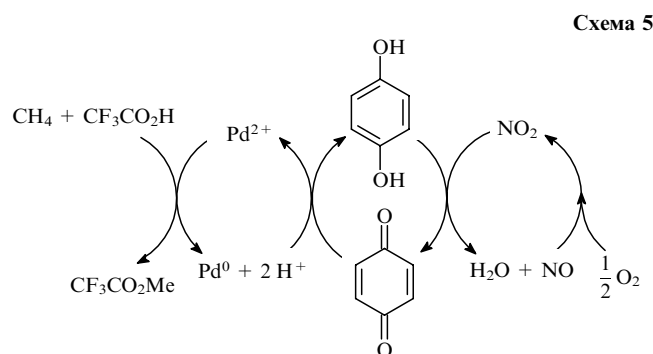
Однокомпонентным катализатором, действующим без специально введенного реокислителя, является комплекс $K[Ru(HEdt)Cl]$. В присутствии этого комплекса циклогексан окисляется до циклогексанола и циклогексанона в мягких условиях в смеси вода–диоксан.¹⁵⁴ Активность катализатора

увеличивается в ~ 40 раз при введении хлорида триметилцетиламмония. Как полагают авторы, эта соль является не только катализатором межфазного переноса, но и повышает растворимость циклогексана в воде на границе раздела фаз. Тщательно изучена кинетика процесса и предложен интересный механизм, включающий образование μ -пероксидирующего фрагмента.

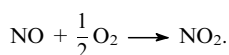
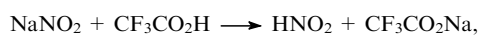


L = Edta^{4-} .

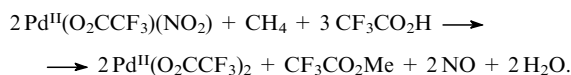
Каталитическая система, включающая реокислители, описана китайскими исследователями.¹⁵⁵ Метан обрабатывают кислородом в присутствии системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –бензохинон– NaNO_2 . Предполагают, что в основе процесса лежит окисление метана трифторацетатом палладия (схема 5).



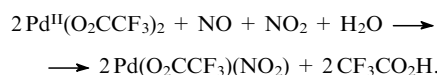
Нитрит натрия в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ быстро разлагается до NO, который легко окисляется в NO_2 :



Однако схема 5 представляется нам сомнительной. Уже отмечалось, что авторам работ^{102–105} не удалось окислить метан действием $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$. Окислителем может служить нитритный комплекс Pd, действие которого упрощенно представляет уравнение



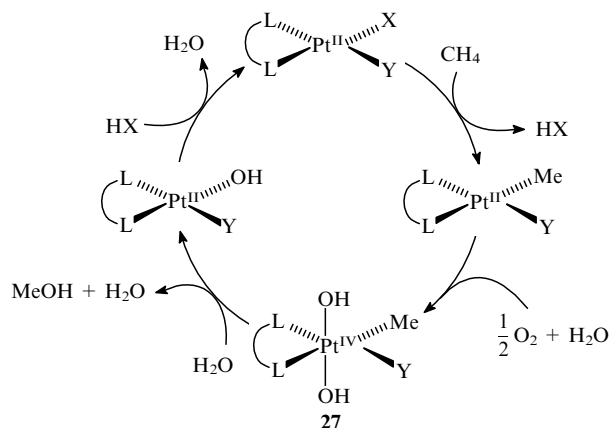
Регенерация нитритного комплекса происходит по реакции



Роль хинона не вполне понятна, так как реокислителем может быть NO_2 . Возможно, хинон стабилизирует палладий в низковалентном состоянии.

В работе¹⁵⁶ для создания катализатора мягкого окисления метана использовали $(\text{Birum})\text{PtCl}_2$ и гетерополиокислоты. Метилированием бипиримидинового лиганда был получен катионный комплекс, который путем ионного обмена вводили в $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{2-}$ в качестве противоиона. Образованную таким образом гетерополиокислоту наносили на силикагель и использовали для окисления метана в водной среде. В продуктах реакции обнаружены метанол, формальдегид и ацетальдегид. Авторы рассматривают несколько путей образования ацетальдегида. С применением H_2^{18}O и $^{18}\text{O}_2$, а также окислением $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ показано, что наиболее вероятный путь — взаимодействие формальдегида с активированным на катализаторе метаном. Предложен каталитический цикл, включающий интермедиат **27** с фрагментом метилдигидроксиплатины(IV) (схема 6). Авторы полагают, что аэробному окислению Pt^{II} в Pt^{IV} способствует гетерополиокислота, но не приводят деталей процесса.

Схема 6



Y — растворитель, X — анион, L — бидентатный N,N-гетероароматический лиганд.

Пример использования катализатора «Shilov Chemistry» описан в работе¹⁵⁷. Обнаружено, что систему $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}^-$ можно заменить системой $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}^-$. При 150°C и давлении кислорода 8.26 МПа в водном растворе, подкисленном H_2SO_4 , окислялись следующие субстраты: метан-, этан- и пропансульфокислоты, пропионовая и этанфосоновая кислоты. В результате получали соответствующие гидроксисоединения. Низкую реакционную способность метансульфокислоты авторы объясняют сильным электроноакцепторным эффектом сульфогруппы. Окисление этан- и пропансульфокислот идет преимущественно по метильной группе. По мнению авторов, это обстоятельство служит доводом в пользу электрофильного двухэлектронного механизма против радикального. Кроме того, при конкурирующем окислении этана и этансульфокислоты соотношение продуктов реакции практически не меняется при переходе от системы $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}^-$ к системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}^-$, что также может служить доказательством двухэлектронного механизма. Отметим, что дейтериеводородный изотопный обмен субстратов со средой идет как в присутствии, так и в отсут-

ствии кислорода. В присутствии кислорода степень обмена выше, что объясняется непрерывным генерированием каталитически активных частиц. При этом наблюдается довольно интенсивный обмен и в метиленовых группах, например в положении 3 *n*-бутансульфокислоты. В отсутствие кислорода увеличивается отношение интенсивностей обмена групп CH_3 и 3- CH_2 . Возможно, в небольшой степени реализуется альтернативный маршрут реакции.

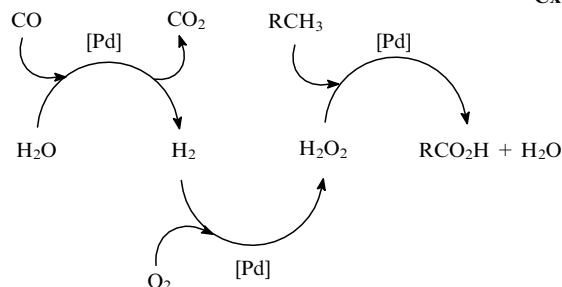
Таким образом, в обсуждаемой работе принцип конструирования каталитических систем палладий–реокислитель, разработанный для окисления алкенов,²² реализован для окислительной функционализации алканов.

б. Реакции окисления алканов с участием восстановителей

Сен с соавт.^{16, 158–160} исследовал окисление метана, этана и бутана, а также ряда насыщенных органических соединений, содержащих функциональные группы, в присутствии Pd/C и каталитических систем Pd/C(или K_2PdCl_4)– CuCl_2 . В качестве восстановителя был использован монооксид углерода. Применение водорода оказалось менее эффективным, так как образующийся пероксид водорода быстро разлагался до H_2O и O_2 , что приводило к снижению давления водорода.

Установлено, что в D_2O , подкисленной DCl, в присутствии Pd/C происходит эффективное окисление этана в этанол, уксусную и муравьиную кислоты.¹⁵⁸ Образование этанола, который, как предполагают авторы, является интермедиатом, зафиксировано только при 70°C. При повышении температуры выход муравьиной кислоты проходит через максимум, что скорее всего связано с ее разложением до CO и H_2O . В отсутствие CO или DCl реакция не идет. С использованием ^{13}CO показано, что весь CO_2 образуется из CO. При проведении экспериментов в отсутствие субстрата в катализаторе обнаруживалось до $0.002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ пероксида водорода. Катализатор Pt/C был менее эффективным, чем Pd/C, из-за большей склонности платины к разложению пероксида водорода. Промежуточное образование H_2O_2 доказано и независимыми экспериментами. Например, при введении пероксида водорода в качестве окислителя при 30°C этан медленно окислялся до этанола, уксусной и муравьиной кислот. Поскольку при использовании ^{13}CO не была зафиксирована кислота $\text{CH}_3^{13}\text{CO}_2\text{H}$, то очевидно, что в качестве интермедиата не образуется радикал $\cdot\text{CH}_3$ (см. ниже). Следовательно, реализуется двухэлектронный механизм процесса (схема 7).¹⁶

Схема 7



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}^n$.

Однако нам кажется маловероятным образование H_2O_2 из H_2 , выделяемого по реакции конверсии водяного газа. Если даже эта реакция и имеет место, то в условиях большого содержания CO в исходном газе вряд ли возможна активация H_2 . По крайней мере, должен был бы наблюдаться длительный индукционный период, связанный с превращением значительной части CO по реакции конверсии водяного газа.

К тому же, как уже отмечалось выше, имеются данные^{94–96} о прямом взаимодействии CO с кислородом и водой с образованием H_2O_2 .

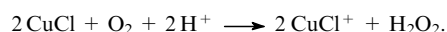
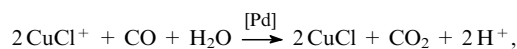
Метан окислялся значительно менее эффективно, чем этан,¹⁵⁸ в качестве основного продукта получалась муравьиная кислота. Замена воды на $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ не увеличила эффективности Pd/C, но одновременное введение CuCl_2 привело к образованию активной каталитической системы селективного окисления метана в метилтрифторацетат.¹⁵⁹ Аналогичный эффект вызывали добавление в качестве сокатализатора $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ и 2 экв. NaCl. Замена Pd/C на K_2PdCl_4 приводила к резкому увеличению скорости реакции. Этан и бутан проявили большую реакционную способность по сравнению с метаном. Кроме того, в случае этана и бутана наблюдались активация и разрыв связей C–C.

Экстремально высокая активность системы K_2PdCl_4 – CuCl_2 , как мы полагаем, связана с действием коллоидного палладия. Скорее всего, при длительном воздействии коллоидный палладий будет укрупняться, а активность системы постепенно снижаться. При использовании комплекса Pd может протекать и реакции карбонилирования, поскольку известно, что такие комплексы являются самыми активными катализаторами карбонилирования алкенов.¹⁶¹ Поскольку в работе¹⁵⁹ не зафиксирована уксусная кислота, которая образуется при окислении метана по радикальному механизму в присутствии CO, то предполагают, что указанные каталитические системы действуют по двухэлектронному механизму. Известно, что монооксид углерода — эффективная ловушка метильных радикалов, константа скорости для этой реакции в воде составляет $2 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹⁶²).

Каталитическая система Pd/C– CuCl_2 в присутствии смеси O_2 + CO в водной $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ оказалась также эффективной при окислении «дальних» связей C–H и разрыве связей C–C в функциональных производных углеводородов: пропионовой и масляной кислотах, этан- и пропансульфокислотах, этанфосфоновой кислоте, 1-хлорпропане, кумоле и 4-изопропилбензойной кислоте.¹⁶⁰ Так, пропионовая кислота превращается в 3-гидроксипропионовую, уксусную и муравьиную кислоты. Введение ртути ингибирует процесс окисления, что является доказательством действия гетерогенного палладия. Авторы приводят следующие аргументы в пользу двухэлектронного механизма процесса: во-первых, наблюдается достаточно высокая избирательность атаки на более сильную первичную связь C–H; во-вторых, хлорирование 1-хлорпропана (радикальная реакция) идет исключительно в положение 2, в то время как его окисление происходит по метильной группе; в-третьих, при конкурирующем окислении этана и кумола (или 4-изопропилбензойной кислоты), несмотря на значительную более низкую концентрацию этана, основным продуктом был этанол.

Следует отметить, что при использовании пероксида водорода, постепенно вводимого в реакционную смесь с помощью насоса высокого давления, гидроксирование *n*-пропилового спирта а в 1,3- и 1,2-пропандиол происходило в присутствии CuCl_2 , но не наблюдалось на Pd/C.¹⁶⁰ При этом Pd/C, как и CuCl_2 , катализирует окислительный разрыв связей C–C, т.е. в реакции образуются уксусная и муравьиная кислоты. На этом основании авторы делают вывод, что функции компонентов каталитической системы четко разграничены. Роль Pd/C заключается в превращении смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ под действием воды в пероксид водорода, а CuCl_2 в присутствии H_2O_2 катализирует гидроксирование алканов. Если учесть, что зависимость активности системы Pd/C– CuCl_2 от концентрации CuCl_2 проходит через максимум, то можно сделать следующее предположение. Поверх-

ностные атомы палладия блокируются находящимися с ними в равновесии частицами CuCl_2 , что сказывается на каталитической активности системы. Альтернативная и, с нашей точки зрения, более вероятная схема образования пероксида водорода состоит в последовательности реакций



Выше обсуждалось, что в целом ряде случаев окисление меди(I) и железа(II) молекулярным кислородом в протонных средах идет с образованием не только воды, но и пероксида водорода.^{97–100} Регенерация Cu^{I} происходит при катализированном палладием восстановлении Cu^{II} монооксидом углерода.

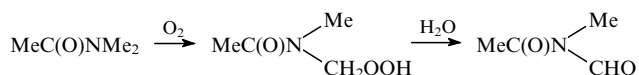
Различие в продуктах реакции окисления *n*-пропилового спирта пероксидом водорода в присутствии Cu^{II} и Pd/C позволяет предположить, что механизмы активации связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ существенно различны: на частицах Cu^{II} идет гидроксирование метильной группы, а на Pd/C — разрыв связей $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ и $\text{C}(2)-\text{C}(3)$.

Обычно каталитические системы окисления алканов включают в качестве сокатализаторов соединения меди, железа, ванадия. Недавно сообщалось¹⁶³ о применении тетрахлорбензохинона (ТҚ) в сочетании с Pd/C для окисления метана в водной трифторуксусной кислоте. Реакция идет при 140°C и величинах давления CH_4 , CO и O_2 , равных 2.5, 1.0 и 0.5 МПа, с образованием $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Me}$ и HCO_2H . В отсутствие ТҚ основным продуктом является муравьиная кислота. Введение ТҚ приводит к снижению выхода HCO_2H и резкому увеличению выхода метилтрифторацетата. В реакционной смеси зафиксировано также образование пероксида водорода, содержание которого линейно зависит от концентрации ТҚ.

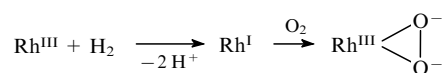
Рассмотрим реакции окисления алканов при использовании водорода в качестве восстановителя. Так, в присутствии $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и сокатализаторов — соединений железа или ванадия — циклогексан окисляется до смеси циклогексанола и циклогексанола в соотношении ~ 3 : 1.¹⁶⁴ Реакцию проводили в растворе в пропионовой кислоте при 36°C и величинах давления H_2 и O_2 0.64 МПа, а N_2 — 6.4 МПа. (Азот добавляли для устранения взрывоопасности.) Роль палладиевого катализатора состоит в генерировании пероксида водорода по схеме 8, а железо- или ванадийсодержащие соединения под действием пероксида водорода катализируют окисление циклогексана, механизм которого не приводится. Удельная

активность катализатора в расчете на 1 экв. Fe или V в указанных выше условиях составила 25–38 об·ч⁻¹. Из схемы 8 следует, что в качестве восстановителей кроме H_2 и CO можно использовать алкены и спирты.

Интересный пример окисления группы $=\text{N}-\text{Me}$ *N,N*-диметилацетамида (ДМА) приведен в работе Джеймса.¹⁶⁵ Реакция протекает в присутствии катализатора $\text{RhCl}_3(\text{DMSO})_3$ в растворе субстрата при 50°C и величинах давления O_2 и H_2 , равных 34.7 и 66.7 кПа соответственно. Первоначально образующийся гидропероксид *N,N*-диметилацетамида дегидратируется в *N*-метил-*N*-формилацетамид или во время эксперимента, или во время анализа методом газовой хроматографии (ГХ):



Предполагают, что молекулярный кислород активируется путем окислительного присоединения к родию(I):



В отсутствие H_2 окисление не наблюдается. Если раствор, находящийся в контакте с кислородом, в течение некоторого времени обрабатывать водородом, поглощение смеси H_2 и O_2 возобновляется. Введение H_2O_2 или $\text{Bu}^t\text{O}_2\text{H}$ вместо смеси H_2 и O_2 приводит к снижению скорости реакции в 5–8 раз. По мнению авторов, роль водорода заключается в первичном восстановлении родия(III) до родия(I) и в предотвращении образования неактивных полиядерных комплексов. Кинетические данные согласуются с приведенным ниже механизмом.¹⁶⁵

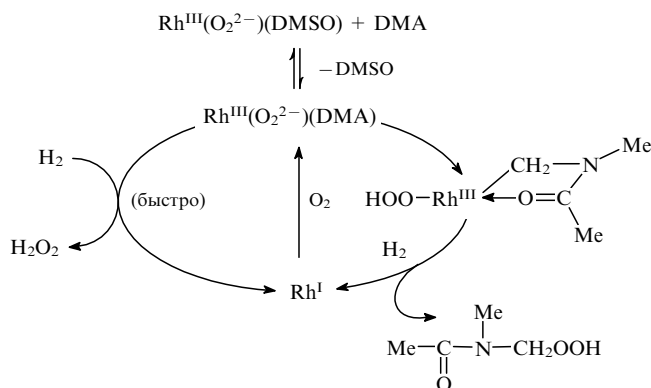
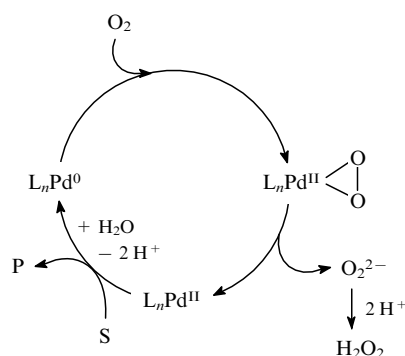


Схема 8



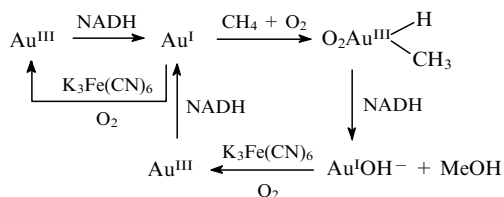
S — субстрат, P — продукт; S = $\text{RCH}=\text{CH}_2$, P = RC(O)Me ;
S = RCH_2OH , P = RCHO ; S = H_2 , P = H_2O ; S = CO , P = CO_2 .

Другие каталитические системы окисления алканов кислородом в присутствии водорода будут рассмотрены в разделе VIII, посвященном одноэлектронным реакциям.

Шилов и соавт.^{166–168} исследовали золотосодержащие катализаторы. Сначала было установлено, что золототермобактерии *Micrococcus Cuteus* используют золото для активации и окисления метана в метанол в водной среде. Ионы золота связываются гидроксильными группами рутинного кофактора. Предложена функциональная модель активного центра этого белка, состоящая из HAuCl_4 , рутина и $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$. Такая система окисляет метан кислородом в присутствии восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (NADH).¹⁶⁷ При комнатной температуре за 90 ч при концентрации HAuCl_4 0.33 мкмоль·л⁻¹ образуются

валось 33 мкмоль · л⁻¹ метанола.[‡] Для обеспечения растворимости Au-рутинового комплекса в реакционную смесь добавляли 33% этанола. Интересно, что метан увеличивает NADH-оксигеназную активность как белка, так и модельной системы. Однако авторы не объясняют выбор K₃Fe(CN)₆ в качестве компонента системы и его функции. Из приведенного в работе¹⁶⁷ механизма (схема 9) можно заключить, что K₃Fe(CN)₆ способствует активации кислорода и окислению Au^I до Au^{III}. Роль K₃Fe(CN)₆ может заключаться в переносе электронов от NADH к молекулярному кислороду, приводящем к неизвестному двухэлектронному окислителю.

Схема 9



Проведено квантово-химическое исследование активации метана различными аквахлоридными комплексами золота(III) и показано, что реакция [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ с метаном характеризуется довольно низким энергетическим барьером.¹⁶⁹

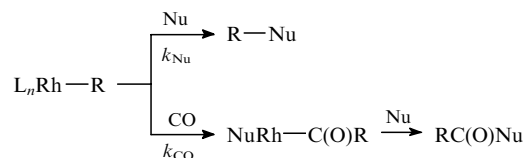
в. Окисление и окислительное карбонилирование алканов в присутствии каталитических систем на основе комплексов родия и сокатализаторов

В 1994 г. Лин и Сен¹⁷⁰ описали перспективную каталитическую систему для окислительной функционализации метана, содержащую RhCl₃, KI и NaCl (или DCl) в D₂O. При 95°C и величинах давления CH₄, CO и O₂, равных 6.8, 1.36 и 0.68 МПа соответственно, основным продуктом реакции является уксусная кислота (27.6 моль на 1 моль Rh за 420 ч). Метанол и муравьиная кислота образуются в незначительных количествах. При анализе этих данных мы предположили, что скорость процесса можно увеличить при переходе от воды к водно-органическим средам, в частности к смесям вода – карбоновая кислота. Такие примеры известны для реакций карбонилирования алкенов в присутствии комплексов металлов.^{171,172} Действительно, оказалось, что замена части воды на гептафтормасляную,¹⁷³ уксусную^{174,175} или трифторуксусную^{176,177} кислоту приводят к значительному увеличению эффективности родий-иодид-хлоридной системы.

В водном растворе гептафтормасляной кислоты (C₃F₇CO₂H:D₂O = 6:1) исследовано окисление и окислительное карбонилирование метана и других алканов.¹⁷³ Алканы C₂–C₄ более реакционноспособны и реагируют не только по связям C–H, но и с разрывом связей C–C. С использованием соединений, меченных ¹³C, доказано, что карбонильная группа в составе уксусной кислоты происходит из CO. Основное количество CO₂ образуется из CO, а не из CH₄. Проведение конкурирующих реакций (смесь ¹³CH₄ + ¹²CH₃OH) показало, что метан проявляет большую реакционную способность по сравнению с метанолом, причем уксусная кислота образуется исключительно из метана. Таким образом, механизм процесса сильно отличается от

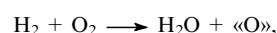
механизма карбонилирования метанола в Монсанто-процессе, который включает образование MeI и его окислительное присоединение к Rh^I (см.^{178,179}). При обсуждении механизма авторы работы¹⁷³ не рассматривают стадию активации метана, а соотношение продуктов реакции объясняют зависящим от свойств среды соотношением констант *k*_{Nu} и *k*_{CO} (схема 10).

Схема 10



Nu = HO⁻, C₃F₇CO₂⁻.

Авторы не объясняют также роли иодидного сокатализатора и предполагают, что активный кислород («O») образуется по реакции:



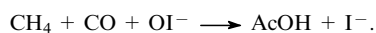
а водород — в результате конверсии водяного газа. Мы уже отмечали низкую вероятность такого процесса в случае палладия. Как правило, соединения родия катализируют конверсию монооксида углерода с водой в основных средах.¹⁸⁰ В Монсанто-процессе эта реакция идет, но при очень высокой концентрации HI.^{171,178,179} Кроме того, мы экспериментально показали, что при 95°C, давлении CO 0.64–1.84 МПа и мольной доле воды 0.64–0.91 в C₃F₇CO₂H родий-иодид-хлоридная система окисления метана не катализирует реакцию конверсии водяного газа.^{176,177}

Привлекая к обсуждению различные литературные сведения и анализируя собственные данные, авторы работы¹⁷³ склоняются к большей вероятности реализации двухэлектронного механизма реакции по сравнению с радикальным. В частности, метан оказывается в 5 раз более реакционноспособным, чем метанол, несмотря на более низкую энергию гомолитического разрыва связи C–H последнего. При исследовании одновременной функционализации C₂H₆ и C₂D₆ найден первичный изотопный эффект *k*_H/*k*_D = 2.65 для образования этилгептафторбутирата. Этот результат не согласуется с одноэлектронным механизмом, где может быть только умеренный вторичный изотопный эффект. В присутствии избытка I⁻ в реакционной среде, по мнению авторов, нельзя ожидать более реакционноспособного радикала, чем I[•], и более сильного окислителя, чем I₂. Ни один из этих реагентов не способен реагировать с метаном. Активация связи C–H алканов, по-видимому, осуществляется в координационной сфере комплекса родия. Однако авторы не учитывают присутствия кислорода и возможности образования активных кислородсодержащих частиц, которые могут принимать участие в процессе.

Ряд исследований, посвященных увеличению эффективности родий-иодсодержащей каталитической системы и выяснению некоторых аспектов механизма ее действия, выполнен в ИСМАН.^{174–177,181–183} Немного позже, чем появилась статья¹⁷³, мы сообщили о возможности окисления и окислительного карбонилирования метана в присутствии родий-иодид-хлоридной каталитической системы в смеси CD₃CO₂D–D₂O–DCl.^{174,175} Как и в воде, основным продуктом реакции оказалась уксусная кислота. Кроме того, в реакционной смеси были обнаружены метанол, метилтрифторацетат и муравьиная кислота. Суммарная эффективность катализатора в сопоставимых условиях оказалась в 5–6 раз выше, чем в воде. Возможно, что промежуточным окислителем может выступать дейтероидноватистая кис-

[‡] Впоследствии в этой реакции исследовали различные флавоны, но только кверцетин оказался эффективным лигандом для комплекса с золотом: выход метанола в присутствии 0.2 мкмоль · л⁻¹ катализатора за 48 ч составил 12 мкмоль · л⁻¹ (см.¹⁶⁸).

лота, которая генерируется при взаимодействии DI и O₂. Реакция образования уксусной кислоты с участием OI[−] термодинамически выгодна ($\Delta G = -21$ кДж·моль^{−1}).



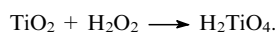
Было также обнаружено, что метанол и метилиодид в условиях превращения метана не карбонируются. Метанол превращается в метилацетат, а метилиодид — в метилхлорид. Таким образом, как и в работе¹⁷³, механизм процесса отличается от установленного для Монсанто-процесса. Следует отметить, что при проведении последнего используются очень большие концентрации HI.^{178, 179}

При анализе данных как по стехиометрическому и каталитическому окислению алканов, так и по препаративному синтезу кислородсодержащих соединений¹⁰⁷ можно заметить, что одним из лучших растворителей является трифторуксусная кислота. Ее использование привело к увеличению эффективности родий-йодид-хлоридной системы по сравнению с проведением окисления и окислительного карбонилирования метана в гептафтормасляной и уксусной кислотах.^{176, 177}

Выяснилось, что в присутствии исследуемой системы (вместо DCl вводили NaCl) в смеси трифторуксусная кислота–вода выход продуктов реакции (CH₃OD, CF₃CO₂CH₃, HCO₂D, CH₃CO₂D) проходит через максимум в зависимости от концентраций воды и йодид-ионов, а также от давления CO. При увеличении концентрации NaCl до 0.2 моль·л^{−1} выход CH₃CO₂D повышается, а выходы остальных продуктов — немного снижаются. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl приводит к ингибированию образования всех продуктов.^{176, 177}

Измерены кинетические изотопные эффекты по растворителю: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 2.0$ для метанола, метилтрифторацетата, уксусной кислоты и диоксида углерода, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.7$ — для муравьиной кислоты.

Специальными экспериментами показано, что в условиях окисления и окислительного карбонилирования метана окисляется и металлический титан.¹⁸⁴ Кривая интенсивности окисления титана проходит через максимум при той же концентрации воды, что и выход органических продуктов из метана. По-видимому, окисление метана и титана протекает под действием одного и того же окислителя, образующегося из молекулярного кислорода, восстановителя и компонентов среды. Таким окислителем может быть пероксид водорода или его эквиваленты (см. ниже). Известно, что титан окисляется за счет разрушения защитной оксидной пленки по реакции

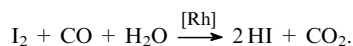
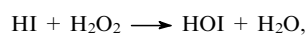
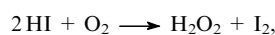


Учитывая летучесть иода, высокую коррозионную активность йодистоводородной кислоты и возможность выпадения осадка RhI₃ при низком давлении CO в родий-йодид-хлоридной системе, представляется перспективным создание безйодидной системы. Если пероксид водорода является истинным окислителем, то в определенных условиях его можно генерировать путем окисления меди(I) в медь(II) или железа(II) в железо(III).^{97–100} Действительно, оказалось, что системы RhCl₃–Cu₂O(CuO)–NaCl и RhCl₃–FeO(Fe₂O₃)–NaCl в водной трифторуксусной кислоте эффективно катализируют окисление и окислительное карбонилирование метана.^{181–183}

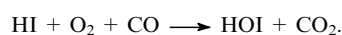
Введение оксидов меди или железа в качестве исходных сокатализаторов обусловлено удобством проведения экспериментов, а также возможностью исследовать закономерности процесса при низких концентрациях хлорид-ионов. В этих

условиях оксиды меди быстро превращаются в трифтор-ацетаты и, вероятно, частично в хлориды. Действие родий-медь-хлоридной и родий-йодид-хлоридной систем в основном сходно: получаются одни и те же продукты, наблюдаются похожие зависимости выхода продуктов от концентрации хлорид-ионов и давления CO. Обе системы не катализируют изотопного обмена метана со средой (получены близкие значения кинетического изотопного эффекта, см. ниже), но способны к окислению металлического титана. Однако имеются и различия. Родий-медь-хлоридная система приблизительно в 1.5 раза активнее в превращении метана, чем родий-йодид-хлоридная, значительно менее чувствительна к содержанию воды и менее коррозионно активна в отношении окисления титана. Кроме того, различны и кинетические изотопные эффекты продуктов по отношению к растворителю.

Окисление металлического титана можно рассматривать как тест на присутствие H₂O₂ или его эквивалентов — перокситрифторуксусной кислоты, иодноватистой кислоты (в йодидной системе) и гидропероксида меди(II) (в медь-содержащей системе). Поэтому предполагают, что первичным интермедиатом взаимодействия молекулярного кислорода со средой является пероксид водорода. Последний в родий-йодид-хлоридной системе окисляет HI до HOI. Узкий интервал активности такой системы в зависимости от концентрации воды может быть обусловлен тем, что в этом интервале сходятся условия устойчивости HOI и условия, необходимые для активации и окисления метана. Генерирование иодноватистой кислоты можно рассматривать как сопряженное окисление HI и CO по реакциям:



Суммарная реакция может быть представлена в виде



Кинетический изотопный эффект по растворителю в реакции окисления CO до CO₂ в обеих каталитических системах, скорее всего, связан с равновесным депротонированием аквакарбонильного комплекса родия(III)¹⁸⁵ по реакции



Комплекс [Rh(CO)₂(H₂O)Cl₃] является слабой кислотой, а константы диссоциации слабых кислот в D₂O в 2–3 раза меньше, чем в H₂O.¹⁸⁶ Принято считать, что если отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ по растворителю > 1, то имеется стадия диссоциации связи H(D)–An (An — анионная частица), которая предшествует первой необратимой или сама является первой необратимой стадией. Известны примеры таких реакций и в гомогенном металлокомплексном катализе, например:

1) окисление этилена в ацетальдегид в присутствии водных растворов хлорида палладия, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 4$;¹⁸⁷

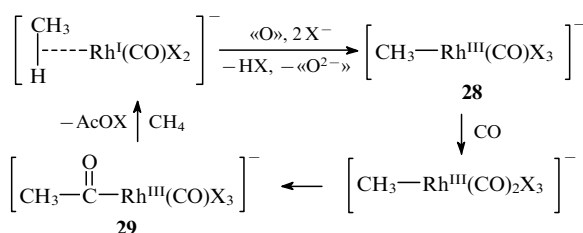
2) реакция конверсии водяного газа в присутствии фосфиновых комплексов палладия в CF₃CO₂H, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 3$;¹⁸⁸

3) окислительное карбонилирование ацетилена в спиртовых растворах комплексов палладия, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 1.7–1.8$.¹⁸⁹

Окисление метана в родий-йодид-хлоридной и родий-медь-хлоридной системах идет по молекулярному механизму, поскольку не зависит от введения ловушек радикалов. Обе системы не катализируют дейтероводородный изотопный обмен метана со средой. Кинетические изотопные эффекты метана составляют ~4.3 для системы Rh^{III}–I[−]–

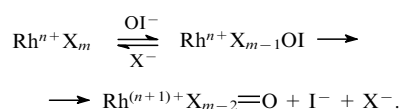
Cl^- и ~ 3.9 для $\text{Rh}-\text{Cu}^{\text{I/II}}-\text{Cl}^-$.¹⁹⁰ Эти данные свидетельствуют в пользу молекулярного механизма и означают, что медленной стадией процесса в обеих системах является разрыв связи $\text{C}-\text{H}$. Тогда кинетический изотопный эффект по растворителю для образования продуктов из метана должен проявляться на предшествующих стадиях, скорее всего на стадии формирования активного окислителя. При этом в системе $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{I}^- - \text{Cl}^-$ образование HOI и ее взаимодействие с родием связано с протонной диссоциацией HI , которая в смеси $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ может быть слабой кислотой, или с диссоциацией HOI , которая является очень слабой кислотой.

Рассмотрим два механизма активации метана. Диссоциативный путь с образованием метилкарбонильного комплекса родия(III) **28** под действием окислителя («O») хорошо объясняет образование уксусной кислоты.^{176, 177}

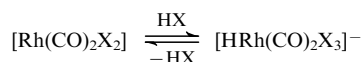


$\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$.

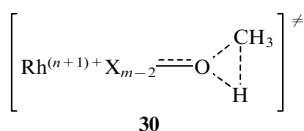
Для стадии внедрения CO в связь $\text{Rh}-\text{CH}_3$ константа равновесия составляет $3.2 \cdot 10^3$ при 35°C .¹⁷⁹ В Монсанто-процессе стадии окислительного присоединения метилиодида к родию(I) и внедрения обратимы, а при нагревании ацетильного комплекса **29** образуется метилиодид, но не метан.^{178, 179} Это является вероятной причиной отсутствия дейтерообмена метана со средой. Из двух возможных вариантов образования оксокомплекса родия предпочтительнее взаимодействие родия с OI^- , поскольку оно лучше объясняет кинетический изотопный эффект по растворителю:



Второй вариант — внедрение атома кислорода по связи $\text{Rh}-\text{H}$ с образованием гидропероксокомплекса и затем оксокомплекса — менее вероятен, так как равновесие реакции

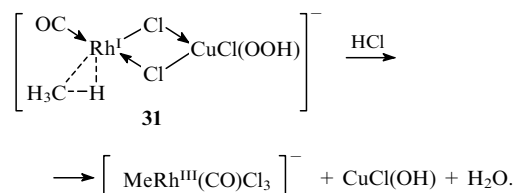


сильно смещено влево.¹⁷¹ Получение метанола является результатом внедрения атома кислорода оксогруппы по связи $\text{C}-\text{H}$ в переходном состоянии **30**.



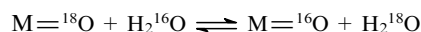
В родий-медь(железо)-хлоридных каталитических системах формирование оксокомплекса родия и окисление метана в метанол могут происходить при действии любого двухэлектронного окислителя, генерирующегося в этих системах (H_2O_2 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, MOOH и др.). Для уксусной кислоты предложен механизм, включающий образование гетеробиядерного интермедиата: сначала метан образует слабый ассоциат

типа σ -комплекса **31** с координационно-ненасыщенным соединением родия(I), затем происходит перенос двух электронов от атома Rh^{I} через хлоридный мостик и атом меди на гидропероксидную группу, при этом увеличивается электрофильность иона родия и образуется связь $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{CH}_3$. При связывании выделяющегося протона получается вода.



Впоследствии было проведено совместное исследование сотрудников ИСМАН и ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова.¹⁹⁰ Метан окисляли в присутствии родий-медь-хлоридной каталитической системы действием изотопа $^{18}\text{O}_2$ в «легкой» жидкой фазе и, наоборот, действием $^{16}\text{O}_2$ в смеси $\text{H}_2^{18}\text{O}-\text{CF}_3\text{C}(\text{O})^{18}\text{OH}$.

Полученные данные свидетельствуют о вхождении атома кислорода в продукты окисления из молекулярного кислорода, так как состав оксигенатов был аналогичен составу газовой фазы. Образование пероксо- или гидропероксо-соединений родия в качестве интермедиатов лучше согласуется с экспериментом, чем образование оксокомплекса. В последнем случае изотопный состав продуктов должен соответствовать составу жидкой фазы из-за изотопного обмена атома кислорода оксогруппы.



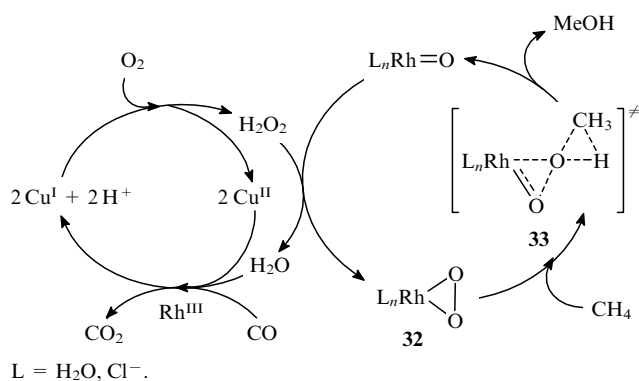
Анализ продуктов показывает также, что первичным продуктом окисления метана является метанол, который затем этерифицируется до $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Me}$. В результате был предложен механизм процесса (схема 11), включающий образование пероксосоединения родия **32**. Пероксид водорода или его эквиваленты генерируются в цикле, катализируемом медью с участием родия (см. схему 11, левый цикл). Активация метана происходит под действием одного из атомов кислорода пероксогруппировки с образованием переходного состояния **33**.¹⁹⁰

Согласно схеме 11, формирование активного окислителя не требует диссоциации какой-либо слабой кислоты, что согласуется с наблюдаемым кинетическим изотопным эффектом по растворителю, равным ~ 1 . Впоследствии выяснилось, что при полной замене монооксида углерода на водород реакция окисления метана практически не наблюдается. Данный факт требует объяснения, так как по восстановительной способности эти соединения близки.

При рассмотрении пероксосоединений мы видели, что и соединения родия, и соединения меди могут образовывать комплексы с мостиковой пероксогруппой.^{55, 76, 77} Для объяснения роли CO в процессе окисления метана смесью CO и O_2 можно предложить механизм с участием родий(IV)-медь(II)-содержащего гетероядерного комплекса с мостиковой карбонильной и пероксогруппой (схема 12). О существовании аналогичных комплексов Rh^{IV} сообщалось ранее.¹⁹¹

Как следует из схемы 12, каталитически активным интермедиатом является гетероядерный μ -карбонил- μ -пероксо-комплекс **34**. Этот интермедиат окисляет и CH_4 , и CO , причем большая часть последнего превращается по традиционному пути.¹⁸⁵ Схема 12 объясняет все экспериментальные факты, полученные кинетическими и изотопными методами.^{181, 182, 190} В соответствии с этой схемой, становится

Схема 11



понятной неспособность водорода быть активным компонентом газовой смеси. В то же время в родий-иодид-хлоридной системе водород действует как восстановитель, но менее эффективно, чем монооксид углерода.

Как уже отмечалось, константа равновесия для реакции образования гидрида родия в кислых средах очень мала.¹⁶² Кроме того, гидридные мостики непрочные и существуют лишь в том случае, если имеется другой более прочный мостик. Немаловажно и то, что координированный CO является стабилизирующим лигандом.⁵⁶ Об образовании гетероядерных комплексов палладия с кобальтом, никелем и медью, связанных ацетатными мостиками, сообщалось в работе¹⁹². Позже методом РСА была установлена структура комплекса $\text{PdCo}(\text{OAc})_4$,¹⁹³ что стало доказательством существования гетероядерных комплексов.

При окислении циклогексана под действием смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ в пропионовой кислоте в присутствии системы $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}^{\text{V}}$ (или Fe^{III}) палладию отводится роль катализатора синтеза H_2O_2 . Углеводород окисляется на V^{V} (или Fe^{III}) образующимся H_2O_2 , что подтверждается независимыми экспериментами.¹⁶⁴ В связи с этим можно рассмотреть аналогичный механизм и для действия родий-медь-хлоридной каталитической системы окисления метана как альтернативу рассмотренному выше механизму. Такой механизм может состоять из двух сопряженных каталитических циклов. В первом цикле происходит катализируемое родием окисление CO и постоянно генерируется Cu^{I} . Во втором цикле последняя взаимодействует с кислородом, образуются $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{OON}^-$ или $\mu\text{-CO} - \mu\text{-O}_2 - \text{Cu}^{\text{II}}$, и метан окисляется этими соединениями. Таким образом, CO может не только быть восстановителем, но и способствовать образованию димеров Cu^{II} , которые активируют кислород. Карбонилы меди(I) известны (см., например, работу¹⁸⁵), а об окислении субстратов по связи C—H гидропероксидом меди сообщается в публикации¹⁹⁴.

В связи с рассмотренным выше процессом окислительного карбонилирования метана до уксусной кислоты можно упомянуть гетерогенный вариант этой реакции, протекаю-

щей в присутствии катализатора $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ на углеродном носителе при 400–450°C и атмосферном давлении.^{195, 196}

VII. Реакции алканов по связям C—C

Хэлперн^{197, 198} назвал две причины, вследствие которых связь C—C в алканах труднее активировать и разорвать, чем связь C—H. Первая причина — это стереохимические затруднения, обусловленные лигандным окружением металла. Вторая причина заключается в том, что при разрыве связи C—H образуется фрагмент MHR, а связи C—C — фрагмент MR_2 . Поскольку связь M—H более прочная, чем M—R, то энергетически более выгоден разрыв связи C—H, а не C—C. Разрыв связи C—C наблюдается в реакциях алканов с «голыми» катионами металлов при отсутствии стереохимических затруднений.^{199, 200}

В противоположность большому числу примеров активации и окисления алканов по связям C—H известно всего несколько исследований, посвященных реакциям с разрывом связей C—C. В работе Моисеева с соавт.²⁰¹ показано, что этан и пропан окисляются в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ трифторацетатом кобальта(III) или системой $\text{Co}^{\text{II}} - \text{O}_2$ с образованием в качестве основных продуктов этил- и изопропилтрифторацетатов соответственно. Реакции проводили при 130–200°C, при давлении алкана 0.5–4.0 МПа и кислорода 0–1 МПа. Изопропилтрифторацетат получается путем изомеризации первоначально образующегося пропилтрифторацетата, что подтверждается специальными экспериментами. Из этана в небольших количествах образуются также $(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_2)_2$, AcOH и $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Me}$ в соотношении 5:3:2, а из пропана — $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Me}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et}$, AcOH , $\text{Me}_2\text{C}(\text{O})$ и $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}(\text{Me})$. $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCF}_3$. Перечисленные соединения являются продуктами дальнейшего окисления этил- и изопропилтрифторацетатов. Предполагают, что рассматриваемые процессы идут по одноэлектронному механизму согласно схеме 13, предложенной для окисления этана.²⁰¹

Процесс начинается с образования катион-радикала этана, который претерпевает превращения по двум направлениям. Согласно первому направлению, разрывается связь C—C, и из CH_3^+ образуется метилтрифторацетат, а из CH_2^+ в присутствии O_2 образуется CO_2 . Второе направление — разрыв связи C—H в $\text{C}_2\text{H}_6^{+\cdot}$ с образованием протона и этильного радикала. Последний при взаимодействии с O_2 дает $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ и далее AcOH или образует C_2H_5^+ и затем этилтрифторацетат. Этилтрифторацетат окисляется кобальтом(III) до катион-радикала, который вследствие разрыва еще одной связи C—H превращается в соответствующий диэфир этиленгликоля или уксусную кислоту. По-видимому, ранее не наблюдали разрыва связи C—C в алканах и образования из них гликолей.

При пероксидном окислении изоалканов в присутствии V^{V} в уксусной кислоте было установлено, что они окисляются с разрывом связи C—C.²⁰² Например, окисление изеооктана

Схема 12

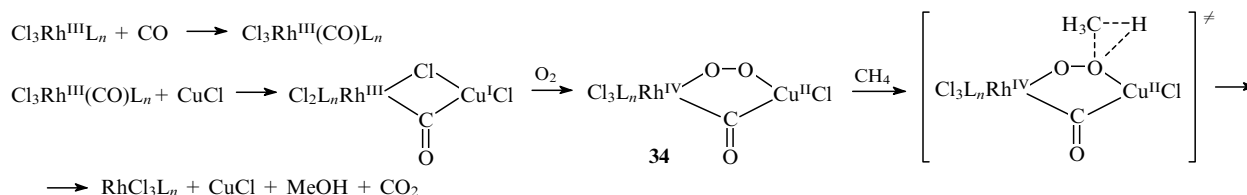
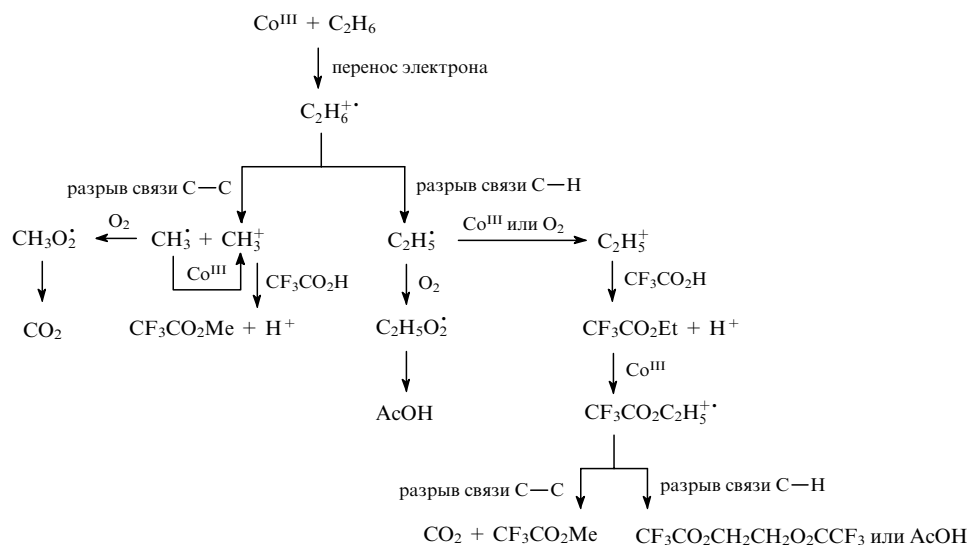
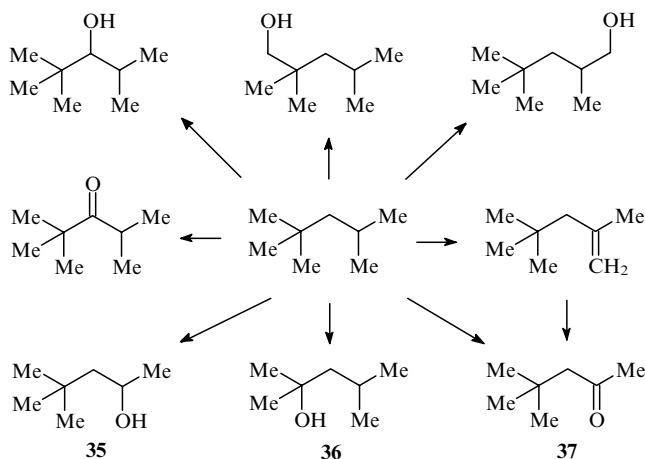


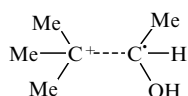
Схема 13



приводит к смеси продуктов, в которой соединения **35**–**37** имеют меньшее число атомов углерода.



Предполагают, что в активном центре одновременно с окислением связи C—H происходит поляризация связи C—C с образованием ион-радикальной пары типа

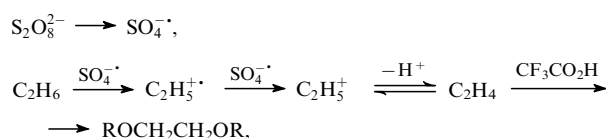


Взаимодействие этой ион-радикальной пары с кислородом приводит к разрыву связи R—CH₃.

Связи C—C подвергаются окислительной функционализации и в присутствии родий-иодид-хлоридной системы в смеси гептафтормасляная кислота–вода.¹⁷³ Продуктами функционализации этана являются метанол, этанол и их эфиры, а также уксусная кислота. Пропионовая кислота обнаруживается в следовых количествах, что объясняется значительно большей склонностью к нуклеофильной атаке этильного комплекса родия по сравнению с метильным и отсутствием стадии карбонилирования. При использовании ¹³CO показано, что 80% уксусной кислоты образуется из этана, а 20% — вследствие разрыва связи C—C этана с последующим генерированием частицы CH₃—Rh, которая затем карбонируется. Из меченого этана ¹³C₂H₆ получают исключительно меченые метанол и метилгептафторбутират. Такой же результат был получен и при одно-

временном введении в реакцию ¹³C₂H₆ и ¹²C₂H₅OH, т.е. метанол получается не из этанола. Из пропана образуются в основном изопропил- и *n*-пропилгептафторацетаты в соотношении 5:1 и ацетон, а также заметные количества метанола, этанола и уксусной кислоты.

Особенно ярким примером функционализации связи C—C является использование бутана.¹⁷³ Практически все продукты получаются после разрыва C—C-связей. Авторы рассматривают ряд возможных механизмов. Они предполагают, что промежуточное образование катион-радикалов путем ионизации алканов и гомолиз связи C—C маловероятны, а происходит активация и разрыв связей C—C в координационной сфере родия. При замене катализатора и смеси O₂ + CO на K₂S₂O₈ из этана образуются этиленгликоль и его эфиры, которые не были зафиксированы в каталитической реакции. По-видимому, процесс идет по следующей схеме:



R = H, CF₃C(O).

Это согласуется с данными работы²⁰¹ об участии катион-радикалов в окислении этана и пропана смесью Co^{II} + O₂ или под действием Co(O₂CCF₃)₃.

В присутствии родий-медь-хлоридной каталитической системы в среде CF₃CO₂H–H₂O под действием смеси O₂ + CO наблюдаются также превращения алканов C₂–C₄ с разрывом связи C—C.^{203, 204} При этом состав продуктов отличается от состава, приведенного в публикациях^{173, 201}, — в частности, не зафиксировано образования гликолей и их эфиров. В соответствии с данными спектроскопии ЯМР ¹H, ГХ и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ–МС),^{203, 204} из насыщенных углеводородов образуются первичные и вторичные спирты и их эфиры (в результате разрыва связей C—H металлокомплексами), а также кетоны и кислоты (табл. 2). Альдегиды зафиксированы в следовых количествах, по-видимому, из-за быстрого окисления. Процесс в значительной мере сопровождается разрывом связей C—C. Так, из всех изученных алканов образуются CF₃CO₂Me и HCO₂H. Кроме того, при окислении пропана и бутана обнаружены AcOH и CF₃CO₂Et, а при окислении

Таблица 2. Превращение алканов C₁–C₄ в смеси CF₃CO₂H–H₂O в присутствии каталитической системы RhCl₃–Cu(O₂CCF₃)₂–NaCl.

Продукты	Алканы ^a				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₄ H ₁₀
HCO ₂ H	0.10	0.20	0.30	0.16	0.21
CF ₃ CO ₂ Me	0.15	0.23	0.07	0.32	0.24
AcOH	0.05 ^b	0.02	0.03	0.19	—
CF ₃ CO ₂ Et		0.84	0.09	0.18	—
CF ₃ CO ₂ Pr ⁱ			0.24	—	0.27
CF ₃ CO ₂ Pr ⁿ			0.16	0.01	—
EtCO ₂ H			0.01	Следы	—
Me ₂ CO			0.15	—	0.39
CF ₃ CO ₂ Bu ⁱ				—	0.02
CF ₃ CO ₂ Bu ^s				0.03	—
CF ₃ CO ₂ Bu ⁿ				0.04	—
AcOEt				0.02	—

Примечание. [RhCl₃] = 2.5 · 10^{−3} моль · л^{−1}, [Cu(O₂CCF₃)₂] = 5 · 10^{−2} моль · л^{−1}, [NaCl] = 7.5 · 10^{−3} моль · л^{−1}, взято 2.5 мл смеси с мольной долей воды 0.5. ^a Приведено количество продукта, моль · л^{−1}; для реакций с участием метана T = 95°C, время 2 ч, давление, МПа: 6.0 (CH₄), 0.56 (O₂), 1.8 (CO); в других случаях конденсировали ~12 ммоль алкана, T = 80°C, давление, МПа: 3.6 (He), 0.8 (O₂), 1.6 (CO). ^b Уксусная кислота образуется путем окислительного карбонилирования метана.

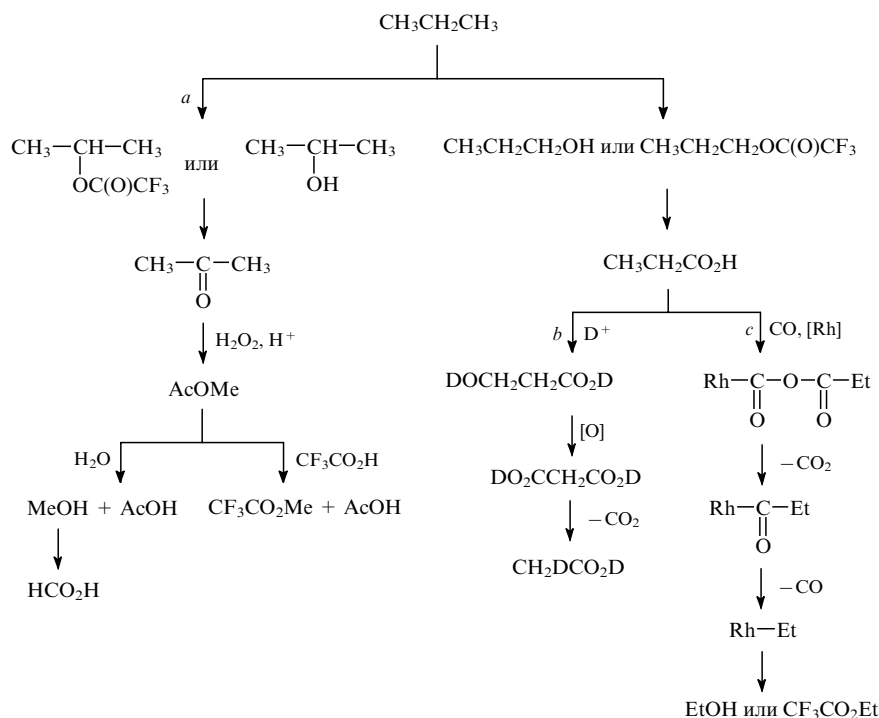
изобутана — ацетон и CF₃CO₂Prⁱ. Отметим, что метилтрифторацетат и изопропилтрифторацетат образуются примерно в равных концентрациях при симбатном ходе кинетических кривых.

Довольно большое число продуктов окисления углеводородов C₂–C₄ свидетельствует о низкой селективности процесса. Применительно к переработке природного газа и попутного газа нефти желательно из всех углеводородов C₂–C₄ получать минимальный набор соединений, например низшие спирты и уксусную кислоту. Следует отметить, что

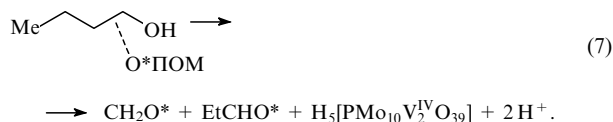
«тяжелые» продукты (эфиры бутиловых спиртов и пропионовая кислота) образуются в небольших количествах, а основная фракция — относительно «легкие» оксигенаты C₁–C₃ (см. табл. 2), причем значительную долю составляет муравьиная кислота. Можно предположить, что в присутствии родий-медь-хлоридного катализатора происходит активация связей C–C путем акцептирования электрона на электрофильный фрагмент каталитически активного интермедиата, в результате образуется реакционноспособная катион-радикальная пара.^{201,202} Об этом свидетельствуют приблизительно равные количества CF₃CO₂Me и CF₃CO₂Et, полученных из пропана, а также CF₃CO₂Me и CF₃CO₂Prⁱ — из изобутана. Существенно большее количество данных свидетельствует в пользу последовательного превращения, например, пропана в спирты, ацетон и пропионовую кислоту (схема 14).

Дальнейшее окисление ацетона по Байеру–Виллигеру и превращения пропионовой кислоты во внутренней координационной сфере родия приводят к продуктам с укороченной цепью. Экспериментально показано, что изопропиловый спирт окисляется в ацетон, ацетон — в метилтрифторацетат и уксусную кислоту, уксусная кислота — в метилтрифторацетат (см. схему 14, путь *a*). Пропанол окисляется в пропионовую кислоту, а пропионовая кислота — в уксусную кислоту через промежуточное образование 3-гидроксипропионовой и малоновой кислот (см. схему 14, путь *b*). Это подтверждается образованием CH₂DCO₂D при окислении EtCO₂H в дейтерированной среде, так как дейтерий в метильную группу уксусной кислоты может войти только при декарбонилировании DO₂CCH₂CO₂D. Вторым направлением окисления пропионовой кислоты является последовательность превращений, в которой происходит внедрение CO по связи Rh–пропионат, а последующее декарбонилирование приводит к пропионильному комплексу родия. Последний при декарбонилировании и гидролизе (ацидолизе) дает этанол (этилтрифторацетат) (см. схему 14, путь *c*), что подтверждается образованием CF₃CO₂Et при окислении в дейтерированной среде. Подобным образом происходит и превращение уксусной кислоты в CF₃CO₂Me.

Схема 14

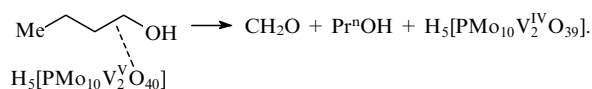


Пример окислительного разрыва связи C(1)–C(2) в первичных спиртах и вицинальных диолах при их стехиометрическом взаимодействии с полиоксометаллатом $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ (ПОМ) описан в работе²⁰⁵. В спектре ЯМР ^{13}C смеси бутилового спирта и ПОМ зафиксировано появление сигналов при 30.3 и 65.8 м.д., отнесенных к атомам C(1) и C(2) спирта, связанных с ПОМ. Продуктами реакции в случае *n*-бутанола являются бутилформиат и бутилпропионат. Предполагают, однако, что сначала образуются альдегиды — формальдегид и пропионовый альдегид. Альдегиды быстро окисляются в кислоты, которые превращаются в идентифицируемые эфиры. Наблюдается первый порядок реакции по ПОМ, а дейтериеводородные кинетические эффекты ~ 1 . Атом кислорода в продуктах происходит из ПОМ, что подтверждается экспериментами с меченым ^{18}O полиоксометаллатом. Предложен механизм, включающий перенос электронов и атома кислорода (ET–OT mechanism). Стадия, определяющая скорость процесса, может быть представлена как реакция (7).



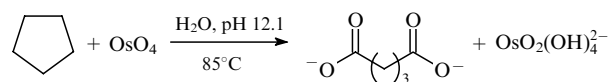
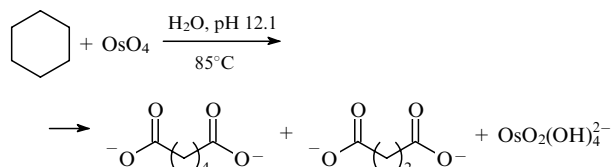
(Запись О*ПОМ означает, что атом ^{18}O находится в составе полиоксометаллата.)

По-нашему мнению, уравнение (7) не совсем корректно с точки зрения стехиометрии. Образования альдегидов следует ожидать при взаимодействии двух молекул ПОМ с молекулой спирта, а при эквимольном соотношении должны получаться альдегид и спирт, например CH_2O и Pr^nOH .



Поэтому можно предположить, что на медленной стадии пропиловый спирт остается связанным с восстановленным ПОМ, а затем быстро окисляется в альдегид второй молекулой $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$.

Описано также стехиометрическое окисление циклогексана и циклопентана под действием OsO_4 .²⁰⁶ Циклогексан окисляется в адипиновую и янтарную кислоты, а циклопентан — в глутаровую кислоту.



Предполагают, что процесс идет с промежуточным образованием циклогексанола. Так, окисление *цис*-декалина в *цис*-декалин-9-ол идет с сохранением конфигурации по концертному молекулярному механизму [3 + 2] (схема 15). Механизм, согласно которому два соседних атома углерода циклогексана или циклопентана взаимодействуют с двумя соседними атомами кислорода OsO₄, в работе²⁰⁶ не обсуждается.

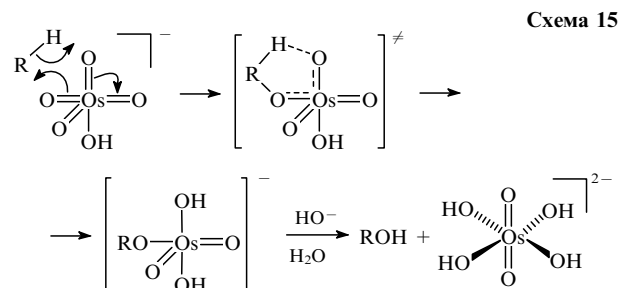
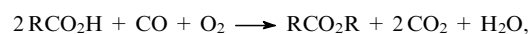


Схема 15

R-H — *цис*-декалин.

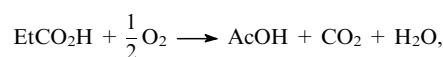
В качестве примера разрыва связей С—С можно привести также образование уксусной кислоты при окислении 2-цианопэтанола пероксидом водорода в присутствии OsCl_3 и при окислении изопропилового спирта в присутствии FeCl_3 .²⁰⁷

Деструкция уксусной и пропионовой кислот происходит под действием смеси $O_2 + CO$ в присутствии родий-медь-хлоридной каталитической системы в водном растворе соответствующей кислоты.^{208, 209}

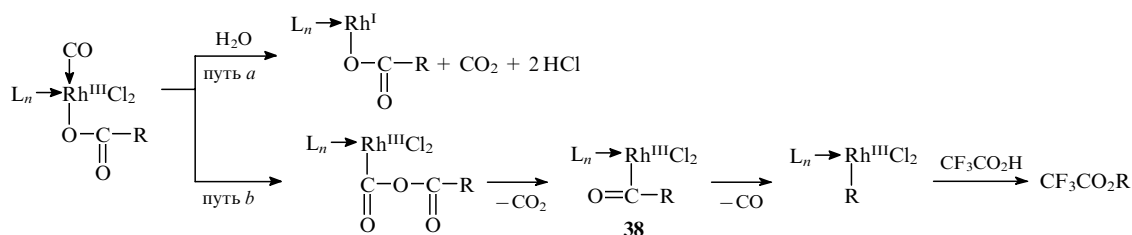


R = Me, Et.

Превращение пропионовой кислоты следует дополнить уравнениями



Образование метилацетата из уксусной кислоты и этилпропионата из пропионовой кислоты объясняется известными²¹⁰ в координационной химии реакциями внедрения СО по связи металл – карбоксилат и последующим декарбоксилированием с получением ацильного производного (схема 16). Нуклеофильная атака воды на атом углерода координированной карбонильной группы приводит к образованию СО₂ (путь *а*). Эта стадия входит в каталитический цикл окисления СО. Ацильный комплекс **38**, образовавшийся



R = Me, Et; L = H₂O, AcOH, EtCO₂H.

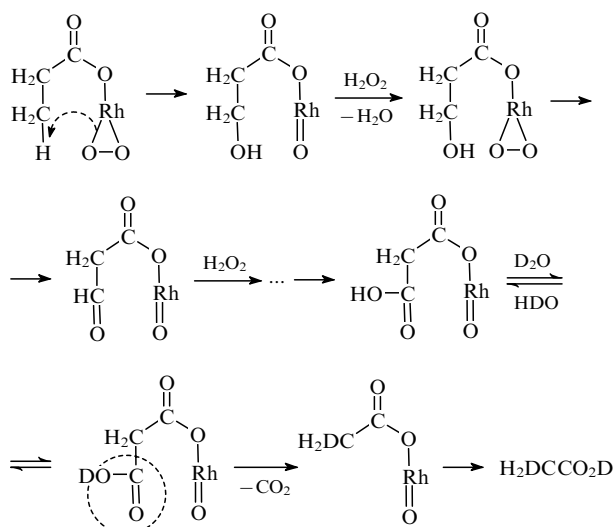
Схема 16

при декарбоксилировании, подвергается декарбонилированию в этильное производное, которое в реакции с кислотой дает сложный эфир.

Зависимость выхода этилпропионата от концентраций H_2O и H_2SO_4 отличается от зависимостей выходов уксусной кислоты и метилпропионата. Кроме того, в условиях опыта $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ не окисляется в уксусную кислоту, а этерифицируется. Эти факты свидетельствуют о том, что уксусная кислота и метилпропионат получаются по механизму, отличающемуся от механизма образования этилпропионата.

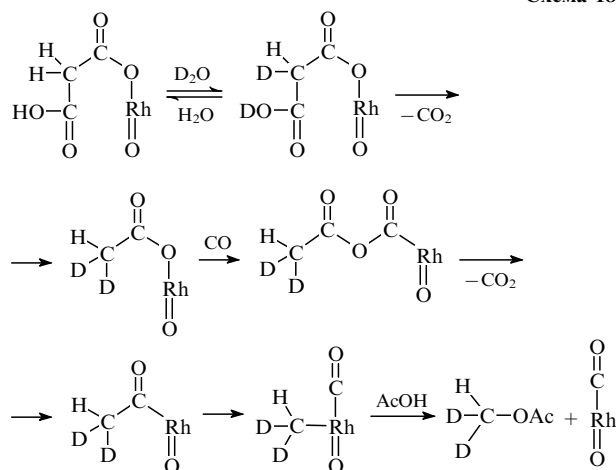
Предложен^{208, 209} механизм получения уксусной кислоты с промежуточным образованием малоновой кислоты, подтверждаемый фактом вхождения атома дейтерия из среды в метильную группу уксусной кислоты (схема 17).

Схема 17



В качестве продуктов зафиксированы эфиры $\text{EtCO}_2\text{CH}_n\text{D}_{3-n}$ ($n = 0-3$), что свидетельствует о возможности окисления уксусной кислоты в соответствии со схемой 18.

Схема 18

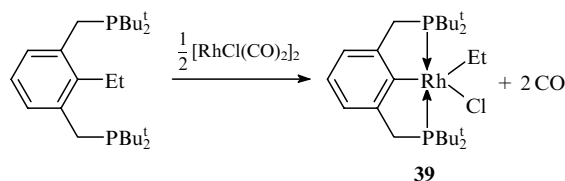


В пользу промежуточного образования малоновой кислоты могут свидетельствовать данные работы¹⁶⁰. Найдено, что атом углерода метиленовой группы пропионовой кислоты при окислении становится первичным в образующейся уксусной кислоте:



Такая реакция может пройти только в соответствии с рассмотренной выше последовательностью превращений (см. схемы 17, 18).

Способность соединений металлов активировать связь $\text{C}-\text{C}$ надежно установлена при взаимодействии «пинцеровых» комплексов с арилалканами. Например, окислительное присоединение родиевого комплекса к замещенному этилбензолу приводит к соединению 39.²¹¹



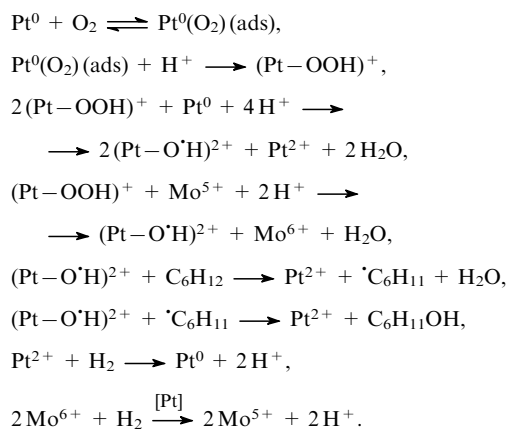
VIII. Одноэлектронные процессы

По одноэлектронному нецепному механизму идут рассмотренные в разделе VII реакции окисления этана и пропана в присутствии соединений кобальта,²⁰¹ а также высших алканов в присутствии соединений ванадия.²⁰²

Лихолобов и соавт.²¹²⁻²¹⁵ в качестве окислителя для циклогексана использовали смесь $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Авторы мотивировали этот выбор тем, что окисление пероксидом водорода часто характеризуется низкой селективностью. Отличие этих работ, например, от исследования¹⁶⁴ состоит в том, что из смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ в качестве окисляющего реагента образуется не пероксид водорода, а координированный платиной гидроксильный радикал. Авторы исследовали два типа катализаторов. Первый тип представляет собой каталитическую систему Pd (или Pt)/ SiO_2 –гетерополикислота. Активность катализатора увеличивается в следующем ряду гетерополикислот: $\text{H}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] < \text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}] < \text{H}_4[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$. Каталитически активная частица образуется за счет адсорбции гетерополикислот из раствора на катализаторы Pd (или Pt)/ SiO_2 . Второй тип — твердый двухкомпонентный катализатор, приготовленный из комплексной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$. $[\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ путем кальцинирования и последующего восстановления.

Предполагают, что процесс окисления циклогексана протекает по нецепному радикальному механизму (схема 19).²¹⁵

Схема 19

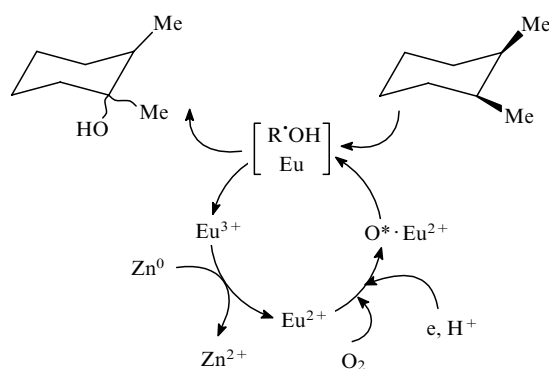


Метан селективно окисляется молекулярным кислородом до метанола (или метилтрифторацетата) в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в присутствии EuCl_3 при комнатной температуре и атмосферном давлении, в качестве восстановителя используют порошок цинка.^{216, 217} В аналогичных условиях этан окисляется в основном до этилтрифторацетата и ацетальдегида, а про-

пан — до изопропилтрифторацетата, ацетона и пропионового альдегида. В ходе процесса получается большое количество CO_2 , причем при увеличении давления алкана скорость образования CO_2 снижается. Согласно полученным данным, единственный путь образования CO_2 — декарбоксилирование $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Этан и пропан окисляются и в уксусной кислоте, но с меньшей эффективностью.

В работе²¹⁷ описано окисление большого ряда углеводов в присутствии системы $\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Zn}$. Предполагаемый механизм для *цис*-1,2-диметилциклогексана представлен на схеме 20. По данным УФ-спектроскопии, наблюдаются существенные различия в поглощении исходного Eu^{3+} , восстановленного цинком соединения, предположительно Eu^{2+} , и обработанного кислородом Eu^{2+} .

Схема 20



R — 1,2-диметилциклогексил.

Европий(III) восстанавливается цинком до европия(II), который активирует молекулярный кислород, переводя его в «электрофильную» форму неизвестной структуры (обозначена $\text{O}^*\cdot\text{Eu}^{2+}$ на схеме 20). Соотношение изомеров положений 1:2:3 (позиционная селективность), найденное при окислении гексана и адамантана и равное 1:6:19, указывает на низкую электрофильность активной кислородсодержащей частицы. При совместном окислении циклопентана и циклогексана определен параметр $\text{C}_5:\text{C}_6 = 0.63$, что означает предпочтительность отрыва атома H от циклогексана. Окисление *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов идет без сохранения конфигурации и указывает на радикальный механизм процесса. Кинетический изотопный эффект в случае гексана, равный 2.6, означает, что отрыв атома H от алкана является медленной стадией.

При дальнейшей разработке Eu-содержащих систем найдено, что цинк можно заменить водородом, активированным на Pt/SiO_2 .²¹⁷ Система $\text{Eu}-\text{Pt}/\text{SiO}_2-\text{O}_2-\text{H}_2$ исследована в окислении бензола. Реакция в значительной степени прототируется $\text{TiO}(\text{асас})_2$ (асас — ацетилацетонат), причем для получения максимального выхода фенола молярное количество добавки должно составлять около 1/6 от количества Eu. Наибольшую активность продемонстрировала каталитическая система $\text{Eu}(\text{OTf})_3-\text{TiO}(\text{асас})_2-\text{Pt}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, действующая в уксусной кислоте при атмосферном давлении и 40°C. Толуол окисляется преимущественно по бензольному кольцу. Предполагают, что активный интермедиат содержит атомы Eu, Ti и электрофильного кислорода (схема 21).

В работе²¹⁸ показано, что в присутствии Bu_4NVO_3 и пиразин-2-карбоновой кислоты (ПКК), взятой в качестве сокатализатора, в ацетонитриле метан ($P = 4-7.5$ МПа) окисляется воздухом ($P = 1$ МПа) при 23–75°C до метилгидропероксида, формальдегида и муравьиной кислоты. В реакционную смесь необходимо также вводить пероксид

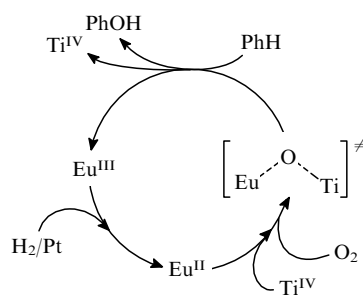
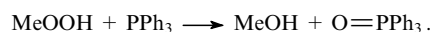


Схема 21

водорода, который в данном случае является промотором. Для проведения анализа метилгидропероксид предварительно восстанавливают трифенилфосфином:



При окислении циклогексана меченым кислородом $^{18}\text{O}_2$ обнаружено, что 75% циклогексанола (после восстановления трифенилфосфином) содержит атом ^{18}O . В трифенилфосфин-оксиде также найден атом ^{18}O . Это является доказательством того, что алканы окисляются молекулярным кислородом.

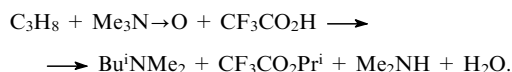
Окисление метана ($P = 7.0$ МПа) наблюдается и в водном растворе в присутствии KVO_3 и ПКК при 20–90°C под действием воздуха ($P = 1.0$ МПа) и H_2O_2 .²¹⁹ Основным продуктом — муравьиная кислота, выход которой существенно увеличивается при введении сильных кислот. Показано, что в ходе реакции происходит окислительная деструкция ПКК. Окисление метана в присутствии системы $\text{V}^{\text{V}}-\text{ПКК}$ идет по радикально-цепному механизму. Образующийся радикал HO^* акцептирует атом водорода из алкана. Алкильный радикал быстро реагирует с молекулярным кислородом с генерированием гидропероксирадикала, который в условиях реакции дает алкилгидропероксид.

Муравьиная кислота является основным продуктом окисления метана ($P = 3.0$ МПа) в присутствии VOSO_4 в ацетонитриле под действием H_2O_2 .²²⁰ Реакция, вероятно, протекает по радикальному механизму с участием частиц V^{V} . Для окисления алканов C_1-C_4 , гептана, циклогексана, а также *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов предложена каталитическая система $\text{H}_2\text{O}_2-\text{NaVO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$, активная в ацетонитриле и менее эффективно действующая в воде.²²¹ Основным продуктом — алкилгидропероксиды. Диметилциклогексаны окисляются в соответствующие спирты, обнаруживаемые после восстановления алкилгидропероксидов трифенилфосфином, без сохранения конфигурации. Окисление инициируется гидроксильным радикалом.

Сообщается,²²² что соли тетра-*n*-бутиламония с анионами фосформолибдenvанадиевых гетерополиоксидов ($[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ и $[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}]^{12-}$) эффективно катализуют окисление этана, октана, циклооктана, адамантана и декалина пероксидом водорода в ацетонитриле. Основные продукты — соответствующие алкилгидропероксиды, которые постепенно превращаются в альдегиды или кетоны. Например, при 60°C циклооктан за 9 ч окисляется с выходом оксигенатов 30% при общем числе каталитических циклов ~1000. Авторы предполагают, что одна молекула H_2O_2 восстанавливает V^{V} до V^{IV} , а другая при взаимодействии с V^{IV} генерирует гидроксильный радикал. Гидроксильный радикал отрывает атом водорода от алкана. Образующийся алкильный радикал превращается в гидропероксид.

В работе²²³ кинетическим, спектральными и теоретическими методами исследована каталитическая система ванадат-ион-ПКК- H_2O_2 . Установлен механизм действия этой

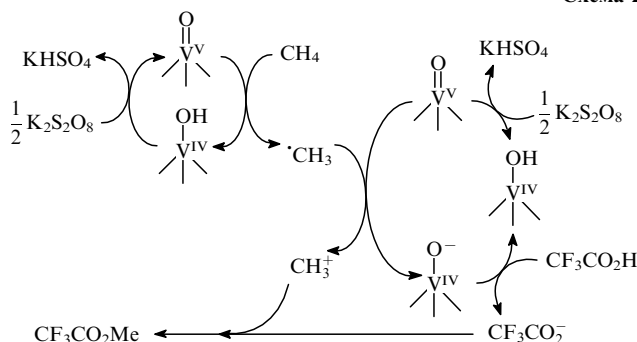
Ряд работ посвящен окислительной функционализации алканов персульфатом калия. Описана²³⁴ необычная реакция аминотетилирования алканов триметил-*N*-оксидом в присутствии ацетата меди в качестве катализатора и персульфата калия в качестве соокислителя в трифторуксусной кислоте. Изучены превращения этана и пропана, метан в эту реакцию не вступает. Из пропана образуются изобутилдиметиламин, изопропилтрифторацетат и небольшое количество диметиламина.



В реакцию с пропаном вступают также *N*-оксиды *N*-метилпиперидина, пирролидина и *N*-метилморфолина. Детали механизма неясны, но, поскольку наблюдается ингибирование реакции при введении ловушек свободных радикалов, считают, что процесс идет по одноэлектронному механизму. Предполагают, что промежуточно образуются частицы алкилмеди и основания Манниха (из *N*-оксидов и $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

При окислении метана в метилтрифторацетат и метилацетат оказались эффективными гетерополиокислоты со структурой Кеггина.²³⁵ Наибольшую активность проявили $\text{H}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_5[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$. При 80°C, давлении CH_4 , равном 2.0 МПа, при использовании $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве окислителя и добавок трифторуксусного ангидрида выход продуктов составил 3.5–4.6% в расчете на метан. В зависимости от количества добавленного трифторуксусного ангидрида выход продуктов проходит через максимум, который соответствует числу оборотов, равному 490 за 20 ч. Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 24.

Схема 24



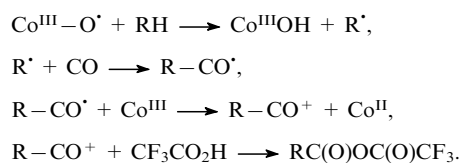
Метильный радикал генерируется при взаимодействии фрагмента $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$, получаемого в результате окисления V^{IV} персульфатом калия. Далее $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ отрывает электрон от метильного радикала, а образующийся CH_3^+ реагирует с анионом CF_3COO^- , приводя к метилтрифторацетату. В работе²³⁵ не объясняется, каким образом в указанных условиях может получаться метилацетат.

Удивительным кажется факт карбонилирования метана до уксусной кислоты в присутствии CaCl_2 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ как окислителя в трифторуксусной кислоте.²³⁶ Применение меченых соединений $^{13}\text{CH}_4$ и ^{13}CO подтверждает, что уксусная кислота образуется именно путем карбонилирования метана. Согласно ИК-спектрам, CaCl_2 сначала превращается в $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$. Активной частицей, акцептирующей атом водорода из метана, по мнению авторов, является CaO^+ . Последний генерируется из $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ под действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и CO . Одноэлектронный механизм процесса подтверждается его ингибированием ловушками свободных

радикалов, такими как 2,4,6-три-*tert*-бутилфенол, тетра-хлор-*n*-бензохинон и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин. Аналогичным образом реагируют и другие алканы, в том числе этан.²³⁷ В последнем случае общий выход кислот составляет 88%, причем 22% составляет уксусная кислота, образующаяся при окислении этана.

В работе²³⁸ исследовано окислительное карбонилирование этана в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ с использованием персульфата калия в качестве окислителя и комплексов рения. При замене последних на CaCl_2 обнаружены лишь следы пропионовой кислоты, что вызывает сомнение в воспроизводимости количественных данных работы²³⁷ при катализе на CaCl_2 .

В трифторуксусной кислоте соединения Co , в особенности ацетат кобальта, способны катализировать окислительное карбонилирование алканов, за исключением метана и этана.²³⁹ Реакцию проводили в довольно мягких условиях ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60–80°C, $P_{\text{CO}} = 2.0\text{--}3.0$ МПа) в присутствии персульфата как окислителя. Из пропана были получены масляная и изомасляная кислоты и изопропилтрифторацетат, общее число оборотов катализатора составило 9.1 за 15 ч. Из циклических углеводородов легче всего превращался циклогексан. Предполагают, что активная частица — радикал $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}^+$ — действует как инициатор, отрывая атом водорода от алкана. Метильный радикал акцептирует CO , а ацильный радикал превращается в катион, который при взаимодействии с растворителем образует смешанный ангидрид.



В аналогичных условиях ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) эффективными катализаторами оказались гетерополиокислоты $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$, $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ и $\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$.²⁴⁰ Число оборотов составило 3000 при карбоксилировании метана в уксусную кислоту (выход 20%); ~12 000 при карбоксилировании этана в пропионовую кислоту (выход 70%) и пропана в масляную и изомасляную кислоты (общий выход 65%).

Проведено сравнительное исследование оксидов металлов 5–7 групп в реакции окислительного карбонилирования алканов под действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в трифторуксусной кислоте.²⁴¹ Наблюдается тенденция изменения активности оксидов по диагонали Периодической таблицы: $\text{V} > \text{Re} > \text{Mo}$, причем в случае метана активными оказались только оксиды V и Re . Механизм процесса — свободно-радикальный с промежуточным образованием алкильных, алкоксильных и алкилпероксильных радикалов.

В окислительной функционализации алканов, протекающей по одноэлектронному механизму, значительную роль играют соединения ванадия. Представлены результаты синтетических и каталитических исследований, а также теоретического изучения механизма действия $\text{Ca}[\text{V}(\text{HIDA})]_2$ (синтетический амавадин), где HIDA — основная форма 2,2'-(гидроксиимино)дипропионовой или -диуксусной кислоты, и родственных соединений.^{242–244} Обнаружено, что конверсия метана под действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в трифторуксусной кислоте может происходить и в отсутствие CO , причем вначале предполагалось, что атом углерода карбоксильной группы происходит не из $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, а именно из метана.²⁴² Позже было установлено, что карбоксильная группа может входить и из $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.²⁴³ В зависимости от природы исход-

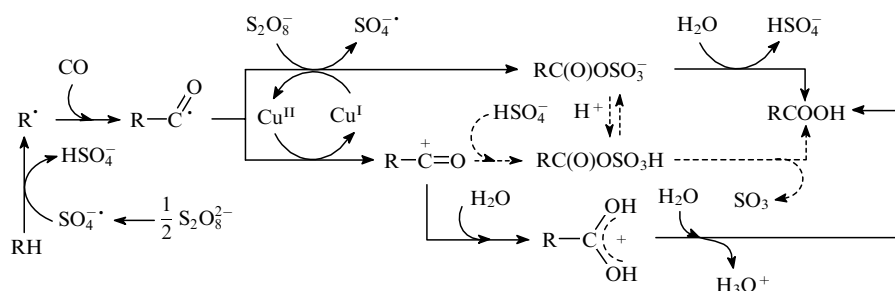


Схема 25

RH = C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, n-C₅H₁₂, cyclo-C₅H₁₀, cyclo-C₆H₁₂.

ного соединения ванадия наблюдаются различные зависимости выхода уксусной кислоты от давления CO, и, по-видимому, от этого же фактора зависит величина вклада CO и CF₃CO₂H в образующуюся уксусную кислоту. При функционализации этана в аналогичных условиях уксусная кислота образуется как при окислении этана (сохранение связи C—C), так и при взаимодействии этильного радикала с CO или CF₃CO₂H (разрыв связи C—C).²⁴⁴

Недавно опубликованы результаты исследований, в которых удалось избежать применения CF₃CO₂H и провести карбоксилирование алканов под действием K₂S₂O₈ в водном ацетонитриле.^{245, 246} Реакции проводили при 60°C и P_{CO} = 2.0 МПа как в присутствии соединения металла, так и в его отсутствие. Наибольшую эффективность проявил тетраэдрический комплекс [(O)Cu₄{N(CH₂CH₂O)₃}₄(BOH)₄(BF₄)₂]. Выход кислот в расчете на алкан составил (в %): при окислении циклогексана — 72, гексана — 45, пропана — 38, бутана — 30, пентана — 23, циклопентана — 22, этана — 9 (метан в этих условиях не реагировал). В отсутствие металла превращение этана и пентана проходило с теми же выходами продуктов, а остальные алканы реагировали значительно менее эффективно: например, выход циклогексанкарбоновой кислоты составил только 12.3%.

Предложен механизм процесса (схема 25), согласно которому ключевыми интермедиатами являются алкильный и ацильный радикалы, а также ацильный катион. Анион-радикал SO₄•⁻, образующийся при термоллизе персульфата, отрывает атом водорода от алкана. Алкильный радикал и CO генерируют ацильный радикал, который может превращаться по двум направлениям. Согласно первому направлению, окисление ацильного радикала персульфатом приводит к ацилсульфату, гидролизующемуся в карбоновую кислоту. Второе направление осуществляется с участием соединения металла: восстановленная форма металла акцептирует электрон и получается ацильный катион, который реагирует с водой с образованием протонированной формы карбоновой кислоты. При использовании H₂¹⁸O основным продуктом является RCO¹⁸OH, что свидетельствует о роли воды как гидроксилирующего агента. Пероксид водорода и *трет*-бутилгидропероксид были неэффективны в этом процессе. На схеме 25 пунктирными стрелками изображены стадии, протекающие в небольшой степени.²⁴⁵

Эта реакция детально изучена на примере карбоксилирования циклоалканов C₅—C₈ и адамантана.²⁴⁶ *цис*- и *транс*-1,2-Диметилциклогексаны реагируют без сохранения конфигурации, что указывает на радикальный механизм процесса.

IX. Заключение

В заключение данной работы рассмотрим, как можно использовать результаты проведенных к настоящему времени исследований по окислительной функционализации алканов на практике. По мнению Периана,¹²⁰ катализатор должен

иметь удельную активность (α), равную 1 с⁻¹. Однако это требование представляется нам завышенным. В реально действующей каталитической системе Монсанто-процесса (синтеза уксусной кислоты карбонилированием метанола) скорость реакции составляет ~ 6 моль·л⁻¹·ч⁻¹ при [Rh] = $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, P_{CO} = 3.0 МПа и 170°C. Нетрудно вычислить, что в данном случае $\alpha = 0.28$ с⁻¹. С учетом различия метана и метанола оценим приемлемую активность на уровне 0.1 с⁻¹. Активность катализатора (Bipum)PtCl₂ составляет 10⁻³ с⁻¹, однако его отличают высокая конверсия метана и отсутствие внешнего восстановителя. Крупным недостатком является использование серной кислоты в качестве растворителя и окислителя. Выделение метанола из образующегося метилбисульфата требует гидролиза и поэтому сопряжено с образованием больших объемов сильно разбавленной серной кислоты. В связи с этим есть большие сомнения в рентабельности процесса «каталитика» (catalytica).

Вряд ли рентабельно и использование персульфата калия в качестве окислителя, поскольку при этом образуется большое количество сульфата. Наиболее перспективными представляются процессы с применением пероксида водорода или молекулярного кислорода. Усилиями ряда исследовательских групп, главным образом Шульпина и Помбейро, осуществлен заметный прорыв в пероксидном окислении алканов. Эффективные каталитические системы прямого окисления алканов требуют внешнего восстановителя для активации молекулярного кислорода. К сожалению, в отличие от биологических систем эффективность использования восстановителя в химических системах составляет 5–10%. Каталитическая система RhCl₃—Cu^{I/II}—Cl⁻ имеет показатель $\alpha \approx 0.09$ с⁻¹ при 95°C и, по-видимому, по этому параметру приближается к практически значимым. Однако эта система действует в трифторуксусной кислоте, которая является довольно токсичным растворителем. К тому же на 1 моль превращенного метана расходуются 9–10 моль монооксида углерода. К этим недостаткам следует добавить очень высокую коррозионную активность (растворение металлического титана) и связанные с этим обстоятельством требования к материалу реактора. Таким образом, в традиционном виде известные к настоящему времени гомогенные катализаторы прямого окисления и окислительного карбонилирования алканов вряд ли найдут применение на практике.

Одной из возможностей практического использования достижений гомогенного катализа является проведение процессов в пленочном режиме на поверхности носителя. Ацетоксилирование этилена, например, проводят в пленке уксусной кислоты на поверхности Pd/SiO₂.²² Можно также наносить растворы металлокомплексов в высококипящих растворителях на твердые пористые носители, подобно тому как это делают в газовой хроматографии. Создание таких гибридных катализаторов позволило бы сочетать

преимущества гомогенного и гетерогенного катализа. При относительно низких температурах (100–200°C), обеспечивающих высокую селективность процесса, отпадает необходимость в растворителях и стадии ректификации для отделения растворителя от катализатора.

Неизбежные трудности, связанные с поиском устойчивой к окислению неподвижной жидкой фазы и с теплопереносом, представляются преодолимыми. По крайней мере, известно, что в настоящее время усиленно развиваются исследования растворов металлокомплексов в ионных жидкостях, закрепленных на носителях²⁴⁷ или введенных в поры носителей,²⁴⁸ в реакции псевдогазофазного гидроформилирования алкенов. В качестве носителя преимущественно используется силикагель. Рассматривают перспективы применения таких катализаторов в каталитических процессах.²⁴⁹

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории каталитических процессов ИСМАН Г.Н.Менчиковой и А.П.Безрученко за помощь в работе над рукописью.

Обзор подготовлен при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-09-00387) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 3 «Химические аспекты энергетики».

Литература

1. *Химия нефти и газа*. (Под ред. В.А.Проскурякова, А.Е.Драбкина). Химия, Москва, 1989
2. J.Halpern. *Discuss. Faraday Soc.*, **46**, 7 (1968)
3. J.Chatt, J.M.Davidson. *J. Chem. Soc.*, 843 (1965)
4. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
5. К.Б.Яцимирский. *Введение в бионеорганическую химию*. Наукова думка, Киев, 1976
6. A.E.Shilov. *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*. Reidel, Dordrecht, 1984
7. *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. (Ed. G.Strukul). Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1992
8. *Advances in Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*. (Ed. L.I.Simandi.) Kluwer Acad. Publ., New York; Boston; Dordrecht; London; Moscow, 2003
9. *Активация и каталитические реакции алканов*. (Под ред. К.Хилла). Мир, Москва, 1992
10. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Активация и каталитические реакции углеводородов*. Наука, Москва, 1995
11. A.E.Shilov. *Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions*. CRC Press, Boca Raton; New York, 1997
12. Е.С.Рудаков. *Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах*. Наукова думка, Киев, 1985
13. R.A.Sheldon. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*. Marcel Dekker, New York, 1994
14. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*. Kluwer Acad. Publ., New York; Boston; Dordrecht; Moscow, 2000
15. N.F.Goldshleger. *Oxid. Commun.*, **13**, 129 (1990)
16. A.Sen. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 550 (1998)
17. S.S.Stahl, J.A.Labinger, J.E.Bercaw. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2181 (1998)
18. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Chem. Rev.*, **97**, 2879 (1997)
19. W.D.Jones. *Top. Organomet. Chem.*, **3**, 9 (1999)
20. F.Kakiuchi, S.Murai. *Top. Organomet. Chem.*, **3**, 47 (1999)
21. Э.А.Григорян. *Кинетика и катализ*, **40**, 389 (1999)
22. И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **42**, 5 (2001)
23. Г.Б.Маравин, М.В.Авдеев, Е.И.Багрий. *Нефтехимия*, **40**, 3 (2000)
24. R.H.Crabbtree. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2437 (2001)
25. C.G.Jia, T.Kitamura, Y.Fujiwara. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 633 (2001)
26. А.А.Штейнман. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1712 (2001)
27. G.B.Shul'pin. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **189**, 39 (2002)
28. А.А.Фокін, Р.Р.Шрейнер. *Chem. Rev.*, **102**, 1551 (2002)
29. Е.Г.Чепайкин. *Кинетика и катализ*, **45**, 331 (2004)
30. C.L.Hill. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 402 (2004)
31. S.S.Stahl. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3400 (2004)
32. T.Punniyamurthy, S.Velusamy, J.Iqbal. *Chem. Rev.*, **105**, 2329 (2005)
33. M.Lersch, M.Tilset. *Chem. Rev.*, **105**, 2471 (2005)
34. W.D.Jones. *Inorg. Chem.*, **44**, 4475 (2005)
35. S.V.Kryatov, E.V.Rybak-Akimova, S.Schindler. *Chem. Rev.*, **105**, 2175 (2005)
36. R.Neumann, A.M.Khenkin. *Chem. Commun.*, 2529 (2006)
37. M.M.Diaz-Requejo, P.J.Perez. *Chem. Rev.*, **108**, 3379 (2008)
38. J.Piera, J.-E.Bäckvall. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3506 (2008)
39. А.А.Штейнман. *Успехи химии*, **77**, 1013 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 945 (2008)]
40. G.B.Shul'pin. *Mini-Rev. Org. Chem.*, **6**, 95 (2009)
41. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова, Г.Е.Зайков. *Успехи химии*, **78**, 227 (2009) [*Russ. Chem. Rev.*, **78**, 211 (2009)]
42. W.D.Jones. *Acc. Chem. Res.*, **36**, 140 (2003)
43. D.G.Churchie, K.E.Janak, J.S.Wiltenberg, G.J.Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1403 (2003)
44. M.A.Graham, R.N.Perutz, M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Organomet. Chem.*, **34**, C34 (1972)
45. R.N.Perutz, J.J.Turner. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4791 (1975)
46. A.J.Cowan, M.W.George. *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 2504 (2008)
47. S.Geftakis, G.E.Ball. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9953 (1998)
48. D.J.Lawes, T.A.Darwish, T.Clark, J.B.Harper, G.E.Ball. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 4486 (2006)
49. W.H.Bernskoetter, C.K.Schauer, K.I.Goldberg, M.Brookhart. *Science*, **326**, 553 (2009)
50. A.Paul, C.B.Musgrave. *Organometallics*, **26**, 793 (2007)
51. B.L.Conley, S.K.Ganesh, J.M.Gonzales, D.H.Ess, R.J.Nielsen, V.R.Ziatdinov, J.Oxgaard, W.A.Goddard III, R.A.Periana. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7849 (2008)
52. G.Wilke, H.Schott, P.Heimbach. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **6**, 92 (1967)
53. L.Vaska. *Science*, **140**, 809 (1963)
54. B.W.Graham, K.R.Laing, C.J.O'Connor, W.R.Roper. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1237 (1972)
55. A.W.Addison, R.D.Gillard. *J. Chem. Soc. A*, 2523 (1970)
56. G.Henrici-Olive, S.Olive. *Coordination and Catalysis*. Verlag Chemie, Weinheim; New York, 1980
57. J.Kiji, J.Furukawa. *J. Chem. Soc., D*, 977 (1970)
58. M.M.Konnick, I.A.Guzei, S.S.Stahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10212 (2004)
59. M.M.Konnick, B.A.Gandhi, I.A.Guzei, S.S.Stahl. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 2904 (2006)
60. X.-Y.Yu, B.O.Patrick, B.R.James. *Organometallics*, **25**, 4870 (2006)
61. M.Ahijado, T.Braun, D.Noveski, N.Kocher, B.Neumann, D.Stalke, H.-G.Stammler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6947 (2005)
62. A.Vigalok, L.J.W.Shimon, D.Milstein. *Chem. Commun.*, 1673 (1996)
63. B.de Bruin, T.P.J.Peters, J.B.M.Wilting, S.Thewissen, J.M.M.Smits, A.W.Gal. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2671 (2002)
64. S.E.Jacobson, F.Mares, P.M.Zambri. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6938 (1979)
65. F.P.Ballisteri, S.Failla, E.Spina, G.A.Tomaselli. *J. Org. Chem.*, **54**, 947 (1989)
66. Y.Ishii, Y.Sakata. *J. Org. Chem.*, **55**, 5545 (1990)
67. O.Bortolini, L.Braganta, F.Di Furia, G.Modena, L.Cardellini. *Chimica Oggi*, **4**, 69 (1986)
68. D.Chatterjee, A.Mitra, R.van Eldik. *Dalton Trans.*, 943 (2007)
69. M.C.Denney, N.A.Smythe, L.K.Cetto, R.A.Kemp, K.I.Goldberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2508 (2006)
70. M.Schlangen, H.Schwarz. *Helv. Chim. Acta*, **91**, 379 (2008)
71. T.Nishimura, N.Kakiuchi, T.Onoue, K.Ohe, S.Uemura. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1915 (2000)

72. B.V.Popp, S.S.Stahl. *Chem. – Eur. J.*, **15**, 2915 (2009)
73. J.M.Keith, R.J.Nielsen, J.Oxgaard, W.A.Goddard III. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13172 (2005)
74. H.Decker, T.Schweikardt, F.Tuczek. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 4546 (2006)
75. S.I.Chan, S.S.-F.Yu. *Acc. Chem. Res.*, **41**, 969 (2008)
76. T.Matsumoto, K.Ohkubo, K.Honda, A.Yazawa, H.Furutachi, S.Fujinami, S.Fukuzumi, M.Suzuki. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9258 (2009)
77. O.Sander, B.A.Henß, C.Näther, C.Würtele, M.C.Holthausen, S.Schindler, F.Tuczek. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 9714 (2008)
78. A.Poater, X.Ribas, A.Llobert, L.Cavallo, M.Sola. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17710 (2008)
79. S.Das, J.Bhattacharyya, S.Mukhopadhyay. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 6634 (2008)
80. M.M.Taqi Khan, H.C.Bajaj, R.H.Siddiqui. *J. Mol. Catal.*, **44**, 279 (1988)
81. J.-U.Rohde, J.-H.In, M.H.Lim, W.W.Brennessel, M.R.Bukowski, A.Stubna, E.Münck, W.Nam, L.Que Jr. *Science*, **299**, 1037 (2003)
82. C.W.J.Bol, C.M.Friend. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8053 (1995)
83. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Современная неорганическая химия. Т. 3*. Мир, Москва, 1969
84. R.S.Hay-Motherwell, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hurtshouse. *Polyhedron*, **12**, 2009 (1993)
85. E.Spaltenstein, R.R.Conry, S.C.Critchlow, J.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8741 (1989)
86. T.M.Anderson, W.A.Neiwert, M.Kirk, P.M.Piccoli, A.J.Schultz, T.F.Koetzle, D.G.Musaev, K.Morokuma, R.Cao, C.L.Hill. *Science*, **306**, 2074 (2004)
87. T.M.Anderson, R.Cao, E.Slonkina, B.Hedman, K.O.Hadgson, K.I.Hardcastle, W.A.Neiwert, S.Wu, M.L.Kirk, S.Khottenbelt, E.C.Depperman, B.Keita, L.Nadjo, D.G.Musaev, K.Morokuma, C.L.Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11948 (2005)
88. R.Cao, T.M.Anderson, P.M.B.Piccoli, A.M.Schultz, T.M.Koetzle, Y.V.Geletii, E.Slonkina, B.Hedman, K.O.Hadgson, K.I.Hardcastle, X.Fang, M.L.Kirk, S.Knottenbelt, P.Kogerler, D.G.Musaev, K.Morokuma, M.Takahashi, C.L.Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11118 (2007)
89. E.Poverenov, I.Efremenko, A.I.Frenkel, Y.Ben-David, L.J.W.Shimon, G.Leitus, L.Konstantinovski, J.M.L.Martin, D.Milstein. *Nature (London)*, **455**, 1093 (2008)
90. C.Limberg. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 2270 (2009)
91. Y.-F.Han, J.H.Lunsford. *J. Catal.*, **230**, 313 (2005)
92. V.R.Choudhary, Y.V.Ingola, C.Samanta, P.Jana. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8566 (2007)
93. M.Sun, J.Zhang, Q. Zhang, Y.Wang, H.Wan. *Chem. Commun.*, 5174 (2009)
94. В.Н.Зудин, В.А.Лихолобов, Ю.И.Ермаков. *Кинетика и катализ*, **20**, 1599 (1979)
95. D.Bianchi, R.Bortolo, R.D'Aloisio, M.Ricci. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 706 (1999)
96. D.Bianchi, R.Bortolo, R.D'Aloisio, M.Ricci. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **150**, 87 (1999)
97. P.M.Henry. *Inorg. Chem.*, **5**, 688 (1966)
98. R.D.Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 56 (1969)
99. R.E.Huffman, N.Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4836 (1956)
100. A.Zuberbühler. *Helv. Chim. Acta*, **50**, 466 (1967)
101. E.Gretz, T.F.Oliver, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8109 (1987)
102. И.П.Столяров, М.Н.Варгафтик, И.И.Монсеев. *Кинетика и катализ*, **30**, 1513 (1989)
103. M.N.Vargaftik, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1049 (1990)
104. Н.Ф.Гольдшлегер, Е.Н.Кресоа, А.П.Моравский. *Кинетика и катализ*, **24**, 1023 (1991)
105. I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev. In *International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry. (Book of Abstracts)*. N. Novgorod, 2008. N 051
106. W.Chen, J.A.Kocal, T.A.Brandvold, M.L.Bricker, S.R.Bare, R.W.Broach, N.Greenlay, K.Popp, J.T.Walenga, S.S.Yang, J.J.Low. *Catal. Today*, **140**, 157 (2009)
107. А.Хейнс. *Методы окисления органических соединений*. Мир, Москва, 1988
108. R.A.Periana, D.J.Taube, E.R.Evitt, D.G.Löffler, P.R.Wentreck, G.Voss, T.Masuda. *Science*, **259**, 340 (1993)
109. C.J.Jones, D.Taube, V.R.Ziatdinov, R.A.Periana, R.J.Nielsen, J.Oxgaard, W.A.Goddard III. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4626 (2004)
110. J.L.Garnet, R.J.Hodges. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4546 (1967)
111. Н.Ф.Гольдшлегер, М.Б.Тябин, А.Е.Шилов, А.А.Штейнман. *Журн. физ. химии*, **43**, 2174 (1969)
112. Н.Ф.Гольдшлегер, В.В.Еськова, А.Е.Шилов, А.А.Штейнман. *Журн. физ. химии*, **46**, 1353 (1972)
113. В.В.Еськова, А.Е.Шилов, А.А.Штейнман. *Кинетика и катализ*, **13**, 534 (1972)
114. L.A.Kushch, V.V.Lavrushko, Yu.S.Misharin, A.P.Moravsky, A.E.Shilov. *Nouv. J. Chim.*, **7**, 729 (1983)
115. I.T.Horvath, R.A.Cook, J.M.Millar, G.Kiss. *Organometallics*, **12**, 8 (1993)
116. Е.С.Рудаков. *Журн. физ. химии*, **61**, 289 (1987)
117. Пат. 2493038 США; *Chem. Abstr.*, **44**, 20151 (1950)
118. R.A.Periana, D.J.Taube, S.Gamble, H.Taube, T.Sato, H.Fujii. *Science*, **280**, 560 (1998)
119. R.A.Periana, G.Bhalla, W.J.Tenn III, K.J.H.Young, X.Y.Liu, O.Mironov, C.J.Jones, V.R.Ziatdinov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **220**, 7 (2004)
120. B.L.Conley, W.J.Tenn III, K.J.H.Young, S.K.Ganesh, S.K.Meier, V.R.Ziatdinov, O.Mironov, J.Oxgaard, J.Gonzales, W.A.Goddard III, R.A.Periana. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **251**, 8 (2006)
121. J.M.Villalobos, A.J.Hickman, M.S.Sanford. *Organometallics*, **29**, 257 (2010)
122. B.Michalkiewicz. *Appl. Catal. A: General*, **307**, 270 (2006)
123. J.C.Cheng, Z.Li, M.Haught, Y.Tang. *Chem. Commun.*, 4617 (2006)
124. R.Palkovits, M.Antonietti, P.Kuhn, A.Thomas, F.Schüth. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 6909 (2009)
125. D.E.De Vos, B.F.Sels. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 30 (2005)
126. M.Zerella, A.T.Bell. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **259**, 296 (2006)
127. R.A.Periana, O.Mironov, D.Taube, G.Bhalla, C.J.Jones. *Science*, **301**, 814 (2003)
128. M.Zerella, A.Kahros, A.T.Bell. *J. Catal.*, **237**, 111 (2006)
129. S.Chempath, A.T.Bell. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4650 (2006)
130. Y.Souma, N.Tsumori, H.Willner, Q.Xu, H.Mori, Y.Morisaki. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **189**, 67 (2002)
131. A.Sen. *Platinum Met. Rev.*, **35**, 126 (1991)
132. G.A.Hamilton, J.R.Giacin, M.E.Snook, T.M.Hellman, J.W.Weller. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **212**, 4 (1973)
133. G.Ingrosso, N.Midollini. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **204–205**, 425 (2003)
134. K.Nomura, S.Uemura. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 129 (1994)
135. A.B.Sorokin, E.V.Kudrik, D.Bouchu. *Chem. Commun.*, 2562 (2008)
136. S.-M.Yiu, W.-L.Man, T.-C.Lau. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10821 (2008)
137. V.M.Trukhan, O.N.Gritsenko, E.Nordlander, A.A.Shteinman. *J. Inorg. Biochem.*, **79**, 41 (2000)
138. В.М.Трухан, Э.Нордландер, А.А.Штейнман. *Журн. орг. химии*, **35**, 334 (1999)
139. V.M.Trukhan, A.A.Shteinman, C.G.Pierpont, K.B.Jensen, E.Nordlander. *Chem. Commun.*, 1193 (1999)
140. В.М.Трухан, В.В.Полухов, И.В.Сулименков, Н.С.Ованесян, Н.А.Ковальчук, А.Ф.Додонов, А.А.Штейнман. *Кинетика и катализ*, **39**, 858 (1998)
141. Е.А.Гуткина, Т.Б.Рубцова, А.А.Штейнман. *Кинетика и катализ*, **44**, 116 (2003)
142. Е.А.Гуткина, V.M.Trukhan, C.G.Pierpont, S.Mkoyan, V.V.Strelets, E.Nordlander, A.A.Shteinman. *Dalton Trans.*, 492 (2006)
143. Е.А.Турицына, О.Н.Грищенко, А.А.Штейнман. *Кинетика и катализ*, **48**, 59 (2007)

144. L.Gomez, I.Garcia-Bosch, A.Company, J.Benet-Buchholz, A.Polo, X.Sala, X.Ribas, M.Costas. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 5720 (2009)
145. A.M.Kirillov, M.N.Kopylovich, M.V.Kirillova, M.Haukka, M.F.C.G.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4345 (2005)
146. M.V.Kirillova, Y.N.Kozlov, L.S.Shul'pina, O.Y.Lyakin, A.M.Kirillov, E.P.Talsi, A.J.L.Pombeiro, G.B.Shul'pin. *J. Catal.*, **268**, 26 (2009)
147. K.R.Gruenwald, A.M.Kirillov, M.Haukka, J.Sanchiz, A.J.L.Pombeiro. *Dalton Trans.*, 2109 (2009)
148. Y.Y.Karabach, A.M.Kirillov, M.Haukka, M.N.Kopylovich, A.J.L.Pombeiro. *J. Inorg. Biochem.*, **102**, 1190 (2008)
149. D.S.Nesterov, V.N.Kokozay, V.V.Dyakonenko, O.V.Shishkin, J.Jezierska, A.Ozarowski, A.M.Kirillov, M.N.Kopylovich, A.J.L.Pombeiro. *Chem. Commun.*, 4605 (2006)
150. K.Nakata, T.Miyata, Y.Taniguchi, K.Takaki, Y.Fujiwara. *J. Organomet. Chem.*, **489**, 71 (1995)
151. Y.Fujiwara, K.Takaki, Y.Taniguchi. *Synlett*, 591 (1996)
152. M.Kurioka, K.Nakata, T.Jintoku, Y.Taniguchi, K.Takaki, Y.Fujiwara. *Chem. Lett.*, **24**, 244 (1995)
153. M.Muehlhofer, T.Strassner, W.A.Herrmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1745 (2002)
154. M.M.Taqi-Khan, H.C.Bajaj, R.S.Shukla, S.A.Mirza. *J. Mol. Catal.*, **45**, 51 (1988)
155. Z.An, X.Pan, X.Liu, X.Han, X.Bao. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16028 (2006)
156. I.Bar-Nahum, A.M.Khenkin, R.Neumann. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10236 (2004)
157. M.Lin, C.Shen, E.A.Garcia-Zayas, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1000 (2001)
158. M.Lin, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7307 (1992)
159. M.Lin, T.Hogan, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6048 (1997)
160. C.Shen, E.A.Garcia-Zayas, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4029 (2000)
161. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, А.А.Лещева. *Кинетика и катализ*, **40**, 348 (1999)
162. A.Bakas, J.H.Espenson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1497 (1991)
163. Y.Fan, Z.An, X.Pan, X.Liu, X.Bao. *Chem. Commun.*, 7488 (2009)
164. J.E.Remias, A.Sen. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **189**, 33 (2002)
165. S.N.Gamage, B.R.James. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1624 (1989)
166. Л.А.Левченко, А.П.Садков, Н.В.Ларионцева, Е.М.Колдашева, А.К.Шилова, А.Е.Шилов. *Докл. АН*, **377**, 700 (2001)
167. Л.А.Левченко, А.П.Садков, Н.В.Ларионцева, В.С.Куликова, А.К.Шилова, А.Е.Шилов. *Докл. АН*, **394**, 272 (2004)
168. Л.А.Левченко, В.Г.Карцев, А.П.Садков, А.Ф.Шестаков, А.К.Шилова, А.Е.Шилов. *Докл. АН*, **412**, 500 (2007)
169. Д.А.Пичугина, А.Ф.Шестаков, Н.Е.Кузьменко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 191 (2006)
170. M.Lin, A.Sen. *Nature (London)*, **368**, 613 (1994)
171. E.C.Baker, D.E.Hendriksen, R.Eisenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1020 (1980)
172. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, А.А.Лещева, Г.Н.Бойко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 401 (1994)
173. M.Lin, T.Hogan, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4574 (1996)
174. Е.Г.Чепайкин, Г.Н.Бойко, А.П.Безрученко, А.А.Лещева, Э.А.Григорян. *Докл. АН*, **353**, 217 (1997)
175. E.G.Chepaikin, G.N.Boyko, A.P.Bezruchenko, A.A.Leshcheva, E.N.Grigoryan. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **129**, 15 (1998)
176. А.П.Безрученко, Г.Н.Бойко, Э.А.Григорян, А.А.Лещева, Е.Г.Чепайкин, А.Е.Шилов. *Докл. АН*, **363**, 346 (1998)
177. E.G.Chepaikin, A.P.Bezruchenko, A.A.Leshcheva, G.N.Boiko, I.V.Kuzmenkov, E.N.Grigoryan, A.E.Shilov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **169**, 89 (2001)
178. T.W.Dekleva, D.Forster. *Adv. Catal.*, **34**, 81 (1986)
179. P.M.Maitlis, A.Haynes, G.J.Sunley, M.J.Howard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2187 (1996)
180. Е.Г.Чепайкин, М.Л.Хидекель. *Коорд. химия*, **8**, 1011 (1982)
181. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, А.А.Лещева, Э.А.Григорян. *Докл. АН*, **373**, 66 (2000)
182. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, А.А.Лещева. *Кинетика и катализ*, **43**, 550 (2002)
183. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, Г.Н.Бойко, А.А.Лещева. *Нефтехимия*, **43**, 434 (2003)
184. Г.П.Лучинский. *Химия титана*. Химия, Москва, 1971
185. Д.В.Сокольский, Я.А.Дорфман. *Катализ лигандами в водных растворах*. Наука, Алма-Ата, 1972. С. 336
186. Р.П.Белл. *Протон в химии*. Мир, Москва, 1977
187. И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик, Я.К.Сыркин. *Докл. АН СССР*, **153**, 140 (1963)
188. V.N.Zudin, V.D.Chinakov, V.M.Nekipelov, V.A.Rogov, V.A.Likholobov, Y.I.Ermakov. *J. Mol. Catal.*, **52**, 27 (1989)
189. Л.Г.Брук, И.В.Ошанина, А.П.Козлова, О.Н.Темкин, К.Ю.Одинцов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1104 (1998)
190. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, Г.Н.Бойко, А.Е.Гехман, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **47**, 16 (2006)
191. A.Bakas. *Dalton Trans.*, 1589 (2006)
192. R.W.Brandon, D.V.Claridge. *Chem. Commun. (London)*, 677 (1968)
193. Н.Ю.Козицына, С.Е.Нефедов, Н.В.Черкашина, В.Н.Икорский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2149 (2005)
194. D.Maiti, D.-H.Lee, K.Gaoutchenova, C.Würtele, M.C.Holthausen, A.A.N.Sarjeant, J.Sundermeyer, S.Schindler, K.D.Karlin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 82 (2008)
195. G.R.Kosmambetova, P.E.Strizhak, V.I.Gritsenko, S.V.Volkov, L.B.Kharkova, O.G.Yanko, O.M.Korduban. *J. Nat. Gas Chem.*, **17**, 1 (2008)
196. S.V.Volkov, G.R.Kosmambetova, L.B.Kharkova, O.V.Shvets, O.G.Yanko, V.I.Gritsenko, P.E.Strizhak. *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 399 (2009)
197. J.Halpern. *Inorg. Chim. Acta*, **100**, 41 (1985)
198. J.Halpern. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 238 (1982)
199. H.G.Cho, X.Wang, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 465 (2005)
200. H.G.Cho, L.Andrews. *Organometallics*, **26**, 633 (2007)
201. I.P.Stolyarov, M.N.Vargaftik, D.I.Shishkin, I.I.Moiseev. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 938 (1991)
202. А.Е.Гехман, И.П.Столяров, Н.В.Ершова, Н.И.Моисеева, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **45**, 45 (2004)
203. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, Г.Н.Менчикова, Н.И.Моисеева, А.Е.Гехман. *Кинетика и катализ*, **51**, 694 (2010)
204. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, Г.Н.Менчикова, Н.И.Моисеева, А.Е.Гехман. *Нефтехимия*, **50**, 346 (2010)
205. A.M.Khenkin, R.Neumann. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14474 (2008)
206. B.C.Bales, P.Brown, A.Dehestani, J.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2832 (2005)
207. L.S.Shul'pina, D.Veghini, A.R.Kudinov, G.B.Shul'pin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **88**, 157 (2006)
208. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, Г.Н.Менчикова, Н.И.Моисеева, А.Е.Гехман, И.И.Моисеев. *Докл. АН*, **437**, 208 (2011)
209. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, Г.Н.Менчикова, И.И.Моисеева, А.Е.Гехман, И.И.Моисеев. *Нефтехимия*, **51**, 144 (2011)
210. И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик, О.И.Гентош, Н.М.Жаворонков, И.В.Калениц, Ю.А.Паздерский, Т.А.Стромнова, Л.С.Щербакова. *Докл. АН СССР*, **237**, 645 (1977)
211. B.Rybchinski, D.Milstein. In *The Chemistry of Pincer Compounds*. (Eds D.Morales-Morales, C.M.Jensen). Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 87

212. N.I.Kuznetsova, L.G.Detusheva, L.I.Kuznetsova, M.A.Fedotov, V.A.Likholobov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **114**, 131 (1996)
213. N.I.Kuznetsova, L.I.Kuznetsova, L.G.Detusheva, V.A.Likholobov, M.A.Fedotov, S.V.Koscheev, E.B.Burgina. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 1203 (1997)
214. Н.А.Кириллова, Н.И.Кузнецова, Л.И.Кузнецова, В.А.Лихолобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 894 (2002)
215. N.V.Kirillova, N.I.Kuznetsova, L.I.Kuznetsova, V.I.Zaikovskii, S.V.Koscheev, V.A.Likholobov. *Catal. Lett.*, **84**, 163 (2002)
216. И.Яманака, М.Сома, К.Отсука. *Кинетика и катализ*, **40**, 462 (1999)
217. I.Yamanaka. *Catal. Surv. Jpn.*, **6**, 63 (2002)
218. G.V.Nizova, G.Süss-Fink, G.B.Shul'pin. *Chem. Commun.*, 397 (1997)
219. В.Б.Ромах, Г.Зюсс-Финк, Г.Б.Шульпин. *Нефтехимия*, **48**, 437 (2008)
220. X.Wei, L.Ye, Y.Yuan. *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 295 (2009)
221. L.S.Shul'pina, M.V.Kirillova, A.J.L.Pombeiro, G.B.Shul'pin. *Tetrahedron*, **65**, 2424 (2009)
222. G.Süss-Fink, L.Gonzalez, G.B.Shul'pin. *Appl. Catal. A: General*, **217**, 111 (2001)
223. M.V.Kirillova, M.L.Kuznetsov, V.B.Romakh, L.S.Shul'pina, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro, G.B.Shul'pin. *J. Catal.*, **267**, 140 (2009)
224. G.V.Nizova, G.Süss-Fink, S.Stanislas, G.B.Shul'pin. *Chem. Commun.*, 1885 (1998)
225. G.B.Shul'pin, A.R.Kudinov, L.S.Shul'pina, E.A.Petrovskaya. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 837 (2006)
226. Q.Yuan, W.Deng, Q.Zhang, Y.Wang. *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 1199 (2007)
227. С.В.Барканова, В.М.Деркачева, И.А.Желтухин, О.Л.Каля, В.Н.Копраненков, Е.А.Лукьянец. *Журн. орг. химии*, **21**, 2018 (1985)
228. T.C.O.Mac Leod, M.V.Kirillova, A.J.L.Pombeiro, M.A.Schiavon, M.D.Assis. *Appl. Catal. A: General*, **372**, 191 (2010)
229. T.E.Hogan, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2642 (1997)
230. N.Basickes, T.E.Hogan, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13111 (1996)
231. L.J.Lobree, A.T.Bell. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 736 (2001)
232. S.Mukhopadhyay, A.T.Bell. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1019 (2003)
233. S.Mukhopadhyay, A.T.Bell. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4406 (2003)
234. Y.Taniguchi, S.Horie, K.Takaki, Y.Fujiwara. *J. Organomet. Chem.*, **504**, 137 (1995)
235. D.-g.Piao, K.Inoue, H.Shibasaki, Y.Taniguchi, T.Kitamura, Y.Fujiwara. *J. Organomet. Chem.*, **574**, 116 (1999)
236. M.Asadullah, T.Kitamura, Y.Fujiwara. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2475 (2000)
237. M.Asadullah, T.Kitamura, Y.Fujiwara. *J. Catal.*, **195**, 180 (2000)
238. A.M.Kirillov, M.Haukka, M.V.Kirillova, A.J.L.Pombeiro. *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1435 (2005)
239. M.Asadullah, Y.Taniguchi, T.Kitamura, Y.Fujiwara. *Appl. Catal. A: General*, **194–195**, 443 (2000)
240. M.V.Kirillova, J.A.L.da Silva, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Appl. Catal. A: General*, **332**, 159 (2007)
241. M.V.Kirillova, A.M.Kirillov, P.M.Reis, J.A.L.Silva, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *J. Catal.*, **248**, 130 (2007)
242. P.M.Reis, J.A.L.Silva, A.F.Palavra, J.J.R.F.da Silva, T.Kitamura, Y.Fujiwara, A.J.L.Pombeiro. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 821 (2003)
243. M.V.Kirillova, M.L.Kuznetsov, P.M.Reis, J.A.L.da Silva, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10531 (2007)
244. M.V.Kirillova, M.L.Kuznetsov, J.A.L.da Silva, M.F.C.G.da Silva, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 1828 (2008)
245. M.V.Kirillova, A.M.Kirillov, M.L.Kuznetsov, J.A.L.da Silva, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Chem. Commun.*, 2353 (2009)
246. M.V.Kirillova, A.M.Kirillov, A.J.L.Pombeiro. *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 2936 (2009)
247. C.P.Mehnert. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 50 (2005)
248. M.Haumann, K.Dentler, J.Joni, A.Riisager, P.Wasserscheid. *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 425 (2007)
249. H.Olivier-Bourbigou, L.Magna, D.Morvan. *Appl. Catal. A: General*, **373**, 1 (2010)

HOMOGENEOUS CATALYSIS IN THE OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF ALKANES IN PROTIC MEDIA

E.G.Chepaikin

*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences
8, Ul. Institutskaya, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(495)962–8025*

The examples of the activation of the C–H and C–C bonds of the saturated hydrocarbons and dioxygen in the presence of metal complex catalysts are given. The oxidative functionalization of alkanes in protic media and the relevant reaction mechanisms are considered. Special emphasis is placed on conversions of methane and C₂–C₄ hydrocarbons as the natural gas and accompanying gas components.

Bibliography — 249 references.

Received 29th December 2009

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 05.04.11. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 13.0. Уч.-изд. л. 13.5. Тираж 320 экз. Заказ 2906.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.