КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2023, том 64, № 5, с. 528–586

ОБЗОР

УДК 544+544.472+544.314.2

“ЗОЛОТОЙ ВЕК” ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ АЛКИНОВ. НЕКОТОРЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИНОВ

© 2023 г. О. Н. Темкин*

[a]МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

**e-mail: olegtemkin@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.
После доработки 12.04.2023 г.
Принята к публикации 12.04.2023 г.

Проанализированы и обобщены методы проведения реакций сочетания в химии алкинов с образованием связей C–C (реакции окислительной дегидроконденсации, Кадио–Ходкевича и Соногаширы). Приведены и протоколы синтезов продуктов этих реакций, включая гомогенные и гетерогенные каталитические системы. Во всех случаях акцент был сделан на кинетике и механизмах реакций с обсуждением результатов кинетических и спектрометрических исследований механизмов реакций сочетания с участием комплексов Cu(I, II, III), Au(I, III), Pd(0, I, II) и Fe(0, I, II, III). Особое внимание уделено гетерогенному катализу окислительных реакций алкинов в присутствии наночастиц и нанокластеров Pd, Au, Ag и других металлов. Обсуждаются природа интермедиатов, содержащих указанные металлы, и взаимосвязи различных окислительных и неокислительных превращений алкинов.

Ключевые слова: реакции окисления, алкины, окислительное сочетание, связь C–C, реакции Кадио–Ходкевича и Соногаширы, катализ, комплексы Cu, Au, Ag, Pd, Fe, наночастицы и нанокластеры металлов

DOI: 10.31857/S0453881123050143, **EDN:** TPDVMM

СОДЕРЖАНИЕ

Введение
Глава 1. Окислительная дегидроконденсация алкинов (ОД)
1.1. ОД с участием комплексов Cu(I, II)
1.2. Другие металлы – катализаторы реакции ОД алкинов
Глава 2. Реакция Кадио–Ходкевича

Сокращения и обозначения: ЭДА – этилендиамин; ТМЕДА – тетраметилэтилендиамин; ТГФ – тетратетрагидрофуран, МА – метилацетилен; ДМДА – диметилдиацетилкен; ХМА – хлорметилацетилен; ДА – диацетилен; МДА – метилдиацетилен; ДХЭ – дихлорэтилен; ПЭГ – полиэтиленгликоль; БМА – бромметилацетилен; МАМ – метилацетленид меди; ТБА – тетрабутиламин; ДМФ – диметилформамид; ЭГ – этиленгликоль; Ру – пиридин; PiPy – пиперидин; DiPy – дипиридил; AN – ацетонитрил; Phen – фенантрен; BMIM – бутилметилимидазол; dba – дибензилиденацетон; hal – галогениды; dppm – 1,2-бис(дифенилфосфино)метан; dppp – 1,2-бис(дифенилфосфино)пропан; dppe – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан; dppf – 1,1-бис(дифенилфосфин)ферроцен; BINAP – бис-нафтилдифенилфосфин; Xantophos – 9,9-диметил-4,5-бис-(дифенилфосфино)ксантен; TEMPO – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил оксил; ТМЭДА, TMEDA – тетраметилэтилендиамин; TMED – тетраметилэтилендиамин; DME – диметиловый эфир; DMED – диметилэтилендиамин; NMP – *N*-метил-2-пирролидон; dipy – дипиридил; NHC – N-гетероциклический карбен; НХ – кислоты; *D* – оптическая плотность; ПФКС – полифункциональные кислородсодержащие соединения; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; СТО – степень окисления атома; ОВР – окислительно-восстановительные реакции; ОД – окислительная дегидроконденсация алкинов (сочетание); В – основание; НК, NC – нанокластер; НЧ, NP – наночастица; ОП, ОА – окислительное присоединение; ТМ – *транс*-металлирование; ВЭ, RE – восстановительное элиминирование; к. т. – комнатная температура; TOF – частота оборотов катализатора; TON – число оборотов катализатора; ЭД, EDG – электронодонорные группы; ЭА, EWG – электроноакцепторные группы; КИЭ – кинетический изотопный эффект; ИЖ – ионные жидкости; RDS – скоростьопределяющая стадия; TPR – термопрограммированная реакция; CSI–MS – масс-спектрометрия с золотоспрей ионизацией; STM – сканирующая туннельная микроскопия; ESI–MS – масс-спектрометрия с электроспрей ионизацией; CID – диссоциация, активируемая столкновением частиц; РФЭС, XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; HR TEM – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, FE SEM – полевая эмиссионная сканирующая электронная микроскопия; STM – сканирующая туннельная микроскопия; DFT – теория функционала плотности; РСА – ренгеноструктурный анализ, ICP – эмиссионная спектрометрия.

Глава 3. Реакция Соногаширы и близкие процессы

3.1. Полифункциональные каталитические системы на основе комплексов палладия и меди(I)

3.2. Каталитические системы на основе комплексов Pd(0, II) (Copper-free catalysis)

3.3. Каталитические системы с другими металлами

Глава 4. Основные интермедиаты в реакциях окислительной димеризации алкинов, Кадио–Ходкевича и Соногаширы и в близких каталитических процессах

4.1. Соединения Cu(I, II и III)

4.2. Соединения Au(I) и Au(III)

4.3. Соединения Fe(0, I, II, III)

4.4. Соединения Pd(0, I, II).

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем обзоре [1] были рассмотрены достижения в теории и практике реакций димеризации алкинов. За полтора столетия исследований процессов окисления алкинов появилось огромное количество информации, позволяющей сделать интересные обобщения, касающиеся механизмов таких реакций в различных каталитических системах.

Проблемы, связанные с отношением специалистов, занимающихся синтетической органической химией, к окислительно-восстановительным реакциям (ОВР) или к так называемым окислительным реакциям и к применению понятия “степень окисления атома” (СТО), обсуждаются в обзоре [2]. Распространенное среди химиков-органиков мнение заключается в отрицании полезности определения и использования СТО в органической и элементоорганической химии (см., например, монографию Марча, изданную в 1987–1988 гг., изд-во “Мир”, т. 4, гл. 19, в которой обсуждается эта проблема (см. также [2])). Эта точка зрения была опровергнута в [2], тем не менее, специфика настоящего обзора требует для облегчения восприятия основного текста некоторых дополнительных пояснений. При исследовании ОВР или при выборе условий проведения неорганических, органических и элементоорганических синтезов необходимо знать стехиометрию реакций. Это имеет значение при оценке селективности реакций, проверке соблюдения материального баланса и определения необходимых количеств окислителя или восстановителя. Хотя известно несколько методов определения стехиометрии реакций, использование СТО атома и основанного на ней электронного баланса является наиболее общим подходом для всех типов химических реакций, который и будет продемонстрирован в предлагаемом обзоре.

При определении СТО атома A в соединении A–X необходимо знать знак и величину СТО атома (или группы атомов) X. Для этого используют фундаментальную концепцию электроотрицательности (ЭО) элемента – шкалы ЭО Полинга, Оллред–Рохова или Бацанова (усредненные значения [2]). В случае C–H, например, электроотрицательности атомов C и H сильно различаются (ЭО атома H равна 2.2, а ЭО атома C – 2.6.), поэтому принимается, что при гетеролизе полярной связи A–X электронная пара этой связи полностью переходит к атому с большей ЭО, т.е. к атому C в связи C–H. Следовательно, СТО атома H составляет +I или просто I, а СТО атома C равна –I. Такая же ситуация имеет место и в случае X = N, Hal и Te. Поскольку СТО есть формальный инструмент, при равенстве или близости ЭО (C–I, P–H, C–S) необходимо использовать существующую договоренность, в рамках которой принимают, что и в этих случаях гетеролиз приведет к C^+ и I^-, P^- и S^-. Эти допущения при использовании в левой и в правой частях стехиометрических уравнений дают правильную информацию об электронных балансах и стехиометрии ОВР. Таким образом, в молекуле CH_3X, где X = Hal, OH, NR_2, SR, PR_2, СТО атома или группы атомов X равна –I, а атома углерода – +II. Так, если принять, что в соединении $K_3W(CH_3)_6$ величина СТО группы CH_3 составляет –I, то СТО вольфрама будет III, и для восстановления $K_3W(CH_3)_6$ до W(0) потребуются 3 электрона (3 моль одноэлектронных восстановителей или 1 моль трехэлектронных).

При электрофильном замещении иона водорода в бензоле катионами металлов в степенях окисления II, III и IV значения СТО атома углерода и группы Ph, равные –I, не меняются, но при взаимодействии с электрофилом I^+ (окислитель I_2) их СТО повышаются от –I до I, а СТО иода понижается от I до –I. Так, например, в ArI СТО иода равны –I. Если мы хотим заменить атом водорода ионом Cl^-, то нужен окислитель, который окислит атом C(–I) до C(I) в фениле и сделает его электрофилом, присоединяющим хлорид-ион. Возможно и окисление хлорид-иона до молекулы Cl_2, которая как электрофил приведет к замещению протона, и поэтому, например, в ArI СТО иода равна –I. Таким образом, определение СТО атома применимо к любым ковалентным соединениям.

Полезность величин СТО для составления стехиометрических уравнений покажем еще на двух примерах. При окислении иона аммония гипохлоритом натрия надо отнять 6 электронов от атома N(–III) для образования нитрит-аниона со степенью окисления атома N равной III:

$$NH_4^+ + 3NaOCl = NO_2^- + 3NaCl + H_2O + 2H^+.$$

Окислим CH_4 до CO_2 окислителем $Fe(CN)_6^{3-}$. Если учесть, что СТО атомов H, C (CO_2) и O равны I, IV и –II соответственно, становится очевидным, что для окисления метана требуется отнять 8 электронов от атома C, т.е. надо, например, использовать 8 анионов одноэлектронного окислителя $Fe(CN)_6^{3-}$ или 4 моль двухэлектронного окислителя. В результате получаем с соблюдением электронного, зарядового и материального балансов уравнение

$$8Fe(CN)_6^{3-} + CH_4 + 2H_2O = \\ = 8Fe(CN)_6^{4-} + CO_2 + 8H^+.$$

Очевидно, что в ОВР должны участвовать как минимум два реагента (субстрата) – окислитель и восстановитель. Если восстановитель – окисляемый субстрат (этилен), а окислитель восстанавливается, такую ОВР обычно называют окислительным процессом. Если окислитель – восстанавливаемый субстрат (этилен), который принимает электроны в ходе ОВР, а восстановитель окисляется, такую реакцию называют восстановительным процессом.

В случае органических соединений, окисляемых молекулой кислорода, не возникает сомнений в определении "восстановителя" и "окислителя", однако не всегда просто понять, относится ли реакция к ОВР. Именно расчет суммарных СТО атомов углерода (или других элементов) в реагентах и продуктах позволяет установить, какой субстрат окисляется, а какой восстанавливается, и относится ли процесс к окислительно-восстановительным реакциям.

Рассмотрим кратко этот вопрос. Если окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле, которая изомеризуется с перераспределением степеней окисления (СТО) между атомами, такие реакции вряд ли следует считать окислительно-восстановительными процессами. Примерами могут служить изомеризация алкинолов Майера–Шустера

$$HOC(-I)H_2C(0){\equiv}C(-I)H \rightarrow \\ \rightarrow C(-II)H_2{=}C(-I)HC(I)HO,$$

перегруппировка Рупе и изомеризация алкинов по Фаворскому, однако реакцию Майера–Шустера называют почему-то окислительно-восстановительной изомеризацией [3]. Реакции присоединения молекул HX к алкинам и олефинам, в которых происходит перераспределение СТО атомов углерода в реагенте и продукте, не считают ОВР, и они также не являются реакциями окисления, поскольку суммарная СТО атомов углерода при переходе от алкина к продукту в этих процессах не меняется:

$$HC(-I){\equiv}C(-I)H + HX \rightarrow C(-II)H_2{=}C(0)HX.$$

В отличие от реакций присоединения молекул HX к ненасыщенным молекулам реакция алкина с метилиодидом

$$HC(-I){\equiv}C(-I)H + C(-II)H_3I \rightarrow \\ \rightarrow C(-III)H_3C(-I)H{=}C(0)(H)I$$

имеет все черты ОВР – суммарная СТО атомов углерода в алкине повышается с –II до –I, а СТО атома углерода в метильной группе понижается с –II до –III, т.е. алкин окисляется, а метилиодид как внешний окислитель и субстрат, входящий в продукт, восстанавливается.

Эта реакция не отличается от реакции иодирования ацетилена:

$$HC(-I){\equiv}C(-I)H + I_2 \rightarrow IC(0)H{=}C(0)(H)I.$$

Учитывая изложенные выше соображения, все ОВР можно разделить на две большие группы А и Б. К группе А относятся ОВР с внешним по отношению к субстратам окислителем, т.е. не входящим в продукты окисления субстратов:

$$C_2H_4 + CH_3COOH + 0.5O_2 = \\ = CH_2{=}CHOCOCH_3 + H_2O, \quad (I)$$

$$C_2H_4 + C_6H_6 + 0.5O_2 = C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2O, \quad (II)$$

$$2RSH + 0.5O_2 = RSSR + H_2O, \quad (III)$$

$$2RC_2H + Ox = RC_4R + Red. \quad (IV)$$

В качестве окислителей в реакции (IV) используют O_2, бензохинон (BQ), MX_n, I_2, R_3NO, TEMPO, $ClCH_2COCH_3$ и другие соединения [3–5]. В реакции (V), например,

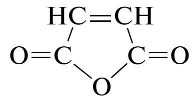
$$2RC_2H + ClCH_2COCH_3 = \\ = RC_4R + HCl + CH_3COCH_3 \quad (V)$$

окислитель принимает 2e и $2H^+$, превращаясь в HCl и ацетон, а суммарная СТО атомов углерода в двух алкинах повышается с –II до нуля.

К группе Б относятся реакции с окислителем, который в соответствии со стехиометрией полностью или частично входит в продукты ОВР:

$$2C_2H_2 + 2HNO_3 = 2CHOCHO + N_2O + H_2O, \quad (VI)$$

$$C_2H_4 + 0.5O_2 = \underset{\diagdown\; O \;\diagup}{H_2C{-}CH_2} \quad (VII)$$

$C_2H_2 + 2CO + 0.5O_2 =$  (VIII)

$$RC_2H + CO + 0.5O_2 = RC{\equiv}CCOOH, \qquad (IX)$$

$$C_2H_2 + I_2 = HC{\equiv}CI + HI. \qquad (X)$$

В ходе реакции (VI), например, суммарная степень окисления атомов углерода в молекулах ацетилена повышается с –IV до IV, а в реакции (IX) в двух субстратах (RC_2H и CO) – с I до III. В реакциях (VII)–(IX) молекула кислорода является одновременно и окислителем, и субстратом, попадающим в продукт окисления углеводородной молекулы. В этом случае суммарная СТО атомов в субстратах, естественно, не меняется при переходе к продукту вследствие сохранения электронного баланса, но суммарная СТО атомов углерода в этилене, CO и RC_2H + CO понижается.

К окислительным каталитическим реакциям с участием алкинов будем относить такие процессы, в которых суммарная СТО атомов углерода в окисляемом алкине при переходе к продукту меняется в результате разрыва одной, двух π-связей или тройной связи и связи ≡C–H с образованием связей ≡C–X, ≡C–C≡ и C–O.

Реакции сочетания Кадио–Ходкевича (XI) и Соногаширы (XII) (ацетиленовая конденсация) обычно не рассматривают как окислительные процессы [3–7] и только в Главе 8 монографии [8], посвященной окислению связи ≡C–H, они обсуждаются как реакции окисления алкина.

$$RC{\equiv}CH + R'C{\equiv}CX \to RC{\equiv}C{-}C{\equiv}CR' + HX, \quad (XI)$$

$$RC{\equiv}CH + R'X \to RC{\equiv}CR' + HX. \qquad (XII)$$

Действительно, степень окисления терминального атома углерода в алкине в реакции (XI) повышается с –I до 0, а галоидалкин выступает в роли окислителя (и субстрата), и СТО атома углерода в фрагменте ≡C(I)X понижается с I до 0. В реакции (XII) R'X является также окислителем-субстратом, частично входящим в продукт реакции окисления алкина. Формально ионы карбения $R'C{\equiv}C^+$ и R'^+ принимают по одному электрону от атома углерода ≡C(–I)H алкина. Заметим, что знаменитую реакцию Хека

$$RCH{=}C(-II)H_2 + ArX \to \to RCH{=}C(-I)HAr + HX, \qquad (XIII)$$

которая не отличается от реакции

$$RCH{=}CH_2 + X_2 \to RCH{=}CHX + HX,$$

так же, как и реакцию (XII), можно отнести к окислительно-восстановительным реакциям. Реакции (X) и (XII) в отношении СТО близки – вместо I^+ используется R^+. Заметим, что известна и восстановительная реакция Хека [9]. СТО кремния (равная IV) в ходе нее остается постоянной, но меняется СТО атома H с – I до I:

$$PhC(-I)H{=}C(-II)H_2 + ArX + R_3SiH \to \to PhC(-II)H_2C(-II)H_2Ar + R_3SiX.$$

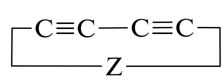
Особенности механизмов различных реакций окисления алкинов, зависящих от природы окислителя, катализатора и типа реакций, целесообразно рассматривать в рамках отдельных типов процессов. В результате можно выяснить "генетическую" связь механизмов реакций разного типа через общие структуры интермедиатов.

В обзоре будут представлены реакции дегидроконденсации (IV) (окислительного сочетания, окислительной димеризации), C–C-сочетания Кадио–Ходкевича (XI) и Соногаширы (XII). Роль комплексов Cu(I, II и III), Pd(0, I и II) и Au(I и III) и Fe(0, I, II и III) в окислительных превращениях алкинов будет детально проанализирована.

Реакции окислительного галогенирования, аминирования и окислительного карбонилирования алкинов, окисления тройной связи с образованием кислородсодержащих продуктов, включая и некоторые процессы окислительного циклообразования, будут, возможно, рассмотрены в следующем обзоре.

ГЛАВА 1. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ АЛКИНОВ (ОД)

Этой очень полезной для органического синтеза реакции с весьма сложными и интересными механизмами посвящено много обзоров [3–8, 10–16]. Реакцию ОД используют в нескольких направлениях: синтез симметричных и несимметричных диинов, а также циклических диинов в случае внутримолекулярной ОД этинильных заместителей

$HC{\equiv}C{-}Z{-}C{\equiv}CH + Ox \longrightarrow$  + Red,

где Ox – окислитель, Red – восстановитель.

и синтез макроциклов

$$n[HC{\equiv}C{-}Z{-}C{\equiv}CH] + Ox \to \to [C{\equiv}C{-}Z{-}C{\equiv}C]_n + Red,$$

Кроме того, образуются и линейные олигомеры $H[C{\equiv}C{-}Z{-}C{\equiv}C]_nH$ и полиины в случае ацетилена $H[C{\equiv}C]_nH$ [10].

1.1. ОД с участием комплексов Cu(I, II)

Рассмотрим очень кратко основные этапы истории этой реакции, которая началась в 1869 г. с исследований Карла Глязера – известного немецкого академического и промышленного химика. Работая с 1864 г. в лабораториях А. Штреккера и А. Кекуле в Университете г. Тюбинген в области химии бензола и его производных, он вместе с Кекуле в 1867 г. переехал в Бонн (Рейнский университет Фридриха-Вильгельма) и продолжил там исследования синтеза коричной кислоты (*транс*-PhCH=CHCOOH), в процессе которых и открыл реакцию синтеза диацетиленовых соединений окислением этинильных производных Cu(I):

$$2PhC{\equiv}CCu + Ox \xrightarrow{NH_4OH-EtOH} \longrightarrow Ph\left(C{\equiv}C\right)_2 Ph + Red. \quad (XIV)$$

В качестве окислителей были использованы O_2, $K_3Fe(CN)_6$ и др. Уже в 1882 г. А. Байер (см. обзор [14]) показал синтетическую полезность этой реакции, получившей впоследствии имя Глязера, в трехстадийном синтезе красителя индиго из *м*-нитрофенилпропиоловой кислоты.

В 1936 г. Залькинд и Фундылер исследовали катализатор Ньюленда синтеза винилацетилена из ацетилена ($CuCl-NH_4Cl-HCl$ (0.2%)$-H_2O$) с целью проведения димеризации терминальных алкинов. При температуре кипения раствора в реактор порциями вводили фенилацетилен в токе CO_2! Из твердого осадка выделили дифенилдиацетилен(!) $C_{16}H_{10}$, селективность образования которого была около 50% [17]. Авторы обнаружили в растворе и ожидаемый димер фенилацетилена ($C_{16}H_{12}$), а также небольшое количество углеводородов C_{16} с бóльшим содержанием водорода. Далее было показано, что третичные алкинолы в тех же условиях также образуют диацетиленовые спирты [18]. Возможно, хлорид меди был не очищен от примеси $CuCl_2$, раствор не дегазировали, а в потоке CO_2 содержался кислород. Сделав неверный вывод о выделении в ходе реакции двух атомов или молекулы водорода, авторы решили использовать кислород в качестве окислителя [5] и при изучении реакций замещенных фенилацетиленов при 55–65°C через реакционную смесь начали пропускать воздух [19]. При этом, например, был получен ди-(*п*-толил)диацетилен с выходом 90% на взятый алкин. Так эти исследователи открыли новую каталитическую реакцию окислительной димеризации алкинов без применения в качестве реагентов этинильных производных Cu(I).

Аналогичная ситуация в химии алкинов уже встречалась. Изучая реакцию Глязера с различными окислителями, Штраус (Straus F.) в 1905 г. обнаружил, что в кипящей уксусной кислоте в отсутствие кислорода из PhC≡CCu образуются осадок PhC≡CCu(CuOAc) и углеводород $C_{16}H_{12}$ (1,4-дифенилбутенин) по стехиометрическому уравнению (XV) [20]:

$$4PhC_2Cu + 2AcOH = C_{16}H_{12} + 2PhC_2Cu(CuOAc). \quad (XV)$$

Таким образом фенилацетилен, появляющийся в результате гидролиза фенилацетиленида меди, димеризуется в ходе реакции, катализируемой ацетатом меди(I). Так была открыта каталитическая димеризация алкинов еще до исследований Ньюленда (1932 г.). Позднее в статье 1959 г. [21] было подтверждено наблюдение Штрауса, а продукты димеризации алкинов были получены из RC≡CCu в горячей уксусной кислоте даже при аэрировании раствора для окисления металлической меди, возникающей при дисмутации CuOAc (при образовании всего 1% диацетиленового производного). К этой системе вернулись в 1997 г. [22], проведя синтез *Z*- и *E*-1,4-диалкилбутенинов, и также установили образование RC≡CCu и $Cu(OAc)_2$ (продукт дисмутации). Достижения каталитической химии, касающиеся реакций димеризации, кросс-димеризации и олигомеризации алкинов, обсуждаются в монографии [7] и обзоре [1].

После работ Залькинда с сотр. [17–19, 23, 24] появились многочисленные исследования открытой каталитической реакции в системе $CuCl-NH_4Cl-H_2O$, подробно описанные в обзоре Шварцберга и Фишер в коллективной монографии [5]. Отмечу лишь работы 1947–1957 гг. [25–33], в которых варьировались условия, составы каталитической системы, значения pH и растворители (вода, метанол, этанол, ацетон, диоксан). В работе [28] изучали влияние предварительного окисления CuCl кислородом. При изучении реакции окислительной димеризации пропаргилового спирта, технология которой была доведена до уровня пилотной установки [32, 33], Реппе (Reppe W.) показал, что при [CuCl] = const увеличение отношения [alkyne]/[CuCl] в интервале от 1 до 7 приводит к падению скорости реакции, причем при отношении, равном 4, кривая поглощения кислорода по времени имеет *S*-образный характер. Из этих наблюдений следовал важный вывод – связывание CuCl алкином (с появлением ацетиленидного соединения) тормозит реакцию вследствие уменьшения концентрации Cu(II), которая окисляет промежуточный ацетиленид меди (RC≡CCu) быстрее, чем O_2. По мере образования ацетиленида увеличивается концентрация иона водорода, который также тормозит процесс. Важная роль pH в процессе окислительной димеризации алкинов была отмечена еще в работе [18], где было показано, что в системе $Cu_2O-NH_4OH-H_2O$ реакция быстро протекает при окислении кислородом даже при 20°C.

Различные комплексы меди(I, II) в каталитической и стехиометрической реакции ОД. По-види-

мому, первое применение аминов в купрохлоридных каталитических системах описано в работах Клебанского и сотр. (CuCl–Py–H_2O) [30] и Камерона (M.D. Cameron) и Беннета (G.T. Bennett) (CuCl–амин–амин·HCl–H_2O) [31]. В работе [31] использовали NH_3, $^tBuNH_2$, Py, Et_3N и этилендиамин (ЭДА), причем ЭДА в тетрагидрофуране (ТГФ). В это же время был опубликован патент Франке (W. Franke) и Майстера (H. Meister) [34] (CuCl в пиридине (Py) и циклогексиламине), а чуть позднее и исследования Хея (Hay A.S) [35, 36], в которых амин применяли как растворитель или как лиганд в виде небольших количеств комплекса CuCl • амин в органическом растворителе (спирты, ацетон). Самым популярным оказался комплекс CuCl с тетраметилэтилендиамином (ТМЕДА) в метаноле. Эта методика получила наибольшее распространение в органическом синтезе и известна как метод (или каталитическая система) Хея (а точнее, метод Франке–Майстера–Хея).

В 1957–1959 гг. появилась еще одна система для окислительной димеризации алкинов, в которой комплексы Cu(II) использовались в качестве стехиометрического окислителя. В работах Эглинтона (G. Eglinton) и Голбрайса (A.R. Galbraith) [37, 38] было показано, что в растворах $Cu(OAc)_2$–Py или $Cu(OAc)_2$–Py–CH_3OH различные алкины окисляются в гомогенных условиях (без образования нерастворимых этинильных соединений меди RC≡CCu) с высокой скоростью и весьма селективно. Применение терминальных диалкинов в низких концентрациях позволяет осуществлять внутримолекулярные и межмолекулярные реакции окислительной циклизации и окислительной поликонденсации с образованием циклических полиинов и макроциклических енинов [3, 11–15]. Так появился метод окислительной димеризации по Эглинтону или система Эглинтона. Следует заметить, что и в каталитической системе Залькинда в работах [39–41] Зондхаймера (F. Sondheimer) и сотр. получили полииновые макроциклы, но выходы продуктов и селективность окисления были весьма невысокими. В [42] эти авторы применили метод Эглинтона и получили циклические ендиины, а в [43] уверенно синтезировали из 1,5-гексадиина ($HC{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}CH$) в растворах $Cu(OAc)_2$ в Py макроциклы, содержащие *n*-меры этого алкина с $n = 3, 4, 5$ и 6, приводящие при гидрировании к насыщенным циклам C_{18}, C_{24}, C_{30} и C_{36}! (схема 1).

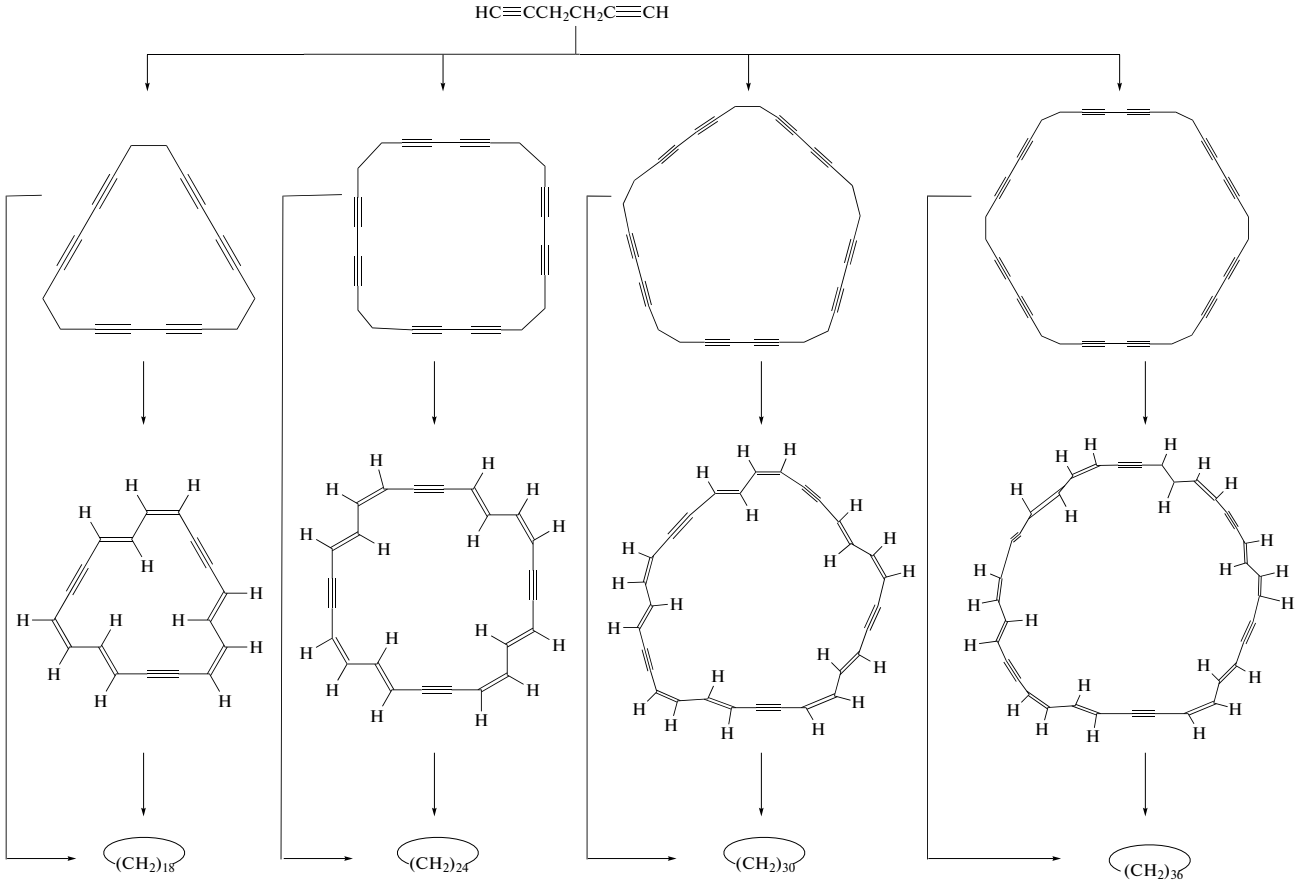


Схема 1. Ненасыщенные макроциклы.

Таким образом, комплексы меди(I, II) участвуют в реакции окислительной димеризации (окислительного сочетания, окислительной дегидроконденсации) алкинов в составе различных систем.

I. Каталитическая окислительная димеризация алкинов, открытая Залькиндом и сотр., реализуется в двух системах:

Ia) Залькинда ($CuCl–NH_4Cl–HCl–H_2O$) с вариациями.

Ib) Франке–Майстера–Хея (CuCl–амин–органический растворитель).

II. Стехиометрическая реакция ОД алкинов протекает в системе Эглинтона ($Cu(OAc)_2$–Py–органический растворитель). Исследования показали, что и в этой системе реакция димеризации является автокаталитической по Cu(I), а добавление соединений Cu(I) может заметно ускорять, в зависимости от условий, реакцию окисления.

Конкретные условия и результаты проведения окислительной димеризации в системах Ia, Ib и II (с различными вариациями) приведены в монографии 1967 г. [5]. Описано более 360 синтезов, а в обзоре Шварцберга и Фишер в этом сборнике предлагается называть каталитическую реакцию окислительной димеризации алкинов реакцией Глязера–Залькинда (по крайней мере, для систем Ia и Ib).

За последние 50 лет появилось множество исследований, направленных на модификацию методов синтеза диалкинов по Глязеру–Залькинду и Эглинтону и на расширение областей применения реакции ОД для получения линейных и циклических диинов, олигомеров, полимеров и макроциклов. В обзоре [16], например, приведены таблицы, содержащие 68 методик синтеза различных диинов и 17 методик получения олигомеров и полимеров в системах Хея с фантастически сложными структурами продуктов. Варьирование природы оснований, лигандов, окислителей, растворителей и условий позволило подобрать весьма универсальные системы для различных по природе алкинов, эффективные при комнатных температурах. Приведем несколько примеров таких процессов в "медных" системах. Реакции ОД проводят и в ионных жидкостях [44], и в полиэтиленгликолях [45], и даже в одном амине (CuI–амин) [46] с выбором оптимальных оснований и лигандов для Cu(I) [47]. Использование $PhI(OAc)_2$ в качестве окислителя в системе $CuCl–Et_3N–AN$ (AN – ацетонитрил) дает возможность осуществлять процесс ОД с высокими выходами при комнатной температуре в течение 10 мин для ароматических и алифатических алкинов [48]. Весьма эффективно в синтетической практике применяют и варианты системы Эглинтона для синтеза диинов с заместителями, имеющими много реакционноспособных функциональных групп, например, для получения (бис-β-лактам)-1.3-диинов по реакции ОД – N- и C-алкинил-2-азетидиинонов [49]. В этой работе использовали $Cu(OAc)_2$ в AN в присутствии Et_3N или твердого K_2CO_3 при комнатной температуре. Интересно, что в атмосферах кислорода или аргона с обоими основаниями выходы продуктов достигали 98–100% за одинаковые промежутки времени (от 4 до 20 ч). Сравнение каталитических свойств различных соединений меди(I, II) в CH_2Cl_2 в синтезе *бис*-β-лактам)-1.3-диинов в присутствии различных оснований и воздуха при 25°C в течение 3 ч показало [50], что наибольшие выходы (93–98%) были получены при использовании пирролидина и пиперидина с выходами 93–98% в растворах CuCl, Cu_2O, $Cu(OAc)_2·H_2O$, Cu_2SO_4, $CuCl_2·2H_2O$ и $Cu(OTf)_2$. Авторы рекомендуют как наиболее доступную(!) соль $Cu(OAc)_2·H_2O$, которая катализирует при участии окислителя – кислорода – реакцию ОД самых разных алкинов. В этой системе успешно протекает и кросс-сочетание алкинов с выходами 75–99%.

Интересный вариант реакции окислительной макроциклизации диэтинильных соединений в синтезе циклов, содержащих сопряженные 1.3-диины, предложен для двухфазной системы CuCl или $CuCl_2$ с добавками солей Ni(II) в работах Коллинса (S.K. Collins) с соавт. [51–53]. Показано [51], что наличие двух фаз – полярной и неполярной – приводит к появлению макроциклов с высокими выходами при относительно высоких концентрациях субстрата. Так, образование макроцикла из $HC≡C(CH_2)_7OCO(CH_2)_3C≡CH$ в количестве 0.36 ммоль в двухфазной системе ($CuCl_2–Ni(NO_3)_2–Et_3N–Py$, 60°C) требует всего 15 мл растворителя $ПЭГ_{400}$–метанол (2 : 1), а в гомофазной – 1800 мл. Еще более эффективной оказалась система с $ПЭГ_{1900}$, модифицированным тетраметилэтилендиамином (TMEDA) [$Т–ПЭГ_{1900}$] ($Me_2NCH_2CH_2N(Me)–[CH_2CH_2O]_{40}$), которая обеспечивает лучшую растворимость комплексов Cu(I, II) и Ni(II) в полярной фазе. Двухфазная стратегия позволяет на границе двух фаз (или в полярной фазе) проводить каталитическую реакцию циклизации (с O_2) при относительно небольшом разбавлении и практически без образования линейных полимеров. При использовании $Т–ПЭГ_{1900}$ циклизация диалкина с концентрацией 0.03 М осуществляется в 5 мл раствора (вместо 600 мл раствора с концентрацией субстрата 0.0002 М). При этом выход продукта увеличивается с 11 до 65%. Данную методику макроциклизации называют "стратегией Коллинса". В работе [52] было показано, что ее эффективность заметно возрастает при использовании микроволнового излучения. Время реакции сокращается в 4–24 раза при 100°C и 1 атм O_2 с сохранением высоких выходов макроциклов 61–81% в зависимости от природы диалкина. Эта методика Коллинса была успешно применена для синтеза макроциклического пре-

курсора в производстве ингибитора протеазы вируса гепатита С – ваниправира (vaniprevir) [53].

Механизмы реакции ОД. Рассмотрим развитие представлений о механизмах реакции ОД в различных системах, содержащих комплексы Cu(I) и Cu(II). В результате первых исследований Залькинда и сотр. [23, 24, 27], Мкрян и Папазян [28] и Реппе [33] было установлено, что реакция ОД осуществляется в широком диапазоне pH в растворах CuCl с кислородом в качестве окислителя и ускоряется добавками солей меди(II). Изучая кинетику окислительной димеризации алкинов в водных растворах $CuSO_4$ в буферной системе при pH 6, Баксендаль и Весткотт (см. в [11]) показали, что скорость реакции описывается уравнениями первого порядка по концентрациям Cu(II) и алкина и зависит от $1/[H^+]$. При этом скорость реакции определяется стационарной концентрацией Cu^+. Таким образом, процесс является автокаталитическим.

В работе Клебанского и сотр. [30] была изучена реакция ОД в растворах $CuCl–NH_4Cl–H_2O$ с кислородом в качестве окислителя. Роль кислорода по мнению этих авторов заключается в окислении CuCl до $CuCl_2$, которая и окисляет алкин, но только в присутствии оснований (NaOH, NH_3, Py, Et_3N). При этом в системе $CuCl_2–NH_3–H_2O$ скорость реакции описывается уравнением (1):

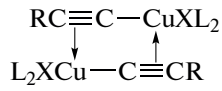
$$R = k[\text{алкин}][CuCl_2], \qquad (1)$$

где k – наблюдаемая константа скорости.

В этом исследовании не было дано объяснения роли CuCl в кислых растворах в присутствии кислорода (условия Залькинда, Реппе и др. авторов). Схема механизма, приведенная в [30], включает образование анионов $RC{\equiv}C^-$ и их окисление комплексом меди(II) до радикалов $RC{\equiv}C^{\cdot}$, быстрая рекомбинация которых и дает диалкин.

Появление работ Эглинтона и Гольбрайса [11, 37, 38] и Зондхаймера [42] по ОД алкинов в растворах $Cu(OAc)_2–Py$ привело к развитию кинетических исследований в данной и близких системах [13, 54, 55]. В [54] изучали окисление пропаргилового спирта ацетатом Cu(II) в пиридине (Py) в присутствии буфера пиперидин (PiPy–AcOH). Был установлен автокаталитический характер процесса по CuOAc, при избытке которого порядок реакции по $[Cu(OAc)_2]$ становится равным нулю. Скорость реакции описывается уравнением с дробными порядками по алкину и по [CuOAc] и растет при увеличении [PiPy]. При выводе кинетического уравнения авторы [54] не учитывали материальные балансы по алкину и по концентрации соединений меди(I), роль которой свели к образованию $RC{\equiv}CCu$ из аниона $RC{\equiv}C^-$ и Cu(I) (!).

В работе Больманна (Bohlmann F.) и сотр. [55] проведено сравнение активности двух систем в реакции ОД: в кислых растворах при pH 3, близких к системам, изученным Залькиндом – $CuCl–CuCl_2–HOCH_2CH_2NH{\cdot}HCl–HCl–CH_3OH$ (80%), и в системе Эглинтона $Cu(OAc)_2–Py–CH_3OH–H_2O$. Установлено, что повышение кислотности алкина по мере увеличения числа сопряженных тройных связей в $R(C{\equiv}C)_n–C{\equiv}CH$ приводит к возрастанию скорости ОД в основной среде и к падению скорости в кислых средах (pH 3). По мнению авторов, рост степени сопряжения в алкине сопровождается понижением его способности к образованию π-комплексов Cu(I) и, следовательно, уменьшением в кислой среде концентрации ацетиленидного соединения меди $R(C{\equiv}C)_nC{\equiv}CCu$, окисляемого комплексами Cu(II). В системах с пятикратным избытком концентрации комплексов Cu(II) над $[RC{\equiv}CH]$ получен 2-й порядок по алкину в уравнении скорости реакции, что противоречит предыдущим схемам механизма реакции с образованием $RC{\equiv}CCu$, окисляемого комплексами Cu(II) или другими окислителями до $RC{\equiv}C^{\cdot}$. В работе [55] предлагается механизм с участием двух молекул этинильных комплексов Cu(II) со структурой **1**.



1

Как мы увидим далее, этот механизм может реализоваться и без участия димерных комплексов Cu(I).

В серии работ Феденок, Бердникова и Шварцберга [56–63] были существенно расширены представления о механизмах и о кинетических моделях ОД в системах Cu(I) и Cu(II). Исследовали “стехиометрическое” и каталитическое окисление алкинов в кислых (с буфером амин–AcOH) и основных средах (без кислоты).

Система ($CuCl + O_2$)–Et_3N–AcOH–Py (I). Реакцию ОД $PhC{\equiv}CH$ (A) изучали в инертной атмосфере (N_2) с предварительным окислением CuCl кислородом [56]. За скоростью реакции следили по изменению оптической плотности (D) раствора Cu(II)* при 680 нм (Cu(II)* – комплексы меди, полученные окислением CuCl) и $[A]_0 \gg [CuCl]_0$ ($[A]_0$ – начальная концентрация $PhC{\equiv}CH$). Двухвалентная медь, образовавшаяся при полном окислении CuCl в присутствии уксусной кислоты в пиридине, спектрофотометрически практически не отличается от $Cu(OAc)_2$. В ходе исследований установлен второй порядок по [Cu(II)*]. В качестве концентрации фенилацетилена использовали “приведенную” величину $[A'] = [A]_0/[Py]$ и получили второй порядок по $[A']$. Зависимость скорости реакции от [AcOH] описывается уравнением минус второго порядка ($1/[AcOH]^2$). Эти

результаты описываются эмпирическим кинетическим уравнением (2)

$$dD/dt = a[A']^2 D^2/[BH^+]^2, \quad (2)$$

где a – эмпирический параметр, B – основание, D – оптическая плотность, t – время.

Использование "приведенной" концентрации алкина [A'] вряд ли было необходимо, поскольку концентрации пиридина (0.5 M) и алкина (0.5–5.0 M) значительно выше концентраций CuCl и Cu(II)* (10^{-3} M), и [Py] будет практически постоянной при замене Py алкином в комплексах Cu(II) при образовании π-комплексов. Порядок по [CuCl] оказался равным нулю.

Второй порядок по концентрации алкина, полученный Больманном [13] и в работах Феденок и коллег, исключает появление радикалов RC≡C$^\cdot$ в качестве интермедиатов ОД алкинов – их рекомбинация несравненно более быстрый процесс по сравнению со стадиями превращения алкина в этот радикал. Авторы работы [56] оценили величину энтальпии реакции образования радикала RC≡C$^\cdot$ из алкинов по реакции (XVI) с участием оснований B

$$RC{\equiv}CH + Cu^{II} + B = RC{\equiv}C^\cdot + Cu^{I} + BH^+ \quad (XVI)$$

и показали, что ΔH°_{298} этой реакции ≥60 ккал/моль, что также исключает возникновение RC≡C$^\cdot$ в ходе ОД алкинов. Заметим, что окисление этинильных карбанионов в этинильных соединениях щелочных металлов MC≡CR сильными окислителями ($Cu(NH_3)_4^{2+}$, $KMnO_4$) может привести и к радикалу RC≡C$^\cdot$ [7].

Нулевой порядок по Cu(I) в этой системе связан, вероятно, с быстрым образованием этинильных комплексов Cu(II) при участии буфера, $CuCl_2$ и других окисленных форм Cu(II)*. На основании кинетических данных, из которых следует, что процесс в системе (**I**) протекает с лимитирующей стадией, переходное состояние которой включает 2 аниона RC≡C$^-$ и 2 иона (комплекса) Cu(II), был предложен следующий механизм реакции:

$$Cu^{II} + A \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} \pi\text{-комплекс} + Py, \quad (XVII)$$

$$\pi\text{-комплекс} + B \overset{K_2}{\rightleftarrows} RC_2Cu^{II} + BH^+, \quad (XVIII)$$

$$2RC_2Cu^{II} \xrightarrow{k_3} [RC_2Cu^{II}]_2, \quad (XIX)$$

$$[RC_2Cu^{II}]_2 \xrightarrow{k_4} RC_4R + 2Cu^{I}. \quad (XX)$$

С учетом материального баланса по $[Cu(II)]_\Sigma$ получено эмпирическое кинетическое уравнение с лимитирующей стадией (XIX) и выражение для эффективной константы скорости $k_{эфф}$ (уравнение (3)). По зависимости этой константы от температуры (20–50°C) определена наблюдаемая энергия активации равная 21 ккал/моль.

$$k_{эфф} = \frac{k_3(K_1K_2)^2}{l\varepsilon_s[AcOH](1 + \sum K_{i-1}[L_{i-1}])}, \quad (3)$$

где l – толщина слоя раствора, ε_s – коэффициент экстинкции, $\sum K_{i-1}[L_{i-1}]$ относится к комплексам Cu(II) с другими лигандами (CH_3COO^-, Cl^-, Et_3N) и является постоянной величиной при высоких концентрациях лигандов и близости коэффициентов экстинкции для комплексов с различными лигандами.

Обнаруженные факты торможения реакции хлорид-ионом и ускорения ацетат-ионом могут быть корректно объяснены после установления форм Cu(II)* и составов комплексов Cu(I) и Cu(II). Известно [64, 65], что такими формами в буферной системе могут быть ClCuOOH, ClCuOH, $CuCl_2$ и $Cu(OAc)_2$. Основные обнаруженные в системе (**I**) кинетические закономерности сохраняются и при переходе к растворителю Py–H_2O (2 : 1), причем скорость реакции в водной системе на порядок выше, чем в безводной. Исследование кинетики окисления 13 алкинов в близкой системе CuCl–PiPy–AcOH–Py при 50°C подтвердило квадратичные зависимости скорости от [Cu(II)*] и от концентрации алкина [62]. Переход к водно-аммиачному раствору $CuCl_2$ в реакции окисления пропаргиловых спиртов также показал сохранение кинетических закономерностей, описанных выше для растворов CuCl и в растворителе Py–H_2O [57]. Установлено также наличие корреляции величин $k_{эфф}$ в кислых средах (BH^+) для замещенных фенилацетиленов с σ-Гаммета (ρ = 2.2) [58].

Система (CuCl + O_2)–Py (II). Проведено сравнение двух систем – с буфером (**I**) и без буфера (**II**) [62]. После предварительного окисления CuCl кислородом в реактор вводили фенилацетилен. В этой системе при отсутствии дополнительных аминов и AcOH на кривых образования продукта реакции по времени появился индукционный период, связанный с образованием Cu(I) и, следовательно, с явлением автокатализа. Добавление CuCl в исходный (окисленный) раствор снимало индукционный период. Эти наблюдения говорят об участии комплексов Cu(I) в процессе с образованием PhC≡CCu. При окислении фенилацетиленида меди в той же системе с Cu(II)* оказалось, что образование диина протекает быстро и примерно на 50% [62]. Поскольку из двух окисленных форм меди, например, $CuCl_2$ и Cu(II)*, хлоридные комплексы окисляют ацетилениды меди быстро со скоростью контролируемой диффузией, можно заключить, что кислородсодержащие формы Cu(II)* менее активны в этом процессе. Добавление Et_4NCl в ту же систему сопровождается быстрым образованием 100% PhC_4Ph. Эти наблюдения

подтверждают возможность участия интермедиатов RC≡CCu и в каталитическом процессе с кислородом в качестве окислителя.

Система CuCl–Et_3N–AcOH–Py (III). Рассмотрим теперь результаты исследования кинетики **каталитических** синтезов диинов с кислородом теми же авторами [59, 62] в условиях, близких к условиям изучения кинетики в системах (**I**) и (**II**).

За скоростью поглощения кислорода следили в манометрической установке и использовали начальные скорости реакции для описания кинетических закономерностей. Было установлено, что скорость окисления CuCl весьма высока, и Cu(I) при P_{O_2} > 450 мм рт. ст. полностью переходит в Cu(II). В области нулевого порядка по P_{O_2} наблюдаются те же квадратичные зависимости по $[A']$ и $[Cu(II)]_\Sigma$, т.е. имеет место тот же механизм реакции, что и в системе (**I**) (с предварительным окислением CuCl). В известной каталитической системе Хея (CuCl–амин–метанол) не использовался буфер, поэтому была изучена и система (**IV**) в каталитическом варианте [61, 62].

Система CuCl–Py (IV). Исследование показало, что кинетика окисления фенилацетилена кислородом без буфера намного сложнее, чем в системе (**III**):

– наблюдается экстремальная зависимость начальной скорости реакции R_0 от P_{O_2};

– порядок реакции по [A] переменный от нулевого на участке роста R_0 от P_{O_2} до ~1.5 на участке падения скорости от P_{O_2};

– порядок по $[CuCl]_0$ равен ~2 при малых значениях P_{O_2}.

Поскольку скорость окисления CuCl кислородом без буфера значительно ниже, чем с ним, кислота (BH^+) нужна для окисления CuCl. Скорость окисления фенилацетилена (ФА) комплексами Cu(II) без AcOH выше из-за члена $1/[BH^+]^2$ в уравнении (2). При окислении ФА кислородом в условиях полного окисления CuCl наблюдается индукционный период, исчезающий при добавлении CuCl в начале реакции. В системе (**IV**) в ходе реакции устанавливается квазистационарная концентрация Cu(I), что и приводит к катализу процесса хлоридом меди(I) с образованием промежуточных ацетиленидных комплексов RC≡CCu [62]. Нулевой порядок по [Cu(II)] в безбуферной системе связан, вероятно, со сменой лимитирующей стадии – медленным образованием RC≡CCu вследствие отсутствия амина (PiPy, Et_3N) – и с быстрым окислением ацетиленидов такими сильными окислителями, как $CuCl_2$, ClCuOOH или ClCu=O. Полученное в системе (**IV**) эмпирическое кинетическое уравнение (4) для начальных скоростей реакции описывает весь комплекс экспериментальных данных:

$$R_0 = \frac{[CuCl]_0^2 [A']_0^2 P_{O_2}}{\alpha_1 [A']_0^2 + \alpha_2 [CuCl]_0^2 P_{O_2}}, \qquad (4)$$

где α_1 и α_2 – эмпирические параметры.

Наличие высоких порядков по $[A']_0$ и $[CuCl]_0$ может быть следствием участия димерных этинильных комплексов меди (I) $(RC{\equiv}CCu)_2$ в реакции ОД в этих условиях. Предполагается [52], что падение R_0 при больших P_{O_2} связано с появлением свободного хлорид-иона, препятствующего появлению димерных ацетиленидов Cu(I). Действительно, в системе (**IV**) фенилацетилен не окисляется каталитически при добавках Et_4NCl при отношении 1 : 1 к CuCl. Таким образом, принимается, что при образовании PhC≡CCu и его димера происходит переход окисленных форм типа Cu(II)* в $CuCl_n^{2-n}$ за счет высвобождающихся хлорид-ионов с последующим быстрым окислением димера этим хлоридным комплексом до $[RC{\equiv}CCu(II)]_2$ и быстрым образованием PhC_4Ph и $CuCl_n^{1-n}$. В рамках данной гипотезы получается, что хлорид-ион в этой системе выполняет отрицательную и положительную функции. Эксперименты показали, что скорость окисления ацетиленидов Cu(I) хлорной медью столь велика, что она контролируется скоростью диффузии. Так, при сливании пиридиновых растворов фенилацетиленида Cu(I) и $CuCl_2$ реакция образования дифенилбутадиина заканчивается уже при перемешивании. Так же быстро идет процесс при смешении пиридиновых растворов фенилацетиленида Cu(I) и окисленной кислородом CuCl. Только в этом случае она протекает на 50%, что обусловлено количеством $CuCl_2$ в составе Cu(II)*. Но если предварительно в окисленную кислородом CuCl внести хлор-анионы в виде тетраэтиламмоний хлорида, то реакция происходит быстро и на 100%.

Система $Cu(OAc)_2$–PiPy–AcOH–Py (V). Данная система близка к системе Эглинтона и к системе, изучавшейся Клиффордом (Clifford O.A.) и Уотерсом (Waters W.) [54] в реакции окисления пропаргилового спирта. Более детальное исследование этой реакции в системе (**V**) [60, 62, 63] показало, что начальная скорость реакции R_0 в отсутствие CuOAc сильно зависит от концентрации воды, а без H_2O практически близка к нулю. Квазистационарная скорость убыли [Cu(II)] по мере появления CuOAc практически не зависит от $[H_2O]$, увеличивается с ростом концентрации пиперидина и $[BH^+]$ (при постоянной концентрации AcO^-). Для объяснения этого феномена было предположено, что кислота смещает равно-

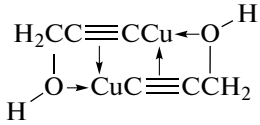
весие образования неактивного в процессе алкоголята Cu(I).

$$A + Cu(I) \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} X_1 \overset{K_2, B}{\rightleftharpoons} X_1' + BH^+$$
$$\downarrow B, k_3$$
$$X_2$$
$$2X_2 \xrightarrow{k_4} X_3 \xrightarrow{k_5,\ 2Cu(II)} P + 4Cu(I),$$

где P – продукты реакции.

Ионизация π-комплекса (**X$_1$**) с образованием ацетиленидного соединения (**X$_2$**) протекает, по мнению авторов, необратимо вследствие его быстрой димеризации и дальнейшего быстрого окисления димера ацетатом Cu(II). Порядки реакции по [A'] и [CuOAc] в квазистационарном режиме меньше 1, а порядок по [PiPy] равен 1 при $[B]/[BH^+]$ = const. Нулевой порядок получен по концентрации окислителя.

По мнению авторов, и в этом случае реакция происходит в результате образования формирования димера $[RC{\equiv}CCuOAc]_2$ из димера (**X$_3$**) с Cu(I).



X$_3$

Кинетическое уравнение (5) для механизма реакции окисления пропаргилового спирта (где $\mathbf{X}_1'$ в схеме механизма – алкоголят $CuOCH_2C{\equiv}CH$) с лимитирующей стадией синтеза ацетиленида меди(I) **X$_2$** получено с учетом материального баланса по [Cu(I)]:

$$R_0 = \frac{k_3 K_1 [B][A][Cu(I)]_\Sigma}{1 + K_1[A] + K_1 K_2 [A][B]/[BH^+]}. \qquad (5)$$

Хотя существование π-комплексов Cu(II) с олефинами и алкинами до сих пор не установлено, появление $RC{\equiv}CCuOAc$ на начальном этапе реакции при отсутствии Cu(I) может происходить при участии даже очень непрочного π-комплекса алкина с Cu(II) в присутствии аминных оснований. В связи с изложенными фактами и гипотезами интересно сравнить результаты исследования кинетики каталитических синтезов диинов с кислородом, полученные в основных средах [59, 62], с кинетикой реакции ОД в кислых системах Залькинда при окислении алкинов хлоридом Cu(II) [66–68].

Система $CuCl_2$–CuCl–MCl–HCl–H_2O (VI). Кинетику реакции ОД метилацетилена (МА) изучали в системе $CuCl_2$–CuCl–MCl–HCl–H_2O, где [MCl] = 5 M, а M = Li, Na, K, NH_4^+, в условиях параллельного образования хлорметилацетилена (ХМА) [66–68]. В этих условиях при $[CuCl_2]_0$ = = 0.1–0.5 M и $[CuCl]_0$ = 0.01–0.5 M в растворе присутствуют только одноядерные хлоридные комплексы Cu(I) и Cu(II) [7, 69, 70]. Соотношение [Cu(II)]/[Cu(I)] контролировали по результатам измерений потенциала платинового электрода, значения которого описывались уравнением Нернста вследствие сохранения постоянства всех коэффициентов активности в условиях высокого катионного фона и высокой концентрации хлорид-ионов. За концентрацией ионов H_3O^+ следили по эмпирическому линейному уравнению, связывающему значения pH с $\lg[H_3O^+]$ в исследуемых системах.

Кинетику изучали по начальным скоростям реакции в закрытом термостатируемом реакторе (30–60°C) с эффективной прецессионной мешалкой, обеспечивающей кинетический режим. За ходом реакции следили по анализам проб газа, отбираемого из реактора [65, 67]. Поскольку хлоралкины получаются через окисление этинильных соединений меди(I) [69, 70], исследование кинетики двух параллельных маршрутов (XXI) и (XXII) с очевидным узлом сопряжения [70] позволяет получить ответ на ряд принципиальных вопросов, связанных с механизмами окислительных превращений металлоорганических соединений меди.

$$2CuCl_2 + 2CH_3C{\equiv}CH = 2CuCl + CH_3C_4CH_3 + 2HCl, \qquad (XXI)$$

$$2CuCl_2 + CH_3C{\equiv}CH = 2CuCl + CH_3C{\equiv}CCl + HCl. \qquad (XXII)$$

Экспериментальные зависимости скоростей образования диметилдиацетилена ($R_{ДМДА}$) и хлорметилацетилена ($R_{ХМА}$) от концентраций реагентов и компонентов каталитической системы выражаются уравнениями (6) и (7) с обозначениями констант скорости по работе [67]. Зависимость по $[Cl^-]_0$ определяли заменой LiCl на $LiClO_4$ при $[Li^+]_\Sigma$ = 5 M. При этом оказалось, что увеличение $[Cl^-]_0$ тормозит процесс ОД и ускоряет процесс окислительного хлорирования МА.

$$R_{ДМДА} = \frac{k_{24}[CuCl]_0^2[CuCl_2]_0}{[H_3O^+][Cl^-]_0^2} P_{МА}, \qquad (6)$$

$$R_{ХМА} = \frac{k_{14}[CuCl]_0[CuCl_2]_0^2[Cl^-]_0^2}{[H_3O^+]} P_{МА}, \qquad (7)$$

где $P_{МА}$ – парциальное давление МА.

Из вида полученных уравнений следует, что оба процесса протекают с лимитирующими стадиями, и что в материальные балансы по $[CuCl_2]_0$ и $[CuCl]_0$ не входят π- и σ-комплексы Cu(I) и Cu(II) с алкинами и продуктами реакций. Таким образом, закомплексованности Cu(I) $\left(F_{Cu^+}\right)$ и Cu(II) $\left(F_{Cu^{2+}}\right)$ не зависят от концентраций МА, ДМДА и ХМА.

Анализ состояний Cu(I) и Cu(II) в растворах NH_4Cl и хлоридов щелочных металлов [7, 67, 71] позволяет полагать, что в растворе [LiCl] = 5 М более 80% Cu(I) находится в виде комплексов $CuCl_3^{2-}$ и $CuCl_4^{3-}$, тогда как доля комплексов $CuCl_3^-$ и $CuCl_4^{2-}$ будет ≤30% от Cu(II). Полный анализ кинетических моделей (6) и (7) с учетом закомплексованностей F_{Cu^+} и $F_{Cu^{2+}}$, а также активностей ионов Cu^+, Cu^{2+} и Cl^- приведен в работах [66, 67].

Первый вопрос, возникающий при анализе механизмов, соответствующих кинетической модели синтеза ДМДА, заключается в последовательности участия в стадиях механизма молекул CuCl и $CuCl_2$. Для объяснения второго порядка по $[CuCl]_0$ можно предложить 2 гипотезы (**А** и **Б**) с различной последовательностью участия на разных этапах процесса молекул CuCl и $CuCl_2$:

А: 1) CuCl, 2) $CuCl_2$ и 3) CuCl;

Б: 1) CuCl, 2) CuCl и 3) $CuCl_2$.

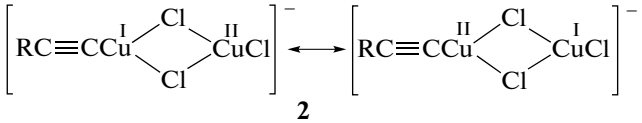
Возможные гипотезы о механизмах образования диалкинов рассмотрим с использованием простых форм хлоридных комплексов $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^-$.

Вариант А. Первые 2 стадии вполне очевидны (в упрощенном варианте) и являются квазиравновесными:

$$(\mathbf{A1})\ RC{\equiv}CH + CuCl_2^- \rightarrow$$
$$\rightarrow RC{\equiv}CCuCl^-(\mathbf{X_1}) + HCl;$$

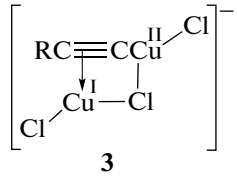
$$(\mathbf{A2})\ RC{\equiv}CCuCl^- + CuCl_3^- \rightarrow$$
$$\rightarrow RC{\equiv}CCu_2Cl_3^-(\mathbf{X_2}) + Cl^-.$$

Этинильный комплекс $\mathbf{X_1}$ образуется, естественно, через промежуточный π-комплекс [7, 70, 71]. Интермедиат $\mathbf{X_2}$ является смешанным комплексом с возможным быстрым переносом электрона между формами Cu(I) и Cu(II). Константа скорости второго порядка переноса электрона между $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^-$ составляет 5×10^8 л моль$^{-1}$ с$^{-1}$ [72, 73]. В связи с этим обстоятельством комплекс $\mathbf{X_2}$ может быть представлен электронными мезомерами **2**:



2

Интермедиат $\mathbf{X_2}$ из-за быстрого внутримолекулярного обмена электронами не может, вероятно, привести к образованию RC≡CCuCl ($\mathbf{X_3}$) и димера $(RC{\equiv}CCuCl)_2$, необходимого для окислительного превращения в диалкин, но в случае, если интермедиат $\mathbf{X_2}$ является π-комплексом со структурой **3**, что весьма вероятно, то его взаимодействие с $CuCl_2^-$ может привести в лимитирующей стадии (**А3**) к исчезновению π-комплекса и к появлению димера, способного превращаться в диалкин в быстрой стадии.



3

$$(\mathbf{A3})\ RC{\equiv}CCu_2Cl_3^-(\mathbf{X_2}) + CuCl_2^- \rightarrow$$
$$\rightarrow RC{\equiv}CCuCl\ (\mathbf{X_3}) + Cu_2Cl_4^{2-},$$

$$(\mathbf{A4})\ 2RC{\equiv}CCuCl \rightarrow RC_4R + 2CuCl,$$

$$(\mathbf{A5})\ Cu_2Cl_4^{2-} \rightarrow 2CuCl_2^-.$$

Вариант Б. Участие второй молекулы CuCl в процессе ОД возможно и на более ранней стадии. Известно, что этинильные соединения Cu(I) в отсутствие сильных лигандов (R_3N, Py, DiPy, PR_3) плохо растворимы в водных растворах. Именно по этой причине большинство реакций присоединения молекул HX и окисления с участием алкинов (димеризация, гидроцианирование, диеновый синтез, окислительное хлорирование по связи ≡C–H) происходит в более концентрированных растворах CuCl, чем те, что использовали при изучении кинетики ОД [66, 67]. В концентрированных растворах металлоорганические соединения меди(I) хорошо растворимы за счет образования многоядерных комплексов [7, 70, 71]. В соответствии с этими соображениями в этом варианте механизма может реализоваться следующая последовательность стадий с двумя первыми квазиравновесными стадиями:

$$(\mathbf{Б1})\ RC{\equiv}CH + CuCl_2^- \rightarrow RC{\equiv}CCuCl^-(\mathbf{X_1}) + HCl,$$

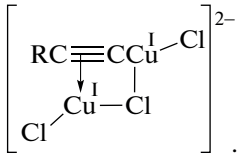
$$(\mathbf{Б2})\ RC{\equiv}CCuCl^- + CuCl_2^- \rightarrow RC{\equiv}CCu_2Cl_3^{2-}(\mathbf{X_2'}),$$

$$(\mathbf{Б3})\ RC \equiv CCu_2Cl_3^{2-} + CuCl_3^- \rightarrow$$
$$\rightarrow RC{\equiv}CCuCl(\mathbf{X_3}) + Cu_2Cl_5^{3-},$$

$$(\mathbf{Б4})\ 2RC{\equiv}CCuCl \rightarrow RC_4R + 2CuCl,$$

$$(\mathbf{Б5})\ Cu_2Cl_5^{3-} \rightarrow CuCl_2^- + CuCl_3^{2-},$$

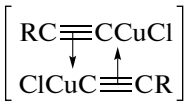
где интермедиат $\mathbf{X_2'}$ имеет структуру π-комплекса **4**:



4

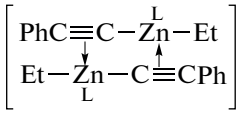
Окислительно-восстановительное превращение двух молекул этинильного комплекса

RC≡CCuCl ($\mathbf{X_3}$) с синхронным образованием C–C-связи рассматривают, начиная с Больманна [13], через димерный π-комплекс Cu(II) со структурой **5**, аналогичной комплексу **1**, образующийся в квазиравновесной стадии до стадий **А4** и **Б4**:



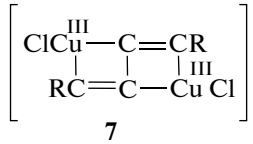
5

Димерные π-комплексы такого типа для металлов, не образующих устойчивых π-комплексов, встречаются крайне редко. Так, например, выделен димерный π-комплекс, состоящий из двух этинильных комплексов Zn(II) $(Ph_3P)ZnEt(C{\equiv}CPh)$ [74], и установлено его строение **6** с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА):



6

Бициклические комплексы меди и других металлов в химии алкинов. Поскольку переходное состояние стадии превращения димера **5** в диалкин представляется весьма сложным (разрыв двух связей C–Cu и синхронное образование связи C–C), можно предположить еще один бициклический интермедиат $\mathbf{X_5}$ – дикупрабициклогексадиен – со структурой **7** [7, 70], известной для комплексов Ti(IV) [75–80], являющийся металлоорганическим соединением Cu(III).



7

Образование двух дополнительных связей Cu–C и связи C–C компенсирует затраты на разрыв двух π-связей в димере $(RC{\equiv}CCuCl)_2$. Металлоорганические соединения Cu(III) в настоящее время синтезированы, а их реакционная способность достаточно хорошо изучена [81] (см. далее). В связи с этим стадии (**А4**) и (**Б4**) можно детализировать следующей последовательностью быстрых элементарных актов, где $\mathbf{X_4}$ – димерный π-комплекс **5**, а $\mathbf{X_5}$ – бициклический комплекс **7**:

$$2RC{\equiv}CCuCl(\mathbf{X_3}) \rightarrow \mathbf{X_4} \rightarrow \mathbf{X_5} \rightarrow RC_4R + 2CuCl.$$

В результате исследования превращений этинильных комплексов $Cp_2Ti(C{\equiv}CR)_2$ и их реакций с диалкинами RC_4R [75–80] установлено, что в зависимости от природы R в алкинах образуются димерные этинильные π-комплексы титана(III) типа комплексов **1**, **5**, **6** ($R = SiMe_3$) или бициклические комплексы титана (IV) типа **7** (R = Ph, Me, ^{t}Bu). При этом в реакции π-комплексов $Cp_2Ti(RC{\equiv}CR)$ (или "Cp_2Ti") с диалкинами также возникают димерные этинильные π-комплексы титана(III) ($R = SiMe_3$) или бициклические комплексы титана (без разрыва C–C-связи в диалкине) в случае R = Ph, Me, ^{t}Bu (схема 2)!

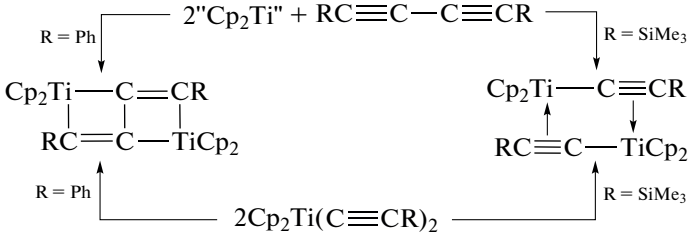
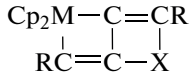


Схема 2. Механизмы образования бициклических комплексов титана(IV) и димерных этинильных комплексов титана(III).

Алкиновые π-комплексы циркония $Cp_2Zr(RC{\equiv}CR)$ [82] в реакциях с диалкинами превращаются только в димерные этинильные π-комплексы циркония(III) типа комплексов **1**. Димерные η^1-η^2-этинильные π-комплексы типа **1** могут содержать и разные металлы Cp_2Ti (или Cp_2Zr) с $Ni(PPh_3)_2$ [83]. Взаимодействие $[Cp_2Ti(C{\equiv}CR)]_2$ или кумуленового комплекса Cp_2Ti и 1,4-замещенного бутадиина с NiL_2 – путь к разрыву C–C-связи в диине [84]. Разрыв C–C-связей в диинах наблюдается и в случае кумуленовых комплексов диинов с Cp_2Ln и Cp_2Ce [85]. Вопросы взаимных превращений диэтинильных π-комплексов в диины и диинов в диэтинильные π-комплексы обсуждаются в обзорах [86, 87], а обзор 2022 г. [88] посвящен вообще синтезу, строению и функциям титановых комплексов, в том числе, и димерных, приведенных на схеме 2. В обзоре [87] отмечается, что бициклические диметаллагексадиеновые комплексы могут содержать и разные металлы, например, Ti(IV) и Si(IV) или Zr(IV) и Si(IV) (**7а**), где $X = SiR_2$ (см. также [83]).

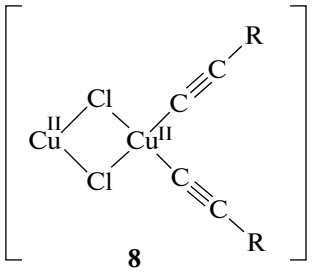


7a

Два моноэтинильных комплекса Sm(III), Ce(III) и Nd(III) легко образуют диметаллические комплексы с кумуленовым лигандом $Cp^*_2M(Ph)C{=}C{=}C{=}C(Ph)MCp^*_2$ и кумуленовые продукты в результате реакций этих комплексов с алкинами [89]. Превращения бициклического комплекса Cu(III) **7** также могут привести к кумуленовым интермедиатам Cu(II) и к кумуленовым продуктам.

Отметим еще один возможный механизм превращения интермедиата RC≡CCuCl (**X$_3$**) в продукты реакции ОД – реакцию дисмутации двух молекул **X$_3$** с образованием диэтинильного комплекса **X$_6$** со структурой **8**:

$$2RC{\equiv}CCuCl(\mathbf{X_3}) \rightarrow (RC{\equiv}C)_2Cu^{II}{\cdot}CuCl_2(\mathbf{X_6})$$



8

Окислительно-восстановительный распад **X$_6$** с переносом двух электронов на атомы меди(II) приводит к диалкину.

В механизме образования ХМА очевидно последовательное окисление этинильного комплекса Cu(I) двумя молекулами $CuCl_2$:

B: 1) CuCl, 2) $CuCl_2$ и 3) $CuCl_2$.

Таким образом, первые 2 стадии этого механизма соответствуют стадиям (**A1**) и (**A2**). Для превращения комплекса $RC{\equiv}CCu_2Cl_3^-$ (**X$_2$**) (**A2**) нужна еще одна молекула окислителя.

$$(\mathbf{B3})\ RC{\equiv}CCu_2Cl_3^- + CuCl_3^- \rightarrow$$
$$\rightarrow RC{\equiv}CCuCl{\cdot}CuCl_3^-\ (\mathbf{X_7}) + CuCl_2^-,$$

$$(\mathbf{B4})\ \mathbf{X_7} \rightarrow RC{\equiv}CCl + 2CuCl_2^-.$$

Интермедиат **X$_2$** является узлом сопряжения двух маршрутов (реакции (XXI) и (XXII)) с отношением скоростей по маршрутам, которое описывается уравнением (8):

$$\frac{R_{ДМДА}}{R_{ХМА}} = \alpha\frac{[CuCl]_0}{[CuCl_2]_0}. \qquad (8)$$

В случае механизма (**Б**) узлом сопряжения является интермедиат **X$_1$** с тем же отношением скоростей по маршрутам (8). Наблюдаемые зависимости $R_{ДМДА}$ и $R_{ХМА}$ от $[Cl^-]_0$ не следуют из рассмотренных стадий механизма, а являются результатом аппроксимации сложной зависимости скоростей $R_{ДМДА}$ и $R_{ХМА}$ от свободной концентрации Cl^- в соответствии с уравнениями (9) и (10) [67]:

$$\frac{[Cl^-]^{2n+q}}{F^2_{Cu^+}F_{Cu^{2+}}} = k'/[Cl^-]^2_0, \qquad (9)$$

$$\frac{[Cl^-]^{2q+n}}{F_{Cu^+}F^2_{Cu^{2+}}} = k''[Cl^-]^2_0, \qquad (10)$$

где F_{Cu^+} и $F_{Cu^{2+}}$ – закомплексованности Cu(I) и Cu(II) соответственно, а величины n и q определяют число хлоридных лигандов в комплексах $CuCl_n^{(n-1)}$ и $CuCl_q^{(q-2)}$ соответственно.

Энергия активации синтеза ДМДА в интервале 30–60°C по данным работы [67] составляет 67.7 ± 0.3 кДж/моль, т.е. ниже $E_{акт}$ = 87.8 кДж/моль, полученной в работе Феденок и сотр. [56]. Кинетика реакции ОД ацетилена в тех же условиях подчиняется уравнениям (6) для диацетилена (ДА) и (7) для хлорацетилена (ХА). Энергия активации синтеза ДА равна 53.9 ± 0.4 кДж/моль (25–50°C) [67].

Поскольку участие двух молекул RC≡CCuCl в стадиях, приводящих к образованию связи C–C за лимитирующей стадией, не подтверждаются кинетически в изученной хлоридной системе (первые порядки по метилацетилену и ацетилену и первые порядки по $[CuCl_2]_0$), было необходимо исследовать кросс-сочетание метилацетилена и ацетилена [68]. Кросс-сочетание двух разных алкинов позволяет получить два узла сопряжения (схема 3) на интермедиатах **X$_3$** ($CH_3C{\equiv}CCuCl$) и **X$'_3$** ($HC{\equiv}CCuCl$) со стадией образования метилдиацетилена (МДА) и проверить по экспериментальным данным гипотезу о взаимодействии двух этинильных комплексов Cu(II) в стадии образования связи C–C.

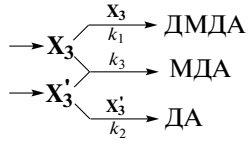


Схема 3. Узлы сопряжения в трехмаршрутном механизме синтеза ДМДА, МДА и ДА.

В тех же условиях, что и в работе [67], в интервале температур 25–45°C исследовали кинетику образования ДМДА, МДА и ДА из смеси двух алкинов, а также МХА и хлорацетилена (ХА) и небольшого количества *транс*-1,2-дихлорэтилена (ДХЭ). Селективность по сумме диинов при 20°C составляет ~90%, а максимальная селективность по МДА может достигать 50%.

Во-первых, вследствие сопряжения трех маршрутов (схема 3) порядки реакции по C_2H_2 (P_A) и по

МА ($P_{МА}$) в кинетических уравнениях скорости реакций образования ДА и ДМДА соответственно оказались ниже 1. Это наблюдение объясняется маршрутами, представленными на схеме 3, из которой следует, что скорости образования продуктов сочетания и кросс-сочетания описываются нелинейными уравнениями (11)–(13):

$$R = k_1[\mathbf{X_3}]^2, \quad (11)$$

$$R = k_2[\mathbf{X'_3}]^2, \quad (12)$$

$$R = k_3[\mathbf{X_3}][\mathbf{X'_3}]. \quad (13)$$

Скорости образования $\mathbf{X_3}$ и $\mathbf{X'_3}$ в реакциях индивидуальных реагентов описываются уравнениями (14) и (15) [66] при постоянной концентрации Cl^-:

$$R_{X_3} = k_{1.13}\frac{[CuCl]_0^2[CuCl_2]_0}{[H_3O^+]}P_{МА}, \quad (14)$$

$$R_{X'_3} = k_{1.14}\frac{[CuCl]_0^2[CuCl_2]_0}{[H_3O^+]}P_{А}. \quad (15)$$

В условиях квазистационарности по $[\mathbf{X_3}]$ и $[\mathbf{X'_3}]$ получим, в соответствии со схемой 3, зависимости первого порядка по $P_{МА}$ и $P_А$ в форме уравнения (16), удовлетворительно описывающего все экспериментальные результаты при j = ДА, i = А и при j = ДМДА, i = МА. При разных парах индексов j = ДА, i = А и при j = ДМДА, i = МА. получаем разные уравнения, описывающие свяхи скоростей реакций k_iP_i.

$$\frac{(2R_j + R_{ДМА})[H_3O^+]}{[CuCl]_0^2[CuCl_2]_0} = k_iP_i. \quad (16)$$

Во-вторых, из уравнений (11)–(13) следует уравнение (17):

$$R_{МДА} = \frac{k_3}{\sqrt{k_1k_2}}\sqrt{R_{ДМДА}R_{ДА}} = \beta\sqrt{R_{ДМДА}R_{ДА}}. \quad (17)$$

Все экспериментальные результаты при трех температурах (26, 30 и 45°C) в растворе с [LiCl] = = 5 М описываются уравнением (17), причем величины β практически постоянны в этом интервале температур для начальных и текущих скоростей ($\beta = 1.92 \pm 0.02$).

Таким образом, не остается сомнений в наличии стадий сочетания этинильных комплексов Cu(II) в механизме ОД алкинов в кислых растворах хлоридных комплексов Cu(I) и Cu(II) даже при первых порядках реакции по концентрациям алкинов и $CuCl_2$. Из кинетических результатов следует, что образование связи C–C и перенос двух электронов происходят синхронно, а стадии (XXIII)–(XXV) с переносом одного электрона – single electron transfer (SET) [81] – в случае ОД алкинов противоречат и кинетическим данным, и термодинамическим оценкам [58]:

$$RC{\equiv}CCuCl \rightarrow RC{\equiv}C\cdot + CuCl, \quad (XXIII)$$

$$RC{\equiv}CH + CuCl_2 \rightarrow [RC{\equiv}CH^+] + CuCl^{2-}, \quad (XXIV)$$

$$[RC{\equiv}CH^+] \rightarrow RC{\equiv}C\cdot + H^+. \quad (XXV)$$

Вариант механизма ОД с участием стадии внедрения алкина по связи ≡C–Cu

$$RC{\equiv}CCuCl + RC{\equiv}CH \rightarrow \rightarrow RC{\equiv}CCH = C(R)CuCl \quad (XXVI)$$

с последующим окислением полученного енина комплексом $CuCl_3^-$ не описывается уравнениями (16) и (17), а окисление енинового интермедиата хлоридом Cu(II) в условиях реакции димеризации ацетилена в системе $CuCl–NH_4Cl–HCl–H_2O$ приводит к образованию 2-хлорвинилацетилена [1, 7] (см. Главу 4).

$$Cu^ICH{=}CHC{\equiv}CH + CuCl_2 \rightarrow \rightarrow ClCu^{II}CH{=}CHC{\equiv}CH(\mathbf{X_7}) + CuCl, \quad (XXVII)$$

$$\mathbf{X_7} + CuCl_2 \rightarrow \rightarrow CH_2{=}C(Cl)C{\equiv}CH + 2CuCl. \quad (XXVIII)$$

Из анализа кинетических моделей реакций ОД алкинов следует, что зависимости скорости реакций от $[CuCl_2]^n$ в различных системах описывают эксперимент при n = 2, 1 и 0. Какие причины приводят к такому разнообразию порядков реакции?

1) Величина n = 2 встречается в системах, в которых лимитирующая стадия – взаимодействие двух молекул этинильных комплексов RC≡CCuX с образованием димеров, быстро распадающихся до диалкинов.

2) Величина n = 1 возникает в случае лимитирующей стадии образования RC≡CCuX при окислении RC≡CCu или $RC{\equiv}CCuL_2$ хлоридом Cu(II) с возможной последующей димеризацией (любые формы димерных этинильных комплексов Cu(II) или даже Cu(III)).

3) Величина n = 0 встречается в случае эффективного катализа комплексами Cu(I) с медленной стадией образования ацетиленида меди RC≡CCu и его быстрым окислением.

Рассмотрим кратко некоторые аспекты технологии процесса ОД алкинов.

Каталитическое окисление низших алкинов (C_2H_2, C_3H_4) кислородом (воздухом) можно проводить в двухреаторном комплексе с раздельной подачей газообразных алкинов (А) и воздуха для регенерации $CuCl_2$. Если использовать каталитическую систему Залкинда, легко подобрать усло-

вия равенства скоростей образования диина и окисления Cu(I) кислородом, поскольку было установлено кинетическое уравнение (18) для скорости окисления CuCl при [LiCl] = 10 M [66], которая не зависит от концентрации иона H_3O^+ в интервале pH 0.8–6.2.

$$R_{O_2} = 0.137\exp(-1480/T)[CuCl]_0 P_{O_2}. \quad (18)$$

Процесс синтеза ДМДА в реакторе синтеза или электролизере следует проводить в двухфазной системе, например с CCl_4, для экстракции ДМДА из водной каталитической системы [66]. Второй вариант технологии – осуществление процесса в анодной камере двухкамерного электролизера с контролированием соотношения $[CuCl_2]/[CuCl]$. Высокая скорость окисления C_2H_2 позволяет вести процесс с производительностью 30–50 г $л^{-1}$ $ч^{-1}$ в растворе с 5 M LiCl при 0–5°C.

Поскольку механизм ОД алкинов в каталитической системе Залькинда включает участие двух молекул CuCl, было интересно изучить поведение твердого метилацетиленида меди(I) в том же растворе, т.е. исследовать продукты и кинетику реакции Глязера с окислителем $CuCl_2$ [90].

Окислительные превращения этинильных соединений меди и других металлов. Кинетику этих реакций изучали в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием трех фаз в токе аргона по начальным скоростям накопления продуктов реакции при 20 и 30°C в 5 M растворе LiCl при $[CuCl_2] = 0.1 \pm 0.5$ M и суммарном количестве метилацетиленида меди (МАМ) 0.3 M. Установлены следующие факты:

1) единственным первичным продуктом является ДМДА;

2) хлорметилацетилен (ХМА) образуется из МА, выделяющегося из МАМ при pH ~ 4;

3) при окислении МАМ бромидом меди(II) оказалось, что бромметилацетилена (БМА) в 2 раза больше, чем ДМДА, скорость образования которого не зависит от МА ($P_{МА}$), введенного в реактор. Скорость образования БМА описывается уравнением $R_{БМА} = kP_{МА}$;

4) активность окислителей падает в ряду окислителей (по значению констант скорости первого порядка по [Ox]): $FeCl_3 > CuCl_2 > Li_2Cr_2O_7 > KMnO_4 > p$-BQ;

5) отсутствие среди первичных продуктов ХМА и БМА свидетельствует, вероятно, о протекании реакции ОД на поверхности твердого МАМ;

6) окислительно-восстановительный распад поверхностных комплексов МАМ с $CuCl_2$ происходит без участия CuCl.

Участие молекулы CuCl в превращениях МАМ в гомогенных условиях связано, вероятно, не только с рассмотренными выше причинами, но и с возможной делокализацией электрона, переносящегося от атома Cu метилацетиленида к атому Cu(II) окислителя, облегчающей этот перенос. На поверхности твердого МАМ, являющегося координационным полимером, каждый атом меди связан не менее чем с двумя этинильными группами, выступающими как η^1- и η^2-лиганды [91–94]. В таком полимере реализуется высокая степень сопряжения, достаточная для делоклизации электрона. Поэтому поверхностный интермедиат $(MeC{\equiv}CCu{\cdot}CuCl_2)_s$ быстро отщепляет молекулу CuCl и, взаимодействуя с соседним $(MeC{\equiv}CCuCl)_s$, превращается в ДМДА и не дает ХМА.

Для полноты картины рассмотрим окислительно-восстановительные (ОВ) реакции этинильных комплексов других металлов. Твердый метилацетиленид серебра(I) [90] в тех же условиях в реакции с $CuCl_2$ (и др. окислителями) превращается в ДМДА, по-видимому, также через формирование комплексов $(MeC{\equiv}CAg{\cdot}CuCl_2)_s$ и $(MeC{\equiv}CAgCl)_s$. Возможно, однако, что в случае комплексов серебра на поверхности протекает процесс *транс*-металлирования с образованием $(MeC{\equiv}CCuCl)_s$ и $(AgCl)_s$.

Рассматривая механизм окисления этинильных соединений Cu(I) и Ag(I), следует иметь в виду, что в случае этинильных комплексов этих металлов нет термодинамических ограничений на одноэлектронные процессы переноса электронов, и $(MeC{\equiv}CCuCl)_s$ и $MeC{\equiv}CAgCl)_s$ могут превращаться и гомолитически с возникновением радикала $MeC{\equiv}C^{\bullet}$. Эта проблема требует дополнительных исследований.

Симметричный твердый метилацетиленид Hg(II) $[Hg(C{\equiv}CMe)_2]$ в тех же условиях не окисляется такими окислителями, как $FeCl_3$, $CuSO_4$, $Na_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$. В то же время указанное соединение легко взаимодействует с $CuCl_2$ с образованием в качестве первичного продукта ХМА. Очевидно, что именно *транс*-металлирование с появлением $MeC{\equiv}CCuCl$ в растворе и приводит к синтезу ХМА в результате реакции со второй молекулой $CuCl_2$.

Интересно, что хлоридные комплексы Pd(II) и Rh(III) катализируют окисление метилацетиленида ртути хлорным железом ($FeCl_3$) до ДМДА, очевидно, через промежуточные этинильные соединения $MeC{\equiv}CPdCl$ (или $[(MeC{\equiv}C)_2Pd]$) и аналогичные комплексы родия. При изучении каталитических окислительно-восстановительных превращений $Hg(C{\equiv}CR)_2$ в растворах гидридных комплексов Ru и Os [95]

$$Hg(C{\equiv}CR)_2 \rightarrow RC_4R + Hg(0) \quad (XXIX)$$

были обнаружены новый тип интермедиатов и оригинальный механизм превращений этинильных анионов в продукты ОД. Например, в случае исходных комплексов $HRu(Cl)(CO)L_3$ выделен устойчи-

вый комплекс $ClRu\{C(=CHR)(C\equiv CR)\}(CO)L_3$ (**9**), являющийся интермедиатом в синтезе RC_4R. В случае аналогичного исходного комплекса осмия интермедиат с такой структурой не выделяется, а в течение 2 мин 10-кратный избыток $Hg(C\equiv CR)_2$ в кипящем толуоле превращается в RC_4R и Hg(0) с образованием исходного комплекса $HOs(Cl)(CO)L_3$. Предложен следующий механизм реакции (XXIX):

$$1)\ 2HM(Cl)(CO)L_3 \rightarrow HM(Cl)(CO)L_2 + L;$$

$$2)\ HM(Cl)(CO)L_2 + Hg(C\equiv CR)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Hg^0 + M(C\equiv CR)(Cl)(CO)L_2 + RC\equiv CH;$$

$$3)\ M(C\equiv CR)(Cl)(CO)L_2 + RC\equiv CH \rightarrow$$
$$\rightarrow M(=C=CHR)(C\equiv CR)(Cl)(CO)L_2\ (\mathbf{X_7});$$

$$4)\ \mathbf{X_7} \rightarrow M[C(=CHR)(C\equiv CR)](Cl)(CO)L_2\ (\mathbf{X_8});$$

$$5)\ \mathbf{X_8} \rightarrow HM(Cl)(CO)L_3 + RC\equiv C-C\equiv CR.$$

Можно представить и другой вариант механизма образования интермедиата $\mathbf{X_8}$ с карбеновым фрагментом:

$$1)\ HM(Cl)(CO)L_3 \rightarrow HM(Cl)(CO)L_2 + L;$$

$$2)\ HM(Cl)(CO)L_2 + Hg(C\equiv CR)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HM(C\equiv CR)(CO)L_2 + ClHg(C\equiv CR);$$

$$3)\ HM(C\equiv CR)(CO)L_2 \rightarrow M^0(=C=CHR)(CO)L_2;$$

$$4)\ M^0(=C=CHR)(CO)L_2 + ClHg(C\equiv CR) \rightarrow$$
$$\rightarrow M(=C=CHR)(C\equiv CR)(Cl)(CO)L_2 + Hg^0.$$

Полученный комплекс $\mathbf{X_7}$ так же, как и в стадиях 4 и 5 в предыдущем механизме, превращается в диалкин. Интересно, что комплекс $\mathbf{X_8}$ является интермедиатом и в реакции неокислительной димеризации алкинов при катализе гидридными комплексами Ru(II) и Os(II) $HMX(CO)L_2$ [1]. Любопытный механизм катализа демеркуризации $Hg(C\equiv CR)_2$ комплексом родия(I) предложен в работе [96]. Рассматривается возможность окислительного присоединения Rh(I) по связи Hg–C:

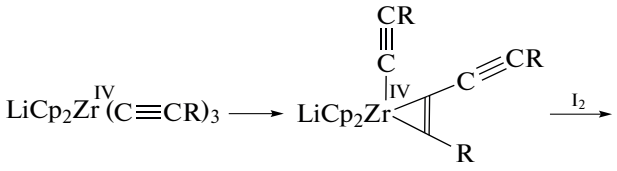
$$1)\ RhCl(CO)L_2 + Hg(C\equiv CR)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RhCl(CO)(HgC\equiv CR)(C\equiv CR)L_2\ (\mathbf{X_9});$$

$$2)\ \mathbf{X_9} \rightarrow RhCl(CO)(C\equiv CR)_2\ (\mathbf{X_{10}}) + Hg^0 + 2L;$$

$$3)\ \mathbf{X_{10}} + 2L \rightarrow RhCl(CO)L_2 + RC\equiv C-C\equiv CR.$$

Интермедиат типа $\mathbf{X_9}$ был синтезирован и изучен Кольманом (Collman J.P.) и Кангом (Kang J.W.) в случае использования комплексов Ir(I) [96].

Реакции стабильных ди- и полиэтинильных комплексов известны и для Cu(I), и для других металлов, например, циркония. Полиэтинильные комплексы меди получены довольно давно: $(RC\equiv C)_2Cu^-M^+$, $(RC\equiv C)_3CuM_2$ и даже $(RC\equiv C)_3CuK_3$ с Cu(0) [94]. Комплекс $[(PhC\equiv C)_2Cu^-]_2\left[Cu(NH_3)_4^{2+}\right](NH_3)_x$, синтезированный Настом (Nast R.) [97], разлагается при нагревании с образованием $RC\equiv C-C\equiv CR$ в результате окисления аниона $[(PhC\equiv C)_2Cu]^-$ аммиакатом Cu(II) до $(PhC\equiv C)_2Cu$. Разложение этинильного комплекса $(PhC\equiv C)_2Cu$ термически или при действии второго иона Cu^{2+} и приводит к диалкину. Это наблюдение подтверждает в какой-то степени возможность дисмутации двух молекул $RC\equiv CCuCl$ с образованием комплекса $\mathbf{X_6}$ и его участия в реакции ОД. Такой интермедиат не будет противоречить кинетической модели, полученной в смеси МА и А (уравнение (17)). Распад этинильного комплекса Zr(IV) (продукта окислительного присоединения диина к комплексу Zr(II)) приводит к π-комплексу с диином (или к металлациклопропеновому интермедиату), окисляемому иодом до RC_4R [98] (схема 4). В дополнение к кинетическим результатам, свидетельствующим об участии димерных этинильных комплексов Cu(II) типа **1**, $\mathbf{X_3}$ и **5** в реакции ОД, интересные данные были получены Мицуно (Mizuno N.) и сотр. [99, 100] по катализу реакции ОД непосредственно димерными комплексами Cu(II).



$$\longrightarrow RC_4R + LiCp_2Zr(C\equiv CR)I_2$$

Схема 4. Механизм реакции образования диинов с участием этинильного комплекса циркония(IV).

Методами UV/vis-спектроскопии [99], ЯМР и CSI-MS [100] было убедительно показано, что мономерный комплекс $[TBA]_4[\gamma\text{-}H_2SiW_{10}O_{36}Cu_2(\mu\text{-}1,1\text{-}N_3)_2]$ (**a**) в бензонитриле является прекрасным катализатором ОД алкинов в реакции с кислородом. Комплекс **a** получали по реакции $K_4[\gamma\text{-}H_2SiW_{10}O_{36}]$ с двумя эквивалентами $CuCl_2$ в избытке NaN_3 в воде при 25°C с последующим добавлением TBABr (TBA – тетрабутиламмоний). Структура кристаллического комплекса определена методом РСА [100]. Ранее были синтезированы и димерные комплексы типа **a**, содержащие по 4 атома Cu(II) [101]. Строение азидного фрагмента $Cu_2(\mu\text{-}1,1\text{-}N_3)_2$ комплекса **a** приведено на рис. 1.

Атомы кислорода принадлежат силиковольфраматному аниону. Азидный лиганд N_3^- представлен в форме одного из электронных мезомеров. Отметим, что комплексы $LCu(N_3)_2$ с макроциклическими лигандами давно и детально изучены [102], например, с 1,4,7-триазациклононаном. Известны

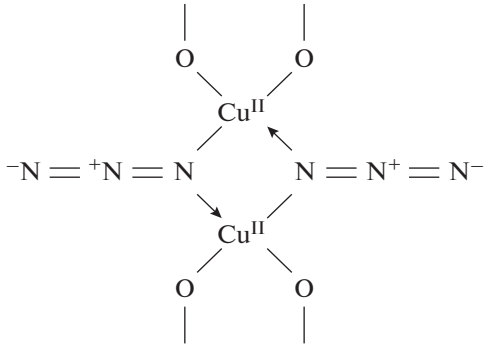


Рис. 1. Фрагмент структуры комплекса **a** – $[TBA]_4[\gamma\text{-}H_2SiW_{10}O_{36}Cu_2(\mu\text{-}1,1\text{-}N_3)_2]$.

комплексы и с триметилзамещенным лигандами $[L'Cu(N_3)_2]_2$ и $[L'Cu_2(\mu\text{-}N_3)(N_3)_2]ClO_4\cdot H_2O$ [102]. Было бы интересно провести с этими комплексами каталитическую реакцию ОД алкинов. Реакция ОД с комплексом **a** в атмосфере аргона протекает с индукционным периодом, в течение которого происходит замещение азидных анионов по реакции (XXX):

$$2RC{\equiv}CH + [Cu_2^{II}(\mu\text{-}N_3)_2] \rightarrow \rightarrow [Cu_2^{II}(\mu\text{-}C{\equiv}CR)_2] + 2HN_3. \quad \text{(XXX)}$$

Затем начинается стехиометрический по Cu(II) синтез диалкина с образованием комплекса $[Cu(I)]_2$. Показано, что в тех же условиях использование $CuCl_2$, CuCl, CuI или $Cu(AN)_4PF_6$ приводит к PhC_4Ph с выходом (в среднем) <1%. В каталитическом варианте с кислородом индукционный период составляет около 10 мин, а комплекс $[Cu(I)]_2$, связанный с силиковольфраматом, окисляется с формированием этинильного димерного комплекса (XXXI):

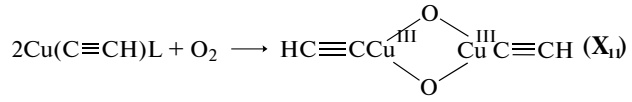
$$2RC{\equiv}CH + [Cu^I]_2 + 1/2O_2 \rightarrow \rightarrow [Cu_2^{II}(\mu\text{-}C{\equiv}CR)_2] + H_2O. \quad \text{(XXXI)}$$

За количеством образующейся воды по времени следили по изменению концентрации бензамида, получающегося из бензонитрила. Каталитический процесс протекает весьма селективно по алкину и по расходу кислорода. Выход диалкинов для 31 субстрата в бензонитриле при 100°C и 1 атм. O_2 составляет в основном от 90 до 97% за 3 ч при числе оборотов катализатора до 470. Исследование кинетики реакции ОД с каталитическим комплексом **a** показало [100], что начальная скорость накопления диина описывается уравнением (19):

$$R_0 = k[1]P_{O_2}^n. \quad (19)$$

Порядок по P_{O_2} меняется от 1 до 0. Наблюдаемая энергия активации равна 68.9 кДж/моль. Величина кинетического изотопного эффекта $k_H/k_D = 1$, что свидетельствует о том, что стадия превращения димерного этинильного комплекса Cu(II) является лимитирующей, и о том, что основное состояние меди в каталитическом цикле – димерный этинильный комплекс Cu(II). Этинильный лиганд в этом комплексе может быть η^1, η^2-лигандом, как в комплексе **1**, или μ-лигандом по аналогии с азид-анионом (см. рис. 1).

Новые идеи в теории механизмов реакции ОД алкинов с участием двух этинильных комплексов Cu(II) и Cu(III) появились в результате квантовохимического исследования методом Теории функционала плотности (DFT) механизма реакции ОД в системе Хея CuCl–TMEDA в ацетоне при использовании кислорода [103]. Механизм окисления CuCl кислородом давно известен [64, 65] и описан выше при обсуждении работ Феденок и сотр. [56–63]. Авторы [103] рассматривали окисление кислородом этинильных комплексов Cu(C≡CH)L (L-TMEDA). Выбранная для анализа последовательность реакций в упрощенном варианте (без участия протонированных форм лиганда $Me_2NCH_2CH_2NMe_2H^+$) представлена на схеме 5, включающей неэлементарную стадию окисления Cu(C≡CH)L с образованием этинильных комплексов Cu(III).



$$\mathbf{X_{11}} + 2LH^+ \rightarrow 2Cu^{III}(C{\equiv}CH)(OH)L^+ (\mathbf{X_{12}})$$

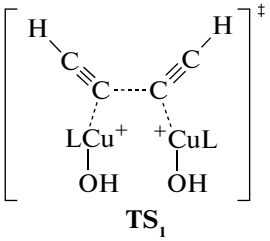
$$2\mathbf{X_{12}} \xrightarrow{TS_1} C_4H_2 + 2Cu(OH)L^+$$

$$2Cu(OH)L^+ + C_2H_2 \rightarrow 2Cu^{II}(C{\equiv}CH)(H_2O)L^+ (\mathbf{X_{13}})$$

$$2\mathbf{X_{13}} \xrightarrow{TS_2} C_4H_2 + 2Cu^I(H_2O)L^+$$

Схема 5. Механизм реакции ОД с участием комплексов Cu(III).

Диалкин образуется в стадии с переходным состоянием $\mathbf{TS_1}$.



$\mathbf{TS_1}$

Аналогичное переходное состояние $\mathbf{TS_2}$ принимается и для превращения этинильного комплекса Cu(II). Новая идея в этой работе – участие комплексов Cu(III) в процессе ОД, хотя вероятное образование интермедиатов, содержащих Cu(III) ($\mathbf{X_5}$, **7**), рассматривалось и ранее [7]. Вместе с тем, структуры $\mathbf{TS_1}$ и $\mathbf{TS_2}$ вызывают большие сомнения – сближение этинильных *катионных*(!)

комплексов вообще и тем более предложенным способом очень маловероятно. Вероятнее, но не для катионных комплексов, образование промежуточных димерных этинильных π-комплексов Cu(III) типа комплексов Больманна со структурой **1**. Использование катионных комплексов для теоретического анализа в присутствии в растворе хлорид-анионов вообще непонятно. Судя по всему, это теоретическое исследование можно рассматривать только в концептуальном аспекте. К количественным результатам работы с участием катионных комплексов (энергии активации и др.) возникает много вопросов. Учет сольватации в этой системе с катионными комплексами Cu(I), Cu(II) и Cu(III), катионами LH^+ и анионами Cl^- с помощью подхода Пуассона–Больцмана вряд ли приемлем. Было необходимо включить в состав рассматриваемых интермедиатов несколько молекул ацетона и воды и сольватированные ионы Cl^-, т.е. использовать в расчетах разделенные 3–6 молекулами растворителя ионные пары, и применять любую другую модель поляризационного континуума. Наш опыт теоретического анализа механизма окисления этилена в водно-ацетонитрильных растворах катионных комплексов Pd(II) [104] показал важность учета растворителя в средах с переносом протонов при наличии разделенных ионных пар.

Завершая анализ работ, посвященных исследованиям механизмов реакции ОД алкинов в растворах комплексов меди, рассмотрим статью 2013 г. [105]. Авторы усовершенствовали процедуру интегрирования сигналов ^{13}C ЯМР алкинов и диинов для изучения кинетики ОД алкинов в системе Хея CuCl–TMEDA в дихорметане и оптимизации состава каталитической системы, включая выбор аминов в реакции ОД арилацетиленов. Все опыты, к сожалению, проводили в диффузионной области, в условиях зависимости степени конверсии алкина от числа оборотов магнитной мешалки, которая, заметим, в случае весьма быстрых реакций не годится для исследования систем газ (O_2)–жидкость, поскольку плохо перемешивает эти две фазы. Поэтому найденные "оптимальные" условия относятся только к выбранной конструкции реактора, использованной форме мешалки и к заданному числу ее оборотов. Тем не менее, авторы обнаружили нулевой порядок по алкину и резкий скачок скорости реакции через 50–80 мин после ее начала при конверсии 50–80% независимо от концентраций CuCl и TMEDA (1 : 3). Скорость на втором медленном этапе увеличивается при введении дополнительной порции алкина, а перегиб на кинетической кривой исчезает при добавлении в систему молекулярных сит (4 нм). По мнению авторов, понижение скорости происходит в результате накопления воды в системе в ходе реакции ОД. В связи с этими результатами было бы полезно проверить влияние концентрации воды на скорость реакции в системе CuCl–Py (**V**), изученной в работах Феденок [62]. Нулевой порядок по алкину, полученный в [105], объясняется вероятнее всего тем, что лимитирующей стадией в исследованном режиме является процесс растворения кислорода и, следовательно, реакция окисления CuCl до комплексов Cu(II), необходимых для синтеза диалкина. Хотя в рассматриваемой работе не содержится результатов, необходимых для выдвижения гипотез о механизме реакции ОД, авторы на основании литературных данных и своих наблюдений предложили оригинальную гипотезу образования этинильных комплексов Cu(III) в результате окислительно-восстановительного диспропорционирования комплексов RC≡CCuCl – реакций (XXXII) или (XXXIII):

$$RC{\equiv}CCu^{II} + Cu^{II} \rightarrow RC{\equiv}CCu^{III} + Cu^{I}, \quad \text{(XXXII)}$$

$$2RC{\equiv}CCu^{II} \rightarrow RC{\equiv}CCu^{III} + RC{\equiv}CCu^{I}. \quad \text{(XXXIII)}$$

с дальнейшим превращением комплекса $RC{\equiv}CCu^{III}$ в диэтинильный комплекс $(RC{\equiv}C)_2Cu^{II}$, распадающийся до RC_4R с одновременным или последующим окислением образующейся Cu(0) до Cu(I).

1.2. Другие металлы – катализаторы реакции ОД алкинов

Первыми "немедными" катализаторами ОД алкинов стали комплексы Pd(II). Интересно проследить историю появления палладиевых катализаторов в ракции ОД, которая началась с серии фундаментальных работ Хека (Heck R.F.) по окислительному арилированию, алкилированию и аллилированию ненасыщенных соединений (олефины, диены, CO) с использованием в качестве источника арильных и алкильных групп металлоорганических соединений непереходных металлов – $RHgX$, R_2Hg, R_4Sn, R_4Pb и др. [106–113]. В качестве окислителей в стехиометрических процессах применяли соли и комплексы Pd(II), Ru(III) и Rh(III) [106, 110, 112], которые в результате процессов *транс*-металлирования образуют реакционноспособные интермедиаты RMX_n, а в каталитических процессах по Pd(II) окислителями служили $CuCl_2$, $CuBr_2$ [106, 108–110, 112] и $Pb(OAc)_4$ [111]. В ряде случаев катализатором была полифункциональная каталитическая система (ПФКС) Li_2PdCl_4–$CuCl_2$, а в качестве окислителя использовали кислород [106]. Несколько примеров:

$$ArHgCl + CH_2{=}CHCH_2OH + PdCl_2 \rightarrow ArCH_2CH_2CHO + HgCl_2 + Pd^0 + HCl \text{ [107]}, \quad \text{(XXXIV)}$$

$$\begin{gathered}\mathrm{PhHgCl} + \\ + \mathrm{CH_2{=}CHCOOMe} + 2\mathrm{CuCl_2} \rightarrow \\ \xrightarrow{\mathrm{Li_2[PdCl_4]}} \mathrm{PhCH{=}CHCOOMe} + \\ + \mathrm{HgCl_2} + 2\mathrm{CuCl} + \mathrm{HCl},\end{gathered} \qquad \text{(XXXV)}$$

$$\begin{gathered}\mathrm{ArHgCl} + \mathrm{CH_2{=}CH_2} + \\ + 2\mathrm{CuCl_2} \xrightarrow{\mathrm{Li_2[PdCl_4]}} \\ \rightarrow \mathrm{ArCH_2CH_2Cl} + \mathrm{HgCl_2} + 2\mathrm{CuCl}\ [110].\end{gathered} \qquad \text{(XXXVI)}$$

В работе [113] обсуждаются механизмы изученных реакций и проблемы регио- и стереоселективности, связанные со стадиями внедрения олефинов по связи R–PdX в образующихся интермедиатах и со стадией β-элиминирования HPdX.

Заметим, что реакции электрофильного замещения (или *транс*-металлирования) в химии металлоорганических соединений давно известны (см. [114]). В нашей Лаборатории в МИТХТ им. М.В. Ломоносова одновременно и независимо от работ Хека [106–113] в 1969–1970 гг. были выполнены исследования [114] реакций PhHgOAc с NaOAc и в присутствии Cu(II), Pd(II) и Pt(II) в AcOH. В системе PhHgOAc–NaOAc в кипящей AcOH был получен PhOAc с выходом 78–84%. В системе PhHgOAc–$PdCl_2$ синтезирован дифенил, а в системе PhHgOAc–$Pd(OAc)_2$ – дифенил и PhOAc при 25°C. На многочисленных примерах из химии ацетилена в статье [114] была продемонстрирована полезность использования полифункциональных каталитических систем для дизайна новых каталитических реакций.

В последующих работах Хека по окислительному дикарбоксилированию алкинов в растворах $PdCl_2$–$HgCl_2$ [115] и применению комплексов Pd(II, 0) в реакциях сочетания [116, 117] и в работе Мицороки (Mizoroki T.) [118] с гетерогенным палладиевым катализатором была показана возможность эффективного проведения каталитических реакций сочетания (XIII) или (XXXVII)

$$\begin{gathered}\mathrm{R'X} + \mathrm{CH_2{=}CHR} + \mathrm{R''_3N} \rightarrow \\ \rightarrow \mathrm{R'CH{=}CHR} + \mathrm{R''_3NH^+X^-},\end{gathered} \qquad \text{(XXXVII)}$$

получивших впоследствии название “Реакции Хека”.

Наша лаборатория в МИТХТ им. М.В. Ломоносова также приняла небольшое участие в развитии основ этой реакции. Использовав опыт по синтезам продуктов окислительного присоединения алкилгалогенидов ($CHCl_3$) к PdL_4 (L = Ph_3P) [119] для катализа реакции карбалкоксилирования ацетилена до бутилакрилата [120], мы провели арилирование этилена до стирола *без использования* PhHgX [121]. В растворе PdL_4 в PhBr (25°C) образуется комплекс $PhPdBrL_2$, который был выделен и охарактеризован. Раствор этого комплекса в фенилбромиде нагревали в атмосфере этилена до100–120°C и обнаружили образование стирола (с небольшим количеством этилбензола). К сожалению, мы в 1970 г. недооценили важность проведенной реакции для синтетической химии и ограничились письмом в Редакцию журнала “Кинетика и катализ” [121]. Появление этилбензола было связано с восстановлением образующегося олефина гидридом палладия. В восстановительной реакции Хека [9] применяли каталитическую систему $[Pd(L)Cl]_2$ и CuH, а в качестве восстановителя – R_3SiH.

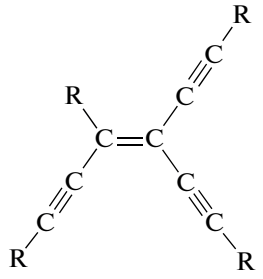
Описанные выше исследования привели, наконец, к появлению в 1975 г. трех статей, связанных с окислительными превращениями алкинов. В работе Кассара (Cassar L.) [122] был предложен катализатор PdL_4 в ДМФ для арилирования алкинов (кросс-сочетание) (XXXVIII):

$$\begin{gathered}\mathrm{ArX} + \mathrm{RC{\equiv}CH} + \mathrm{NaOCH_3} \rightarrow \\ \rightarrow \mathrm{ArC{\equiv}CR} + \mathrm{NaX} + \mathrm{CH_3OH}.\end{gathered} \qquad \text{(XXXVIII)}$$

Хеком было показано [123], что реакция, аналогичная (XXXVIII), может катализироваться комплексом Pd(II)–$Pd(OAc)_2L_2$ в Et_3N при 100°C. Поскольку Et_3N при 100°C не восстанавливает палладий до комплекса Pd(0), было предположено, что исходный комплекс палладия восстанавливается алкином с образованием диалкина RC_4R и с последующим окислительным присоединением R'X к PdL_2 с образованием интермедиата $R'Pd(C{\equiv}CR)L_2$ и продукта кросс-сочетания реакции (XXXVIII). Заметим, что еще в работе [117] наблюдали увеличение выхода диалкина в реакции RC≡CH с R'X при повышении соотношения [PhC≡CH]/[R'X]. Невысокие выходы продуктов в реакциях арил- и винилгалогенидов с фенил- и трет-бутилацетиленом стимулировали поиск других катализаторов. Значительно более мягкие условия с отличными показателями были предложены в работе Соногаширы (Sonogashira K.), Тоды (Tohda Y.) и Хагихары (Hagihara N.) [124], использовавшими полифункциональную каталитическую систему $PdCl_2L_2$–CuI в Et_2NH (25°C, выход продуктов в случае PhC≡CH достигает 90–99%). при формировании активной формы катализатора PdL_2 в результате образования PhC_4Ph(!). Реакции различных I- и Br-замещенных ароматических соединений и олефинов с алкинами получили название реакций (метода) Соногаширы и будут рассмотрены в Главе 3 настоящего обзора.

В дальнейших исследованиях было установлено, что стехиометрические по палладию(II) количества дизамещенных 1.3-бутадиинов образуются в случае ароматических алкинов, скорее всего, при распаде интермедиата $Pd(C{\equiv}CR)_2L_2$ [125]. Оказалось, что применение каталитической системы PdL_4–CuI в бензоле с Et_3N и окислителя

(хлорацетон) при 25°C приводит в случае арилацетиленов к ArC_4Ar, а в случае алкилацетиленов – к RC_4R (~50%), а также к продукту присоединения двух этинильных групп к диину RC_4R (**10**).



10

Эти исследования положили начало использованию палладий-медных и палладиевых катализаторов в синтезах диинов (ОД реакция) с различными окислителями.

Рассмотрим несколько вариантов палладийсодержащих каталитических систем. Систему L_2PdCl_2–CuI применяли в диизопропиламине [126] с I_2 в качестве окислителя при комнатной температуре (к. т.) (L = PPh_3). Выход диалкил- и диарилдиинов составлял 84–88% (по выделенным продуктам). На основании литературных данных и своих наблюдений авторы предложили упрощенную схему механизма реакции, в которой CuI катализирует образование ключевого интермедиата $L_2Pd(C{\equiv}CR)_2$.

$$2RC_2H + L_2PdCl_2 + 2R_2NH \xrightarrow{CuI} \rightarrow L_2Pd(C{\equiv}CR)_2 + 2R_2NH_2^+Cl^-, \quad (XXXIX)$$

$$L_2Pd(C{\equiv}CR)_2 \rightarrow L_2Pd^0 + RC_4R, \quad (XL)$$

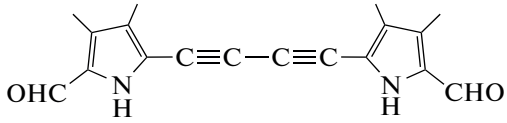
$$L_2Pd^0 + I_2 \rightarrow L_2PdI_2, \quad (XLI)$$

$$L_2PdI_2 + 2RC_2H + 2R_2NH \xrightarrow{CuI} \rightarrow L_2Pd\left(C{\equiv}CR\right)_2 + 2R_2NH_2^+I^-. \quad (XLII)$$

Комплекс $Pd(dba)_2$ в системе растворителей CH_2Cl_2–50% NaOH–H_2O в присутствии катализатора межфазного переноса *n*-Bu_4NBr катализирует окисление алкинов аллилбромидом [127] с выходами диинов 72–90% при к. т.:

$$2RC_2H + CH_2{=}CHCH_2Br \xrightarrow{Pd(dba)_2} \rightarrow RC_4R + C_3H_5{-}C_3H_5\,(?) + 2HBr. \quad (XLIII)$$

Предложенный в этой работе механизм участия аллилбромида в процессе абсолютно нереалистичен – нет ни одной научно обоснованной стадии, не обнаружены продукты восстановления окислителя – аллилбромида (XLIII) Не ясно, куда расходуются $2H^+$ и 2 электрона? Естественно предположить, что η^1- или η^2-аллильный комплекс Pd(II) способен в реакции с алкином привести к образованию интермедиатов $BrPd(C{\equiv}CR)L_2$ и $L_2Pd(C{\equiv}CR)_2$ и C_3H_6 (или 1,5-гексадиена) (XLIII). Комплекс $Pd(PPh_3)_4$ с CuI успешно использовали для синтеза 1,4-бис(3,4-диметил-5-формил-2-пиррил) бутадиина (**11**) с окислителем хлорацетоном в системе бензол–Et_3N при к. т. с выходом 92% [128].



11

Система L_2PdCl_2–CuI с добавками PPh_3 в растворе Et_3N–CH_3CN при 25°C была изучена Фейрлэмбом (Fairlamb I.J.S.) и соавт. в 2003 г. [129]. Статья называется очень забавно: “Pd-catalysed cross-coupling of terminal alkynes to diynes in the absence of a stoichiometric additive”. Другими словами, авторы провели реакцию не кросс-, а гомосочетания алкинов без окислителей. Процесс осуществляли в осушенной системе с дегазированным растворителем в атмосфере аргона(!) с выходами диалкина >92%. Из полученных результатов следует, что отсутствует кислород, нет продуктов восстановления алкинов или диалкинов и продуктов восстановления ацетонитрила. Молекула водорода по термодинамическим соображениям выделяться также не может. Так, на основании стандартных термодинамических характеристик газообразных участников реакции $2C_2H_2 = C_4H_2 + H_2$ можно сделать вывод, что эта реакция является эндоэргонической ($\Delta G^\circ_{298\,K}$ = = 25.6 кДж/моль), эндотермической ($\Delta H^\circ_{298\,K}$ = = 19.3 кДж/моль) и протекает с уменьшением энтропии ($\Delta S^\circ_{298\,K} = -21.1$ Дж моль$^{-1}$ K^{-1}) и с константой равновесия $K_{298\,K} = 3.2310^{-5}$. Не сведя баланс по реактантам и не найдя окислителя, авторы (стр. 633) утверждают: “On mechanistic grounds an oxidant should not be required”! Однако в следующей статье Фейрлэмба с участием 9(!) соавторов [130] был сделан важный вывод – для реакции окислительного сочетания алкинов до диинов все-таки нужен окислитель! Оказалось, что без примеси, т.е. без стехиометрического количества, кислорода реакция не протекает. Слабое влияние заместителей в алкине на энергетические характеристики реакции дегидроконденсации алкинов следует также из квантово-химических расчетов авторов [130]. В присутствии кислорода они обнаружили нулевой порядок по алкину, который, по нашему мнению, не объясняется медленной стадией окисления комплекса Pd(0) кислородом, поскольку образование этого комплекса (и диина) происходит в медленной необратимой стадии восстановительного распада комплекса $L_2Pd(C{\equiv}CR)_2$. Проблема окислителей обсуждается и в интересном

обзоре Мак Глакена (Mc Glacken G.P.) и Фейрлэмба [131], посвященном реакциям кросс-сочетания, катализируемым комплексами палладия.

Очень простая каталитическая система без аминов и фосфинов была предложена в работе Ли (Li J.-H.) и сотр. [132] для реакции ОД арил- и алкилалкинов. В растворе $PdCl_2$–CuI и NaOAc в ацетонитриле с окислителем Me_3NO при 25°C образование диинов происходит с выходами 80–100%. Показано, что оба компонента полифункциональной каталитической системы играют в процессе решающую роль. Авторы рассматривают 2 маршрута образования ключевого интермедиата $Pd(C{\equiv}CR)_2$ в механизме реакции:

$$Pd^{II} + 2RC{\equiv}CH + 2AcO^- \rightarrow \rightarrow Pd\left(C{\equiv}CR\right)_2 + 2AcOH, \quad \text{(XLIV)}$$

$$Pd^{II} + 2RC{\equiv}CCu \rightarrow Pd\left(C{\equiv}CR\right)_2 + 2Cu^{I}. \quad \text{(XLV)}$$

Кроме комплексов палладия(II, 0) реакции ОД катализируют комплексы и других переходных металлов. При анализе реакций этинильных соединений ртути уже отмечалось участие комплексов Ru(II), Os(II) и Rh(I, III) в катализе превращений $Hg(C{\equiv}CR)_2$ с образованием диинов [90, 95]. Рассмотрим некоторые примеры катализа реакции ОД алкинов комплексами Ni(II), Rh(I) и Au(I).

Реакции ОД с комплексами Ni(II), Rh(I) и Au(I). В работе Лея (Lei A.) и соавт. [133] убедительно показано, что добавки $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ в каталитическую систему Хея (CuI–TMEDA–Et_3N–THF) в реакции ОД фенилацетилена кислородом приводят к 4-кратному увеличению скорости реакции и к образованию диина с выходом 93% за 1 ч при к. т. В этой системе успешно протекают и реакции кросс-сочетания фенилацетилена с различными производными $HC{\equiv}CCH_2X$ при соотношении алкинов 1 : 5 с выходами несимметричных адиинов (11 примеров) от 80 до 93%. Интересно, что в растворе $NiCl_2$ и без CuI, но в присутствии сильного основания ^{t}BuONa и $ZnCl_2$(!), также гладко получаются несимметричные диалкины, но при 60°C и за 3 ч. Вероятно, что в этих условиях образуются цинкорганические интермедиаты $ClZnC{\equiv}CR$ с последующим *транс*-металлированием в реакции с $NiCl_2$, но образование этинильного соединения цинка не было доказано. Авторы предполагают, что интермедиат $LNi(C{\equiv}CPh)_2$ получается по реакции $LNiO_2$ с двумя молекулами $PhC{\equiv}CCu$, но судьба O_2 не обсуждается. Кроме того, восстановительное элиминирование диина из $LNi(C{\equiv}CPh)_2$ с появлением LNi^0 без участия окислителя маловероятно, поскольку Ni(II) не является окислителем. Стандартный окислительный потенциал пары Ni^{2+}/Ni равен $-0.23B$ ($\Delta F_{298} > 0$). Поэтому окислителем в этой системе может быть кислород (стадия (1)) или продукт окисления CuI кислородом в присутствии BH^+ и Cl^- – Cu(II)* (см. выше):

$$(1)\ LNi\left(C{\equiv}CPh\right)_2 + O_2 \rightarrow LNiO_2 + PhC_4Ph.$$

Оксигенильный комплекс никеля $LNiO_2$ может участвовать в образовании $LNi(C{\equiv}CPh)_2$:

$$(2)\ LNiO_2 + 2RC{\equiv}CH \rightarrow LNi\left(C{\equiv}CPh\right)_2 + H_2O_2.$$

В таком случае из стадий (1) и (2) получим катализируемый комплексом Ni(II) процесс:

$$2RC{\equiv}CH + O_2 = PhC_4Ph + H_2O_2.$$

Эта стехиометрия согласуется с результатами работы [133] – на 1 моль продукта PhC_4Ph поглощается 1 моль O_2, но возможность образования пероксида водорода и его судьба остались невыясненными. Если же ключевой интермедиат возникает в реакции $LNiO_2$ с $PhC{\equiv}CCu$, то должен образоваться пероксид CuOOCu, который также может служить окислителем в обсуждаемом процессе. По-видимому, система Ni(II)–CuI с кислородом заслуживает дополнительных исследований.

Интересный механизм реакции ОД алкинов обнаружен при исследовании реакционной способности димерных комплексов Rh(I) [134]. Димерный винилиденовый комплекс Rh(I) $Rh_2(CO)_2(dppm)_2(C{=}CHPh)$ (**12**), полученный из $Rh_2(CO)_3(dppm)_2$ и $PhC{\equiv}CH$, катализирует реакцию ОД. При 85°C в растворе (бензол) комплекса **12** происходит каталитическое диспропорционирование фенилацетилена до 1,4-дифенилбутадиина и стирола (90% от суммы органических продуктов. При этом образуются и *E*- и *Z*-димеры фенилацетилена (~10%):

$$3PhC{\equiv}CH = PhCH{=}CH_2 + + PhC{\equiv}C{-}C{\equiv}CPh. \quad \text{(XLVI)}$$

Эта реакция аналогична известной реакции Зелинского диспропорционирования циклогексена:

$$3C_6H_{10} = 2C_6H_{12} + C_6H_6. \quad \text{(XLVII)}$$

Таким образом, в реакции (XLVI) фенилацетилен выступает в качестве окислителя и принимает два протона и два электрона от двух молекул $PhC{\equiv}CH$. Этот оригинальный механизм представлен на схеме 6. Превращение комплекса **B** (восстановительное элиминирование с образованием связи Rh–Rh) может привести к бутенинам. Превращение комплекса **D** в комплекс **A** аналогично образованию двухядерного винилиденового комплекса Pt(II) с этинильным лигандом по реакции (XLVIII), исследованного в работе [135]:

$$L_2Pt\left(C{\equiv}CPh\right)_2 + HPtL_2\left(acetone\right)\left(BF_4\right) = = Pt_2(\mu\text{-}C{=}CHPh)\left(C{\equiv}CPh\right)L_4\left(BF_4\right). \quad \text{(XLVIII)}$$

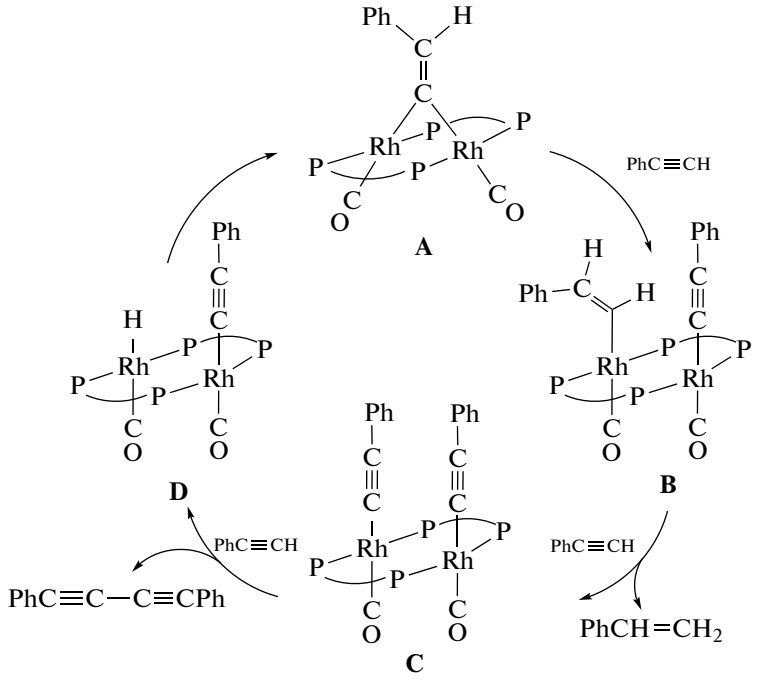


Схема 6. Механизм реакции ОД алкинов, катализируемой димерными комплексами родия **12.**

Катализ комплексами Au(I) впервые был установлен для реакции кросс-сочетания Соногаширы [136–140]. Было показано, что в растворах комплексов $AuCl(PPh_3)$ реакция ArI с RC_2H протекает с селективностью ~99%, а в растворах комплексов Au(III) с фенольными основаниями Шиффа в качестве лигандов при концентрации Au(III) 20–30 мол. % наблюдается только стехиометрическая реакция ОД фенилацетилена (8–10%). В этой реакции Au(III) выступает в качестве окислителя, а не катализатора (см. [136])! В статье Корма (Corma A.) [138] катализ комплексами Au(I) был распространен и на другие реакции кросс-сочетания (Сузуки и Хека). В ходе изучения каскада реакций циклизации алленоатов и окислительного алкинилирования образующегося γ-бутенолида фенилацетиленом (A) в растворах комплекса $(Ph_3P)AuNTf_2$ в системе $AN–H_2O$ с сильным окислителем "селектфтором" $[ClN(CH_2CH_2)_3NF(BF_4)_2]$ [138] и основанием K_3PO_4 (B) была обнаружена каталитическая реакция ОД с выходами PhC_4Ph от 23 до 88% в зависимости от заместителей в алленоате $R^1CH{=}C{=}C(Me)(COOR^2$. Предполагается последовательность стадий, приводящая к 1,3-диину и включающая каталитический цикл:

$$\begin{gathered}((PPh_3)Au^+ \xrightarrow[B]{A} \\ \rightarrow (PPh_3)Au(C{\equiv}CPh) \xrightarrow{Ox} \\ \rightarrow (PPh_3)Au^{III}(C{\equiv}CPh)F^+ \xrightarrow[B]{A} \\ \rightarrow (PPh_3)Au\left(C{\equiv}CPh\right)_2^+ \rightarrow \\ \rightarrow \left(PPh_3\right)Au^+ + PhC_4Ph.\end{gathered} \qquad \text{(XLIX)}$$

Обзор Вегнера (Wegner H.A.) [141] с названием "Gold for C–C Coupling Reactions. A Swiss-Army-Knife Catalysis", опубликованный в 2011 г., включает и реакции ОД алкинов.

В работе Корма и соавт. [142] было предпринято исследование механизма реакции ОД в растворах комплекса $LAuNTf_2$ (L = PPh_3) во влажном ацетонитриле (AN) в присутствии Na_2CO_3 с окислителем "селектфтор" (Ox) ($Au^IX + F^+ \rightarrow Au^{III}XF^+$). Использовали *o*-$MeC_6H_4C{\equiv}CH$ и другие алкины. Было проведено сравнение реакций ОД с участием $RC{\equiv}CAuL$ и $RC{\equiv}CH$ (R = *o*-MeC_6H_4). Установлено, что величины конверсии этих субстратов и окислителя-селектфтора соответствуют стехиометрии реакций:

$$2RC{\equiv}CH + Ox + 2B =$$
$$= RC_4R + Red + 2BH^+ + F^- + BF_4^-,$$
$$2RC{\equiv}CAuL + Ox =$$
$$= RC_4R + Red + LAuF + LAu\left(BF_4\right).$$

Результаты циклической вольтамперометрии показали присутствие комплексов Au(I) и Au(III) в растворах интермедиата $RC{\equiv}CAuL$ и окислителя. Эти же формы комплексов золота наблюдались и в реакциях $RC{\equiv}CH$ с окислителем в растворах $LAuNTf_2$. Замечено также, что при конверсии *o*-$MeC_6H_4C{\equiv}CH$ > 40% прекращалось образование диина. На основании проведенных исследований авторы предположили, что в реакциях $RC{\equiv}CAuL$ с окислителем участвуют обе формы этинильных комплексов золота:

$$RC{\equiv}CAu^{I}L + Ox \rightarrow RC{\equiv}CAu^{III}L + Red,$$

$$RC{\equiv}CAu^{I}L + RC{\equiv}CAu^{III}L \rightarrow RC_4R + 2Au^{I}L.$$

Из полученных результатов можно также заключить, что интермедиат, необходимый для синтеза диина, образуется по реакции (L):

$$RC{\equiv}CAu^{I}L + RC{\equiv}CAu^{III}L \rightarrow \rightarrow (RC{\equiv}C)_2Au^{III}L(\mathbf{X_7}) + Au^{I}L, \quad (L)$$

$$(RC{\equiv}C)_2Au^{III}L(\mathbf{X_7}) \rightarrow RC_4R + Au^{I}L. \quad (LI)$$

Интермедиат $\mathbf{X_7}$ мог бы появиться и в результате диспропорционирования двух молекул RC≡CAu(III)L, но в этой системе реакция (L) происходит, вероятно, очень быстро. Это подтверждается также опытами, в которых к раствору (*o*-$MeC_6H_4C{\equiv}C$)Au(I)L и окислителя добавляли PhC≡CH – продукт кросс-сочетания двух этинильных групп $R^1C_4R^2$ не был обнаружен. Авторы получили кинетическое уравнение (20) для начальных скоростей реакции, которые определяли весьма приблизительно по величинам выходов диина за определенное время *t*:

$$R = k[\mathrm{Cat}]_t[\mathrm{Ox}]\frac{(K_{eq}[\mathrm{B}])}{\left(\left[\mathrm{BH}^+\right] + K_{eq}[\mathrm{B}]\right)}, \quad (20)$$

где k и K_{eq} – наблюдаемая константа скорости и константа равновесия стадии протонизации основания B соответственно.

Кинетическое уравнение (20) на основании 4-х стадийного механизма, предложенного авторами (обозначения авторов), получено с небольшими ошибками.

$$1)\ RC{\equiv}CH + AuLX \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftarrows}} (RC{\equiv}CH)AuLX,$$

$$2)\ (RC{\equiv}CH)AuLX + B \overset{K_3}{\rightleftarrows} \rightleftarrows (RC{\equiv}C)Au^{I}L + BH^+X^-,$$

$$3)\ (RC{\equiv}C)Au^{I}L + \mathrm{Ox} \xrightarrow{k_4} (RC{\equiv}C)Au^{III}L + \mathrm{Red},$$

$$4)\ (RC{\equiv}C)Au^{I}L + (RC{\equiv}C)Au^{III}L + 2X^- \xrightarrow{k_5} \rightarrow RC_4R + 2AuLX.$$

Из этой схемы при учете материального баланса по катализатору следует:

$$R = k_4[(RC{\equiv}C)Au^{I}L][\mathrm{Ox}],$$

$$[\mathrm{Cat}]_t = [\mathrm{AuLX}] + [(RC{\equiv}CH)AuLX] + \left[(RC{\equiv}C)Au^{I}L\right],$$

$$R = \frac{k_4K_2K_3[RC{\equiv}CH][\mathrm{Ox}][\mathrm{B}][\mathrm{Cat}]_t}{\left[\mathrm{BH}^+\right] + K_2[RC{\equiv}CH]\left[\mathrm{BH}^+\right] + K_2K_3[RC{\equiv}CH][\mathrm{B}]}. \quad (21)$$

При значительном связывании катализатора алкином с образованием π-комплекса и этинильного комплекса (RC≡C)Au^{I}L получим уравнение (22), близкое уравнению (20), с ясным смыслом наблюдаемых констант:

$$R = \frac{k_4K_3[\mathrm{Ox}][\mathrm{B}][\mathrm{Cat}]_t}{\left[\mathrm{BH}^+\right] + K_3[\mathrm{B}]}. \quad (22)$$

Извлекать квадратный корень из K_3 при выводе уравнения (20) не следовало, поскольку скорость реакции зависит от концентраций комплексов (RC≡C)Au^{I}L и (RC≡C)Au^{III}L, а не от того, с каким стехиометрическим числом данная стадия входит в итоговое уравнение маршрута реакции.

В работе Ши (Shi X.) и соавт. [143] найдены такие комплексы $LAu^{I}X$ и условия реакции, которые позволяют эффективно проводить кросс-сочетание алкинов с высокими выходами несимметричных диинов (80%, отношение $R^1C_4R^2/R^1C_4R^1$ = 8–12). Использовали также этинильные производные пропаргиловых спиртов ($R^2C{\equiv}CH$), *n*-фторфенилацетилен ($R^1C{\equiv}CH$) и другие ArC≡CH. Так, комплекс (dppm)$(AuBr)_2$ в ацетонитриле с добавкой лиганда Phen и окислителя $PhI(OAc)_2$ при минимальном избытке $R^2C{\equiv}CH$ (1.3) приводит к продукту кросс-сочетания $R^1C_4R^2$ с выходом 83% при 50°C за 15 мин при полной конверсии $R^1C{\equiv}CH$ и $R^1C_4R^2/R^1C_4R^1$ = 12. Показано также, что уже только в стадии формирования этинильного комплекса Au(I) наблюдается различная реакционная способность алкинов $R^2C{\equiv}CH$ и $R^1C{\equiv}CH$. Так, комплексы $R^2C{\equiv}CAuL$ и $R^1C{\equiv}CAuL$ образуются из LAuOAc в CD_3CN за 5 мин при к. т. со 100% конверсией в соотношении 3 : 1. Авторы установили, что в отличие от результатов предыдущих исследований $AuCl_3$ в присутствии Phen и NaOAc стехиометрически участвует в гомо-и кросс-сочетании тех же алкинов с выходом продукта $R^1C_4R^2$ около 65% и соотношением продуктов $R^1C_4R^2/R^1C_4R^1$ = 4. В этой системе диин получается из этинильного комплекса (R^{1}C≡C)Au^{III}L и $R^2C{\equiv}CH$ (сравни с [142]). Авторы предложили и двухмаршрутный механизм реакции образования несимметричных алкинов (схема7), в котором не учтен, однако, маршрут, обоснованный в [143] (см. выше). Предложенная в работе каталитическая система протестирована в синтезах 27 несимметиричных диинов с выходами 50–93%.

В 2015 г. появилась статья Корма с соавт. [144], которые продолжили исследования механизма реакции ОД на примере реакции гомо-сочетания алкинов в растворах комплексов AuLZ (Z = NTf_2, Cl).

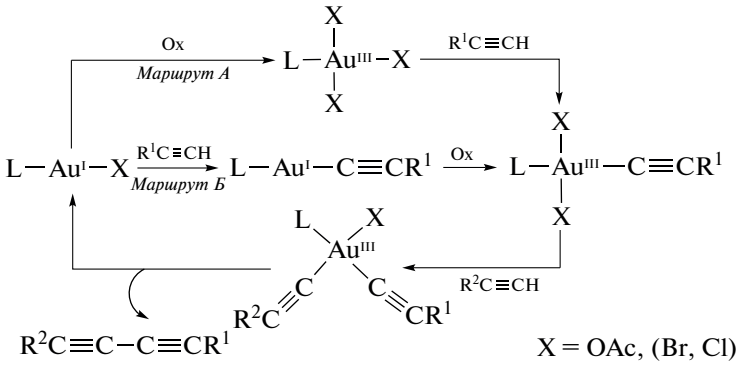


Схема 7. Двухмаршрутный механизм синтеза несимметричных диинов.

Авторы синтезировали комплексы $\mathbf{X_7}$ $L(Cl)Au^{III}[C{\equiv}C(CH_2)_nCH_3]_2$ из алкинов $CH_3(CH_2)_nC{\equiv}CH$ (n = 7 и 9) и проследили методом ^{31}P-ЯМР их превращения в диины. Оказалось, что скорости восстановительного элиминирования диинов из интермедиатов $\mathbf{X_7}$ не зависят от величины n (выходы диинов были >95% за 1 мин при –78°C). Вместе с тем, при окислении этинильных комплексов Au(I) $LAu[C{\equiv}C(CH_2)_nCH_3]$ с n = 7 и 9 селектфтором (SF) в стандартных условиях (AN, Na_2CO_3, к. т.) диины получаются с выходами 95 и 34% соответственно. Проведение каталитической реакции ОД этих двух алкинов в течение 24 ч показало уникальную селективность, связанную только с длиной алкильной цепочки, т.е. с весьма удаленным (периферийным) стерическим эффектом. Так, выход изолированных продуктов при n = 7 был равен 62%, а при n = 9 – всего 4%! В каталитической системе Хея (CuCl–ТМЕДА–^{i}PrOH) при 65°C выходы диинов для n = 7 и n = 9 составляли 63 и 82% соответственно. В результате этих исследований авторы сделали важный вывод о том, что в случае катализа комплексами Au(I) на селективность гомо- и кросс-сочетания разных алкинов влияет не только различная скорость образования этинильных комплексов Au(I), но и скорость образования интермедиатов $\mathbf{X_7}$ из $(RC{\equiv}C)Au^{I}L$ и $(RC{\equiv}C)Au^{III}LZ$ (схема 8). Предполагается, что дальние стерические взаимодействия важны именно на стадии *транс*-металлирования с участием комплекса $\mathbf{X_7}$. Восстановительное эиминирование диина из диэтинильного комплекса происходит за время <1мин при –78°C. Вполне вероятно, что этот процесс протекает с образованием промежуточного комплекса типа димерных комплексов Больманна **1**. Возможно также, что димерный комплекс является π-комплексом только Au(I). Интересно, что комплексы $LAu^{III}[C{\equiv}C(CH_2)_nCH_3]Cl_2$ ($L = PPh_3$) в интервале температур от –30 до –5°C за 15 мин после формирования в растворе превращаются в диины и без участия комплексов $(RC{\equiv}C)Au^{I}L$ с выходами >95% (n = 7) и 45% (n = = 9) и образованием 55% свободного 1-додецина. 1-Додецин появляется, вероятно, в результате диспропорционирования этинильного комплекса $LAu^{III}[C{\equiv}C(CH_2)_nCH_3]Cl_2$.

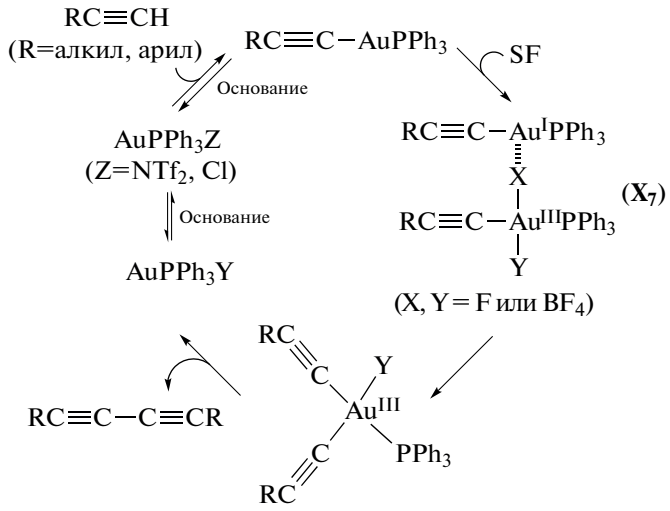


Схема 8. Механизм реакции ОД алкинов с участием димерного этинильного комплекса Au(I) с Au(III) $\mathbf{X_7}$.

Для повышения селективности внутримолекулярной окислительной циклизации несопряженных терминальных алкинов по отношению к межмолекулярной реакции ОД и (олигомеризации) Ши и соавт. [145] решили изучить каталитические свойства комплексов, содержащих 2 атома Au(I), с целью ускорить процесс переноса этинильных групп между двумя этинильными комплексами Au(I) и Au(III) (см. [143]). Было установлено, что в растворах AN в присутствии $PhI(OAc)_2$ (Ox) и Phen (50°C, 24 ч) при концентрации диалкина 0.003 M (например, производного *о*-дифталата с длинными алкильными концами – $(CH_2)_nC{\equiv}CH$) комплексы $L(AuCl)_2$ с L = dppm, dppp, BINAP практически неактивны в образовании макроцикла с числом атомов 16 (выход <10%). И только переход к комплексу Au(I) ^{t}BuXantophos$(AuCl)_2$ привел к повышению выхода макроцикла до 75%. Изучение строения этого комплекса показало, что один атом Au(I) в виде иона Au^+ находится между двумя группами P^tBu_2 дифосфинового лиганда, а второй атом золота является анионом $AuCl_2^-$. Эти результаты свидетельствуют, что дело не в близком присутствии двух атомов Au(I). В каталитической реакции синтеза макроцикла с комплексом Xantophos$(AuCl)_2$, в котором две молекулы AuCl связаны с двумя группами PPh_2 (расстояние Au–Au равно 2.96 Å), выход продукта составил всего 15%.

Дальнейшие исследования продемонстрировали, что анионные комплексы $AuCl_2^-$ являются отличными прекурсорами активных катализаторов синтеза макроциклов по сравнению с комплексами LAuCl, причем оптимальным прекурсором оказался простой и доступный комплекс $[(^nBu)_4N]^+AuCl_2^-$, образующий макроцикл с выходом 75%. С ним получено 27 макроциклов, содержащих фрагмент –C≡C–C≡C– с количеством атомов циклах от 14 до 28 и с выходами от 20 до 78%, зависящими от природы диалкина. При этом 5 макроциклов были синтезированы с выходами более высокими, чем при применении стратегии Коллинса [51–53]. Авторы работы [145] убедительно показали также, что предложенный комплекс $[(^nBu)_4N]^+AuCl_2^-$ является прекрасным катализатором для гомо- и кросс-сочетания терминальных алкинов. Получено 13 примеров гомо-сочетания алкинов с выходами 85–95% и 8 примеров кросс-сочетания с выходами 70–85%, но с более низкой селективностью, чем в случае комплексов $(dppm)(AuBr)_2$ [143]. Из результатов работ [143, 145] следует, что катализаторы на основе комплексов Au(I) с сильными окислителями существенно активнее и селективнее “медных” каталитических систем (Хея и Глязера–Залькинда) и системы Эглинтона.

Гетерогенные катализаторы реакции ОД. Еще одно направление исследований в области катализа реакции ОД алкинов появилось в процессе изучения реакции Соногаширы – использование гетерогенных катализаторов на основе нанесенных на различные носители наночастиц или нанокластеров (НК, NC) золота. В работе Корма и соавт. [136] изучали в качестве катализаторов этой реакции Au/CeO_2, а в работах Ламберта (Lambert R.M.) и соавт. [146] – Au/La_2O_3. В случае реакции Соногаширы с фенилацетиленом (PA) и PhI на катализаторе Au/CeO_2 группой Корма [147, 148] было установлено, что PA может быть активирован на катионных центрах Au^+ на поверхности раздела кластеров золота и носителя CeO_2. Детальные теоретические (DFT) и экспериментальные исследования были проведены в 2014 г. [148]. Теоретический анализ реакционноспособности и строения кластеров Au_3, Au_{38}, AuO_x/CeO_2 и кластера $Au_{38}O_{16}$ показал, что на центрах $Au^{+\delta}$ и Au^+, присутствующих на кислородсодержащих кластерах, $E_{акт}$ адсорбции PA и $E_{акт}$ реакции ОД с участием PA невысоки. Появление этинильных фрагментов на НК золота Au_n происходит с разрывом связи ≡C–H и образованием гидридэтинильных кластеров. Разрыв этой связи возможен и на всех кластерах золота, имеющих атом кислорода с основными свойствами, который образуется в результате диссоциации молекулы O_2 на поверхности Au_n Au/CeO_2. Измерения начальных скоростей реакции ОД *о*-толилацетилена продемонстрировали, что на катализаторах Au/CeO_2, Au/C и Au/ZnO (1,3-дихлорбензол, 170°C, 18 ч) начальные скорости проходят через максимумы при увеличении содержания кислорода в реакционном сосуде. Выход продуктов для 11 алкинов на катализаторе Au/C менялся в интервале 60–90%.

Нанокластеры золота размером 0.8 ± 0.2 нм, близкие по составу к кластерам Au_{11}–Au_{13}, нанесенные на силикат с иммобилизованными аминопропильными группами (SBA-15), оказались активными катализаторами различных реакций, включая реакцию ОД алкинов [149]. Выход диалкинов в присутствии такого катализатора в дихлорметане с добавкой фенантрена и окислителем $PhI(OAc)_2$ составил 84–98% для 10 ароматических алкинов при к. т., сам он в течение 5 циклов практически не терял активность. Катализатор становится активным после индукционного периода, в ходе которого происходит частичное окисление Au_n. Фотоэлектронная спектроскопия показала наличие атомов Au^0 и Au(III) на его поверхности, соотношение которых не меняется в ходе реакции. Авторы предполагают, что на поверхности НК формируется бис-алкинильный комплекс Au(III), стабилизированный фенантреном, превращающийся в результате восстановительного элиминиро-

вания в продукт реакции и исходную форму частично окисленного катализатора [Au^0 и Au(III)] вследствие быстрого окисления Au(I) до Au(III).

Интересный синергетический эффект был обнаружен в работе Ли [Li] и соавт. [150] при использовании НК сплава AuPd (3–4 нм), нанесенного на N-графитизированный углерод, модифицированный SiO_2 (mpg-C_3N_4), в качестве катализатора ОД фенилацетилена (ДМФ, 80°C, воздух, 12 ч). Наибольшая активность обнаружена у кластеров состава Pd_2Au при селективности ~100% и конверсии 60–80%, в то время как Pd–mpg-C_3N_4 и Au–mpg-C_3N_4 практически не активны, а смесь (Pd + + Au)–mpg-C_3N_4 катализирует реакцию с конверсией <10%. В реакциях различных арилалкинов величина конверсии меняется от 71 до 99% при 100% селективности. Роль носителя mpg-C_3N_4, обладающего и основными, и полупроводниковыми свойствами и способного активировать кислород, пока не ясна. Предполагается, что заметный синергетический эффект определяется переносом заряда (электронов) с Pd на Au.

Заканчивая раздел 1.2, заметим, что соединения золота заняли заметное место в катализе реакции ОД алкинов.

Глава 2. Реакция Кадио–Ходкевича

Реакция (XI) была открыта в 1955 г. и детально описана в обзорах Фишер и Шварцберга в [5] (с. 317) и Кадио (Cadio P.) и Ходкевича (Chodkiewicz W.) в [151], а также в обзоре [14]. В обзоре 1967 г. [5] приведены ссылки на 145 синтезов различных несимметричных 1,4-диинов в системах CuCl (CuI)–Et_3N в органических растворителях с добавками $NH_2OH{\cdot}HCl$

$$R^1C{\equiv}CH + R^2C{\equiv}CX \rightarrow R^1C_4R^2 + HX \ (X = I, Br).$$

Гидроксиламин необходим для восстановления Cu(II), образующейся при окислении Cu(I) галоидалкином, поскольку появление Cu(II) и восстановление $R^2C{\equiv}CX$ может приводить к образованию гомодиинов $R^1C_4R^1$ и $R^2C_4R^2$, например,

$$R^2C{\equiv}CX + 2CuX + HX \rightarrow R^2C{\equiv}CH + 2CuX_2.$$

Исследование кинетики реакции окислительного хлорирования алкинов RC≡CH (R = H, Me, Vinyl) в системе $CuCl_2$–CuCl–NH_4Cl–H_2O показало [152–154], что эта реакция (LII) действительно является кинетически обратимой:

$$RC{\equiv}CH + 2CuCl_2 \rightleftarrows RC{\equiv}CCl + 2CuCl + HCl. \quad \text{(LII)}$$

Кинетику реакции изучали в условиях высокой и постоянной концентрации свободного Cl^-, т.е. при наличии пропорциональности $[CuCl_2]$ (или $a_{Cu^{2+}}$) и $[CuCl_2]_\Sigma$ и [CuCl] (или a_{Cu^+}) $[CuCl]_\Sigma$. Изучение кинетики синтеза HC≡CCl (ClC≡CCl и MeC≡CCl) показало, что обратимая реакция (LII) протекает через интермедиат $RC{\equiv}CCu_2Cl_3$ ($RC{\equiv}CCu(II)Cl{\cdot}CuCl_2$ или $RC{\equiv}CCu(III)Cl_2{\cdot}CuCl$) и включает следующие стадии (см. также Главу 1 в [70], P. 373):

$$1)\ RC{\equiv}CCl + CuCl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RC{\equiv}CCu + HCl,$$

$$2)\ RC{\equiv}CCu + 2CuCl_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \rightleftarrows RC{\equiv}CCu_2Cl_3 + CuCl,$$

$$3)\ RC{\equiv}CCu_2Cl_3 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} RC{\equiv}CCl + 2CuCl.$$

Кинетическое уравнение, полученное в предположении лимитирующей стадии 2 в прямом и обратном направлениях, описывает все экспериментальные результаты. Из полученной кинетической модели следует, что реакцию Кадио–Ходкевича целесообразно проводить с максимально низкой концентрацией CuX.

Реакция Кадио–Ходкевича имеет очевидные преимущества в синтезах несимметричных 1,4-замещенных 1,3-диинов, однако невысокие ее скорости и часто низкие селективности, зависящие от природы заместителей в алкинах, привели в начале 90-х гг. к переходу на каталитические системы Соногаширы – Pd(II), Pd(0)–CuI [124–126]. Так, в 1991 г. было установлено [155], что в системе $PdCl_2L_2$–CuI–$(^iPr)_2NH$ в ТГФ при к. т. иодалкины с высокой скоростью реагируют с алкинами в атмосфере азота и в атмосфере кислорода, причем продуктов ОД не было обнаружено. Авторы “предложили каталитический вариант реакции Кадио–Ходкевича”, хотя классический вариант этой конденсации (без палладия) является также каталитическим процессом! Данную систему применили и в синтезах макроциклических 1,3-диинов по реакции Кадио–Ходкевича [156].

Дальнейшие исследования таких биметаллических систем в этой реакции выявили новые интересные факты, касающиеся проблем селективности сочетания, неизвестные ранее [157]. При взаимодействии $R^1C{\equiv}CH$ (1) и $R^2C{\equiv}CX$ (2) (X = I, Br) в той же системе $PdCl_2L_2$–CuI–$(^iPr)_2NH$ в ТГФ, что и в работе [155], было обнаружено, что с некоторыми субстратами кроме гетеродиина $R^1C_4R^2$ (3) образуются не только гомодиины $R^1C_4R^1$ (4) и $R^2C_4R^2$ (5) с соизмеримыми выходами, но и продукт $R^1C{\equiv}CX$ (6). При этом обмен ≡C–H- и ≡C–X-групп происходит и без палладия в одной лишь “медной” системе. Так, в растворах CuI и $(^iPr)_2NH$ в ацетонитриле за 30 мин при к. т. отношение продуктов (6) : (1) достигает величины 1.1. В этой же системе авторы обнаружили, что $R^2C{\equiv}CI$

превращается в гомодиин $R^2C_4R^2$ с образованием комплекса $(^iPr)_2NH\cdot I_2$. Весьма эффективное протекание реакции восстановительной димеризации алифатических и ароматических иодалкинов было и в растворах $Pd(PPh_3)_4$ в ДМФ [158] с выходами 75–95%. Авторы рассматривают реакцию (LIII) в качестве ключевой стадии механизма формирования RC_4R:

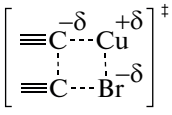
$$RC{\equiv}CI + RC{\equiv}CPdI \rightarrow Pd\left(C{\equiv}CR\right)_2 + I_2. \quad \text{(LIII)}$$

В интересной работе А. Ютанд (Jutand A.) с соавт. 2012 г. [159] был исследован механизм реакций сочетания с образованием из ArX и различных нуклеофилов RZH ($CyNH_2$, H_2O, PhOH) соединений со связями C–N и C–O, катализируемых комплексами CuX с 1,3-дикетонатами. Методами циклической вольтамперометрии, H^1 ЯМР, ESI–MS и DFT был изучен и сформулирован механизм реакции, включающий формирование интермедиата [CuZR], к которому окислительно присоединяется PhI с образованием комплекса PhCu(III)(ZR)L. Стадия восстановительного элиминирования PhZR и является лимитирующей в процессе сочетания.

Очень эффективной каталитической системой для реакции Кадио–Ходкевича оказалась система $Pd(OAc)_2$–CuI (или $Pd(dba)_2$–CuI) в присутствии тетрабутиламмонийбромида (TBAB) и $(^iPr)_2NH$ в качестве растворителя [160]. В отсутствие Pd или CuI реакция не протекает даже при 70°C. При этом уже при концентрации Pd равной 0.0001 мол. % и количестве алкина 100 ммоль за 8 ч выход диинов достигает 35% с TON = 350000 и TOF = 43750 $ч^{-1}$. В случае PhC_2H и $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CBr$ при 0.01 мол. % Pd выход диина составляет 97–99% без образования гомодиина из бромалкина. Авторы показали, что зависимость скорости реакции от [Pd] описывается кривой с “насыщением”, причем концентрация Pd в интервале 2–8 мол. % практически не влияет на скорость реакции. Предполагается образование палладиевых наночастиц, не участвующих в каталитическом цикле. В работе Аматоре (Amatore K.) [161] уже в 1995 г. было обнаружено, что соединения Cu(I) не являются обязательным компонентом систем, содержащих комплексы палладия. Реакция кросс-сочетания галоидалкинов с алкинами протекает и в системе $Pd(OAc)_2$-L (где L – сульфированный PPh_3) в растворителе ацетонитрил–вода с выходами 40–65%.

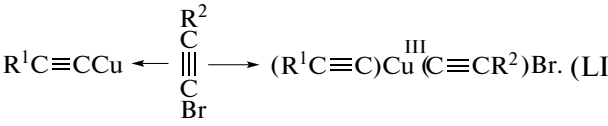
Механизм реакции Кадио–Ходкевича в случае катализа комплексами Cu(I) до сих пор обсуждается. Показано, что в реакции с $R^2C{\equiv}CX$ участвуют этинильные комплексы меди $R^1C{\equiv}CCu$, но механизм этого взаимодействия пока не установлен. Рассматривают:

1) простое нуклеофильное замещение Br^- с электрофильным содействием в рамках переходного состояния TS_3



$\mathbf{TS_3}$

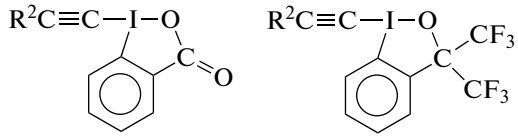
и 2) более вероятный механизм, предложенный еще авторами этой реакции [151], с участием стадии окислительного присоединения галоидалкина к Cu(I) в π-комплексе $R^1C{\equiv}CCu$ с бромалкином (LIV):



$$R^1C{\equiv}CCu \leftarrow \begin{matrix} R^2C \\ \| \\ CBr \end{matrix} \rightarrow (R^1C{\equiv}C)Cu^{III}(C{\equiv}CR^2)Br. \quad \text{(LIV)}$$

Образование такого интермедиата (см. выше механизм восстановления $RC{\equiv}CCl$ хлоридом Cu(I)) объясняет и наличие реакций обмена этинильными группами в субстратах реакции Кадио–Ходкевича [157].

В последние годы появился ряд исследований кросс-сочетания этинильных соединений по Кадио–Ходкевичу, в которых источником этинильной группы вместо $RC{\equiv}CX$ были этинильные соединения гипервалентного иода – этинилбензиодоксолоны (1) и этинилбензиодоксоны (2) [162, 163], а катализаторами – комплексы Au(I). В системах с $(Ph_3P)AuCl$ и с добавками Phen выход продуктов достигал 87% с 5% гомодиина [162]. Использование арилазидных лигандов с добавками Phen и AgOTs и этинилбензиодоксолов в качестве соединений гипервалентного иода повышает выход продуктов кросс-сочетания до 90–98% [163].



(1) (2)

Успешное применение этинильных соединений гипервалентного иода в реакции Кадио–Ходкевича авторы рассматривают как результат использования более сильных окислителей, чем $RC{\equiv}CI$, для окисления этинильных соединений Au(I) соединениями (1) или (2) до диэтинильных комплексов Au(III) с последующим образованием продуктов кросс-сочетания.

$$\begin{gathered}[(R^2C{\equiv}C)I\left(C_6H_4COOH\right)]^+Cl^- + \\ + R^1C{\equiv}CAu^IL \rightarrow \\ \rightarrow [(R^2C{\equiv}C)Au^{III}\left(C{\equiv}CR^1\right)]^+Cl^- + \\ + 1,2\text{-}IC_6H_4COOH.\end{gathered} \quad \text{(LV)}$$

Сравнений этих данных с результатами применения комплекса $(Ph_3P)AuCl$ в стандартных условиях реакции Кадио–Ходкевича найти не уда-

лось, поэтому сложно оценить дополнительный эффект гипервалентного иода в указанной реакции. Отмечу, что хотя составы каталитических систем в работе [163] очень сложны, их высокая эффективность возможно привлечет внимание синтетиков к системам на основе комплексов Au(I) в реакции Кадио–Ходкевича. Есть основания считать, что соединения гипервалентного иода способны окислять и комплексы Pd(II) до Pd(IV). Различные маршруты изученных реакций с участием окислители типа (2) промоделированы методом DFT, включая и роли Phen и AgOTs [164]. В этой работе рассмотрены два варианта механизма реакции – редокс-механизм с образованием $LAu(C{\equiv}CAr)(C{\equiv}CPh)^+$ и механизм со стадией карбометаллирования этинильного π- комплекса Au(I) с соединением иода (2). Проанализированы и пути превращений окислителей типа (2) в ходе реакции, например, с образованием *o*-$Tol[C(CF_3)_2O]$–Ag(Phen). К сожалению, природа гипервалентных иодных реагентов как окислителей в рассмотренных работах не обсуждается, и только из обзора, посвященного реакциям указанных соединений с комплексами Pd(0, II) и их использованию в органическом синтезе [165], следует (см. также реакцию (LV)), что ArI(X,Y) являются четырехэлектронными окислителями. Разберем этот вопрос подробнее.

В ОВР часто применяют в качестве окислителя иода ArI(X,Y), где X, Y – арил, винил, алкинил, OAc, хлорид и иодид, или $Ar_2I^+X^-$, которые являются сильными окислителями и сильными электрофилами, например, $PhI(OAc)_2$. Когда мы встречаемся с этими необычными окислителями, то стараемся понять их природу в рамках теории локализованных электронных пар, тем более что в основе подхода к определению СТО атома также лежит локализованная пара электронов в связи A–X. Рассмотрим вопрос о СТО иода в этом и в подобных окислителях.

Известно, что самый простой метод получения соединений ArI(X,Y) заключается в окислении органических иодидов молекулярным хлором Cl_2 по реакции

$$ArI + Cl_2 = (ArICl)^+Cl^-.$$

Оба хлорид-аниона замещаются на любые анионы. Гидролиз $(ArICl)^+$ приводит к образованию оксида ArI=O. В ряде работ показано, что этот оксид в присутствии AcOH превращается в $PhI(OAc)_2$, т.е. ацетат-анионы замещают оба аниона Cl^-(!).

Предположение о переносе двух электронов с отрицательного атома иода на молекулу Cl_2 при окислении ArI вполне правдоподобно. При этом катион Ar^+ формально сохраняется в молекуле $(ArICl)^+Cl^-$, в которой группа ArI^{2+} может содержать два сильных электрофила – группу Ar^+ и катион иода I^+. Реальное состояние частиц, входящих в группу ArI^{2+} в полярном растворителе, можно представить системой электронных мезомеров, включая и полную диссоциацию неустойчивого объединения двух положительных катионов в ArI^{2+}:

$$Ar^+_{(s)} + I^+_{(s)} \rightleftarrows Ar^+I^+_{(s)} \rightleftarrows Ar^-I^{3+}_{(s)}.$$

Все мезомеры являются 4-х электронными окислителями. В случае $Ar_2I^+Cl^-$ в группе Ar_2I^+ могут также существовать два катиона $[Ar^+Ar^-I^+]^+$, т.е. два 2-х электронных окислителя. Если обе арильные группы имеют СТО –I, то СТО иода равна III ($[Ar^-Ar^-I^{3+}]^+$), и такой иод будет также 4-х электронным окислителем ($I^{3+} \rightarrow I^-$). Большая вероятность существования мезомера $Ar^- I^{3+}_{(s)}$. с анионом Ar^- согласуется с обменной реакцией[1]:

$$ArH + I(OCOCF_3)_3 =$$
$$= ArI(OCOCF_3)_2 + CF_3COOH.$$

В работе под сноской 1 содержится хороший обзор реакций окисления органических соединений фенилиоддиацетатом и другими соединениями гипервалентного иода.

Приведу один пример, показывающий, что гипервалентные соединения иода являются 4-х электронными окислителями. Если в $(ArICl)^+$ заменить один хлорид-анион анионом Ar^-, получим $Ar_2I^+Cl^-$, который присоединяется окислительно к Pd^0L_2:

$$Ar_2I^+Cl^- + Pd^0L_2 \rightarrow ArPdClL_2 + ArI.$$

Катион Ar^+ присоединяется к Pd^0, а анион Ar^- окисляется атомом иода в степени окисления +I с образованием Ar^+I^-. Если СТО иода в $Ar_2I^+Cl^-$ равна III, то сначала окисляется Pd^0L_2 с переносом арильного аниона на палладий(II), а затем и Ar^- с образованием ArI. Таким образом, гипервалентные соединения иода такого типа (и типа структур (**1**) и (**2**)) окисляют Cu(I) до Cu(III), Pd(0) до Pd(II), Pd(II) до Pd(IV) и Au(I) до Au(III). Отмечается также, что эти соединения имеют стандартный окислительный потенциал E^0, соизмеримый с таковым солей $ArN_2^+X^-$.

В научной литературе обсуждается и предположение, что окислителем в соединениях гипервалентного иода является только атом иода, способный присоединять различные нуклеофилы[2]. Рассмотрены (см. сноску 2) различные варианты механизмов с участием соединений иода в окис-

[1] Меркушев Е.Б., Шварцберг М.С. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе. Учебное пособие. Томский ГПИ им. Ленинского комсомола, 1978 г.

[2] Stang P.J., Surber B.W., Chen Z.-C., Roberts K.A., Anderson A.G. Preparation and Mechanism of Formation of Alkynyl Tosylates and Mesylates via Tricoordinate Iodonium Species // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 228.

лительных каталитических процессах. Из обсуждений следует, что вопрос о СТО иода и Ar в этих соединениях еще далек от решения. Определение их структуры методом РСА не проясняет СТО органических заместителей у атома иода, но по предложению одного из рецензентов настоящего обзора приведем структурные характеристики ряда соединений иода: $PhI(C{\equiv}CPh)^{+}OSO_2Tol$ (I–Ph – 2.120(30) Å, I–C≡CPh – 1.969(30) Å)[2], $PhICl_2$ (группа ICl_2 практически линейна, C–I – 2.45l Å, C–I – 2.00 Å)[3], $PhI(OAc)_2$ (I–C – 2.09 Å, $I–O_1$ – 2.136 Å, $I–O_3$ – 2.163 Å, $I–O_2$ – 3.049 Å, $I–O_4$ – 2.93 Å)[4].

ГЛАВА 3. РЕАКЦИЯ СОНОГАШИРЫ И БЛИЗКИЕ ПРОЦЕССЫ

Реакции C–C-сочетания (XII) посвящено множество статей и обзоров. Каталитические системы Соногаширы – Pd(II), Pd(0)–CuX [123, 124, 166, 167] используются, как мы видели выше, и в реакциях ОД алкинов, и в реакции Кадио–Ходкевича. После обзоров Р. Чинчиллы (Chinchilla R.) и К. Наджеры (Najera C.) 2007 г. [168] и 2011 г. [169] и обзора Л. Барбоса (Barbosa L.) с соавт. [170] в небольшой главе весьма трудно отразить состояние дел в этой области каталитической химии – библиография к обзору [168] содержит 535 пунктов (916 ссылок)! Тем не менее, в контексте настоящего обзора полезно обсудить основные этапы дизайна каталитических систем для реакции Соногаширы, а также результаты исследований механизмов этой реакции, близкой к реакции Кадио–Ходкевича.

Интересно отметить, что еще в1968–1969 гг. Шварцберг и Котляревский с соавт. применяли порошковую медь в качестве катализатора ацетиленовой конденсации (в дальнейшем “реакции Соногаширы” (см. работу под сноской 1)).

3.1. Полифункциональные каталитические системы на основе комплексов палладия и меди(I)

В реакции Соногаширы, называемой по имени одного из авторов (Sonogashira K.) [124], в качестве галоидорганических соединений R^1X используют галоид-арилы, алкенилы, алкилы, пиррилы (см. [149]) и другие соединения. В каталитической системе Соногаширы алкины эффективно реагируют даже с эфирами енольных соединений, например, с трифлатами R^1OTf [171]:

$$R^1OTf + R^2C{\equiv}CH \rightarrow R^1C{\equiv}CR^2 + TfOH.$$

Реакция в присутствии $L_2Pd(OAc)_2$ в ДМФ протекает с выходами сопряженных енинов 71–90% при 60°C, а с добавками CuI и Et_2NH – при к. т.

Появились исследования и наночастиц палладия в качестве катализаторов реакции Соногаширы [172]. В одной из первых работ по изучению закономерностей этой реакции, выполненных И.П. Белецкой и сотр. [173], было показано, что добавки CuI к растворам PdL_4 ускоряют процесс кросс-сочетания примерно в 10 раз. В дальнейшем было также установлено, что в большинстве случаев добавление CuX к системам, содержащим палладий, ускоряет процесс конденсации и делает его более селективным.

Вместе с тем показано, что в зависимости от природы субстратов CuX может сильно ингибировать процесс, практически до полной остановки [174]. Так, в ацетонитрильном растворе $PdCl_2(CH_3CN)_2$ в присутствии *о*-дифенилфосфинофых лигандов и основания Cs_2CO_3 при 70°C прекрасно протекает реакция (LVI) без CuI, а при [CuI] = 1 мол. % выход продукта за 1 ч составляет <10%:

$$p\text{-}RC_6H_4Cl + {}^{t}BuC{\equiv}CH \rightarrow p\text{-}RC_6H_4C{\equiv}C{}^{t}Bu + [HCl]. \quad \text{(LVI)}$$

Аналогично идет и реакция арилтозилатов с арил- и алкилацетиленами. Приведены примеры успешного проведения синтезов 19 препаратов.

Поскольку давно уже ясно, что основными активными катализаторами этой реакции являются комплексы PdL_n^0, необходимые для окислительного присоединения R^1X,

$$R^1X + PdL_n^0 \rightarrow R^1PdL_2 + (n-2)L,$$

внимание исследователей было обращено на лигандное окружение комплексов Pd(0) или Pd(II) в прекурсоре L_2PdX_2 [168, 169]. Вместе с тем и комплексы Cu(I) не остались без внимания. Так, например, дополнительная стабилизация CuI хелатными дифенилфосфинами приводит к повышению селективности реакции Соногаширы [175]. Использовали тризамещенные ферроцены, например, $[{}^{t}BuC_5H_2(PPh_2)_2]Fe[C_5H_4(PPh_2)](L)$, строение которых было изучено. В системе $[Pd(C_3H_5)Cl]_2$ (0.2–0.5 мол. %)–CuI(L) (0.1–0.4 мол. %) реакция 4-броманизола с PhC_2H протекает при 120°C с выходом продукта 96–99% и следами PhC_4Ph. Успешно реагируют электронно и стерически дезактивированные арилбромиды. Методом ^{31}P ЯМР установлено, что происходит обмен этими фосфиновыми дигандами между Cu(I) и Pd(II) с образованием палладиевых хелатных дифосфиновых σ-аллильных и смешанных Cu–Pd-фосфиновых

[3] *Archer E.M., Van Schalkwyk T.G.D.* The crystal structure of benzene iododichloride // Acta Cryst. 1953. V. 6. P. 88.

[4] Alcock N.W., Countryman R.M., Esperas S., Sawyer J.F. Secondary Bonding. Part 5.l. The Crystal and Molecular Structures of Phenyliodine(111) Diacetate and Bis(dich1oroacetate) // JCS Dalton Trans., 1979. P. 854.

комплексов. Обнаружены торможение процесса конденсации в биметаллической системе полифосфиновыми медными комплексами, а также возможность кросс-сочетания иодбензола с фенилацетиленом только в присутствии комплексов CuI(L') с другими трифосфинзамещенными ферроценами. Даже комплекс CuX с трифенилфосфином (без палладия) медленно, но селективно катализирует реакцию алкинов с ArI и винилиодидами с образованием дизамещенных ацетиленов и алкенинов. Снижение отношения [L]/[Cu] с 2 до 0.5 в атмосфере CO приводит к появлению PhCOC≡CPh [176]. Быстрая реакция кросс-сочетания протекает также с участием только CuI (Na_2CO_3, DME–H_2O) при использовании в реакции RC≡CH с $RIPh^+BF_4^-$ [177].

Простая безлигандная система, состоящая из Na_2PdCl_4, CuI в $(^iPr)_2NH$ с небольшими добавками солей фосфония $(^tBu)_3PH^+BF^-$ и аммония $(^iPr)_2NH_2^+Br^-$ при 80°C весьма эффективно катализирует реакцию арилбромидов с различными алкинами – при [Pd] = 0.005 мол. % величина TOF составляет 3200–10000 $ч^{-1}$ [178].

Если говорить о механизме действия палладиевых комплексов в каталитической системе Соногаширы, пожалуй, один из первых механизмов был предложен Кассаром [122] в 1975 г. Предполагалось, что интермедиат $ArPd(C{\equiv}CR)\ XL_2^-$, ведущий к продукту кросс-сочетания, возникает в результате реакции окислительного присоединения (ОП, ОА) ArX к комплексам Pd(0) с последующим взаимодействием с анионом $RC{\equiv}C^-\ Na^+$ (в отсутствие CuX). Продукт ArC≡CR образуется в результате реакции восстановительного элиминирования (ВЭ, RE) из палладийорганического интермедиата. Простейшая схема действия биметаллической системы Pd(0)–CuX рассмотрена в работе [174]. Предполагается, что растворимый этинильный комплекс $Cu(I)RC{\equiv}CCuCl^-\ R_3NH^+$ в случае CuCl в результате реакции *транс*-металлирования (ТМ) с участием $ArPdXL_2$ превращается в интермедиат $ArPd(C{\equiv}CR)L_2$, из которого и появляется продукт реакции (ВЭ). Таким образом, процесс Соногаширы включает нелинейный механизм с двумя каталитическими циклами, представленными на схеме 9, из которой ясно видны кинетические функции [70] двух катализаторов:

– кинетическая функция CuX – катализ реакции RC≡CH с $ArPdXL_2$ с образованием I_1 и HX;

– кинетическая функция Pd(0) – катализ реакции ArX с CuC≡CR с образованием продукта реакции и CuX.

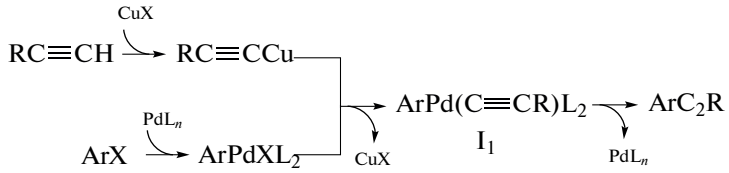


Схема 9. Кинетические функции компонентов каталитической системы Pd(0)–CuX.

Из схемы 9 следует, что реакция Соногаширы может протекать и без CuX, поскольку интермедиат $ArPdXL_2$ в присутствии оснований способен давать интермедиат $\mathbf{I_1}$ (см. далее).

Стадии процесса, приведенного на схеме 9, изучались весьма детально, тем более, что стадии ОП, ВЭ и ТМ встречаются во множестве реакций C–C- и C–X-сочетания (X – гетероатом N, S, O и др.) [169, 179], в реакциях Хека, Кадио–Ходкевича, Соногаширы, Стилле [181, 182], Сузуки–Мияуры [131, 183] Негиши [179] и в случае других процессов так же, как и стадии ВЭ и ТМ (Стилле, Сузуки, Негиши, Глязера–Залкинда), катализируемые комплексами PdL_n.

Реакции Стилле

$$R^1SnR_3 + R^2X \rightarrow R^1{-}R^2 + SnR_3X, \quad \text{(LVII)}$$

Сузуки–Мияуры

$$R^1BY_2 + R^2X \rightarrow R^1{-}R^2 + BXY_2, \quad \text{(LVIII)}$$

Негиши

$$R^1ZnX + R^2X \rightarrow R^1{-}R^2 + ZnX_2. \quad \text{(LIX)}$$

Кроме алкильных групп в качестве заместителей R^1 применяются аллильные, арильные, бензильные и винильные группы, а в качестве заместителей X и Y – анионы Cl, Br, I, OTf, OTs и OH (LVI). Отмечается, что в реагентах R^1MX_n используют также Mg, Cu, Al, In и Si [179]. Приведем ряд важных исследований, в которых детально изучали экспериментально и теоретически элементарные стадии, характерные для разных процессов. Окислительное присоединение R^2X (ОП), в основном к комплексам Pd(0), изучали в работах [184–195]. В результате детального исследования ОП молекулы RX к PdL_2 установлено [185], что полученный Фиттоном (Fitton P.) [186] *транс*-$PhPdXL_2$ в ходе реакции ОП образуется не сразу – продуктом этой реакции является *цис*-$PhPdXL_2$, который быстро изомеризуется в *транс*-продукт.

Реакция $C_6Cl_2F_3I$ с $Pd[PPh_3]$ изучалась в толуоле и в ТГФ. В толуоле при 60°C образуется смесь *цис*- и *транс*-изомерных продуктов ОП, а в ТГФ при к. т. за 1 ч получается только *цис*-изомер, который затем превращается в *транс*-изомер. Кинетику изомеризации в ТГФ исследовали методом ^{19}F ЯМР. В результате получено кинетическое эмпирическое уравнение, включающее концентрации ТГФ, PPh_3, Pd(0) и концентрацию аддукта *транс*-$ArPd(I)L_2$, причем оба изомера являются автокатализаторами реакции ОП с одинаковыми эффектами ускорения. К сожалению, при выводе кинетического уравнения не был учтен материальный баланс по палладию и не использовано уравнение для закомплексованности Pd ($F = [Pd]_\Sigma/$[*цис*-комплекс Pd]). На основании проведенного исследования авторы пришли к выводу о наличии по меньшей мере 4-х маршрутов превращения *цис*-комплекса в *транс*-изомер. Один из маршрутов связан с участием растворителя ТГФ, а три маршрута – с участием комплексов [Pd]–I. Хотя эффективность изомеров практически одинакова, автокаталитическим является только маршрут с участим продукта изомеризации – *транс*-изомера. Интересно, что получаемый из *транс*-комплекса этинильный комплекс $(RC{\equiv}C)Pd(Ph)L_2$ (например, из RC≡CCu в результате реакции ТМ) далее изомеризуется в *цис*-изомер, участвующий в стадии ВЭ (RE). Роль амина в стадиях ОП была исследовалась в работе [196].

Реакции ВЭ изучались в работах [197], а реакции ТМ – в работах [198, 199]. Роль аминов в стадиях реакции Соногаширы исследовали в [194, 200]. Критический теоретический анализ стадий с участием комплексов Pd(0, II) и каталитических циклов реакций Хека, Стилле, Сузуки и Негиши содержится в статье [195], в которой обсуждаются и проблемы окислительного присоединения (ОП) в результате окислительного цикла Pd(II)/Pd(IV).

В работе [195] предложен “мультисубстратный” метод исследования кинетики сложных реакций на примере реакции Соногаширы. Для определения констант скорости первого порядка ($ч^{-1}$) или величин частоты оборотов катализатора (TOF) проводили измерения для 21 арилбромида в одном реакторе в каталитической системе Na_2PdCl_4–CuI–$(^iPr)_2NH$–PR_3–HBF_4 (80°C) при применении различных PR_3 (17 лигандов). Для 21 ArX получены активационные параметры. Константы скорости были использованы для построения зависимостей $\lg k_i/k_0$ от констант Гаммета и для других корреляций. Заметим, что изучение кинетики предложенным методом возможно только при допущении, сделанном в этом исследовании – в случае 21 субстрата ArX имеется одна лимитирующая стадия, и это стадия ОП ArX к PdL_n, а все последующие стадии, включающие образование RC≡CCu, ТМ и ВЭ, протекают настолько быстро, что активный комплекс PdL_n в растворе является единственным палладийсодержащим соединением (интермедиатом каталитического цикла). Метод конкурирующих реакций с созданием искусственных узлов сопряжения маршрутов обычно применяется для выяснения деталей механизма в результате получения более сложных кинетических моделей (см. схему 3). Вызывает определенные сомнения наличие одной лимитирующей первой стадии в случае 21 субстрата ArX, отличающегося природой X (Cl, Br) и различными электроноакцепторными и электронодонорными заместителями. Кроме того, PdL_n не может быть единственным палладийсодержащим комплексом – возможно ОП алкина к PdL_n, образование анионных комплексов $LPdX^-$ (см. раздел 3.2).

3.2. Каталитические системы на основе комплексов Pd(0, II) (copper-free catalysts)

За время исследований катализаторов реакции Соногаширы стали появляться каталитические системы, не содержащие Cu(I) [201–205]. Изучали влияние лигандов, аминов, растворителей и условий на показатели процесса. Так, $Pd(OAc)_2$ с водорастворимым PR_3 (TPPTS) и Et_3N в водном CH_3CN успешно при к. т. проводит реакцию Кадио–Ходкевича алкенилиодидов с RC≡CH [200] и другие реакции кросс-сочетания (21 реакция). Реакции алкенилиодидов и арилиодидов с ацетиленовыми спиртами активно катализируют системы PdL_4 ($L = PPh_3$) с пиперидином или с пирролидином и $Pd(OAc)_2$ с PPh_3 – при к. т. за 10–15 мин обеспечиваются выходы продуктов в интервале 90–95% [201]. В работе [203] исследовали действие 58 потенциальных фосфиновых, арсиновых и карбеновых (NHC) лигандов в системе $Pd_2(dba)_3$–Et_3N–$(^tBu)_3P$–ТГФ при к. т. Величина TON составила 80–200 в зависимости от природы субстратов. Использование комплексов $Pd(OAc)_2$ со стерически затрудненными дифосфинами [204] позволяет вводить в реакцию Соногаширы ArX (X = I, Br,Cl) с Ph- и Me_3Si-замещенными терминальными алкинами при различных температурах и загрузках Pd от 0.001 до 1 мол. % при высокой конверсии арилиодидов и RC_2H. Величина TON в этом интервале [Pd] при 80°C меняется от 71000 до 100. Рекомендуют также применять ионные жидкости, например, [BMIM][PF_6] с $PdCl_2L_2$, но с аминами $(^iPr)_2NH$ или PiPy [205]. Такие системы облегчают процедуру отделения катализатора с его последующим 4-кратным рециклом. В этой же работе предложено использовать микропроточные реакторы для повышения эффективности процесса. В случае PhI и PhC_2H при 60°Cза 2 ч выход продукта в таком реакторе составляет ~95%.

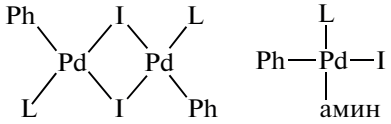
Дальнейшие усовершенствования палладиевых каталитических систем были направлены на исключение аминов, лигандов и даже растворителей. В работе К. Наджеры и соавт. [206] применяли оксимный палладацикл, полученный из 4.4-дихлорбензофенона, гидроксиламина и $PdCl_2$ в NMP с 1 экв. Bu_4NOAc. При 110°C и при загрузках Pd от 0.1 до 10^{-3} мол. % изучена реакция кросс-сочетания 16 ArX. При [Pd] = 0.1 мол. % выход *n*-хлорфенил(фенил)ацетилена составил >99% (TON = 990). При [Pd] = 0.001 мол. % выход продукта достигает 72% при TON = 72000. Оптимальные условия кросс-сочетания в присутствии амина, но без добавленных лигандов и без растворителя, были определены в [206]. Реакция протекает за 10–20 мин в системе $PdCl_2(PPh_3)_2$ – PiPy при 70°C. Система без аминов и лигандов [208]. $Pd_2(dba)_3$ или $Pd(OAc)_2$ в ДМФ исследована на примере синтезов 18 дизамещенных алкинов при к. т. в течение 3–6 ч с высокими выходами продуктов 75–93%. Добавленная соль Bu_4NOAc в работах [206–208] выполняет роль оснований (см. [208]).

Дополнительные лиганды и дополнительные активаторы, например, стехиометрические количества Ag_2O или Bu_4NF, для широкого круга арилиодидов и MeC≡CH применяют в системах без аминов с PdL_4 [209]. Роль аниона фтора пока не ясна, а оксид серебра может выступать в роли основания и источника интермедиата RC≡CAg (аналогично солям Cu(I)). Соли карбоновых кислот (HCOOH) и аминов предлагаются в [210] в качестве низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ) (к. т.) для $PdCl_2$, например, $[NH_3^+CH_2CH_2OH][HCOO^-]$ (IL-1) и $[C_5H_{10}NH_2^+][HCOO^-]$ (IL-5). Эти ИЖ являются растворителями, основаниями и восстановителями $PdCl_2$ до комплексов Pd(0). В таких системах получены высокие выходы (до 100%) в реакции гомо-сочетания ArI и в реакции бромтолуола с фенилацетиленом. ИЖ IL-1 была фосфорилирована с образованием IL-6, т.е. IL-$OPPh_2$. Такая ИЖ является и растворителем, и лигандом, стабилизирующим Pd(0). Добавки KOAc к IL-1 и IL-5, а также Pr_3N к IL-6 приводят к выходу дизамещенных алкинов, достигающему 100% при 100°C. Система допускает 10 рециклов катализатора с незначительным снижением выходов.

Механизм реакции Соногаширы с участием комплексов палладия уже частично обсуждался в Разделе 3.1 [193, 194]. Остановимся на детальном исследовании А. Ютанд и соавт. [193], посвященном реакции PhI с ацетиленовым спиртом $HC≡CCH_2CH_2OH$ в растворах $Pd(dba)_2$ и PPh_3 или $AsPh_3$ (L) с различными аминами. Авторы изучали кинетику замещения лигандов L аминами и кинетику ОП PhI к комплексам PdL_y. Изложим основные результаты этого исследования.

1) Из сравнения показателей процесса с двумя лигандами и двумя аминами – пиперидином (PiPy) и морфолином (Morph) в одинаковых условиях (3 ч) следует, что в случае PiPy выход продукта для PPh_3 примерно в 2 раза выше, чем для $AsPh_3$, а в случае морфолина выходы близки и составляют 56 и 50% соответственно. Переход от пиперидина к морфолину сопровождается снижением выхода с 94 до 56%. Показано также, что $Pd(dba)_2$ с добавкой 2L является более эффективным прекурсором, чем PdL_4, вследствие необходимой диссоциации комплекса PdL_4 и тормозящего действия избытка лиганда. Кроме того, из полученных результатов следует, что амин принимает участие в скоростьопределяющей стадии.

2) В предыдущих работах Аматоре и Ютанд, цитированных в статье [193], было уже продемонстрировано, что ОП PhI к PdL_4 приводит к появлению *транс*-$PhPdI(PPh_3)_2$, который реагирует с аминами, в то время как *транс*-$PhPdI(AsPh_3)_2$ в хлороформе легко превращается в димер $Pd_2(\mu_2\text{-}I)Ph_2L_2$ (**13**), который так же, как и комплексы с PPh_3, образует с аминами комплекс **14**.



13 **14**

В случае L = $AsPh_3$ этот комплекс находится в равновесии с комплексом *транс* $PhPdI(AsPh_3)$ и с димером **13**.

3) Методом ^1H ЯМР в хлороформе определены константы равновесия K_{eq} реакций замещения L аминами при 25°C.

Амин	PPh_3	$AsPh_3$
PiPy	0.11	>11
Morph	0.014	4.3

Таким образом, в случае PiPy образуется в 100 раз более устойчивый продукт замещения аминами лиганда $AsPh_3$, чем PPh_3, а в случае морфолина – в ~300 раз. Заметим, что пиперидин ($pK_{a(H_2O)}$ = 11.12) – более сильное основание, чем морфолин ($pK_{a(H_2O)}$ = 8.33).

4) Исследовали важный вопрос о роли аминов в реакции ОП PhI к комплексам Pd(0). Эта проблема обсуждалась и в работе [196]. Кинетику ОП изучали с комплексом PdL_4 в ДМФ, содержащем Bu_4NBF_4, при 20°C, измеряя убыль PdL_3 в ходе ре-

акции вольтамперометрическим методом с вращающимся золотым электродом по величине тока при потенциале окисления PdL_3. Установлен главный факт – добавки аминов ускоряют реакцию ОП. После окончания опыта с PiPy по данным ^{31}P ЯМР в системе образуется комплекс PhPdI(L)(PiPy). Обнаруженные факты указывают на участие комплексов с лигандом и амином в реакции ОП. Таким образом, амин, замещая L в комплексе PdL_2, приводит к менее активному комплексу в реакции ОП PhI к PdL_3 (тормозящий эффект амина в результате появления в растворе свободных лигандов), но, с другой стороны, ускоряет процесс ОП вследствие возникновения более активного интермедиата Pd(0)L(amine).

5) Важная роль аминов обнаружена и на стадиях с участием алкинов. Если амин образует комплекс с $PhPdIL_2$, то он может конкурировать с алкином (Ac) за координационное место у Pd(II). В случае комплекса $PhPdI(AsPh_3)_2$ реакции с амином и с алкином происходят через димерный комплекс. При стехиометрическом соотношении реагентов (димер XIII : амин : алкин = 1 : 2 : 2) соревнование выигрывает PiPy, и формируется, в основном, комплекс **14** $PhPdI(R_2NH)L$, более устойчивый, чем соответствующий π-комплекс PhPdI(Ac)L. При увеличении концентрации PiPy вдвое начинается реакция кросс-сочетания с выходом продукта 50%. В результате сделанных наблюдений схему превращений димерных комплексов палладия можно представить последовательностью следующих реакций:

$$(1)\ (\mu_2\text{-I})Pd_2Ph_2L_2 \xrightarrow[\text{быстро}]{R_2NH} \rightarrow 2PhPdI(R_2NH)(AsPh_3)$$

$$(2)\ PhPdI(R_2NH)(AsPh_3) + Ac \xrightarrow[\text{быстро}]{R_2NH} \rightarrow PhPdI(R_2NH)(Ac) + AsPh_3$$

$$(3)\ PhPdI(R_2NH)(Ac) \xrightarrow[k_2]{R_2NH} \rightarrow PhPd(R_2NH)(C{\equiv}CR) + R_2NH_2^+I^-$$

$$(4)\ PhPd(R_2NH)(C{\equiv}CR) \xrightarrow{k_3} \rightarrow PhC{\equiv}CR + [Pd^0]$$

$$(5)\ [Pd^0] + Ac + L \rightarrow Pd(Ac)L.$$

Поскольку исчезновение Ac (алкин) в стадии (2) и образование продукта (стадия (4)) следуют одному кинетическому закону, стадия ВЭ (4) идет быстрее стадий (2) и (3), которые, по мнению авторов работы [193], становятся кандидатами на роль скоростьопределяющей стадии (RDS) реакции Соногаширы в изученных системах.

Исследование кинетики реакций ОП и реакций превращения димерных комплексов с L = $AsPh_3$ (в стехиометрическом варианте) позволило авторам [193] сформулировать упрощенный двухмаршрутный механизм реакции Соногаширы в каталитической системе с аминами (Am). (схема 10). Последовательность превращений интермедиатов 1–2–4 соответствует маршруту A, а последовательность 1–3–5 – маршруту B.

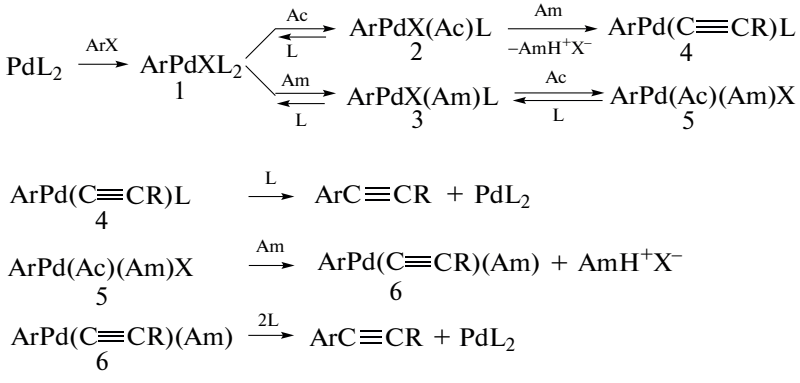


Схема 10. Двухмаршрутный механизм реакции Соногаширы в каталитической системе с аминами.

Таким образом, в случае **L = PPh_3** замещение L амином в комплексе $PhPdXL_2$ не происходит вследствие малой концентрации димера, и поэтому реализуется маршрут A. Как уже было отмечено в пункте 5 выводов из работы [193], PdL_4 является менее активным прекурсором по сравнению с $Pd(dba)_2 + 2L$ – избыток L ингибирует и ОП PhI, и замещение L алкином на следующих стадиях. PiPy активнее, чем морфолин, вследствие большей основности и в стадиях депротонирования алкинов в π-комплексе PhPdI(Ac)L.

В случае **L = $AsPh_3$** наблюдается быстрое и более эффективное, чем алкином, замещение L амином (PiPy) через димер **13**. Поэтому в такой системе реализуется маршрут B. Общий результат: i) амины вмешиваются в процесс ОП, ускоряя его вследствие образования более реационноспособного комплекса Pd(0); ii) амины замещают

один из *транс*-лигандов в комплексе **14**, причем замещение $AsPh_3$ идет легко по сравнению с PPh_3.

В заключение анализа этого исследования можно заметить, к сожалению, что в работе не сопоставлены кинетика ОП PhI к комплексам Pd(0) и кинетика превращения интермедиата $PhPdXL_2$ в продукт реакции с одним амином и с разными лигандами в одинаковых условиях. Поэтому затруднительно сделать вывод о лимитирующей стадии процесса Соногаширы в отсутствие Cu(I) (см. выше), хотя в случае многомаршрутных реакций, например, A и B, понятие лимитирующей стадии вообще лишено смысла. Наличие двух маршрутов в системах с аминами подтверждено также в работе [194] в результате детального кинетического исследования. Вместе с тем, обнаруженная многостадийность и многомаршрутность механизма реакции Соногаширы еще раз подтверждает наш вывод о некорректности применения "мультисубстратного" подхода [195], построенного на предположении о лимитирующей стадии ОП независимо от природы ArX, к изучению кинетики этой сложной реакции, да еще и в биметаллической каталитической системе.

Научная общественность обсуждает еще один механизм реакции Соногаширы с участием стадии карбопалладирования алкинов [211–213]. Предполагается, что карбопалладирование в результате *син*-присоединения Ar–[Pd] в π-комплексе $ArPd(RC{\equiv}CH)L_2$ к алкину с образованием $L_2PdC(R){=}CH(Ar)$ может быть ключевой стадией реакции кросс-сочетания. Депротонирование этого интермедиата или его изомериация в *анти*-изомер с элиминированием $HPdL_2$ может привести к продукту реакции Соногаширы RC≡CHAr. Этот механизм был окончательно отвергнут в работе [212] – синтезированный интермедиат *Z*- $L_2Pd[C(Ph){=}CH(Ar)]X$ не участвовал в стадии ВЭ с образованием RC≡CHAr. В этой же работе в системе $Pd_2(dba)_3{\cdot}CHCl_3$–$AsPh_3$–Et_3N в хлорбензоле изучали кинетику взаимодействия 4-$IC_6H_2F_3$ (RI) с электронодонорными (ЭД, EDG) и электроноакцепторными (ЭА, EWG) арилалкинами. Для ЭД алкинов преимущественный маршрут – медленное образование катионного π-комплекса вследствие замещения аниона иода амином (отрицательный наклон прямой в зависимости Гаммета и увеличение скорости с повышением нуклеофильности амина. Для ЭА арилалкинов ключевая стадия – перенос H^+ от нейтрального π-комплекса на амин (депротонирование) с образованием анионного интермедиата. В этом случае важную роль играет основность амина, и наблюдается положительный наклон в корреляции Гаммета. Теоретический анализ механизма с карбопалладированием алкина в работе [213] подтвердил низкую вероятность такого маршрута – энергия активации стадии депротонирования Pd-алкенильных интермедиатов равна ~40 кКал/моль (анализировали реакцию $PhPdI(PH_3)_2$ с PhC≡CH и пирролидином в качестве основания). Основное направление в теории механизмов реакции Соногаширы в настоящее время – механизм депротонирования с участием катионных и анионных интермедиатов (схема 11). В случае катионных и анионных механизмов величина $\Delta G^\circ_{298\,K}$ активации всех стадий невелика: для стадий образования π-комплексов с лигандом PH_3 она составляет 23 ккал/моль. Общая $\Delta G^\circ_{298\,K}$ активации реакции Соногаширы для реакции RC≡CH с ArI (R = NMe_2) с катионным механизмом равна 23.7 ккал/моль, а с анионным механизмом – 25.6 ккал/моль.

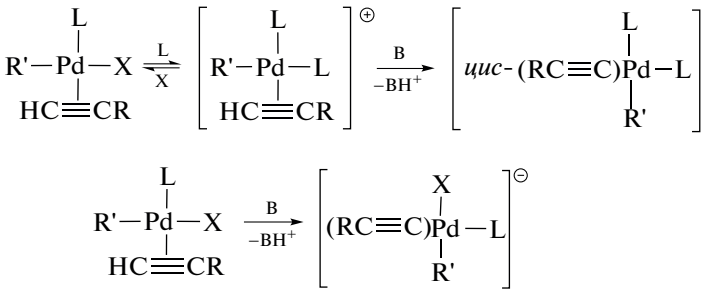


Схема 11. Механизм этапов депротонирования в каталитическом цикле реакции Соногаширы.

Большое внимание в последние годы привлекают гетерогенные катализаторы реакции Соногаширы на основе наночастиц (НЧ) и нанокластеров (НК) палладия [168–171].

Обсуждаются 3 варианта механизма катализа на этих частицах (схема 12). Вклады трех маршрутов зависят от природы НЧ, носителя, растворителя и реагентов ArX. В указанных выше обзорах приводится огромное количество вариантов нанесенных и иммобилизованных наночастиц (НЧ, NP) и нанокластеров (НК, NC). Обнаружено также, что добавки других металлов к Pd(0) или ис-

пользование сплавов с другими металлами стабилизируют активные центры НЧ Pd [179]. В 2021 г. появился обзор А. Рейна (Reina A.) [180], посвященный катализу различных реакций, включая реакции кросс-сочетания только НЧ палладия и меди и сплавами этих металлов.

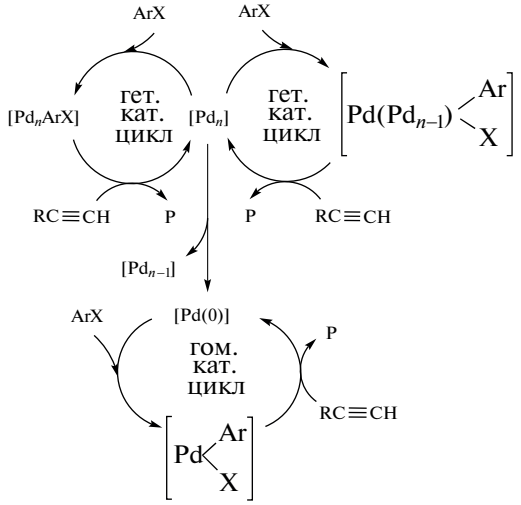


Схема 12. Три каталитических цикла механизма реакции Соногаширы на наночастицах Pd_n [170].

3.3. Каталитические системы реакции Соногаширы с другими металлами

В небольшом обзоре Пленио (H. Plenio) [137], посвященном реакции Соногаширы, проведено сравнение соединений различных металлов в качестве катализаторов этой реакции (Cu, Au, Ag, Pd, Ru, Fe, In), а также бинарных (полифункциональных) каталитических систем (Pd–Cu, Pd–Au, Pd–Ag). Отмечается, что палладиевые катализаторы с Cu(I) и без соединений меди обладают наиболее высокой активностью.

Соединения золота в реакции Соногаширы. Среди исследуемых систем на основе других металлов наиболее активно изучаются катализаторы, содержащие соединения золота. Из раздела 1.1 следует, что в растворах комплексов Au(I) и на поверхности гетерогенных катализаторов (AuX/носитель, Au/носитель) эффективно осуществляется реакция ОД алкинов с кислородом и с более сильными окислителями.

Проблемы катализа реакции Соногаширы соединениями золота оказались более сложными и неоднозначными. В работах Корма и соавт. [136, 138] был описан катализ реакции $R^1C_6H_4I$ с алкинами (ксилол, K_3PO_4 при 130°C) комплексами $AuCl(PPh_3)$ и Au(I) с снованиями Шиффа и окислителями (селект-фтор, гипервалентные соединения иода).

Сравнение растворимых комплексов Au(I) и $Pd(OAc)_2$-L в одинаковых условиях показало их близкую активность в синтезе дифенилацетиленов из PhI и PhC_2H. Гетерогенный катализатор Au/CeO_2 [139] был также использован для синтеза Ph_2C_2 в ДМФ при 150°C с Na_2CO_3 в качестве основания. Конверсия PhI за 24 ч была полной с выходами: Ph_2C_2 – 89%, Ph_2 – 11% и PhC_4Ph – 30% (из-за избытка PhC_2H). При изучении реакции в ксилоле не зафиксирован переход золота в раствор. Был сделан вывод, что Au/CeO_2 может служить катализатором реакции Соногаширы, но малоактивен. С коллоидным золотом (~5 нм) получены близкие к гетерогенном катализатору результаты.

Реакции синтеза диарилацетиленов исследовали также с AuI на CeO_2 в 11 растворителях с различными лигандами [140]. Лучшими компонентами каталитической системы для реакции иоданизола с фенилацетиленом оказались: растворитель – толуол (при 130°C), лиганд – dppf (1,1-бис(дифенилфосфин)ферроцен), соединение золота – AuI (1 или 2 мол. %), основание – K_2CO_3, высокие выходы наблюдаются и в растворах Au(III) с dppf, AuCl и даже с коллоидным золотом. Получено 23 дизамещенных ацетилена с выходами 35–99% (24 ч). В случае *о*-иоданилина и различных алкинов в тех же системах происходит кросс-сочетание с внутримолекулярной циклизацией до замещенных индолов с выходами 41–99%. Вместе с тем, основные выводы авторов этой работы: а) активность катализатора определяется способностью нанокристаллического CeO_2 стабилизировать небольшое количество золота в форме Au(I), хотя преимущественные формы золота – это Au(0) и Au(III); б) каталитические системы на основе золота вряд ли будут широко использоваться в реакции Соногаширы.

Гетерогенные катализаторы были изучены более детально в работе [214]. Соли золота наносили на SiO_2, Ce_2O_3, Nb_2O_3 и после восстановления исследовали в среде ДМФ с K_2CO_3 в условиях микроволнового облучения. Лучший результат получен для катализатора Au/SiO_2 – выход 87% за 1 ч. В работе, однако, сделан вывод, что гетерогенный катализатор активен, если он является источником растворимых активных частиц золота(!). Вопрос о растворимых активных НЧ золота изучался также в работе Ламберта (R.M. Lambert) и соавт. [215], в которой показано, что комплекс $AuCl(PPh_3)$ в ДМФ при 145°C инертен в реакции PhI с PhC_2H в течение ~100 ч, а конверсия PhI около 13% достигается через 160 ч. В ходе реакции этот комплекс восстанавливается до НЧ золота, на которых рентгеновской фотоспектроскопией (XPS) фиксируется сигнал атома иода, адсорбированного на атоме золота. Поскольку механизм катализа реакции кросс-сочетания, принятый для комплексов палладия(0), требует изменения степени окисления Au(I) до Au(III), авторы усо-

мнились в таком механизме. Для перехода атома золота в раствор с поверхности нанокластеров он должен сначала окислиться до Au(I) и только после этого может участвовать в стадиях перехода Au(I) до Au(III), что по мнению авторов статьи [215] маловероятно. Поэтому они пришли к принципиальному выводу о наличии **гетерогенного катализа** в случае соединений золота на поверхности образующихся НЧ. Установлен также явно выраженный рост активности катализаторов и селективности процесса по мере увеличения размеров НЧ. Отмечается, что заметный переход атомов золота в раствор с поверхности НЧ имеет место, но возникающий раствор демонстрирует неизмеримо малую активность. Установлено, что, реакция кросс-сочетания прекращается, когда исчезают НЧ. Причем активность НЧ на порядок выше активности образующегося раствора. Результаты рассмотренной работы противоречат выводам из [214]. В последующих работах активно изучалась проблема выбора между гетерогенным и гомогенным характерами катализа соединениями золота.

Для ответа на вопрос, идет ли термическая активация и диссоциация PhI на поверхности Au(0), использовали методы температурно-программированной адсорбции–десорбции, ИК-спектроскопии отражения при адсорбции PhI на поверхности (111) НК Au [216]. Установлено образование адсорбированных Ph и Ph_2. Монослойное покрытие фенилиодидом наблюдается при 90 K и составляет 0.16 мол. долей от полислойной адсорбции. Ph_2 адсорбируется обратимо в конформации плоской молекулы, ориентированной параллельно плоскости Au(111). Обнаружены 3 десорбционных пика для слоев $PhI_{(адс)}$ при 290–308, 211 и 185 K. Диссоциация PhI происходит в интервале 200–250 K с образованием атома $I_{(адс)}$ и Ph_2 без накопления групп Au–Ph. По мнению авторов, [215] естественно ожидать, что в присутствии фенилацетилена поверхностная группа Au–Ph может взаимодействовать с алкином с появлением продукта кросс-сочетания. На этом этапе Ламберт и соавт. провели еще 2 исследования, подтверждающие их точку зрения о гетерогенной природе “золотого” катализа. В работе [217] изучали реакцию PhI с PhC_2H на поверхности монокристалла Au(111) в вакууме с содержанием золота в монокристалле 99.999%. Методом температурно-программированной реакции (TPR) совместно с методом сканирующей туннельной микроскопии (STM) установлено, что эти молекулы реагируют на гладкой поверхности Au(111) с образованием Ph_2, PhC_4Ph и Ph_2C_2. Найден температурный порог для реакции Соногаширы, определяемый условиями разрыва связи C–I на поверхности металла. Главный вывод – активные центры находятся на границе островков адсорбированных реагентов. Рассматривается образование на поверхности Au(111) двух интермедиатов AuPh и AuI на двух активных центрах. Таким образом, в этом исследовании впервые доказано, что гетерогенный катализ есть присущее металлическому золоту свойство. Из работ [215, 217] следует, что активной формой катализаторов Au/ SiO_2 и Au/CeO_2 являются НЧ Au(0) на поверхности носителя.

Для выяснения противоречий с результатами Корма и соавт. [138, 142, 144, 147, 149] и группой Ламберта [146] было проведено еще одно исследование с целью уточнения природы активных центров в гетерогенной каталитической реакции и повышения селективности процесса с помощью оксидов La и Ce в качестве носителей. Показано, что во всех изученных системах иммобилизованные НЧ Au(0) являются действительными катализаторами этой реакции, а иммобилизованные соединения PdL_2 не активны. В работе 2009 г. [218] на основании исследования системы Au/La_2O_3 различными физическими методами было сделано заключение, что на этом катализаторе при малом количестве золота присутствуют только ионные формы Au^+ и Au^{3+} в виде моноатомных (молекулярных) частиц про полном отсутствии Au(0). В связи с этой работой Ламберт и соавт. [146] приготовили 3 образца A, B и C:

– A (0.5 мас. % Au на La_2O_3) демонстрирует ионные формы Au^+ и Au^{3+} в Au/La_2O_3 соответствии с работой [218];

– B (10 мас. % Au на La_2O_3) содержит НЧ Au(0) размером 20 нм;

– C (10 мас. % Au на SiO_2) содержит те же НЧ Au(0) размером 20 нм.

Эти катализаторы изучали в реакции PhI с PhC_2H при 145°C в ДМФ в течение 160 ч. На образцах A, B и C получен ДФА в количествах около 0, 0.4 и 0.16 ммоль соответственно. Величина TON (моль ДФА на моль атомов Au на поверхности катализатора) равна $\ll$10, 275 и 158 соответственно. В газовой фазе обнаружены H_2 и I_2. Селективность по ДФА составляет 0, 0.82 и 38% соответственно. Предполагается, что спилловер-эффект H_2 (H) с Au(0) на La_2O_3 или Ce_2O_3 ускоряет синтезы ДФА и ДФДА.

Поскольку большинство исследований реакции Соногаширы с соединениями золота проводились в различных условиях (растворитель, лиганды, гомогенные и гетерогенные системы, разные количества золота на носителях и коллоидного золота, температура) возникают, естественно, вопросы о природе активных форм в “золотом” катализе и о механизме (или механизмах) этой реакции.

1) Является ли катализ соединениями золота гомогенным металлокомплексным или гетерогенным катализом наночастицами золота, образующимися при восстановлении комплексов LAuX в растворе или на поверхности?

2) Каков механизм активации RX комплексами или нанокластерами золота?

3) Являются ли вообще соединения золота [Au(0), Au(I)] катализаторами этой реакции?

Уже первое знакомство с описанными выше работами вызывает у читателя ассоциацию с каталитически активными комплексами Pd(0), которые в комплексах PdL_2–PdL_4 имеют электронную конфигурацию d^{10}, такую же, как и Au(I) в комплексах LAuX. Отсюда сразу следует идея использовать механизм реакции Соногаширы в растворах комплексов палладия для катализа комплексами Au(I), т.е. рассматривать образование продуктов реакции как результат стадий ОП R^1X или $LAu(C{\equiv}CR^2)$ с появлением в обоих случаях ключевого интермедиата $R^1Au(C{\equiv}CR^2)XL$, превращающегося в продукт.

К анализу этой проблемы очень основательно подошли Эчаваррен (Echavarren A.M.) с соавт. [219]. Из статьи следует, что им не удалось найти ни одного указания на возможность ОП R^1X к комплексам LAuX, а для комплексов со связью LAu–C известна медленная стадия ОП метилгалогенидов только к $MeAu(PR_3)$ с реакционной способностью, характерной для S_N2-реакций (MeI > EtI > ^{i}PrI). Было исследовано взаимодействие $Au(C{\equiv}CC_6H_4Me)L$ с RC_6H_4I в течение 24 ч при 130°C, но продукт реакции не был получен даже с RC_6H_4I в качестве растворителя, хотя для соединений AuR^1R^2X давно известно, что они участвуют в стадии ВЭ в момент образования. Это свойство металлоорганических соединений Au(III) также было подтверждено авторами. Добавление даже небольшого количества соединений Pd(II) в систему, содержащую комплексы LAuX, приводит к образованию продуктов реакции Соногаширы. При концентрации $PdCl_2L_2$ равной 1.4 мол. % выход продуктов за 16 ч составил 100%. Такая система, естественно, есть классическая каталитическая система Соногаширы, в которой функции CuX выполняют комплексы Au(I). Золото, использованное в этой работе, содержало 0.3% палладия или 3000 ppm. Поскольку полученные результаты принципиально отличались от данных групп Корма [136, 138] и Ли [139], авторы статьи [219] повторили синтез фенилтолилацетилена в условиях, близких к условиям в работах Корма, и показали, что в системе AuI–dppe (1,2-бис(дифенилфосфино)этан) в толуоле при 130°C в присутствии K_2CO_3 за 16 ч выход продуктов был <2%, т.е.комплекс Au(I) с содержанием палладия 3.1 мкг/г (3.1 ppm) в AuI практически не активен. Категорические выводы авторов [219]:

1) наблюдаемые факты о катализе соединениями золота связаны с присутствием примесей палладия в использованных образцах золота;

2) нет механизмов, объясняющих каталитические свойства соединений Au(I).

Сразу же за появлением этой статьи были опубликованы результаты исследования Корма и соавт. [220]. Были поставлены эксперименты, опровергающие выводы работы [219]. Отмечается, что НЧ золота на носителях – это не отдельные атомы золота или молекулярные комплексы Au(I). Авторы изучили кинетику реакции фенилацетилена с PhI на катализаторе Au/CeO_2 (с содержанием Pd в исходном золоте 1.1 ppm) с добавками Pd и получили зависимость начальной скорости $r_0 = b + a$ [Pd] с коэффициентом корреляции 0.99. Величина $b = 5.8 \pm 0.4$ ч$^{-1}$. Величина r_0 составляет ~90% от r_0, полученной на катализаторе Au/CeO_2 с чистотой золота 99.9%. Величина r_0 для золота с чистотой 99.999% равна 7.8 ч$^{-1}$.

Эти результаты подтверждаются работами Ламберта и сотр. [146, 215, 217]. Из теоретического анализа стадий механизма (DFT) следует [220], что реакция ОП PhI к комплексу Au(I) является трудным процессом с $E_{акт}$ = 31.6 ккал/моль, а ΔH^0 = 11.1 ккал/моль. В случае НЧ Au_{38} (~1нм) ОП PhI происходит на разных центрах с образованием адсорбированных Ph и I с $E_{акт}$ = = 11.1 ккал/моль.

Между тем, в 2011 г. появилось краткое сообщение Ечаваррена и соавт. [221], которые резюмировали результаты предыдущих исследований, касающихся катализа соединениями золота реакции Соногаширы. Авторы признали, что НЧ и НК золота на поверхности носителей могут быть катализаторами этой реакции, но выступили категорически против возможности катализа гомогенными комплексами Au(I), полагая по-прежнему, что наблюдаемый катализ есть следствие примесей палладия. После этой статьи появились работы Корма [147, 221, 222], и других авторов [223–225], в которых была получена дополнительная информация о реакционной способности НЧ золота в различных превращениях алкинов и RI.

Алкины, активированные электроноакцепторными группами, например, $EtO_2C{\equiv}CH$, превращаются на поверхности НЧ Au (2–10 нм) на TiO_2 [222] в результате реакции цикломеризации в изомеры бензола (1, 3, 4 и 1, 3, 5) при 120°C в 1,2-дихлорбензоле за 30 мин с выходом 85% и TOF = = 30500 ч$^{-1}$. Скорость реакции описывается уравнением 1-го порядка по алкину и 1-го порядка по $[Au]_\Sigma$. Отмечается, что НК золота с размером <1 нм практически не активны в катализе тримеризации алкинов, поскольку они являются квазимолекулярными частицами с тенденцией стабилизировать катионы золота (Au^+). При обработке образца Au/TiO_2 метилиодидом остаются только малые кластеры (<0.75 нм) на поверхности TiO_2, неактивные в реакции тримеризации $EtO_2C{\equiv}CH$.

Максимальная активность обнаружена для НЧ с размером ~3 нм. В присутствии O_2 на исследованном катализаторе происходит каталитическая реакция окислительного алкинилирования аренов.

В работе Корма и соавт. [223] проведен теоретический анализ (DFT) процессов адсорбции PhX (X = I, Br, Cl) и стадий разрыва связи Ph–X на поверхности кластеров золота. Установлено, что энтальпия адсорбции ArI увеличивается в ряду Au(111) < Au_{38} < Au_{13} < Au_3 (от –6.8 до –30.5 ккал/моль), а энергия активации разрыва связи C–I проходит через минимум для НК Au_{13} (8.8 ккал/моль), где Au_{38} и Au_{13} – трехмерные НК, а Au_7, Au_6 и Au_3 – плоские НК. Установлено, что электронные свойства НК определяют и $E_{адс}$ и $E_{акт}$ реакции.

В это же время (2012–2014 гг.) появилась работа [224], в которой был предложен эффективный новый катализатор на основе кластера Au с тиолатными лигандами $Au_{25}(SR)_{18}$, нанесенными на CeO_2, TiO_2, MgO и SiO_2. Реакция фенилацетилена с *о*-иоданизолом протекает с конверсией 96% и селективностью 88% (ДМФ, 160°C, Au/CeO_2, K_2CO_3). Из результатов, полученных методом DFT, следует, что на открытых гранях кластера адсорбируются оба реагента в удобной для кросс-сочетания конфигурации. В результате образуются три новых интермедиата – $[Au]_{25}Ar_2$, $[Au]_{25}(C{\equiv}CPh)_2$ и $[Au]_{25}(C{\equiv}CPh)Ar$, готовых к восстановительному элиминированию (ВЭ) с преимущественным образованием ArC≡CPh.

Реакционную способность моноядерных катионных комплексов $[Au](PR_3)_n^+$ (R = Me, Ph, *n* = = 1, 2) и кластеров Au_3L (L = $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$, *n* = = 3–6) в реакциях с PhI в газовой фазе изучали [225] методами масс-спектрометрии, DFT и электрораспылительной ионизации (ESI) в комбинации с многостадийной масс-спектрометрией. В качестве исходных реагентов для ESI применяли $(PR_3)AuCl$ и большие кластеры золота, синтезированные в конденсированной фазе. Для быстрой фрагментации исследуемых частиц и продуктов использовали метод CID (диссоциация, активируемая столкновением частиц). Установлено, что катионы $(PR_3)_2Au^+$ не взаимодействуют с PhI, а катионы $(PR_3)Au^+$ взаимодействуют с образованием аддукта $(PR_3)Au(PhI)^+$ и двух продуктов AuI и $PHPR_3^+$. Продукт присоединения PhI получается и из Au_3L^+. Превращения комплекса $(PR_3)Au(PhI)^+$ (с использованием метода CID) приводят к появлению Au_3L^+ + PhI и LAu_2I^+ + PhAu. Таким образом, доказано, что PhI окисляет комплексы Au(I) и малые кластеры золота. Результаты анализа DFT показали, что формирование продуктов реакции окислительного присоединения PhI к $(PR_3)Au^+$ ($(Me_3P)Au(Ph)I^+$, Me_3PPh^+ и AuI) – экзотермические процессы, а образование продуктов ОП в случае $(Me_3P)_2Au^+$ – процесс эндотермический (5.9 ккал/моль) и протекает с энергией активации 19.1 ккал/моль. Эти результаты согласуются с данными Корма и др. [220]. В случае наиболее реакционноспособного кластера Au_3L^+ с *n* = 6 в лиганде $(PPh_3)_2(CH_2)_n(PPh_3)_2$ энтальпия образования комплекса с PhI равна – 17.7 ккал/моль, а $E_{акт}$ = 1.48 ккал/моль.

Аналогичное теоретическое исследование методом DFT [226] реакций кластеров Au_n и Au_n^+ с RI (R = Et, Ph, Vinyl) включало реакции координации RI и ОП RI к кластерам золота. Установлено, что катионные кластеры Au_n^+ сильнее координируют, например, PhI (с большей экзотермичностью по сравнению с нейтральными кластерами), но энергия активации разрыва реакции ОП у катионных комплексов выше. Экзотермичность брутто-процесса выше у нейтральных кластеров. Энтальпия связывания RI падает по мере увеличения *n* в катионных и нейтральных кластеров в ряду 3 > 4 > 14 > 20, а величины $E_{акт}$ реакции ОП мало зависят от значения *n* для катионных и нейтральных кластеров за исключением реакций C_2H_5I с Au_3 и Au_3^+. После описанных выше исследований в течение последних 8 лет появилось еще несколько работ, направленных на изучение закономерностей реакции кросс-сочетания на гранях нанокристаллов Au^0, а также процессов активации ArX комплексами Au(I).

В работе Г. Ли (Li G.) и соавт. [227] в продолжении [224] исследовали каталитическую активность нанопалочек (нанопрутиков) золота с гранями Au(111) и Au(100) в реакции PhC_2H с 4-иоданизолом до $PhC{\equiv}CC_6H_4OMe$, дифенилдиацетилена (ДФДА) и Ar_2. Из работы следует, что короткие палочки (~33 нм) с большой долей граней Au(111) значительно селективнее проводят реакцию кросс-сочетания (90% при конверсии 57%). Селективность кросс-сочетания в присутствии более длинных нанопалочек (42 и 50 нм) с большей долей граней Au(100), так же как и бесформенных НЧ (от 2 до 20 нм), оказалась ниже 59%. В результате теоретического анализа тем же методом DFT механизма реакций образования трех продуктов на гранях Au(111) и Au(100) оказалось, что адсорбция PhI, его диссоциация, поверхностная диффузия реагентов и стадия образования продукта Ph_2 происходят более эффективно на грани Au(111). Диссоциация PhI на грани Au(100) Осуществляется с участием трех поверхностных атомов золота с формированием Au_2I и AuPh, а на грани Au(111) – с участием четырех атомов золота, приводящим к появлению Au_3I и AuPh. Энергия активации стадии диссоциации PhI на грани Au(111) равна 16.1 кКал/моль, а на грани Au(100) составляет

20.3 кКал/моль. $E_{акт}$ реакции кросс-сочетания на грани Au(100) на 8.3 кКал/моль выше, чем на грани Au(111).

Реакция PhC_2H с PhX (X = Cl, Br, I) как наиболее распространенная модель реакции Соногаширы изучалась в условиях ультравысокого вакуума и при нормальном давлении на поверхности грани Au(111) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопи (РФЭС, XPS) [228]. Установлено, что PhCl и PhI участвуют в реакции образования ДФА, а PhBr не реагирует с PhC_2H в этих условиях. При нормальном давлении в случае PhBr обнаружено отравление поверхности грани Au(111) частицами углерода. Исследование адсорбции PhC_2H и PhX методом рентгеновской адсорбционной спектроскопии показало, что адсорбция недисоциированных молекул происходит при −195°C, а диссоциация PhCl и PhI – в интервале от −80 до −15°C. Диссоциация PhBr наблюдается при −123°C с образованием Ph_2 и Br_2.

При изучении реакции арилирования ароматических соединений (ArX +ArH) [229] в растворах комплексов Au(I) была решена задача ускорения стадии ОП ArX к Au(I) с образованием интермедиатов Au(III). Использование фосфиназотных лигандов o-$C_6H_4(PR_2)NR_2(L^1)$ и o-$C_6H_4(PAd_2)NR_2(L^2)$ (Ad – адамантил) позволяет проводить реакцию ОП в интервале от −80°C до к. т. даже с катионными комплексами Au(I). В случае лиганда L^2 комплекс L^2AuCl присоединяет PhI в присутствии AgX с образованием комплекса $Au^{III}(Ph)I^+$ за время менее 1 мин при к. т. с выходом 99%! Легко присоединяются и молекулы p-ArX с X = Me, OMe, NO_2, F и др. Метод DFT в варианте B97D/SDM с учетом влияния растворителя (дихлорэтан) и наличия катионов и анионов (ионных пар) применяли для анализа реакции ОП PhI к комплексу $L^2Au^+[SbF_6]^-$. Величина барьера $\Delta G^{\neq}$ для стадии ОП равна 11.2 кКал/моль, а ΔG° = −8.9 кКал/моль. Таким образом, утверждение, высказанное в работах [219, 221] о невозможности реакции ОП ArX к комплексам Au(I), ошибочно. В статье рассмотрены также интересные детали процесса арилирования 1,3,5-метоксибензола фенилиодидом с использованием синтезированных комплексов L_2AuCl и $AgSbF_6$.

Биметаллические системы Pd–Au, Pd–Ag, Pd–Ni, Co–Cu и другие варианты. Исследование биметаллических систем в реакции Соногаширы показало, что добавки комплексов Au(I) к $PdCl_2(PPh_3)_2$ вместо CuI образуют весьма активную каталитическую систему [230]. Так, например, комплексы AuCl(ТНТ), AuC_6F_5(ТНТ) и $(^iPr)_2NH$ в ТГФ позволяют при к. т. или в условиях рефлюкса в течение 14 ч получить 100% выход диарилацетилена с ArX (X = Br, I). При этом установлено, что катализатор с CuI в тех же условиях в 12–20 раз активнее систем с комплексами золота. В то же время в условиях двухфазной системы с комплексом $PdCl_2$(tppts) в CH_2Cl_2–H_2O каталитические системы с комплексами Au по активности близки к системам с CuI и даже более активны в случае комплекса AuCl(tppts) в реакции алкинов с PhI. Такие же полифункциональные каталитические системы с Au–Pd изучены в [231, 232]. Подтверждены некоторые результаты работ [230, 219]. Установлено [231], что в системе $PdCl_2(PPh_3)_2$–$AuCl(PPh_3)_2$ конверсия алкина достигает 96% с выходом продукта 54%, а не 1%, как в [230]. В реакциях PhBr с различными алкинами и в различных растворителях выход продуктов при 70°C варьируется от 33 до 96% в зависимости от времени протекания процесса (3–12 ч). Повышение концентрации комплексов Pd(II) и Au(I) с 1 до 2% в растворе ДМФ–Et_3N при 60–80°C снижает время реакции до 0.5 ч и увеличивает выход продуктов до 80–98%. Проведено также кросс-сочетание (LX) с этинильным комплексом Au(I) и $PdCl_2(PPh_3)_2$ в ДМФ при 70°C за 1 ч с выходом 79%:

$$LAuC{\equiv}C(CH_2)_2OCH_2{\cdot}C_6H_5 + p\text{-}MeC_6H_4I \rightarrow p\text{-}MeC_6H_4C(CH_2)_2OCH_2{\cdot}C_6H_5 + LAuI. \quad (LX)$$

Аналогичное исследование катализа различными комплексами [Au]–R с ArI в присутствии $PdCl_2(dppf)_2$ выполнено в работе Хашми (Hashmi A.S.K.) и соавт. [233] в растворе ацетонитрила. Получено 17 различных продуктов, включая и продукт реакции Соногаширы R = (C≡CPh) с PhI. Авторы отмечают, что *транс*-металлирование в реакции [Au]–R с $ArPdXL_2$ не требует менее вероятных переходов интермедиатов с Au(I) в интермедиаты с Au(III). В этой работе предложен интересный вариант использования системы $AuX–Pd^{II}$ для синтеза арилалкенильных продуктов: интермедиат [Au]–R образуется из алкина и нуклеофила Y–H:

$$[Au^IX] + Y{-}H + RC{\equiv}CH \rightarrow [Au^IY]CH{=}C(R)Y + HX.$$

Алкенильный интермедиат в результате реакции ТМ с $ArPdXL_2$ приводит к появлению продукта реакции Хека ArCH=C(R)Y. Этот продукт можно рассматривать и как результат присоединения молекулы Y–H к продукту реакции Соногаширы.

Интересный вариант реакции кросс-сочетания предложен в работе [232]. Авторы применяли вместо R^1X соли арилдиазония ArN_2BF_4 в реакции с фенилацетиленом в системе AuCl–$PdCl_2$–2,6-лутидин в ТГФ при к. т. Продукт реакции получен с выходом 54%. Выход продукта гомо-сочетания алкина – 8%. С лигандом 2,6-дитретбутил-4-метилпиридин исследованы различные соли

арилдиазония в 15 синтезах с выходами продуктов 50–80%.

Система Pd–Au оказалась очень активной и в форме наночастиц. Сплавы Pd–Au или Pd–Au–Ag в виде нанопроволочек прекрасно катализируют активацию RX. История использования в катализе реакций, включающих активацию связей R–X сплавами палладия и золота, изложена в большой работе китайских исследователей [234]. Авторы изучили факторы, влияющие на разрыв связи R–X на этих НЧ, систематически меняя координационные числа пары Pd–Pd, заселенность *d*-орбиталей Pd, структуры окружения палладиевого активного центра атомами золота, а также каталитические свойства различных НЧ сплава Pd–Au в реакции гидродегалогенирования RX. Среди нанокластеров палладия на поверхности золота найдены три типа центров, активных в реакциях с различными X:

1) 5–7 близких атомов Pd (X = Cl);

2) 3–4 смежных атомов Pd (X = Br);

3) изолированные атомы Pd (X = I).

Обнаружено также, что добавки других металлов и сплавов других металлов к катализатору Pd/носитель стабилизируют активные центры Pd(0) [234]. Так, например, в случае катализатора Pd/C проявляют себя добавки Au(0) в виде сплава Pd–Au [235]. Сплавы Pd–Cu описаны в обзоре [236], а сплавы Pd–Ag использовали в реакции, близкой к реакции Соногаширы, с участием терминальных алкинов и арильных солей иодония [237]. Известно и применение тройных сплавов Pd–Au–Ag [238] в реакции Соногаширы.

Использование серебряных катализаторов описано в обзоре П. Паля (P. Pale) [239]. В работе П. Ли (P.H. Li) и Л. Ванга (L. Wang) [240] установлено, что AgI в присутствия PPh_3 и K_2CO_3 в ДМФ катализирует реакцию кросс-сочетания различных ArX с различными алкинами (Ph, Tol, PhF, гексин) с высокими выходами (85–99%), но при высокой температуре 100°C. Активными оказались и другие соли серебра в присутствии фосфинов. В качестве интермедиатов при использовании соединений серебра установлено образование AgC≡CR [241]. В случае серебра наиболее активными оказались бинарные системы $AgX–Pd^{II}$ [239], которые катализируют также реакции Хека, Стилле и Сузуки [242]. В этих системах роль AgX аналогична роли CuX в классической системе Соногаширы – это образование LAgC≡CR с последующим *транс*-металлированием и появлением интермедиата $R^1Pd(C{\equiv}CR)L_2$ [241]. Важна, однако, и дополнительная функция солей серебра (нитратов, перхлоратов, ацетатов и трифлатов) в процессах сочетания с возникновением C–C-связи – это способность отрывать галогенид-анион от комплексов PdX_2L_2 или от R^1PdXL_2 и переводить эти соединения в более реакционноспособные катионные комплексы [239]. В обзоре Паля [239] описано много примеров реакций присоединения сильных нуклеофилов к алкинам, катализируемых комплексами Ag(I), в которых нуклеофил присоединяется к LAgC≡CR. В процессах Соногаширы используют и НЧ, и НК Ag(0) [242–245].

Возможностью активации RX на НК Ag(0) заинтересовались еще в 1999 г. В работе [243] изучали реакции CH_3I с CH_2I_2 при их поверхностной адсорбции на Ag(111). Методами ТПР и масс-спектроскопии установлены следующие варианты стадий:

– 110 K: CH_3I и CH_2I_2 адсорбируются на поверхности серебра;

– <200 K: $CH_3I_{адс} + CH_2I_{2адс} \rightarrow CH_{3адс} + CH_{2адс} + 3I_{адс}$;

– ~225 K: $CH_{3адс} + CH_{2адс} \rightarrow CH_3CH_{2адс}$ (внедрение $CH_{2адс}$ по связи CH_3–Ag);

– $2CH_3CH_{2адс} + CH_{3адс} \rightarrow CH_3CH_2CH_{3г}$ (кросс-сочетание);

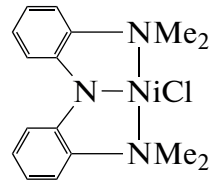
– $2CH_3CH_{2адс} \rightarrow CH_3(CH_2)_2CH_{3г}$ (гомо-сочетание).

Адсорбированный атом иода превращается в $I_{2г}$ при 230K. При применении CD_2I_2 получаются соответствующие дейтеропроизводные, а в случае адсорбции одного CH_2I_2 возникает этилен, который десорбируется при 260 K. В работе [244] рассмотрен механизм образования НК и процесса увеличения размеров частиц Ag(0). Синтезированные НК с размером 6–9 и 11.5 нм использованы для катализа реакции ArI с $R^1C{\equiv}CH$. В системе, содержащей НК серебра, CuI, PPh_3, K_2CO_3 в NMP при 80°C для разных AuI, AuBr и алкинов получен выход продуктов в интервале 74–94%. Наилучшие результаты зафиксированы на НК размером 6 нм. НК Ag(0) были охарактеризованы различными физическими методами (рентгеновская диффракция (XRD), просвечивающая электронная микроскопия (TEM), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HR TEM), полевая сканирующая электронная микроскопия (FE SEM) и др.). Установлено, что компоненты катализатора не изменяются в ходе реакции, меняется только размер и форма НК. Образования AgI не обнаружено. Сравнение НК Ag(0) и Pd(0) близких размеров в реакции *p*-толилиодида с PhC≡CH [244] показало, что активность катализатора (ммоль продукта на грамм катализатора(!) в час) несколько выше для серебра – конверсия 50% достигается за 54 мин в случае Ag(0) и за 64 мин в случае Pd(0). Авторы полагают, что НК серебра являются идеальным кандидатом на замещение палладия в каталитической реакции Соногаширы.

Адсорбцию PhC≡CH и PhCl на поверхности монокристаллов Ag(100) изучали в работе [244]

методами сканирующей туннельной микроскопии (STM (TEM)), температурно-программированной реакции (TPR), XRD и DFT. Адсорбированные молекулы имеют плоскую конфигурацию, для которой экспериментальные и расчетные значения $E_{адс}$ близки. Величины $E_{адс}$ свидетельствуют об определяющей роли дисперсионных сил в акте адсорбции. В результате проведенного исследования было также показано, что на поверхности НК Ag(100) осуществляется реакция Соногаширы с обычно малореакционноспособным PhCl. Реакция происходит на границах соприкосновения островков адсорбированных реагентов, в ходе нее образуются Ph_2 и ДФА, а также ДФДА. Максимальные выходы продуктов по данным TPR наблюдаются в интервале температур 184–188 K и располагаются в ряду: $Ph_2 \approx$ ДФА > ДФДА. Установлено, что активность катализатора зависит от размера островков адсорбированных реагентов – чем меньше островок, тем более активны НК Ag. По мнению авторов, для практически интересных серебряных катализаторов надо ингибировать рост островков реагентов на поверхности серебра. Судя по результатам предыдущей работы [243] фактором, определяющим размер островков, является размер НК – бóльшая активность характерна для более мелких НК серебра.

Интересные результаты в области катализа реакции кросс-сочетания получены и с каталитическими системами, содержащими и другие переходные и непереходные металлы. Еще в 1986 г. Н.А. Бумагин и соавт. [246] показали, что $NiCl_2$ катализирует реакцию PhC≡CCu с RX с образованием PhC≡CR и CuX в присутствии 1 мол. % PhPdI$(PPh_3)_2$ и Bu_4NI в гексаметаполе (RX – 4-нитрофенилиодид). Более детальное изучение каталитических свойств комплексов Ni(II) в реакции Соногаширы Ni(II) было проведено в работе И.П. Белецкой и соавт. [247]. Изучали влияние растворителя и лигандного окружения Ni(II) и в результате остановились на системе $Ni(PPh_3)_2Cl_2$–CuI (10 мол. %)–K_2CO_3 в растворителе диоксан-H_2O (3 : 1). В условиях рефлюкса за 2 ч для различных PhC≡CH и ArI выход изолированных продуктов составил 86–100%. Интересная система на основе пинцерных комплексов Ni(II) и CuI (диоксан, Cs_2CO_3, 100°C) была предложена для реакций алкилбромидов и алкилхлоридов с алкинами [248]. В случае хлоридов в систему добавляли Bu_4NI и процесс проводили при 140°C в течение 16 ч. Выход продуктов в реакциях 14-ти алкилгалогенидов с различными алкинами составил 57–89%. Строение пинцерного комплекса представлено структурой **15**:



15

Синтез НК Ni(0)–Pd(0) с размером частиц 1.5–4.2 нм был проведен в [249] из $Pd(OAc)_2$ и $Ni(OAc)_2$ в триоктилфосфине. Раствор загружали в олеиламин и нагревали до 205–235°C в течение 0.5 ч. Синтезированные НК имеют структуру ядро–оболочка, причем в ядре находится преимущественно никель, а в оболочке – палладий. Выход продуктов из различных ArBr и фенилацетилена в присутствии НК Ni(0)–Pd(0) и CuI в диизопропиламине при 80°C составил 90–95%. При одинаковом содержании Pd активность НК Ni–Pd примерно в 3 раза выше, чем НК Pd.

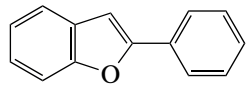
Пустотелые сферические НЧ Co (~50 нм) в присутствии CuI и PPh_3 (K_2CO_3, *N*-метил-2-пирролидон (NMP)) также оказались хорошими катализаторами реакции Соногаширы для ArBr и ArI [250]. Выход продуктов за 20 ч при 120°C был равен 82–90%. Предполагается образование интермедиатов R^1CoL_4X и $R^1CoL_n(C{\equiv}CR^2)$. НЧ Co(0) в качестве катализатора, по мнению авторов, обладают рядом преимуществ по сравнению с палладиевыми катализаторами – они намного дешевле, более просто синтезируются и могут применяться многократно.

Гетерогенный катализ реакции Соногаширы на НК Rh(0), нанесенных на различные носители, изучали в работе Ламберта и соавт. [251]. Катализаторы Rh(0)/γ-Al_2O_3 использовали в реакции PhI с PhC≡CH. Число оборотов катализатора для частиц размером ~2 нм в присутствии основания тетрабутилацетата аммония оказалось равным 562 при селективности по ДФА 57%. В случае частиц размером 8 нм величина TON в присутствии того же основания составила 2745 при селективности 76% и выходе ДФА 41%. В отсутствие основания величина TON и селективность процесса не зависят от размера НК. Из результатов исследования методом TEM следует, что НК родия существуют преимущественно в форме кубооктаэдров, демонстрируя грани Rh(100) и Rh(111). Повторное использование родиевого катализатора с НЧ показало значительно лучшие результаты для больших НК. Потери родия в этих экспериментах составили 0.1 ppm. Повышение активности катализатора при увеличении размера НК по данным этой статьи противоречит результатам изучения НК других металлов, например, НК серебра в работе [245].

Соединения Fe и In. Несмотря на увлечение переходными (Ni, Pd, Pt, Rh) и постпереходными (Cu, Ag, Au) металлами в гомогенном катализе, огромное число публикаций посвящено и катализу комплексами Fe(III) [252–254]. Обзор [253] содержит 1551 цитирование литературы. Много работ посвящено и катализу реакции Соногаширы разнообразными соединениями Fe(III). В работе Больма (Bolm K.) и соавт. [255] описано изучение реакции различных арилгалогенидов и алкинов в растворах солей и комплексов железа. Выбор комплексов железа базировался на исследованиях авторов реакций ArX с различными нуклеофилами, т.е. реакций нуклеофильного замещения – образования связей C–N [256], C–O [257] и C–S [258], катализируемых комплексами $FeCl_3$. Изучали влияние оснований, анионов и лигандов DMED, TMED, Phen и др., а также условий процесса на выход продуктов и время реакции [259]. Оптимальные условия: $FeCl_3$, DMED, Cs_2CO_3, растворитель – PhMe, температура – 135°C, время – 72 ч. В этих условиях синтезировано 19 продуктов реакции Соногаширы, 10 из которых получены с высокими выходами, достигающими 100%. Предполагается, что Льюисова кислотность солей Fe(III) играет основную роль в активации реагентов. Аналогичный дешевый, но не очень активный катализатор был предложен и для синтеза енинов из $R^1CH = CHI$ и $R^2CH{\equiv}CH$ [260].

При составе каталитической системы 15 мол. % $FeCl_3$, 30 мол. % Phen и Cs_2CO_3 в толуоле при 110°C проведен синтез 11 енинов с выходами 67–98% за 36–60 ч. Исследовали также диазотные лиганды (дипиридил (dipy), замещенные фенантролины и дихинолин) в типичных условиях реакции Соногаширы с различными основаниями и комплексами железа (хлорид, acac, акрилат) [260]. Наилучшие результаты были с $Fe(acac)_3$, dipy, Cs_2CO_3 за 42 ч при 135°C в толуоле. Получены продукты 22 синтезов с выходами 80–96% по изолированным продуктам.

Кросс-сочетание ArI с $RC_6H_4C{\equiv}CC(Me)_2OH$ с одновременным отщеплением ацетона и образованием $RC_6H_4C{\equiv}CAr$ легко происходит в водном растворе $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, катионного 2,2-дипиридила ($Br^-Me_3N^+$-dipy-$N^+Me_3Br^-$) и KOH в присутствии O_2 и порошка цинка [261]. Выход продукта при 140°C и при использовании $FeCl_3$ с содержанием железа 99.99% равен 99% за 48 ч. Катионный лиганд позволяет растворять дипиридильные комплексы Fe(III) в воде, что дает возможность использовать очень удобный протокол (H_2O, воздух). Без такого лиганда кросс-сочетания не наблюдается. Протокол обеспечивает также отсутствие реакции гомо-сочетания алкинов. Порошок Zn(0) увеличивает вероятность образования комплексов железа со степенью окисления 0, I и II. Кросс-сочетание PhC≡CH с *о*-иодфенолом легко происходит в растворах $FeCl_3$ с Phen в ксилоле (N_2, 120–145°C, 36 ч) [262]. Продукт кросс-сочетания в этих условиях практически количественно превращается в фенилбензофуран XVI **16** с выходом 82%. Синтезированы 7 различных арилбензофуранов с выходами 50–82%. Отметим, что в [263] на палладиевом катализаторе Pd/C с *о*-иоданилином был получен арилбензопиррол.



16

В работе [264] показано, что 4-иодтолуол реагирует с фенилацетиленом в системе $Fe(acac)_3$–ДМФ, Cs_2CO_3 при 140°C с выходом продукта кросс-сочетания 93% за 36 ч. В растворителе NMP выход составил 95% за 20 ч. При использовании микроволнового реактора скорость реакций увеличивается значительно – выход 94% достигается за 2.5 ч. Различные алкины с арильными и алкильными заместителями в реакциях с различными ArX превращаются в продукты с выходами 79–96%. Для такого же безлигандного протокола реакции Соногаширы предложена система, содержащая FeX_3 и CuI [265]. Так, 4-иоданизол не реагирует с фенилацетиленом в растворах $FeCl_3$ и $Fe(acac)_3$ в ДМФ в присутствии K_2CO_3. Добавки CuI (10%) в раствор $Fe(acac)_3$ в ДМСО при 140°C за 24 ч приводят практически к количественному выходу по ArX. Такие же результаты получены и с $FeCl_3$. При этом применение только CuI приводит к выходу 42%. Наличие в системе $FeCl_3$ подавляет гомо-сочетание и ArX, и PhC≡CH. Количественные выходы продуктов в ряду растворителей достигаются только в ДМСО. Было проведено 20 синтезов с различными ArI и PhC≡CH в системе $Fe(acac)_3$ (20 мол. %)–CuI (20 мол. %), содержащей K_3PO_4 в ДМСО, при 140°C в аргоне в основном с очень высокими выходами. Хорошо проходит и синтез арилбензофурана [262].

Интересно отметить, что в случае комплексов Fe(III) так же, как и при катализе комплексами палладия [219], возник вопрос о роли примесей в проявлении каталитической активности [266–269]. Бухвальд (Buchwald S.) и Больм (Bolm C.) [266] обратили внимание на то, что источник (фирма), выпускающий $FeCl_3$, и примеси в железе играют важную роль в каталитическом кросс-сочетании ArI различными ароматическими нуклеофилами. Так, предполагается, что примесь CuX в $FeCl_3$ в реакции арилирования пиразола (толуол, ДМДА, K_3PO_4, 135°C, 24 ч) повышает активность железного катализатора: при использования $FeCl_3$ с содержанием атомов железа >99.99%

получаются более низкие выходы продуктов, чем при содержании железа >98%. Выход продукта без $FeCl_3$, но в присутствии Cu_2O (3 ppm) составляет 77%, а в присутствии $FeCl_3$ с чистотой 99.99% и Cu_2O (5 ppm) – 78%. Аналогичные результаты получены при арилирования амидов, фенола и фенилмеркаптана.

В работе [267] тот же Больм и соавт. применяли соединения меди с концентрациями на уровне ppm для реакции кросс-сочетания PhI с нуклеофилами, т.е. использовали “гомеопатический катализатор” (или гомеопатические количества катализатора). Это определение для таких катализаторов было впервые введено в обзоре Белецкой и Чепракова [189]. В системе CuO–ДМДА в толуоле при 135°C и времени реакции 24 ч достаточными концентрациями CuO оказались 0.001–0.1 мол. % (0.001 мол. % соответствует 3 ppm Cu в системе с ArI). Аналогичная ситуация с примесями наблюдалась и в случае арилирования арилбромидом фенилборной кислоты (реакция Сузуки–Мияуры) [268]. Синтезированные комплексы $Fe(Py)_4Cl_2$, $Fe(Py)_3Cl_2$ и $FeCl_3(Py)_3$ оказались неактивными в этом синтезе. Предполагается, что в тех случаях, когда $FeCl_3$ катализирует данную реакцию, проявляется действие примеси палладия в железе. Известно, что соединения палладия катализируют реакцию Сузуки–Мияуры при концентрациях палладия на уровне ppb, т.е. 10^{-3} ppm.

Противоположный вывод о роли примесей в катализе реакции Соногаширы сделан в работе [269]. Авторы изучили реакцию PhI с PhC≡CH в растворах комплексов $FeCl_3$ (с чистотой >95%) с PPh_3 и дифосфинами, которая проходила вполне успешно – выход за 48 ч составил 98% при 135°C и содержании $FeCl_3$ 0.15 мол. % и лигандов 0.3 мол. %, т.е. при очень низкой загрузке катализатора. Исследования влияния чистоты коммерческого $FeCl_3$ показали, что переход от $FeCl_3$ (Fe > 95%, “S.D. Fine Chem.”) к Fe > 99.99% (“Aldrich”) приводит к повышению выхода ДФА с 96 до 99%. Проведено 18 синтезов для различных реагентов с выходами от высоких до очень высоких. Эти результаты, по мнению авторов, свидетельствуют, что реальным катализатором реакции является $FeCl_3$, а не примеси CuI, как это предполагалось в статьях Больма [266, 267]

Механизм катализа комплексами Fe(III) в реакции Соногаширы практически не изучался, но очень много полезных результатов было получено при исследовании реакций кросс-сочетания ArX с соединениями RMgX, в частности, с RC≡CMgBr [270–273]. Полученные результаты позволяют выдвигать гипотезы и о механизмах реакции Соногаширы, катализируемой соединениями Fe(III). Накамура (Nakamura M.) и соавт. изучали синтез ениновых соединений по реакции $R^1C{\equiv}CMgBr$ с $XCH = CHR$ (X = Br) в растворах $FeCl_3$–LiBr в ТГФ в интервале 0–50°C [268]. Выходы продуктов достигают 99% за 24 ч. Этинильные соединения Mg легко получаются по реакции MeMgBr с алкинами. Интересно, что каталитическая система Больма [255] не катализирует эту реакцию. Добавки LiBr повышают выход енинов с 12 до 85%. В реакции $C_6H_{13}C{\equiv}CMgBr$ с $BrCH = CHPh$ с добавками тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА, TMEDA) к $FeCl_3$ выход продукта составляет 60%. Синтезировано 14 различных продуктов. По мнению авторов сильная стабилизация связи Fe–C при наличии этинильных групп, установленная в работе [271], позволяет стабилизировать ферратные комплексы железа и остановить (замедлить) реакцию гомо-сочетания алкинильных субстратов. В этом же исследовании описано образование стабильных ферратных комплексов $Li_4[Fe(C{\equiv}CSiMe_3)_6]$. Работа [271] и собственные эксперименты позволили авторам [270] предложить первый механизм реакции C–C-сочетания с участием комплексов железа:

$$FeCl_3 + 5R^1C{\equiv}CMgBr_2^-Li^+ \rightarrow 1.5(R^1C{\equiv}C)_2 + [(R^1C{\equiv}C)_2Fe^0]^{2-}[M^+]_2(\mathbf{A})$$

(M – Li^+ или другой катион),

$$\mathbf{A} + R^2CH{=}CHBr \rightarrow [(R^1C{\equiv}C)_2Fe^{II}](CH{=}CHR^2)^-](\mathbf{B}) + MBr,$$

$$\mathbf{B} \rightarrow \text{enin} + [(R^1C{\equiv}C)Fe^0]^-[M^+](\mathbf{C}),$$

$$\mathbf{C} + R^1C{\equiv}CMgBr_2^-Li^+ \rightarrow \mathbf{A}.$$

Таким образом, каталитический цикл в этой схеме определяется комплексом Fe^0 (**A**). В работе найден очень показательный эффект ускорения реакции добавками LiBr. Отмечается также, что частичная потеря селективности в отношении геометрии исходных *E*-, *Z*-алкенилбромидов указывает на вовлечение процесса переноса электронов на стадии восстановительного элиминирования. Предложен также удобный и простой протокол синтеза енинов.

Весьма существенные данные о механизме кросс-сочетания R^1X с R^2MgX получены в работе [272], в которой описан синтез нестабилизированных лигандами железоорганических комплексов и изучена их реакционная способность в реакции кросс-сочетания. Авторы сообщают, что достигнут частичный консенсус о формальных СТО железа. Сообщается о переходах комплексов в Fe(II)/Fe(0), Fe(0)/Fe(II) или Fe(I)/Fe(III). Разные точки зрения связаны с отсутствием серьезных исследований структуры и реакционной способности железоорганических производных, лишенных стабилизирующих лигандов. Интересно, что в одинаковых условиях в присутствии $FeCl_3$–LiBr MeMgBr

не реагирует с 4-ClC_6H_4COOMe, но EtMgBr взаимодействует с этим галогенидом, образуя продукты кросс-сочетания с выходами >95%. Это различие объясняется тем, что EtMgBr способен к β-H-элиминированию с выделением этилена из фрагмента $[FeC_2H_5(Br)]$. В результате в ходе реакции образуются этилен, этан и комплекс Fe(–II) $-Fe(MgBr)_2$. В реакциях алкилгалогегидов формируются также комплексы $[Fe(C_2H_4)_4][Li(TMEDA)]_2$ и $[Fe(cod)_2][Li(DME)]_2$. Кроме того, авторы показали, что в реакциях MeMgBr и PhMgBr с $FeCl_2$ синтезируются ферраты Fe(II) $[Me_4Fe^{2-}Li(OEt_2)_2^{2+}(MeLi)]$ и Fe(0) $[Ph_4Fe^{4-}Li(OEt_2)_4^{4+}]$. Ферратный комплекс Fe(II) катализирует кросс-сочетание MeMgBr с различными арилбромидами и арилтрифлатами. В работе Фюрстнера (Furstner A.) и соавт. [272] приведено много структур комплексов железа с СТО –II, 0, +I, +II и предложенных механизмов реакции кросс-сочетания. В результате авторы сформулировали 3 варианта маршрутов образования Ar–R из ArX и RMgX (схема 13):

– маршрут, в котором восстановительное элиминирование из $L_2Fe(Ar)(R)$ происходит одностадийно;

– маршрут, в котором ВЭ идет с переносом электрона и образованием $Ar_2Fe^{III}(R)L$ и $ArR + ArFe^{I}L_2$;

– маршрут, в котором участвуют комплексы Fe^0 и $Fe^{-II}(MgBr)_2$, а также комплексы $ArFe^0L_2(MgX)$ и $ArFe^0(R)(MgX)_2$.

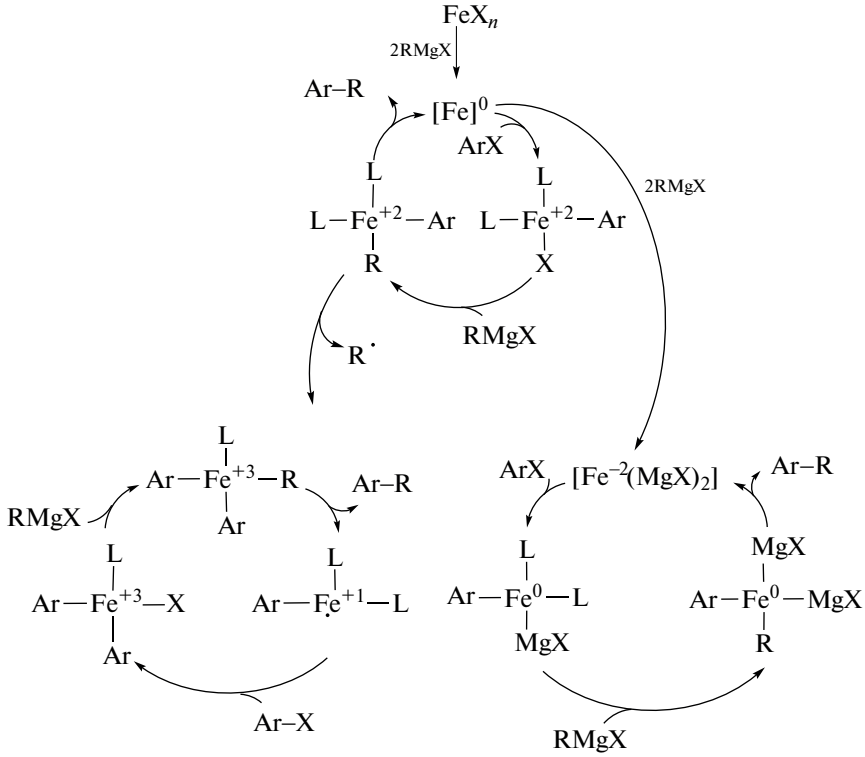
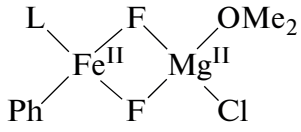


Схема 13. Вероятные маршруты синтеза Ar–R [272].

Интересные продукты и интермедиаты получены с комплексами CpFeX и Cp*FeX – $CpFe(CH_2Ph)L_2$ и $Cp^*Fe(C_3H_5)(C_2H_4)$, также обсуждены механизмы соответствующих стадий реакции кросс-сочетания.

Экспериментальное и теоретическое исследование влияния N-гетероциклических насыщенных и ненасыщенных карбеновых лигандов (NHC) и фторидных ионов при использовании фторидных солей Fe, Co и Ni на реакцию кросс-сочетания опубликовано в большой статье М. Накамуры [273]. Эти системы оказались прекрасными катализаторами реакции кросс-сочетания Ar^1MgBr с Ar^2Cl с получением несимметричных бисарилов (без комплексов палладия и фосфиновых лигандов!). Роль фторид-ионов заключается в образовании устойчивых металлатов $[Ar^1Fe^{II}F_2]MgBr$ – ключевых интермедиатов в предполагаемых каталитических циклах. В стадиях механизма важную роль играет сильная координация F^- с Fe(II), которая тормозит восстановление железа и промотирует формирование ферратов в высоких СТО. Предложен механизм изученной реакции с участием M^0L_n/M^{II} и $Ar^1Fe^{II}/Ar^1Ar^2Fe^{IV}$. Рассмотрены также механизмы на основе расчетов (DFT)

с участием биметаллических интермедиатов **17** с фторидными мостиками:



17

Комплекс **17** с насыщенным NHC-лигандом диметилимидазолином реагирует с PhCl. В общем случае получают три продукта: $Ar^1–Ar^2$, $Ar^1–Ar^1$ и $Ar^2–Ar^2$. Выбором условий и комбинаций лигандов удается свести процесс гомо-сочетания до 5%. В качестве NHC-лигандов использовали мезитиленовые и изопропильные производные имидазола и имидазолина. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты (DFT) подтвердили, что образование фторидных ферратов с Fe(II) определяет высокую селективность по отношению к реакции кросс-сочетания. В работе синтезировано множество продуктов кросс-сочетания и проведена оптимизация условий 5 синтезов.

Высокие активность катализатора и селективность процесса в случае применения комплексов Fe(II) достигнуты с арилхлоридами, в случае Co(II) –с гетероароматическими арилами, а в случае Ni(II) – в реакциях арилбромидов со стерически затрудненными субстратами. Рассмотренная выше работа [273] 2009 г. является отличным обзором литературы (137 цитирований).

Если вернуться к механизмам реакции Соногаширы, катализируемой комплексами $FeCl_3$, становится очевидным, что результаты описанных выше исследований реакций кросс-сочетания с участием RMgX позволяют предложить основные ее стадии с участием комплексов Fe(II), Fe(I) и Fe(0) при замене RC≡CMgX на RC≡CH в присутствии оснований. Вариант механизма трехмаршрутной реакции Соногаширы представлен на схеме 14 (число маршрутов определяется разностью числа стадий и числа линейно независимых интермедиатов).

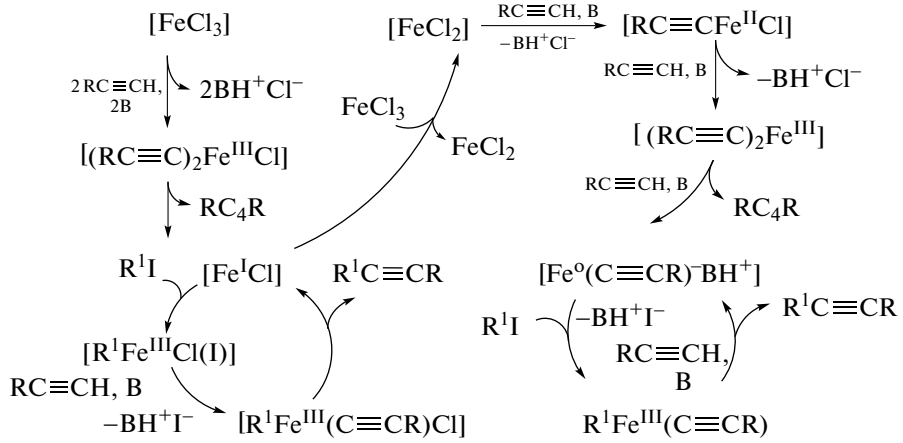


Схема 14. Предполагаемый трехмаршрутный механизм реакции Соногаширы в растворах комплексов Fe(II), Fe(I) и Fe(0).

В заключение раздела, связанного с соединениями железа, отметим работу, посвященную гетерогенному “железному” катализатору – парамагнитному магнетиту Fe_3O_4 [274]. Магнитные свойства НЧ Fe_3O_4 давно привлекают исследователей возможностью легкого выделения катализатора из реакционной среды, включая и катализатор на носителе (см. обзор в [274]). Авторы использовали НЧ (<30 нм), полученные из образцов железа с содержанием Fe от 18 до 99.99% (разные источники), в этиленгликоле с K_2CO_3 при 125°C.

Наличие примесей Pd, Ni, Cu и Cr установлено методом эмиссионной спектрометрии (ICP-анализ). Например, в образцах НЧ, полученных в реакциях с $FeCl_2$ и $FeCl_3$, с содержанием Fe 99% в обоих образцах НЧ (“Merck”) количество примесей составляло (ppb): Pd – 850, Cu – 3, Ni – 65, Co – 563. Исследовали также наличие примесей в этиленгликоле и K_2CO_3. Выход продукта в реакции иодтолуола с фенилацетиленом был равен 75–88%. Интересно, что добавки солей Pd и Cu в количестве 200–1000 ppb при отсутствии Fe_3O_4 приводят к выходам продукта около 40 и 10% соответственно, а присутствие в растворе 5 мол. % НЧ Fe_3O_4 повышает выход до 88%.

В результате многочисленных экспериментов установлено, что лучшим из растворителей (ДМФ, толуол, этиленгликоль, NMP) является этиленгликоль (ЭГ). Использованный протокол позволил синтезировать 19 продуктов кросс-сочетания различных ArI, ArBr и гетероароматических ArX с различными арил- и алкинилалкинами. Проде-

монстрировано удобство полного извлечения катализатора с помощью внешних магнитов и показана 5-кратная воспроизводимость результатов с выходами 89–92%.

Гетерогенные катализаторы реакции кросс-сочетания 8, 9 и 10 групп Периодической системы элементов уже обсуждались в этом обзоре (Co, Fe, Pd, Rh). Отметим еще Ru/Al_2O_3 [275]. Стабилизированные додециламином НЧ Ru на Al_2O_3 катализируют реакции Хека и Сузуки [276]. Отмечается, что коллоидные НЧ с размерами 2–3 нм удовлетворительно согласуются по структуре и свойствам с НЧ, извлекаемыми из каталитических систем для синтеза Хека в условиях гомогенного катализа комплексами $[RuCl_2(n\text{-кумол})_2]$ в присутствии НЧ NaOAc. Исследование НЧ Ru на разных носителях [275] показало, что при содержании рутения на носителе в количестве 2.2–8.5 мас. % НЧ равномерно распределяются на поверхности носителя с диаметром частиц носителя 2.3–10 нм. Наиболее активными носителями в реакции $4\text{-}AcC_6H_4I$ с PhC_2H (5 мол. % Ru/носитель и 10 мол. % $CuCl_2$ в растворе Et_3N и CH_3CN) при 90°C за 12 ч оказались активированные угли и Al_2O_3. Выход продукта реакции кросс-сочетания составил 90%. В отсутствие $CuCl_2$ этот показатель был равен 70%. По данным авторов, описанная выше каталитическая система – первый пример применения гетерогенного рутениевого катализатора в реакции Соногаширы. Оптимальный катализатор без $CuCl_2$ был проверен в синтезе 14 продуктов с разными арилиодидами и алкинами и показал высокие результаты – выход продуктов составил 66–98%. В двух циклах использования его каталитическая активность оставалась постоянной.

В заключении Раздела 3.3 отметим удивительный факт катализа реакции кросс-сочетания Соногаширы хлоридом непереходного металла In ($InCl_3$) [277], который оказался весьма эффективным катализатором. Так, сухой $InCl_3$ в сухом бензоле при 80°C (рефлюкс) осуществляет синтез продукта из RC_6H_4I и PhC_2H с выходом 80% за 3.5 ч, а не за 20 и 48 ч! Еще 9 ArX (Cl, Br, I) за 3.5–4 ч превращаются с выходами 75–83%. Свойства $InCl_3$ как кислоты Льюиса известны, поэтому образование интермедиата $In(C{\equiv}CR)_nCl_{3-n}$ вполне вероятно, как и вообще синтез индийорганических соединений в отсутствие оснований. Известные соединения индия в СТО II и I весьма неустойчивы, а степени окисления интермедиатов в этом синтезе пока не ясны. Дальнейшая судьба комплексов $InCl_3$ не ясна, тем более в связи со слабой окислительной способностью In(III), и то только в щелочной среде. Вопрос о присутствии примесей переходных металлов в In(III) в работе не обсуждался.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ АЛКИНОВ, КАДИО–ХОДКЕВИЧА И СОНОГАШИРЫ И В БЛИЗКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В заключении рассмотрим с небольшими комментариями интермедиаты со связями M–C и другие промежуточные комплексы, встречающиеся в рассмотренных в обзоре реакциях, а также и в близких по механизму реакциях алкинов (реакции окисления, окислительного галогенирования и карбонилирования, димеризации и олигомеризации алкинов и реакции присоединения к алкинам молекул HX). Для этого обобщения использованы статьи, процитированные в обзоре и в монографиях [3, 7, 8, 70, 167, 278–295].

4.1. Соединения Cu(I, II и III)

Во введении к этому разделу отметим фундаментальные работы Д. Мейерштейна (Meyerstein D.) с сотр., которые развивались в течение последних 40 лет [278–289]. Они посвящены исследованию нестабильных и очень реакционноспособных соединений RCu^{I}, RCu^{II} и RCu^{III}, формирующихся из различных свободных радикалов $R^{\cdot}$ и солей меди. Изучены кинетика образования радикалов в условиях радиолиза различных сред *in situ*, кинетика и механизм превращений радикалов. В работах [278–281, 283] исследованы реакции образования и превращений соединений RCu^{II} и RCu^{III}, включая радикалы, полученные из спиртов $^{\cdot}R^1R^2(OH)$, с формированием $Cu^{II}CH_3^+$, $Cu^{III}CH_2Ph^{2+}$ и $LCu^{III}CR^1R^2(OH)^{2+}$. Реакция β-элиминирования Cu^{III}–H из последнего интермедиата приводит $R^1R^2C{=}O$, а β-элиминирования Cu^{III}–OH – к олефинам [282]. Показано, что соединение $Cu^{III}C_6H_{10}(OH)^{2+}$ (из 2-гидроксициклогексильного радикала) превращается с изомеризацией в циклопентильный альдегид C_5H_9CHO [286]. Таким образом, в присутствии сильного окислителя может быть реализована каталитическая реакция

$$C_6H_{10} + S_2O_8^{2-} \xrightarrow[H_2O]{Cu(II)} C_5H_9CHO + 2SO_4^2. \quad (LXI)$$

Из радикала $^{\bullet}CH_2CH(NH_2)COOH$ и Cu(I) можно получить $CH_2{=}CHCOOH$ при β-элиминирования Cu^{II}–NH_2 или CH_3CHO при β-элиминирования Cu^{II}–COOH. Исследовано влияние различных лигандов на механизм и кинетику превращения соединений RCu^{II} и RCu^{III} [279, 280, 286, 288, 289]. В результате детального изучения кинетики реакций превращения σ-металлоорганических соединений меди (II) показано [285, 288], что соединения RCu(II) участвуют в реакциях гомолиза, гетеролиза (H_2O), β-элиминирова-

ния $Cu^{II}–X$ (X = H, OH, OR, NH_2), внедрения по связи $R–Cu^{II}$

$$Cu^{II}CH_3(CO) \rightarrow Cu^{II}(CO)CH_3$$

и изомеризации. В работе [289] детально изучали механизм образования C_2H_6 из $M^{II}CH_3^+$, где M = Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Mn(II). Показано, что судьба RM^{n+1} зависит от природы L и состава среды. Систематическое исследование взаимодействия комплексов Cu(II) с алкильными радикалами с использованием стационарного и импульсного фемтосекундного фотолиза и ЭПР, а также квантово-химических методов было предпринято в работе Зубановой 296].

Если обратиться к алкинам, учитывая особую стабильность связи Cu–C≡, наблюдается образование разнообразных σ-металлоорганических интермедиатов меди в различных реакциях (схемы 15, 16, 17). Интермедиаты CuCH=CHX (схема 15) принимают участие в реакциях окислительного галоидирования алкинов (стадии 4–7, 11, 12), присоединения (стадии 8–10). Интермедиат CuC≡CH (CuC≡CR) участвует также в реакциях окислительного галоидирования (стадии 17–20, 22), ОД (21), димеризации (20) и олигомеризации (22). Интермедиаты R^1CuX_2, $R^1Cu(C≡CH)X$ – участники процесса Соногаширы.

На схеме 16 представлены интермедиаты, образующиеся с участием Cu(II), а возможно, также из π-комплексов Cu(II). Интермедиат R^1CuX превращается в R^1X (5) и в продукт реакции Соногаширы (6, 7), а соединение $RC≡CCu^{II}X$ (2) – в продукты реакций окислительного галогенирования (8) и окислительной дегидроконденсации (9). Винильный интермедиат XCuCH=CHX (3) участвует в реакции окислительного галогенирования (10). Интермедиат CuCH = CHC≡CH (4) окислительно галогенируется (11, 12, 13) с образованием 2-хлорвинилацетилена.

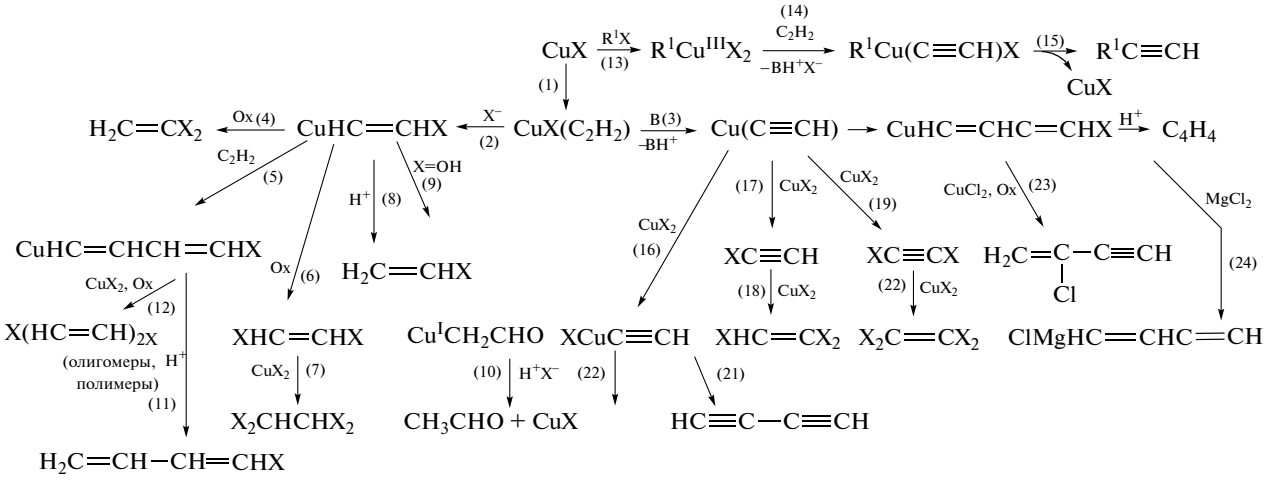


Схема 15. Интермедиаты, образующиеся участием CuCl.

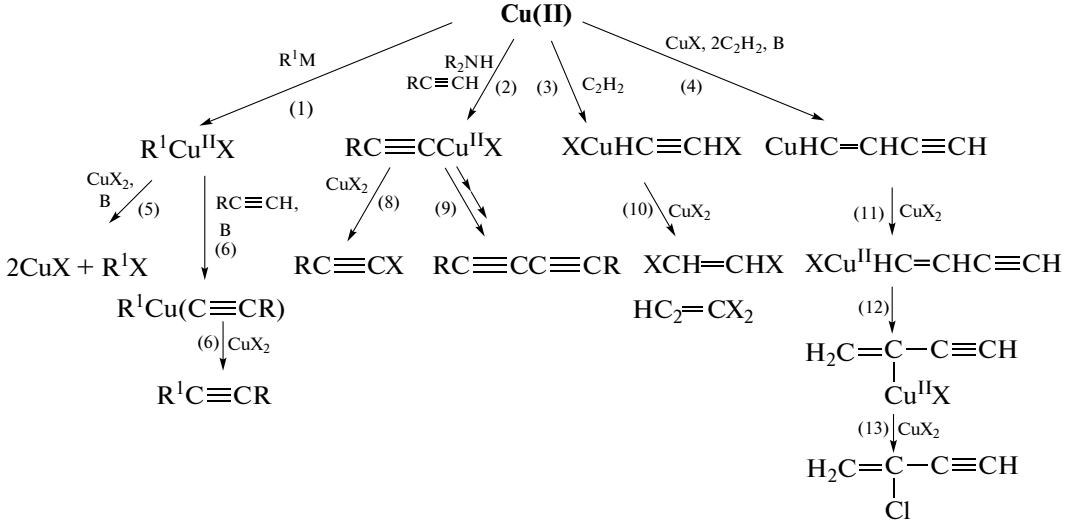


Схема 16. Интермедиаты, образующиеся с участием Cu(II).

Соединения меди RCu^{III} также принимают участие в механизмах каталитических реакций (схема 17). Используя CuX_2, через стадии (4, 5) приходим к бициклическому интермедиату (16), вероятнее всего (highly likely) участвующему в реакции ОД (16). Соединения $RCu^{III}X(I)$ (1) – интермедиаты реакциях Соногаширы (2, 3), при $R{=}C{\equiv}CR^1$ принимают участие и в реакциях окислительного кросс-сочетания алкинов с образованием $R^1C{\equiv}C{-}C{\equiv}CR^2$ (7, 8, 9). Стабильные комплексы Cu(III) с макроциклическими лигандами описаны в работах [7, 62].

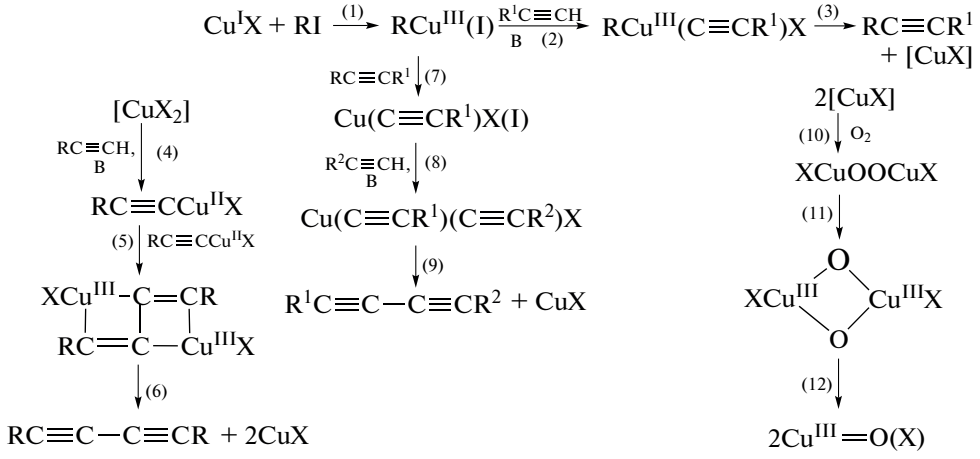


Схема 17. Образование интермедиатов RCu(III) и R_2Cu(III) с участием CuX и CuX_2 и Cu^{III}(X) с участием CuX.

В случае окислительных процессов с участием O_2, катализируемых комплексами Cu(I), важную роль играют кислородные комплексы, образующиеся по реакциям (10, 11, 12). Важно отметить роль многоядерных комплексов Cu(I) в каталитических превращениях алкинов, в том числе и в окислительных процессах. Эти комплексы описаны в работах [7, 70, 71].

Этинильные многоядерные комплексы имеют весьма разнообразную структуру (рис. 2) [1, 71]. Очень интересна структура и ацетиленидных комплексов, полученных при растворении Cu_2C_2 в концентрированных растворах CuCl–MCl [290].

4.2. Соединения Au(I) и Au(III)

Комплексы золота в катализе рассматриваются в многочисленных публикациях, например, в [291–295]. Отмечается высокая электрофильность (повышенная Льюисова кислотность) и возрастание окислительных свойств в ряду Cu < Ag <Au [292, 295]. Дативные свойства LAu^+ менее выражены по сравнению с Cu(I), но весьма заметны в карбеновых и карбиновых комплексах $Au{=}CHR^+$ и $Au{\equiv}CR^+$. Это приводит к появлению стабильных катионных интермедиатов [295–297]. В статье [298], посвященной катализу комплексами Au(I) реакций окисления алкинов, установлено образование α-оксокарбенового комплекса типа $[LAu{=}CR{-}C(O){-}R^1]^+$.

Действие сильного окислителя OZ^+ на π-комплексы Au(I) и приводит к интермедиату $[Au]{-}CR^1{=}CR^2OZ^+$, отщепляющему Z (Z – различные органические группы) с появлением карбенового интермедиата. Схема 18 (стадии 6, 14, 15). Интересно, что карбеновые комплексы Au(I) стабильнее соответствующих золотокарбениевых ионов. Другой вариант синтеза карбенового комплекса золота приведен на схеме 18. Комплексы Au(I) так же, как и комплексы Cu(I), играют важную роль в

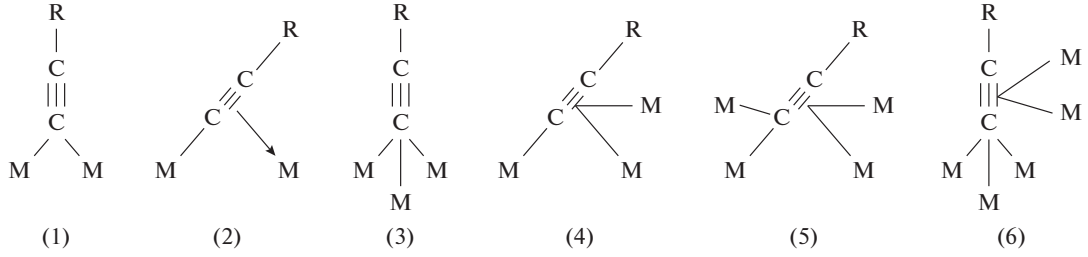


Рис. 2. Структуры этинильных комплексов, встречающиеся в многоядерных комплексах Cu(I) и других металлов.

окислительных реакциях. Комплексы LAuX реагируют с O_2 с образованием L(X)OOAu(X)L [299]. Гидридные комплексы LAuH с лигандом L = Ar_2NHC также легко взаимодействует с O_2 (при давлении 4–9 бар и температурах 40–60°C), превращаясь в LAuOOH. Реакция идет с кинетическим уравнением второго порядка, а величина КИЭ для k_H/k_D равна 2.4. Отмечу, что весь том 47(3) Account of Chemical Research в 2014 г. посвящен реакциям с участием золота.

На схеме 18 представлены интермедиаты, образующиеся из $LAuX_3$, и продукты их превращений в процессах С–С-сочетания (стадии 1, 2, 4, 3, 5), а также интермедиаты, формирующиеся из LAuX (6, 5) и продукты их превращений в реакциях Соногаширы (9–11), реакции кросс-сочетания R^1X и RZH с образованием связи С–Z (9, 12, 13), реакции ОД (1, 3, 5) и окислительного кросс-сочетания алкинов с винильными соединениями (1, 2, 9). Использование комплексов золота встречается во многих реакциях сочетания.

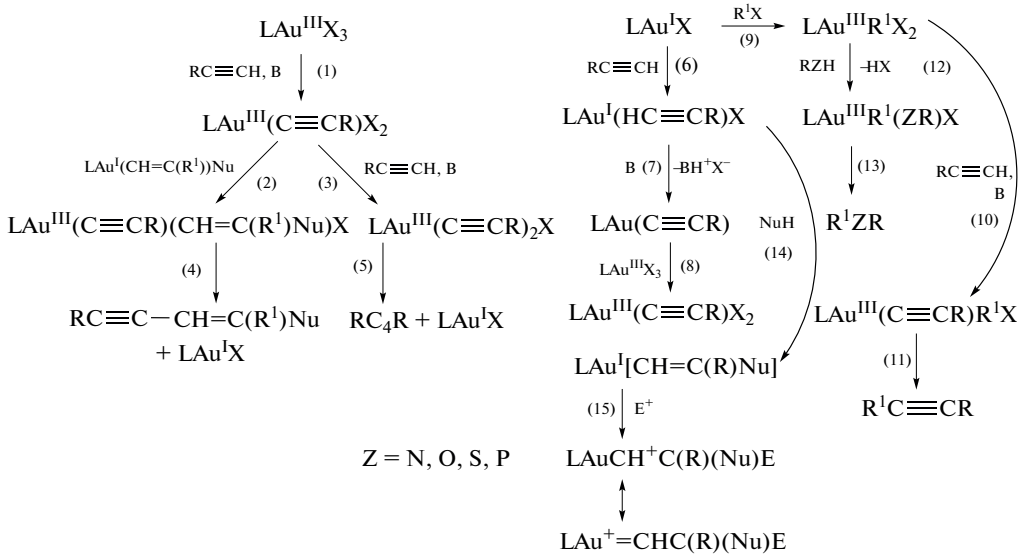


Схема 18. Участие комплексов LAuX и $LAu^{III}X_3$ в синтезах золотосодержащих интермедиатов.

4.3. Соединения Pd (0, I, II)

Комплексы палладия в различных степенях окисления весьма широко представлены в гомогенном металлокомплексном катализе. Это работы Моисеева, Генри, Мэйтлиса, Хека, Цудзи, Негиши и многих других исследователей (см. [58]). То же касается и реакций ОД, Соногаширы и других реакций образования связей С–С и С–гетероатом. На схемах 19–23 приведены интермедиаты, образующиеся из комплексов, образующихся из Pd(0), Pd(I) и Pd(II), и их превращения в процессах окисления, С–С-сочетания, окислительного галогенирования и карбонилирования, присоединения молекул HX. На схеме 19 мы видим реакции этинильных комплексов, полученных из C_2H_2 и терминальных алкинов, RC≡CX и R^1PdX. Это окислительное карбонилирование алкинов (1, 6–9), димеризация алкинов (1, 10–13), реакции с участием винилиденовых карбеновых интермедиатов (1–5) и неокислительное карбонилирование RC≡CX (14–16).

Комплексы Pd(0) эффективно взаимодействуют с различными R^1X (14, 15), в частности с алкил- и арилгалогенидами, в каталитических реакциях с H_2O, C_2H_2 с получением R^1COOH (17–19) и винилкетонов (17, 18, 20, 21), а также в синтезе ненасыщенных кетокислот (17, 18, 20, 22). Механизм синтеза Соногаширы в растворах Pd(0) представлен стадиями (17, 26, 27).

На схеме 20 представлены интермедиаты, образующиеся из комплексов Pd(I) и участвующие в основном в реакциях окислительного и неокислительного карбонилирования до α-, β-ненасыщенных и насыщенных кислот и эфиров и соответствующих ангидридов. Катализ реакций Соногаширы и других процессов С–С-сочетания комплексами Pd(I), насколько известно автору настоящего обзора, не изучался. Относительно σ-палладоорганических соединений Pd(II) существует огромное количество информации, которую полно отразить в этом обзоре не реально. На схеме 21 приведены интермедиаты и стадии, связанные с обра-

зованием и превращениями этинильных комплексов Pd(II), полученных из комплексов Pd(I): это реакции карбонилирования (4–7), ОД (1, 8, 9), окислительного аминирования алкинов (1, 3), а также синтезы с участием комплексов Pd(IV) (10–12).

По схеме 22 можно познакомиться с винильным направлением превращений алкинов. Это окислительные реакции галоидкарбонилирования (1, 4–6), галоидирования (1, 12–14), гидратации (1, 7) и синтеза ненасыщенных альдегидов (1, 8, 9) и η^3-аллильных комплексов (1, 8, 10). При нагревании η^3-аллильных комплексов получаются акролеин и формальдегид [7, 8]. На схеме 23 представлены интермедиаты (1, 2, 3), которые формируются из CO и H_2O (1), CO и ROH (2), из CO и R_2NH (3). Эти интермедиаты, кроме реакций окислительного и аддитивного карбонилирования алкинов (1, 5, 7, 8), (1, 5, 6) и (2, 13, 15, 16), участвуют в каталитических реакциях с олефинами, диенами и циклоолефинами [58]. Гидридный комплекс палладия (17) является активным центром в реакциях карбонилирования алкинов (18, 19) и олефинов (20, 21). На схеме 23 можно проследить 2 маршрута синтеза акрилатов – (2, 13, 15) и (1, 4, 18, 19), а также 2 маршрута окислительных синтезов α-, β-ненасыщенных кислот и ангидридов (1, 5, 7, 8) и эфиров (2, 13, 16, 17). Разнообразие палладиевых интермедиатов позволяет генерировать гипотезы механизмов, которые экспериментально и теоретически можно подвергать дискриминации [58].

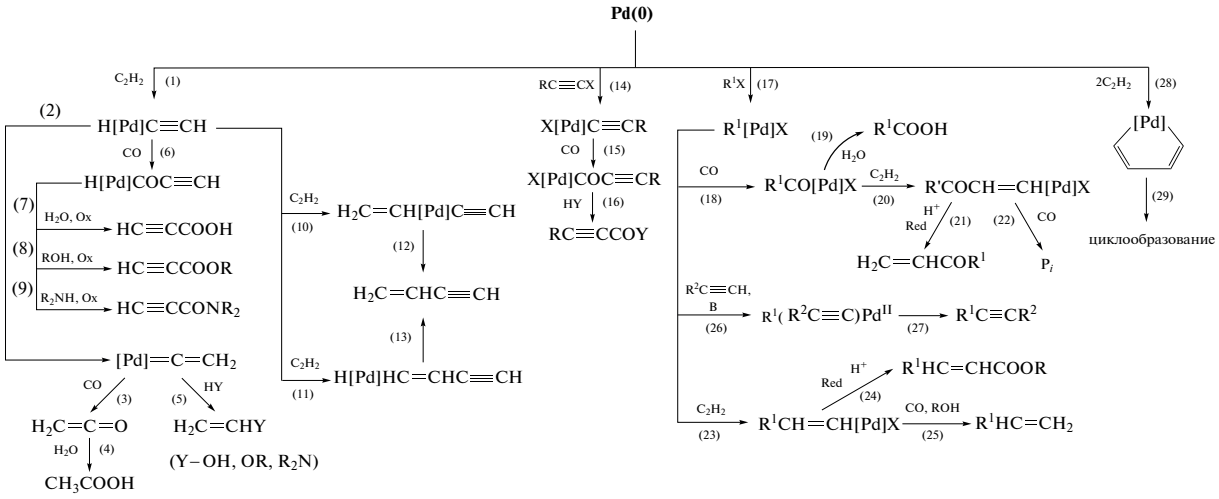
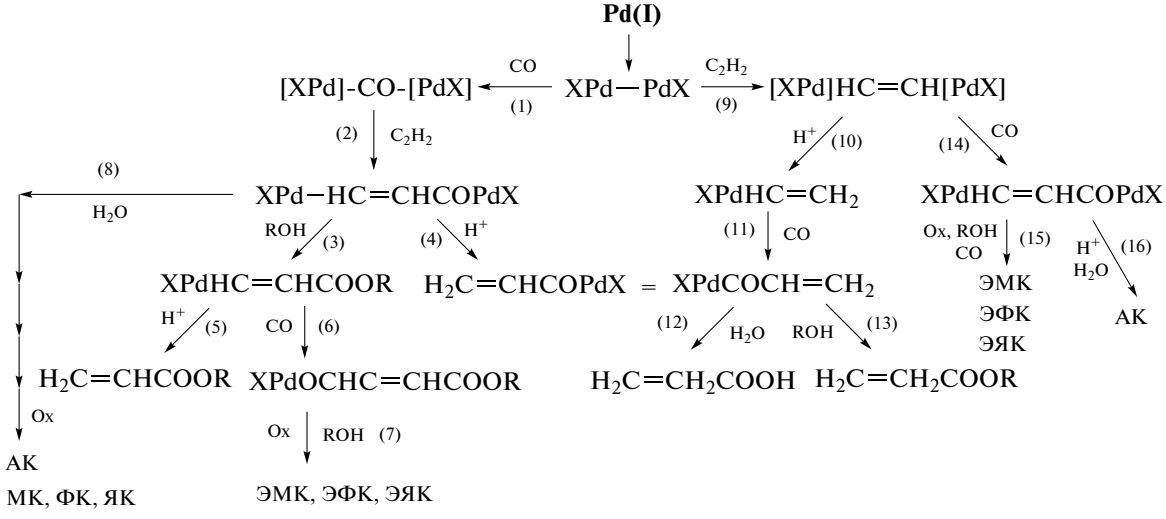


Схема 19. Механизмы и интермедиаты реакций с участием этинильных комплексов, образующихся из комплексов Pd(0).



МК – малеиновая кислота, ФК– фумаровая кислота, ЯК – янтарная кислота, АК – акриловая кислота
ЭМК – эфир малеиновой кислоты, ЭФК – эфир фумаровой кислоты, ЭЯК – эфир янтарной кислоты

Схема 20. Интермедиаты и стадии, связанные с участием этинильных комплексов Pd(II), полученных из исходных комплексов Pd(I).

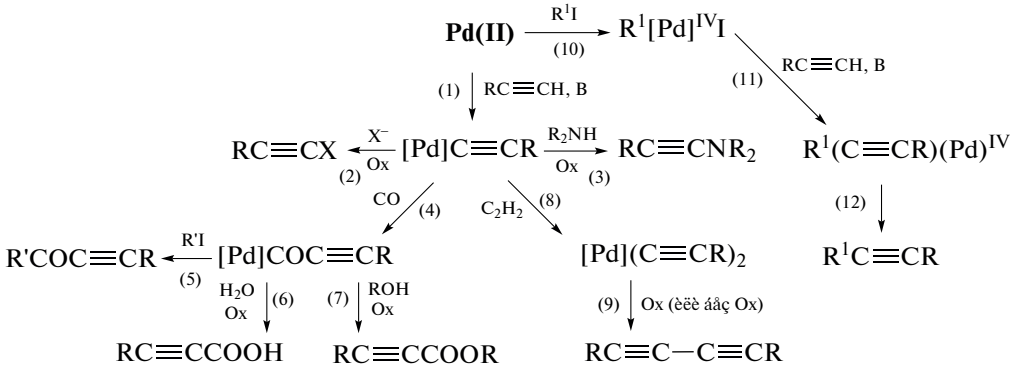


Схема 21. Этинильные интермедиаты, образующиеся непосредственно из алкинов и Pd(II).

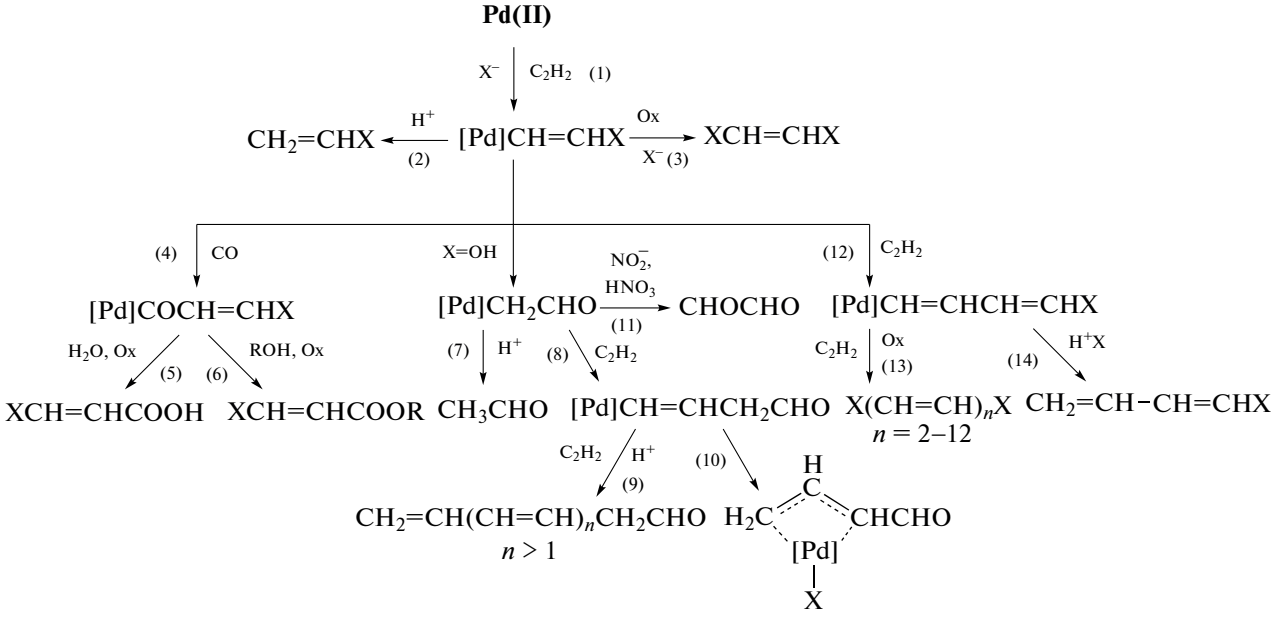


Схема 22. Винильные, алкенильные и другие палладийорганические интермедиаты, полученные с участием комплексовPd(II).

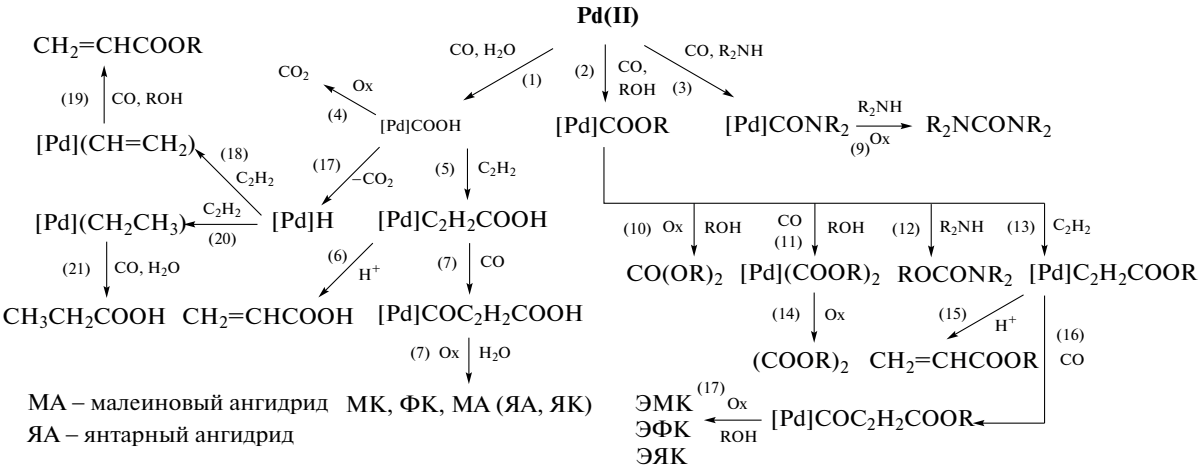


Схема 23. Интермедиаты и стадии, образующиеся с участием CO и комплексов Pd(II).

4.4. Соединения Fe(0, I, II, III)

В тексте Раздела 1.3 было приведено много механизмов и интермедиатов, содержащих атомы железа, поэтому на схеме 24 представлен лишь один механизм реакции Соногаширы с комплексом Fe(I) в качестве катализатора (1, 2, 3). Очень большой материал по катализу соединениями железа собран в обзоре [254]. На схеме 24 показаны металлоорганические соединения железа с различными СТО железа. Как видно, различные этинильные комплексы встречаются в случае Fe(0), Fe(II) и Fe(III). Поэтому нет ограничений для выбора маршрутов механизмов в различных каталитических системах, содержащих железо.

Fe(0, I, II, III)

Fe(0)	Fe(I)	Fe(II)	$FeCl_3$
$Fe^0(C{\equiv}CR)_2(M^+)_2$	Fe^ICl	$Fe^{II}(C{\equiv}CR)_2$	$Ar_2Fe^{III}(R)L$
$[Fe^0(C{\equiv}CR)][BH^+]$	(1) $\downarrow R^1I$	$Fe^{II}(C{\equiv}CR)Cl$	$[Ph_4Fe^{III}][Li(OEt)_2]$
$ArFe^0L_2(MgX)$	$R^1Fe^{III}Cl(I)$	$L_4Fe^{II}(C{\equiv}CR)_2$	$[PhFeF_3]^{III}[Mg(OMe_2)Cl]$
$ArFe^0R(MgX)_2$	(2) $\downarrow RC{\equiv}CH$, B	$R^1Fe^{II}(C{\equiv}CR)$	$R^1Fe^{III}(C{\equiv}CR)Cl$
$[Ph_4Fe^0][Li(OEt_2)]_4$	$R^1Fe^{III}(C{\equiv}CR)Cl$	$CpFe^{II}(CH_2Ph)$	
	(3) $\downarrow RC{\equiv}CH$, B		
	$R^1C{\equiv}CR \leftarrow Fe^{II}(C{\equiv}CR)_2(CH{=}CHR^1)[M^+]$		

Схема 24. Интермедиаты, содержащие Fe в степенях окисления (0, I, II и III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены 3 реакции алкинов – реакция окислительной дегидроконденсации (ОД), синтезы Кадио–Ходкевича и Соногаширы. Во всех случаях были детально критически проанализированы кинетические закономерности и природа интермедиатов, Глава 4. Учитывая теоретическую и практическую важность рассмотренных процессов, в обзоре в краткой форме представлены и обсуждены многочисленные экспериментальные протоколы синтезов. Примеры использования в химической и фармакологической промышленности приведены в монографиях и в ряде обзоров, упомянутых в тексте [7, 15, 70, 168, 169, 254, 291, 293, 294 и 297].

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность аспиранту кафедры Физической химии РТУ–МИРЭА Карену Егиазаряну за неоценимую помощь в оформлении этого обзора, д.х.н. Л.Г. Феденок за очень полезные дисскусии, касающиеся механизмов ОД реакции, докторам химических наук и профессорам О.Л. Калия и Л.Г. Бруку за ценные советы по содержанию и структуре обзора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Темкин О.Н.* “Золотой век” гомогенно-каталитической химии алкинов: димеризация и олигомеризация алкинов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № С. 683.
2. *Темкин О.Н., Брук Л.Г.* Использование понятия “степень окисления атома” и электронных балансов в редокс-процессах в органической и элементоорганической химии // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2014. Т. 58. № 5–6. С. 90.
3. *Modern Alkyne Chemistry*. Catalytic and Atom-EconomicTransformations. Eds. *Trost B.M., Li Ch.-J.* Weinheim: Wiley–VCH. 2015. 424 p.
4. *Stefanj H.A., Guarezemini A.S., Cella R.* // Tetrahedron. 2010. 66. P. 7871.
5. *Котляровский И.Л., Шварцберг М.С., Фишер Л.Б.* / В сб.: Реакции ацетиленовых соединений. Новосибирск: Наука, 1967. С. 173.
6. *Темкин О.Н., Флид Р.М.* Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М.: Наука, 1968. 212 с.
7. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А.* Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.
8. *Lu W., Zhou L.* Oxidation of C–H Bonds. Wiley & Sons, 2017. Ch. 8. P. 209.
9. *Friis S.D., Pirnot M.T., Dupuis L.N., Buchwald S.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 7242.
10. *Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М., Асеев Ю.Г., Недошивин Ю.Н., Касаточкин В.И., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. С. 389.

11. *Eglinton G., Mc Grae W.* Advances in Organic Chemistry. Methods and Results. 1963. V. 4. P. 225.
12. *Sondheimer F.* // Pure Appl. Chem. 1963. V. 7. P. 363.
13. *Bohlmann F.* / In: Chemistry of Acetylenes. Ed. H.G. Viehe. New-York: M. Dekker, 1969. Ch. 14. P. 977.
14. *Siemsen P., Livingston R.C., Diederich F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 19. P. 2632.
15. Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science. Eds. Diederich F., Stang P.J., Tykwinski R.R. Weinheim: Wiley–VCH, 2005.
16. *Allen S.E., Walvood R.R., Padilla-Salinas R., Kozlowcki M.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 6234.
17. *Залькинд Ю.С., Фундылер Б.М.* // Журн. орг. химии. 1936. Т. 6. С. 530.
18. *Залькинд Ю.С., Айзикович М.А.* // Журн. орг. химии. 1937. Т. 7. С. 227.
19. *Залькинд Ю.С., Фундылер Б.М.* // Журн. орг. химии. 1939. Т. 9. С. 1725.
20. *Straus F.* // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1905. B. 342 (5). S. 190.
21. *Akhtar F., Richards T.A., Weedon B.C.L.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 933.
22. *Balcioglu N., Uraz I., Bozkunt C., Sevin F.* // Polyhedron. 1997. V.16. № 2. P. 327.
23. *Salkind J.S., Fundyler B.M.* // Chem. Berichte. 1936. B. 69. S. 128.
24. *Залькинд Ю.С., Гвердцители И.М.* // Журн. орг. химии. 1939. Т. 9. С. 971.
25. *Bowden K., Heilbron I., Jones E.R.H., Sargent K.H.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1579.
26. *Heilbron I., Jones E.R.H., Sondheimer F.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1586.
27. *Залькинд Ю.С., Коляскина З.Н.* // Журн. орг. химии. 1952. Т. 22. С. 2148.
28. *Мкрян Г.М., Папазян М.А.* // Докл. АН Арм. ССР. 1953. Т. 16. С. 17.
29. *Bohlmann F., Viehe H.G.* // Chem. Berichte. 1954. B. 87. S. 712.
30. *Клебанский А.Л., Грачев И.В., Кузнецова О.М.* // Журн. орг. химии. 1957. Т. 27. С. 2977.
31. *Cameron M.D., Bennett E.G.* // J. Org. Chem. 1957. V. 22. P. 557.
32. *Copenhaver J.W., Bigelow M.H.* Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry. New-York, 1949. P. 121.
33. *Reppe W.* // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1955. B. 596. S. 51.
34. *Franke W., Meister H.* // USA Pat. № 2796442, CA, 1957. V. 51. 17984.
35. *Hay A.S.* // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1275.
36. *Hay A.S.* // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 3320.
37. *Eglinton G., Galbraith A.R.* // Chem. Ind. 1956. P. 737.
38. *Eglinton G., Galbraith A.R.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 889.
39. *Sondheimer F., Amiel Y.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 4178.
40. *Sondheimer F., Amiel Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5817.
41. *Sondheimer F., Amiel Y.J., Wolovsky R.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 6263.
42. *Sondheimer F., Wolovsky R., Ben-Efraim D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 1686.
43. *Sondheimer F., Wolovsky R.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 260.
44. *Yadav J.S., Reddy B.V.S., Reddy K.B., Uma K., Prasad A.R.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 6493.
45. *Li Y.-N., Wang J.-L., He L.-N.* // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. P. 3485.
46. *Wang D., Li J., Gao T., Hou S., Chen B.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 45.
47. *Adimurthy S., Chandi C., Malakar C.C., Beifuss U.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 5648.
48. *Zhu M., Jin J.C., Tong J.Y.* // J. Chem. Res. 2008. I. 4. P. 218.
49. *Alcaide B., Almendros P., Carrascosa R., Rodriguez-Acehes R.* // Eur. J. Org. Chem. 2008. P. 1375.
50. *Balaraman K., Kesavan V.* // Synthesis. 2010. № 20. P. 3461.
51. *Bedard A.-C., Collins S.K.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19976.
52. *Bedard A.-C., Collins S.K.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 6420.
53. *Godin E., Bedard A.-C., Raymond M., Collins S.K.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 7576.
54. *Clifford O.A., Waters W.* // J. Chem. Soc. 1963. P. 3056.
55. *Bohlmann F., Schönowsky H., Inhoffen E., Grau G.* // Chem. Berichte. 1964. B. 97. S. 94.
56. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Шварцберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1973. Т. 9. С. 1781.
57. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Шварцберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1975. Т. 11. С. 2492.
58. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Шварцберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 922.
59. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Шварцберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1976. Т. 12. С. 1395.
60. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Шварцберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. С. 1425.
61. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Шварцберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. С. 1429.
62. *Феденок Л.Г.* Механизм и синтетические возможности некоторых реакций ацетиленовых соединений. Дисс. ... д.х.н. Новосибирск, Институт химической кинетики и горения СО РАН, 2008.
63. *Fedenok L.G., Shvartsberg M.S.* // Tetrahedron Lett. V. 52. P. 3776.
64. *Tolman W.B.* // Acc. Chem. Res. 1997. V. 30. P. 227.
65. *Holland P., Tolman W.B.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 190–192. P. 855.
66. *Хоан Х.М.* Физико-химические основы каталитического синтеза диалкинов. Дисс. ... к.х.н. М.: МИТХТ, 1990.
67. *Хоан Х.М., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 266.
68. *Хоан Х.М., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 367.
69. *Сладков А.М., Гольдинг И.Р.* // Успехи химии. 1979. Т. 10. № 9. С. 1625.

70. *Temkin O.N.* Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic aspects and mechanisms. Wiley, 2012. 806 p.
71. *Мыхаличко Б.М., Темкин О.Н., Мыськив М.Г.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 1042.
72. *Mc Connell H.M., Davidson H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 7. P. 3168.
73. *Mc Connell H.M., Weaver H.E.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 2. P. 304.
74. *Wilson E.E., Oliver A.G., Hughes R.P., Ashfeld B.L.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 5214.
75. *Secutowski D.G., Stucky G.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. 1376.
76. *Erker G.* // Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 456.
77. *Rosenthal U., Görls H.* // J. Organomet. Chem. 1992. V. 439. P. C36.
78. *Rosenthal U., Ohff A., Tillack A., Baumann W.* // J. Organomet. Chem. 1994. V. 468. P. C4.
79. *Pellny P.-M., Burlakov V.V., Peulecke N., Spannenberg A., Kempe R., Rosenthal U.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 578. P. 135.
80. *Бурлаков В.В.* Ацетиленовые комплексы металлоценов IV Б (4) группы. Дисс. ... д.х.н. М.: ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова, 2012.
81. *Wendlandt A.E., Suess A.M., Stahl S.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 11062.
82. *Rosenthal U., Ohff A., Baumann W., Kempe R., Tillack A., Burlakov V.V.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2903.
83. *Rosenthal U., Pubst S., Arndt P., Ohff A., Tillack A., Baumann W., Kempe R., Burlakov V.V.* // Organometallics. 1995. V. 14. P. 2961.
84. *Pubst S., Arndt P., Heller B., Baumann W., Kempe R., Rosenthal U.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. № 10. P. 2454.
85. *Heeres H.J., Nijhoff J., Teuben J.H.* // Organometallics. 1993. V. 12. P. 2609.
86. *Choukroun R., Cassoux P.* // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 494.
87. *Zhao J., Zhang S., Zhang W.-X., Xi Z.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 270–271. P. 2.
88. *Lttenauer M.S., Mobian P., Barloy L.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 459. P. 214.
89. *Evans W.J., Keyer P.A., Ziller J.W.* // Organometallics. 1993. V. 12. № 7. P. 2618.
90. *Хоан Х.М., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 6. С. 889.
91. *Coates G.E., Parkin C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 22. P. 59.
92. *Corfield P.W.R., Shearer H.M.M.* // Abst. Am. Cryst. Assoc. Meeting. Bozeman. Mont. 1964. P. 96.
93. *Blake D., Calvin G., Coates G.E.* //Proc. Chem. Soc. 1959. P. 396.
94. *Gmelin Handbook of Inorganic Chem*. 8th Ed. Organocopper Compounds. Springer–Verlag Berlin Gmbh., 1986. V. 60. P. 3.
95. *Bedford R.R., Hill A.F., Thompsett A.R., White A.J.P., Williams D.J.* // Chem. Comm. 1996. P. 1059.
96. *Collman J.P., Kang J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 844.
97. *Nast R., Pfab W.* // Chem. Berichte. 1956. B. 89. S. 415.
98. *Negishi E.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1440.
99. *Kamata K., Yamaguchi S., Kotani H., Yamaguchi K., Mizuno N.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2407.
100. *Yamaguchi K., Kamata K., Yamaguchi S., Kotani H., Mizuno N.J.* // J. Catal. 2008. V. 258. P. 121.
101. *Milane P., Duboc C., Marrot J., Riviere E., Dolberg A., Secheresse E.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 1950.
102. *Chaudhuri P., Wieghardt K.* // Prog. Inorg. Chem. 1987. V. 35. P. 330.
103. *Fomina L., Vazquez B., Tkatchouk E., Fomine S.* // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 6741.
104. *Ефремов Г.Е., Бовырина Е.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Темкин О.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 7. С. 1366.
105. *Vilhelmsen M.H., Jensen J., Tortzen C.G., Nilsen M.B.* // Eur. J. Org. Chem. 2013. P. 701.
106. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5518.
107. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5526.
108. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5531.
109. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5535.
110. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5538.
111. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5542.
112. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5546.
113. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6707.
114. *Темкин О.Н., Калия О.Л., Шестаков Г.К., Флид Р.М.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 398.
115. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 2712.
116. *Heck R.F., Nolley J.P.* // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2320.
117. *Dieck H.A., Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1133.
118. *Mizoroki T., Mori K., Ozaki A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. V. 44. P. 581
119. *Калия О.Л., Темкин О.Н., Кирченкова Г.С., Смирнова Е.М., Кимельфельд Л.М., Флид Р.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2854.
120. *Калия О.Л., Кирченкова Г.С., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 1186.
121. *Темкин О.Н., Калия О.Л., Шестаков Г.К., Брайловский С.М., Флид Р.М., Асеева А.П.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 1592.
122. *Cassar L.* // J. Organomet. Chem. 1975. V. 93. P. 253.
123. *Dieck H.A., Heck R.F.* // J. Organomet. Chem. V. 93. P. 259.
124. *Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.* // Tetrahedron Lett. 1975. № 50. P. 4467.
125. *Rossi R., Carpita A., Quirici M.G., Gandenzi M.L.* // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 631.
126. *Liu Q., Burton D.J.* // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 25. P. 4371.
127. *Vlassa M., Ciocan-Tarta I., Margineanu F., Oprean I.* // Tetrahedron. 1996. V. 54. № 4. P. 1337.
128. *Cho D.H., Lee J.H., Kim B.H.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 8048.
129. *Fairlamb I.J.S., Bäuerlein P.S., Marrison L.R., Dickinson J.M.* // Chem. Comm. 2003. P. 632.
130. *Batsanov A.S., Collings J.C., Fairlamb I.J.S., Holland J.P., Howard A.K., Liu Z., Mard T.R., Parsons A.C., Ward R.M., Zhu J.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 703.

131. *Mc Glacken G.P., Fairlamb I.J.S.* // Eur. J. Org. Chem. 2009. P. 4011.
132. *Li J.-H., Liang Y., Zhang X.-D.* // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 1903.
133. *Yin W., He C., Chen M., Zhang H., Lei A.* // Org. Lett. 2009. V. 11. № 3. P. 709.
134. *Berry D.H., Eisenberg R.* // Organometallics. 1987. V. 6. P. 1796.
135. *Afzal D., Lenhert P.G., Lukenhart C.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3050.
136. *Gonzalez-Arellano C., Abad A., Corma A., Garsia H., Iglesias M., Sanchez F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 1536.
137. *Plenio H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 6954.
138. *Gonzalez-Arellano C., Corma A., Iglesias M., Sanchez F.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 1107.
139. *Li P., Wang L., Wang M., You F.* // Eur. J. Org. Chem. 2008. P. 5946.
140. *Hopkinson M.N., Ross J.E., Gluffredi G.T., Gee A.D., Gouverneur V.* // Org. Lett. 2010. V. 12. № 21. P. 4904.
141. *Wegner H.A., Auzias M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 8236.
142. *Leyva-Perez A., Domenech A., Al-Resayes S.I., Corma A.* // ACS Catal. 2012. V. 3. P. 121.
143. *Peng H., Xi Y., Ronagi N., Dong B., Akhmedov N.G., Shi X.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 13174.
144. *Leyva-Perez A., Domenech-Carbo A., Corma A.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 6703.
145. *Ye X., Peng H., Wei C., Yuan T., Wojtas L., Shi X.* // Chemistry. 2018. V. 1983.
146. *Beaumont S.K., Kyriakou G., Lambert R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 35. P. 12246.
147. *Boronat M., Combita D., Concepcion P., Corma A., Hermenegildo García H., Juarez R., Laursen S., De Dios Lopez-Castro J.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 24855.
148. *Boronat M., Laursen S., Leyva-Perez A., Oliver-Meseguer J., Combita D., Corma A.* // J. Catal. 2014. V. 315. P. 6.
149. *Vulhanova B., Václavík J., Artiglia L., Ranocchiari M., Togni A., Van Bokhoven J.A.* // ACS Catal. 2017. № 7. P. 3414.
150. *Chen Z., Shen R., Chen C., Li J., Li Y.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 13155.
151. *Cadio P., Chodkiewicz W.* / In: Chemistry of Acetylenes, Ed. H.G. Viehe. M. Dekker: New-York, 1969. P. 597.
152. *Брук Л.Г., Брайловский С.М., Темкин О.Н., Флид Р.М., Костюшин А.С.* // Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. № 11. С. 2262.
153. *Щельцын Л.В., Брайловский С.М., Муругова У.Ю., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1044.
154. *Щельцын Л.В., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 6. С. 1361.
155. *Wityak J., Chan J.B.* // Synth. Commun. 1991. V. 21. P. 977.
156. *Elbaum D., Nguyen T.B., Jorgensen W.L., Schreiber S.L.* // Tetrahedron. 1994. V. 50. P. 1503.
157. *Cai C., Vasella A.* // Helv. Chim. Acta. 1995. V. 78. P. 2053.
158. *Damie S.V., Seomoon D., Lee P.H.* // J. Org. Chem. 2003. V. 68. P. 7085.
159. *Lefevre G., Franc G., Tlili A., Adamo G., Taillefer M., Ciofini I., Jutand A.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 22. P. 7694.
160. *Weng Y., Cheng B., He C., Lei A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 38. P. 9547.
161. *Amatore K., Blart E., Genet J.P., Jutand A., Lenaire-Audoire S., Savignac M.* // J. Org. Chem. 1995. V. 60. P. 6829.
162. *Banerjee S., Patil N.T.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 7937.
163. *Li Y., Xie X., Sun N., Liu Y.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 6994.
164. *Liu Y., Yang Y., Zhu R., Liu C., Zhang D.* // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 15. P. 4091.
165. *Deprez N.R., Sanford M.S.* // Inorg. Chem. 2007. V. 48. P. 1924.
166. *Sonogashira K.* / In: Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions. Eds. *F. Diederich, P.J. Stang*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. P. 203.
167. *Sonogashira K.* Alkynes Synthesis / In: Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. Ed. *Negishi E.-I. New-York*: Wiley-Int., 2002. V. 1. P. 493.
168. *Chinchilla R., Najera C.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 874.
169. *Chinchilla R., Najera C.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5084.
170. *Karak M., Barbosa L., Hargaden G.C.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 53442.
171. *Cacchi S.* // Synthesis. 1986. P. 320.
172. *Balanta A., Godard C., Claver C.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 4973.
173. *Бумагин Н.А., Пономарев А.Б., Белецкая И.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1561.
174. *Gelman D., Buchwald S.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 2. P. 5991.
175. *Beauperin M., Job A., Cattey H., Royer S., Meunier P., Hierso J.-C.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2815.
176. *Okuro K., Furuune M., EnnaM., Miura M., Nomura M.* // J. Org. Chem. 1993. V. 58. P. 4716.
177. *Kang S.K., Yoon S.-K., Kim Y.-M.* // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 2697.
178. *Köllhofer A., Plenio H.* // Adv. Synth. Catal. 2005. V. 347. P. 1295.
179. *Negishi E., Anastasia L.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 1979.
180. *Reina A., Dang-Bao T., Guerrero-Ríos I., Gómez M.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1891.
181. *Farina V., Krishnamurthy V., Scott W.J.* The Stille Reaction. New-York: J. Wiley & Sons Inc., 1998.
182. *Milstein D., Stille J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 11340.
183. *Miyaura N., Suzuki A.* // Chem. Commun. 1979. P. 866.
184. *Portnoy M., Milstein D.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 3465.
185. *Casado A.L., Espinet P.* // Organometallics. 1998. V. 17. № 5. P. 954.

186. *Fitton P., Rick E.A.* // J. Organomet. Chem. 1971. V. 28. P. 287.
187. *Amatore C., Jutand A.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 576. P. 254.
188. *Amatore C., Jutand A.* // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 314.
189. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 3009.
190. *Kozuch S., Jutand A.* // Organometallics. 2005. V. 24. P. 2319.
191. *Barrios-Landeros F., Hartvig J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 6944.
192. *Kozuch S., Shai S.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3355.
193. *Tougerti S., Jutand A.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 666.
194. *Hue L., Liu Z.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 1692.
195. *An der Heiden M.R., Plenio H., Immel S., Burello E., Ruthenberg G., Hoefsloot H.C.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 2857.
196. *Shekhar S., Riberg P., Hartwig J.F., Mathiew J.S., Blackmond D.G., Strieter E.R., Buchwald S.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3584.
197. *Hartwig J.F.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1936.
198. *Osakada K., Takisawa T., Yamamoto T.* // Organometallics. 1995. V. 14. P. 3531.
199. *Nova A., Ujaque G., Maseros F., Ledos A., Espinet P.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 14571.
200. *Jutand A., Negri S., Principaud A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 631.
201. *Genet J.P., Blart E., Savignac M.* // Synlett. 1992. P. 715.
202. *Alami M., Ferri F., Linstrumelle G.* // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. № 40. P. 6403.
203. *Böhm V.P.W., Herrmann W.A.* // Eur. J. Org. Chem. 2000. P. 3679.
204. *Mery D., Heuze K., Astruc D.* // Chem. Commun. 2003. P. 1934.
205. *Fukuyama T., Shinmen M., Nishitani S., Sato M., Ryu L.* // Org. Lett. 2002. V. 4. № 10. P. 1691.
206. *Alonso D.A., Najera C., Pacheco C.* // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 9365.
207. *Leadbeater N.E., Tominack B.J.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 8653.
208. *Urgaonkar S., Verkade J.G.* // J. Org. Chem. 2004. V. 69. P. 5752.
209. *Mori A., Kawoshima J., Shimada T., Suguro M., Hirabayashi K., Nishihara Y.* // Org. Lett. 2000. V. 2. № 19. P. 2935.
210. *Iranpoor N., Firouzabadi H., Ahmadi Y.* // Eur. J. Org. Chem. 2012. P. 305.
211. *Amatore C., Bensalem S., GHam S., Jutand A.* // J. Organometall. Chem. 2004. V. 689. P. 4642.
212. *Ljungdahl T., Bennur T., Dallas A., Emtenäs H., Matensson J.* // Organometallics. 2008. V. 27. P. 2490.
213. *Gacia-Meldhor M., Pacheco M.C., Najera C., Ledos A., Ujaque G.* // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 135.
214. *De Souza R.O.M.A., Bittar M.S., Mendes L.V.P., Da Silva C.M.F.* // Synlett. 2008. № 12. P. 1777.
215. *Kuriakou G., Beaumont S.K., Humphrey S.M., Antonetti C., Lambert R.M.* // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1444.
216. *Suomin D., Koel B.E.* // Surf. Sci. 2001. V. 490. P. 265.
217. *Kanuru V., Kuriakow G., Beaumont S.K., Papageorgiu A.C., Watson D.J., Lambert R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 8081.
218. *Goguet A., Ace M., Saih Y., Sa J., Kavanagh J., Hardacre C.* // Chem. Commun. 2009. P. 4889.
219. *Lauterbach T., Livendahl M., Rosellon A., Espinet P., Echavarren A.M.* // Org. Lett. 2010. V. 12. № 13. P. 3006.
220. *Corma A., Juarez R., Boronat M., Sanchez F., Iglesias M., Garsia H.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 1446.
221. *Livendahl M., Espinet P., Echavarren A.M.* // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 3. P. 212.
222. *Leuva-Perez A., Oliver-Meseguer J., Cabrero-Antonio J.P., Rubio-Marques R., Serna P., Al-Resayes S.I., Corma A.* // ACS Catal. 2013. V. 3. № 8. P. 1865.
223. *Boronat M., Lopes-Ausens T., Corma A.* // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. № 17. P. 9018.
224. *Li G., Jiang D.* // J. Catal. 2013. V. 306. P. 177.
225. *Robinson P.S.D., Khairallah G.K., da SilvaG., Lioe H., O'Hair R.A.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 3812.
226. *Nijamudheen A., Datta A.* // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 21433.
227. *Lin J., Abroshan H., Liu C., Zhu M., Li G., Haruta M.* // J. Catal. 2015. V. 330. P. 354.
228. *Johansson N., Sisodiyas S., Shyesteh P., Chaudhary S., Andersen J.N., Knudsen J., Wendt O.F., Schnadt J.* // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 444005.
229. *Zeineddine A., Estevez L., Malet-Ladeira S., Miquen K., Amgoune L., Bourosson D.* // Nature Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 565.
230. *Jones L.A., Sanz S., Laguna M.* // Catal. Today. 2007. V. 122. P. 403.
231. *Panda B., Sarkar T.K.* // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 301.
232. *Panda B., Sarkar T.K.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 3131.
233. *Hashmi A.S.K., Lothschűtz C., Döpp R., Rudolph M., Ramamurthi T.D., Rominger F.* // Angew. Chem. 2009. V. 48. № 44. P. 8243.
234. *Liu R., Chen H., Fang L., Xu C., He Z., Lai Y., Zhao H., Bekana D., Liu J.-F.* // Environ. Sci. Technol. 2018. V. 52. P. 4244.
235. *Rossy J., Majimel J., Fouqeuet E., Delacote C., Boujita M., Labrugere C., Treguer-Dlapierre M., Felkin F.-X.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 14024.
236. *Reina A., Dang-Bao T., Guerrero-Rios I., Gomez M.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1891.
237. *Zhu M., Zhou Z., Chen R.* // Synthesis. 2008. № 17. P. 2680.
238. *Venkatesan P., Santhanalakshmi J.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 14. P. 12225.
239. *Weibel J.-M., Blanc A., Pale P.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3149.
240. *Li P.H., Wang L.* // Synlett. 2006. P. 2261.

241. *Halbes-Letinois H., Pale P., Berger S.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 9185.

242. *Jeffery T.* // JCS Chem. Commun. 1991. P. 324.

243. *Wu H.-J., Hsu H.-K., Chiang C.-M.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 18. P. 4433.

244. *Han M., Liu S., Nie X., Yuan D., Sun P., Dai Z., Bao J.* // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 6061.

245. *Sanches-Sanches C., Orozco N., Holgado J.P., Beaumont S.K., Kuriakou G., Watson D.J., Gonzalez-Elipe A.R., Feria L., Sanz J.F., Lambert R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 940.

246. *Бумагин Н.А., Калиновский И.О., Понаморёв А.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2836.

247. *Beletskaya I.P., Latyshev G.V., Tsvetkov A.V., Lukashev N.V.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 5011.

248. *Vechorkin O., Barmaz D., Pronst V., Hu X.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 12078.

249. *Son S.U., Jang Y., Park J., Bin N.H., Park H.M., Yun H.J., Lee J., Hueon T.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 5026.

250. *Feng L., Liu F., Sun P., Bao J.* // Synlett. 2008. № 9. P. 1415.

251. *Kanuru V.K., Humphrey S.M., Kyffi J.M.W., Jefferson D.A., Burton J.W., Armbrűster M., Lambert R.M.* // Dalton Trans. 2009. P. 7602.

252. *Enthaler S., Junge K., Beller M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3317.

253. *Correa A., Mancheno O.G., Bolm C.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1108.

254. *Bauer I., Knölker H.J.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 3170–3387.

255. *Carril M., Correa A., Bolm K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 4862.

256. *Correa A., Elmore S., Bolm K.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 3527.

257. *Bistri O., Correa A., Bolm K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 3. P. 596.

258. *Correa A., Corril M., Bolm K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2880.

259. *Xie X., Xu X., Li H., Xu Y., Yang J., Li Y.* // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 1263.

260. *Pan C., Luo F., Wang W., Ye Z., Liu M.* // J. Chem. Res. 2009. P. 478.

261. *Hung T.-T., Huang C.-M., Tsai F.-Y.* // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 540.

262. *Yang J., Shen G., Chen D.* // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 837.

263. *Gruber M., Chouzier S., Koehler K., Djakovitch L.* // Appl. Catal. A: Chem. 2004. V. 265. P. 161.

264. *Rao Volla C.M., Vogel P.* // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 5961.

265. *Mao J., Xie G., Wu M., Guo J., Li S.* // Adv. Synth. Catal. V. 350. P. 2477.

266. *Buchwald S., Bolm C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 5586.

267. *Larsson P.-F., Correa A., Carril M., Norrby P.-O., Bolm C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 5691.

268. *Bedford R.B., Nakamura M., Gower J., Haddow M.F., Hall M.A., Huwe M., Hashimoto T., Okopie R.A.* // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 6110.

269. *Savant D.N., Tambade J., Wagh S., Bhanage B.M.* // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 2758.

270. *Hatakeyama T., Yoshimoto Y., Gabriel T., Nakamura M.* // J. Org. Lett. 2008. V. 10. № 23. P. 5341.

271. *Berben L.A., Long J.R.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 23. P. 8459.

272. *Furstner A., Nartin R., Krause H., Seidel G., Goddard R., Lehman C.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 8773.

273. *Hatakeyama T., Hashimoto S., Ishizuka K., Nakamura M.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 11949.

274. *Firouzabadi H., Iranpoor N., Gholinejad M., Hoseini J.* // Adv. Synth. Catal. 2011. V. 353. P. 125.

275. *Park S., Kim M., Koo D.H., Cheng S.* // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 1638.

276. *Na Y., Park S., Han S.B., Han H., Ko S., Chang S.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 1. P. 250.

277. *Borah H.N., Prajapati D., Boruah R.C.* // Synlett. 2005. № 18. P. 2823.

278. *Freiberg M., Mulac W.A., Schmidt K.H., Meyerstein D.* // JCS Faraday I. 1980. V. 76. P. 1838.

279. *Freiberg M., Meyerstein D., Yamamoto Y.* // JCS. Dalton Trans. 1982. P. 1137.

280. *Cohen H., Meyerstein D.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 1505.

281. *Masarawa M., Cohen H., Meyerstein D.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 4897.

282. *Cohen H., Meyerstein D.* // JCS Faraday I. 1988. V. 84. № 11. P. 4157.

283. *Masarawa M., Cohen H., Glaser R., Meyerstein D.* // Inorg. Chem. 1990. V. 24. P. 5031.

284. *Goldstein S., Czapski G., Cohen H., Meyerstein D.* // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 192. P. 87.

285. *Navon X., Golub G., Cohen H., Meyerstein D.* // Organometallics. 1995. V. 14. P. 5670.

286. *Szulc A., Meyerstein D., Cohen H.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 270. P. 440.

287. *Mansano-Weiss C., Epstein D.M., Cohen H., Masarawa A., Meyerstein D.* // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 339. P. 281.

288. *Burg A., Meyerstein D.* / In: Inorganic/Bioinorganic Reaction Mechanisms. 2012. V. 64. P. 220.

289. *Yardent G., Meyerstein D., Kats L., Cohen H., Zilberman I., Maimon E.* // J. Coord Chem. 2019. V. 72. № 22–24. P. 3445.

290. *Мыхаличко И.М., Мыськив М.Г., Давыдов В.Н.* // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 1. С. 46.

291. Catalysis by Gold. Catalytic Science. Eds. Bond G.C., Louis C., Thompson D.T. London: Imp. College Press, 2006. V. 6.

292. *Gorin D.J., Toste F.D., Reina A.* // Nature. 2007. V. 446. P. 395.

293. Modern Gold Supramolecular Chem. Gold-metal Interection and Application. Ed. *A. Laguna*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

294. Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences. Ed. *F. Mohr*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. P. 408.

295. *Soriano E., Marco-Conteeles J.* // Top Curr. Chem. 2011. V. 302. P. 1.

296. *Зубанова Е.М.* Механизмы реакций комплексов меди с алкильными радикалами. Автореферат дис. ... к.х.н. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015.

297. Modern Gold Catalyzed Synthesis. Eds. A.S.K. Hashmi and Toste F.D. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 402 p.

298. *Zang L.* // Account Chem. Res. 2014. V. 47. № 3. P. 877.

299. *Rosca D.-A., Fernandez-Cestau J., Huges D.-L., Bohmann M.* // Organometallics. 2015. V. 34. № 11. P. 2098.

"Golden Age" of Homogeneous Catalytic Chemistry of Alkynes: Oxidative Transformations of Alkynes. Review

O. N. Temkin*

MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology), Vernadsky Prosp., 86, Moscow, 119571 Russia

**e-mail: olegtemkin@mail.ru*

The methods of carrying out the coupling reactions in the alkynes chemistry were analyzed and generolyzed. Formation of C–C bonds in the reactions of oxidative dehydrocondensation, Kadio–Chodkevich and Sonogashira were considered. The protocols of these reactions were presented. The accent was made on the results of kinetic and spectrometric investigations of coupling reaction mechanisms with participation of Cu(I, II, III), Au(I, III), Pd(O, I, II), and Fe(O, I, II, III) complexes. The special attention was payed to heterogeneous catalysis of oxidative reactions of alkynes with participation of nanoparticles and nanoclusters of Pd, Au, Ag and other metals. The nature of intermediates with the complexes of Cu, Au, Pd and Fe and mutuality of different oxidative and nonoxidative transformations of alkynes were discussed.

Keywords: oxidative reactions, alkynes, oxidative coupling, C–C bond, Kadio–Chodkevich and Sonogashira reactions, catalysis, complexis of Cu, Au, Ag, Pd, and Fe, nanoparticles, nanoclusters