

NEW REACTIONS OF ALKANES WITH PARTICIPATION OF TRANSITION METAL COMPLEXES

A. N. VEDERNIKOV

New reactions of alkanes, which have been discovered during past 3 decades are considered with reference to their selectivity, mechanism and potential of practical use. Special attention has been paid to processes with participation of transition metal complexes, in particular, oxidative addition of alkanes to complexes of platinum group metals.

Рассмотрены с точки зрения селективности, механизма и возможностей практического использования новые реакции алканов, открытые в последние 30 лет. Особое внимание уделено реакциям, протекающим с участием комплексных соединений переходных металлов, в частности реакциям окислительного присоединения алканов к комплексам металлов платиновой группы.

© Ведерников А.Н., 1998

НОВЫЕ РЕАКЦИИ АЛКАНОВ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Н. ВЕДЕРНИКОВ

Казанский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время алканы являются крупнейшим источником сырья для химической промышленности и таковыми, без сомнений, останутся в ближайшем будущем. В первую очередь это касается простейшего алкана – метана. Как известно, само название алканов – “насыщенные углеводороды” или “парафины” (от лат. *parum affinis* – лишенные сродства) указывает на отсутствие у этого класса соединений выраженного химического сродства к большинству химических реагентов. Такое поведение парафинов связано с высокой прочностью входящих в их состав связей С–Н и С–С в сочетании с низкой полярностью, отсутствием у атомов углерода и водорода неподеленных электронных пар и легкодоступных вакантных орбиталей, низким сродством к электрону и высоким потенциалом ионизации. Хотя алканы как класс и принадлежат к наименее реакционноспособным органическим веществам (наименее активны метан и этан), они не являются химически инертными. За прошедшие 30 лет найдены условия, при которых алканы вступают в реакции, позволяющие вводить в состав насыщенной молекулы функциональные группы, содержащие не только галогены и кислород, но и атомы серы, фосфора, азота и даже атомы металлов (функционализация алканов). Большая роль в разработке этих реакций принадлежит использованию новых сред, таких, как бренстедовские и льюисовские суперкислоты, и нетрадиционных реагентов – комплексных соединений переходных металлов.

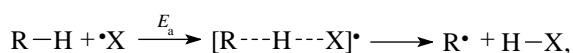
КЛАССИЧЕСКИЕ И НОВЫЕ РЕАКЦИИ АЛКАНОВ

Прежде чем охарактеризовать новые реакции алканов, следует отметить важнейшие особенности давно известных классических реакций предельных углеводородов. К ним принадлежат окисление и галогенирование, позволяющие получать многочисленные кислородсодержащие органические соединения (спирты, кетоны, карбоновые кислоты), моно- и полихлор(фтор, бром)алканы. Давно известны и такие процессы как сульфохлорирование, сульфоокисление, нитрование, нитрозирование, окислительное хлорфосфонирование, крекинг алканов (табл. 1). Все отмеченные реакции, кроме каталитического крекинга, протекают по цепному радикальному (гомолитическому) механизму. Стадия

Таблица 1. Классические реакции алканов

Реагент (катализатор)	Условия проведения	Продукты функционализации RH	Относительная скорость реакции со связями С–Н (кинетическая селективность)		
			первичные	вторичные	третичные
Cl ₂ , хлорирование	hν, газ	Изомерные (поли)хлоралканы, R'Cl _x , x = 1, ...	1	4,3	6,0
Br ₂ , бромирование	hν, газ	Изомерные (поли)бромалканы, R'Br _x , x = 1, ...	1	220	19 000
O ₂ (соли Co ^{II} , Vg ⁻), каталитическое окисление	t > 180°C, раствор	Карбоновые кислоты, R"COOH			
Cl ₂ , SO ₂ , сульфохлорирование	hν, газ	Изомерные алкилсульфохлориды, RSO ₂ Cl			
O ₂ , SO ₂ , сульфоокисление		Изомерные алкансульфоновые кислоты, RSO ₂ OH	1	10	44
NO, Cl ₂ , нитрозирование	hν, газ	Изомерные нитрозоалканы, RNO			
PCl ₃ , O ₂ , окислительное хлорфосфонилирование	t = 0–20°C	Дихлорангидриды изомерных алкилфосфоновых кислот, RP(O)Cl ₂	1	1,5	4
(Pt), дегидрирование	t > 300°C	Внутренние алкены, C _n H _{2n}			
Реакции с разрывом связей С–С					
N ₂ O ₄ (HNO ₃), нитрование	t > 140°C	Нитроалканы, R"NO ₂ , RNO ₂			
(AlCl ₃), каталитический крекинг	t > 100°C	Низшие разветвленные алканы и алкены			

разрыва связи С–Н или С–С под действием той или иной активной радикальной частицы X^{*} является при этом самой медленной:



а на ее скорость значительно влияет прочность разрывающейся в молекуле углеводорода связи. Согласно принципу Бела–Эванса–Поляни, по мере увеличения экзотермичности радикального процесса энергия его активации E_a уменьшается (рис. 1). Наиболее прочными в алканах являются первичные (100 ккал/моль), а наименее прочными – третичные связи С–Н (86 ккал/моль). Следовательно, наиболее экзотермично и быстро один и тот же свободный радикал X^{*} будет отрывать атом водорода от третичной связи С–Н. Поэтому характерной особенностью классических для органической химии реакций, протекающих с гомолитическим расщеплением связей С–Н, является их селективность: третичные связи С–Н в алканах реагируют быстрее вторичных, а вторичные связи С–Н – быстрее первичных связей С–Н. Реакция считается неселективной, то есть неизбирательной, если соотношение продуктов реакции точно соответствует соотношению числа способных участвовать в реакции связей одинакового типа, в рассматриваемом случае соотношению количества имеющихся в молекуле алкана одностипных первичных, вторичных и третичных связей С–Н. Например, если при хлорировании

пропана в некоторых условиях 1- и 2-хлорпропаны образуются в соотношении 3 : 1, реакция неселективна, поскольку первичных связей (шесть) втрое больше, чем вторичных (две). Чем более экзотермична стадия переноса атома водорода от связи С–Н алкана к радикальному агенту X^{*}, тем ниже, согласно рис. 1, энергия активации этого процесса и тем меньше различие в энергиях активации реакций X^{*} со связями различного типа. Следовательно,

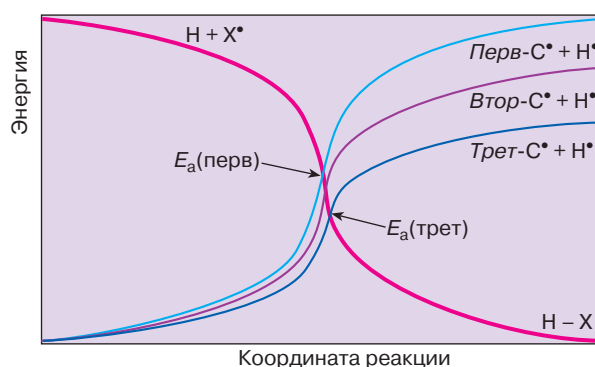


Рис. 1. Связь между тепловым эффектом разрыва первичных, вторичных, третичных связей С–Н и энергией активации отрыва атома водорода от первичных, вторичных и третичных связей С–Н субстрата RH радикала X^{*}. Положение точек пересечения линий дает представление о величине энергии активации соответствующей реакции

наиболее активные радикальные агенты наименее селективны. Один из наиболее селективных реагентов, перечисленных в табл. 1, – бром. Энергия отрыва водорода атомом брома даже от третичной связи С–Н алкана заметно эндотермична (+3 ккал/моль для реакции с изобутаном) в отличие, например, от аналогичной реакции с участием атома хлора (–13 ккал/моль).

Другой особенностью классических реакций алканов является необходимость применения жестких воздействий, приводящих к появлению свободных радикалов, инициирующих цепной радикальный процесс. Обычно это температура выше 350°C или воздействие ультрафиолетового облучения. Применение редокс-катализаторов (например, кобальт-бромидного катализатора при жидкофазном окислении кислородом) позволяет смягчить условия инициирования радикальной цепи.

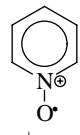
В табл. 2 приведены примеры новых реакций алканов, многие из которых протекают при низкой температуре и характеризуются неклассической селективностью. Эти особенности привлекательны с точки зрения современного органического синтеза. Они отвечают более низкой энергоемкости химического процесса, позволяют удешевить путь синтеза изомерных функциональных производных. Оба

фактора важны для решения экологических проблем химических производств. Возможно, идеальными были бы реакции, протекающие при обычной температуре быстро и селективно, как это происходит в живых организмах. Подражание живой природе при разработке новых реакций, изучение механизма действия ее ферментов, способных к функционализации алканов, в том числе и метана, – одно из важных направлений современной химии (биомиметические реакции).

АКТИВАЦИЯ СВЯЗЕЙ С–Н И С–С В АЛКАНАХ

Смягчение условий, необходимых для протекания реакций предельных углеводородов, достигается за счет перевода в более активные производные либо самого реагента (активация реагента), либо алкана (активация его связей С–Н или связей С–С). Новые реакции алканов, перечисленные в табл. 2, можно разделить по этому признаку на две группы. В первую (условно) группу можно отнести реакции, в которых из реакционных партнеров образуется активная частица, способная легко и с присущей ей часто неклассической селективностью разрушать инертные связи С–Н или С–С предельного углеводорода.

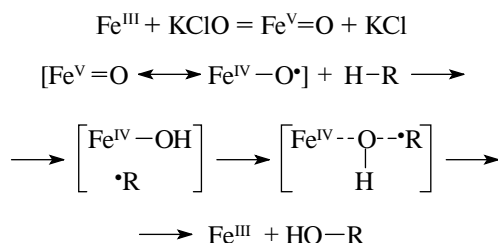
Таблица 2. Новые реакции алканов*

Реагент (среда или катализатор)	Условия проведения	Основной продукт превращения RH	Активные частицы	Относительная скорость реакции со связями С–Н (кинетическая селективность)		
				первичные	вторичные	третичные
Активация реагента (окислителя)						
KClO, C ₆ H ₅ IO (Mn(OAc)TPP), биомиметическое окисление	20°C	Спирты, кетоны	Mn ^{VO} (TPP)(OAc)	1	110	7000
H ₂ O ₂ , Zn (FeCl ₃ , пиридин, CH ₃ COOH), “Жиф”-система	20°C	Спирты, кетоны		1	1,2	1
HOSO ₂ FSbF ₅ , изомеризация (RCOCl + 2AlCl ₃ , крекинг)	20°C	Разветвленные алканы из линейных	H ⁺			
	20°C	Низшие разветвленные алканы и алкены из линейных	RCO ⁺ Al ₂ Cl ₇ ⁻			
Cp*Ir(CO) ₂ , окислительное присоединение	hν, –150°C	Cp*Ir(CO)(R)H	Cp*Ir(CO)	13	1	0
CO, (RhCl(CO)L ₂), карбонилирование	hν	Изомерные RCHO	RhClL ₂	28	1	0
Pd(OOCCF ₃) ₂ (CF ₃ COOH), окислительное трифторацетоксилирование	80°C	ROOCCF ₃	Pd ^{II}	>	>	>

* TPP – остаток мезо-тетрафенилпорфирина (см. рис. 2); OAc – CH₃COO; Cp* – пентаметилциклопентадиенил; L = P(CH₃)₃.

Биомиметическое окисление. Активация окислителя

В первую группу реакций попадают уже отмечавшиеся биомиметические реакции, в которых моделируется действие природных ферментов группы монооксигеназ, катализирующих окисление метана кислородом воздуха при участии восстановителей. В присутствии порфириновых комплексов железа(III), марганца(III) и некоторых других переходных металлов алканы удается окислить до спиртов и кетонов при обычной температуре такими сильными окислителями, как органические перекиси, гипохлориты щелочных металлов и иодозобензол ($C_6H_5-I=O$). Здесь происходит активация окислителя, в которой участвует металлокомплекс. Порфириновый лиганд (рис. 2), способный за счет двух “кислых” атомов водорода при азоте к образованию формально солеобразных соединений практически со всеми металлами и многими неметаллами, входит в состав таких известных природных веществ, как гем крови, хлорофилл. Он стабилизирует необычно высокие степени окисления многих переходных металлов: Cu(III), Ag(II), Ag(III), Mn(V), Fe(V). В ходе активации окислителя при комнатной температуре образуется оксокомплекс железа(V) или марганца(V), который далее реагирует с алканом по радикальной схеме



(лиганды при атоме железа для простоты не указаны)

Селективность систем окисления алканов на основе порфиринов переходных металлов в целом

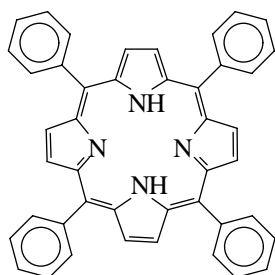


Рис. 2. Один из искусственно получаемых порфириновых лигандов, которые используются при изучении биомиметических реакций, мезо-тетрафенилпорфирин. Атом металла при комплексообразовании располагается обычно (но не всегда) внутри молекулярной полости, между атомами азота

отвечает таковой для радикальных реакций. Таким образом, в ходе функционирования системы порфиринов железа(III) или марганца(III) окисляется, например гипохлоритом калия, в порфириновом оксожелеза(V) или оксомарганца(V), способный, в свою очередь, к легко инициируемой радикальной реакции с алканом.

Другим путем возникает активная частица, атакующая углеводород в ходе сопряженного окисления смесей алканов и подходящих восстановителей (например, цинк в уксусной кислоте) перекисью водорода в присутствии растворов пиридина и соединений железа(III) в уксусной кислоте (“Жиф”-система). При окислении такого традиционного восстановителя, как цинк, образуются активные кислородсодержащие частицы, проявляющие уникальную селективность в реакции с парафинами: они предпочтительнее реагируют со вторичными связями C–H с образованием кетонной функции, тогда как третичные и первичные связи C–H уступают им в активности (образуются спирты). Природа активной частицы, образующейся в “Жиф”-системах, еще неясна окончательно. По одной из версий, это может быть катион-радикал N-оксида пиридина, который для своего восстановления должен получить три электрона. Поскольку третичная связь C–H у атома углерода всегда одна, а при ее окислительном расщеплении происходит перенос лишь двух электронов: $трет-C-H \longrightarrow трет-C^+ + H^+ + 2e^-$, связи этого типа уступают в активности более прочным вторичным связям C–H, которые в сумме способны дать три необходимых катион-радикалу N-оксида пиридина электрона (у атома углерода вторичных связей две). И порфириновые, и “Жиф”-системы активно изучают, что позволит понять природу биологического окисления алканов, осуществляемого в живых организмах в присутствии ферментов группы монооксигеназ. Перспективы дальнейшего использования этого знания велики. Это и разработка новых средств защиты окружающей среды от распространяемого сейчас загрязнения углеводородами нефти, и создание новых биомиметических методов синтеза функциональных производных углеводородов, причем не только кислородсодержащих.

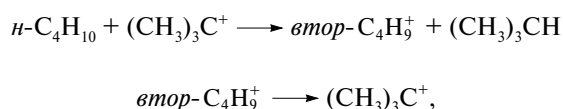
Активация связей C–H и C–C суперкислотами

Во второй группе реакций, приведенных в табл. 2, оказываются те, в ходе которых среда или металлокомплекс участвуют в расщеплении связей C–H или C–C. Это протон в “магических” или суперкислотах, таких, как смесь фторсульфоновой кислоты с пентафторидом сурьмы. Ионы водорода в суперкислотах из-за чрезвычайно слабого взаимодействия с малоосновным растворителем характеризуются на порядки более высокой активностью, чем в водных растворах обычных протонных (брендстедовских) кислот. Например, взаимодействие избытка

протонных сверхкислот с алканами ведет к выделению водорода и образованию стабильных в некоторых случаях до 100°C растворов солей третичных карбокатионов:



В смесях хлорангидридов карбоновых кислот с хлоридом алюминия в соотношении 1 : 2 активной частицей, легко разрушающей алканы при комнатной температуре, является гептахлородиалюминат ацилия $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$. Входящий в его состав катион RCO^+ можно отнести к кьюсовским сверхкислотам. В обеих отмеченных системах ионы сверхкислот нужны лишь для инициирования дальнейших превращений алкана (изомеризация, крекинг), протекающих по гетеролитическому механизму с разрывом связей C–H, C–C и образованием солей наиболее устойчивых третичных карбокатионов и соответствующих им углеводородов. Например, по схеме



n-бутан изомеризуется в изобутан при иницировании реакции солью *трет*-бутилкарбения.

Окислительное присоединение алкинов к металлокомплексам

Среди процессов активации связей C–H алканов особое внимание привлекают реакции предельных углеводородов с металлокомплексными агентами. Интерес к ним обусловлен тем, что продукты активации, содержащие реакционноспособную связь металл–углерод (металлоорганические продукты активации), обладают разносторонней и высокой химической активностью. Благодаря этому их можно превращать в широкий круг продуктов функционализации (рис. 3). Реакции активации связей C–H оказались чрезвычайно интересными и для теоретиков. Некоторые из них относятся к еще малоизученным для алканов синхронным процессам. В ходе синхронных реакций разрушение старых связей и образование новых происходят более или менее одновременно, так что ни свободных радикалов, ни карбокатионов не образуется. Из классических синхронных реакций алканов наиболее известно внедрение синглетного (не имеющего неспаренных электронов) карбена CH_2 . Разрыв связей C–H углеводорода и образование двух новых связей C–C и C–H происходят практически одновременно за

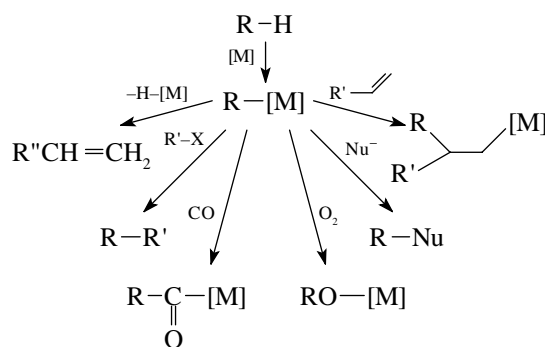
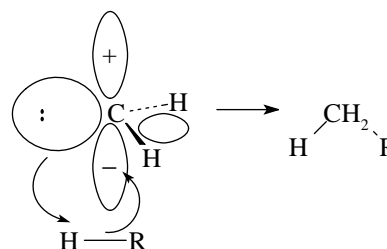
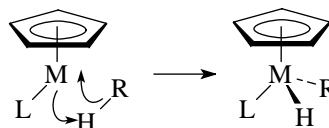


Рис. 3. Возможные пути превращения металлоорганических продуктов активации алканов, [M] обозначает активную металлосодержащую частицу

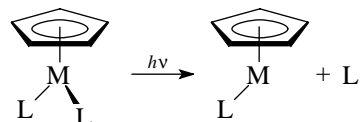
счет перемещения двух электронных пар между реагирующими частицами:



При этом электронная пара связи C–H перемещается на вакантную орбиталь карбена, а неподеленная пара электронов карбенового атома углерода — на разрыхляющую орбиталь алкана. Как показало теоретическое квантово-химическое исследование реакции между метаном и пентаметилциклопентадиенилкарбонилиридием(I) $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ (Cp^* — пентаметилциклопентадиенильный лиганд, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$), взаимодействие между активной частицей металлокомплекса и алканом происходит аналогично (здесь и на следующей схеме $\text{L} = \text{CO}$):

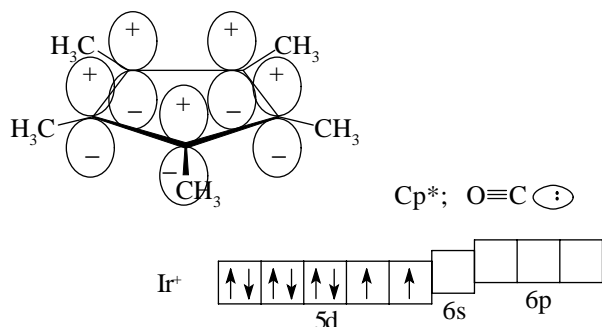


Валентная электронная оболочка атома иридия(I) в этой активной частице, образующейся при отщеплении одного карбонильного лиганда CO от дикарбонила $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ при фотолизе



содержит 16 электронов при возможности разместить восемнадцать. Действительно, на каждой из девяти валентных орбиталей атома иридия, а именно: пяти 5d-орбиталей, одной 6s-орбитали и трех

бр-орбиталей, способны разместиться два электрона, либо поделенные с лигандом, либо неподеленные. Формально однозарядный катион иридия имеет восемь валентных электронов, шесть вносит в его оболочку анионный пентаметилциклопентадиенильный лиганд и два – карбонильный лиганд:



Одна из валентных орбиталей атома металла в результате остается вакантной, как у синглетного карбена (нижняя свободная молекулярная орбиталь, НСМО), а другая, характеризующаяся самой высокой энергией среди занятых орбиталей металлокомплекса занята неподеленной электронной парой (верхняя занятая молекулярная орбиталь – ВЗМО, рис. 4). Но не только качественное сходство степени заполнения и симметрии граничных электронных оболочек углерода и иридия, нижней вакантной и высшей занятой (так называемая изоlobalная аналогия) делает $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ способным к карбеноподобному внедрению по связям алканов. Иридий – один из платиновых металлов, способных к образованию весьма прочных связей металл – углерод и металл – водород, а именно они возникают в ходе реакции внедрения металла по связи C–H алкана. Таким образом, реакция $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ с метаном и другими алканами – выгодный процесс.

Реакции активации связей C–H парафинов относятся к важному типу реакций комплексов переходных металлов, получивших название окислительного присоединения, поскольку в результате металл увеличивает число связанных с ним лигандов. Часть термина – “окислительное” имеет услов-

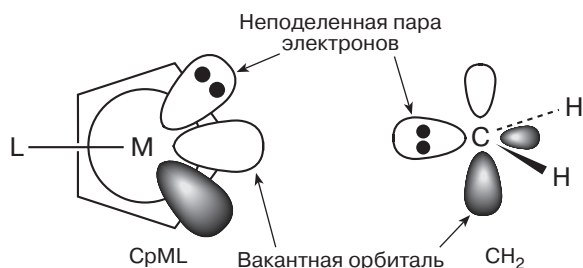
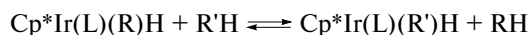


Рис. 4. Изоlobalная аналогия синглетного карбена CH_2 и пентаметилциклопентадиенилкарбонилиридия(I), $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$

ное значение. Хотя формальная степень окисления иридия в описанных примерах возрастает от единицы в $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ до трех в $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{H})$, фактический заряд на атоме металла почти не изменяется.

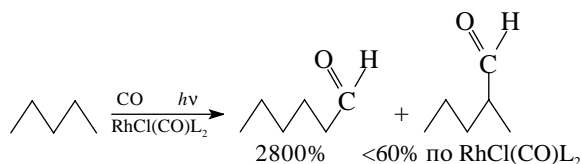
Координационная ненасыщенность $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$, то есть стремление атома иридия приобрести 18-электронную валентную оболочку, столь значительны, что $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ оказывается способным к образованию комплексных соединений с плохими донорами электронов – самими алканами и тяжелыми инертными газами, криптоном и ксеноном. Получающиеся при этом комплексы не столь уж и непрочны, их удается наблюдать в среде жидкого криптона или ксенона, а энергия превращения ксенонового комплекса $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ в циклогексановый составляет 2,7 ккал/моль. Высокая склонность $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ к насыщению имеет и обратную сторону. Чтобы получить эту активную частицу необходимо жесткое воздействие на исходный дикарбонил – его фотолит. Некоторые другие изоlobalные аналоги $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$, например триметилфосфиновый аналог $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$, могут быть получены при повышенной (140°C) температуре из продукта присоединения алкана вида $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)(\text{R})(\text{H})$. Возникающая при этом активная частица, комплекс $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$ с алканом, тут же претерпевает внедрение по связи C–H этого же или другого алкана, так что атом металла со своими лигандами мигрирует от одного углеводородного радикала к другому. Когда равновесие между металлоорганическими соединениями (равновесие переметаллирования) установится, по величине константы равновесия



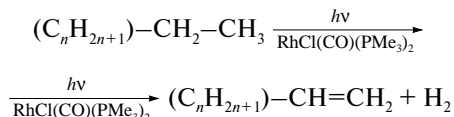
удается определить так называемую термодинамическую селективность активации связей C–H различных типов (L – триметилфосфин $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), которая характеризует выгодность реакции металлокомплекса со сравниваемыми связями C–H. Оказалось, что термодинамическая, как и кинетическая селективность $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$, прямо противоположны классической: наиболее быстро и энергетически выгоднее протекает активация наиболее прочных первичных связей C–H, а третичные связи практически нереакционноспособны. Этот факт, в частности, означает, что наиболее прочные связи иридий образует с первичными алканами. Причина парадокса в том, что металлосодержащая группировка чрезвычайно объемна и отталкивание громоздких вторичных и особенно третичных алкильных радикалов от других, окружающих металл лигандов велико, настолько, что менее прочные третичные связи C–H алканов оказываются совершенно непривлекательными для внедрения металла. Интересно отметить, что маленький по объему карбен CH_2 , изоlobalный аналог $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$, термодинамически предпочтительнее внедряется по третичным, а не по первичным связям C–H.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЛКАНОВ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДА К МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСУ

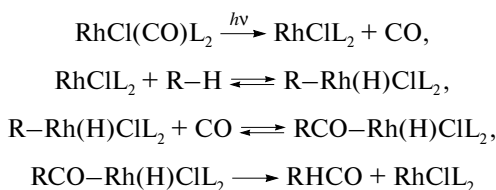
Уникальная селективность и высокая реакционная способность металлоорганических продуктов активации алканов комплексами платиновых металлов сделали их объектом пристального внимания практиков. Всего шестнадцать лет спустя после открытия реакции окислительного присоединения алканов к комплексам иридия и аналогично построенных комплексов родия (1982 год, группы Р. Бергмана и У. Джоунса в США и У. Грэхэма в Канаде) предложено несколько интересных для дальнейшего промышленного использования реакций. Это фотохимическое карбонилирование алканов, ведущее преимущественно к неразветвленным альдегидам:



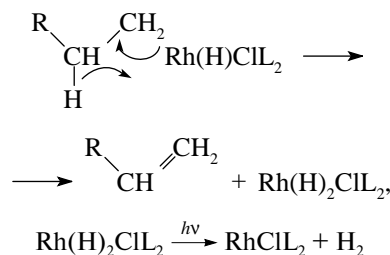
(L – триметилфосфин) и фотохимическое дегидрирование n-алканов, ведущее преимущественно к термодинамически менее стабильным терминальным алкенам (алкены с двойной связью, расположенной на конце углеродной цепи):



В обеих реакциях при фотолизе комплекс родия(I) теряет карбонильный лиганд с образованием 14-электронной ненасыщенной частицы RhClL_2 , способной к внедрению преимущественно по первичным связям C–H алкана. Далее в ходе реакции карбонилирования оксид углерода(II) внедряется по связи Rh–C (см. рис. 3), а завершается каталитический процесс восстановительным элиминированием альдегида от металлокомплекса (реакция, обратная окислительному присоединению):

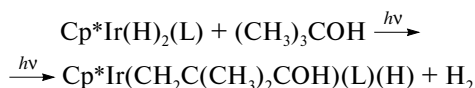


Во втором случае, при фотохимическом дегидрировании парафинов, при отсутствии в реакционной смеси заметных количеств CO продукт окислительного присоединения алкана вступает в реакцию β-элиминирования водорода, образуя терминальный алкен и дигидрид родия(III), способный при фотолизе вновь давать активную частицу RhClL_2 :



Альдегиды с разветвленной цепью и алкены с внутренней двойной связью образуются аналогично, но из продукта активации вторичных связей C–H алкана. Реакции потери и присоединения лигандов, окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, внедрения молекулы CO по связям металл–углерод и декарбонилирования (обратный внедрению CO процесс), β-элиминирования водорода и внедрения алкенов по связи металл–водород (реакция, обратная β-элиминированию водорода) составляют основу химии комплексов переходных металлов и активно используются при разработке новых органических реакций, в которых металлокомплексы играют роль катализаторов (металлокомплексный катализ органических реакций).

Определенные надежды вселяет способность комплексов типа $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L})$ к селективной активации связей C–H в функциональных производных углеводородов. Так, циклопентадиенильные комплексы иридия $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3$ способны к внедрению по связям C–H в *трет*-бутиловом спирте или *трет*-бутилхлориде:

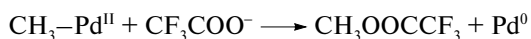
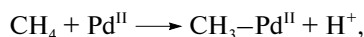


Этот и другие подобные факты означают, что в некоторых случаях связи C–H оказывается реакционноспособнее более полярных и традиционно более активных связей C–O и O–H. В результате становится возможной селективная бифункционализация алканов.

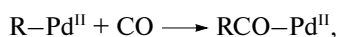
ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ВОДОРОДА В АЛКАНАХ НА МЕТАЛЛ

Среди реакций активации связей C–H алканов комплексами переходных металлов известны и такие, которые протекают по схеме электрофильного замещения водорода на металл. Пример такой реакции, приведенный в табл. 2, – реакция окислительного трифторацетоксилирования метана под действием трифторацетата палладия(II), растворенного в трифторуксусной кислоте. В среде кислоты из-за слабого взаимодействия ионов палладия(II) с растворителем возрастает их электрофильность, и они становятся способными к реакции со связями C–H предельных углеводородов, в том числе метана. Образующиеся при этом металлоорганические

соединения, однако, непрочны и разрушаются с образованием сложных эфиров трифторуксусной кислоты и металлического палладия:



Таким образом, в этих условиях палладий(II) играет роль окислителя. Легче всего вступают в реакцию третичные связи C–H, труднее всего – связи метана. Действием более дешевых сильных окислителей, например, таких, как персульфаты щелочных металлов, в среде кислот металлический палладий можно вновь окислить в соединении двухвалентного палладия. Таким путем реакцию окислительного трифторацетоксилирования можно сделать каталитической по палладию. Как и в предыдущем примере функционализации алканов в присутствии комплексов родия(I), в присутствии в реакционной смеси оксида углерода(II) металлоорганические интермедиаты удается превратить в конечном счете в карбонильные соединения:



ПОЧЕМУ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ?

Почему тема применения соединений переходных металлов, отличающихся подчас достаточно сложным строением, содержащих дорогие платиновые металлы, привлекает пристальное внимание не только ученых, но и экспериментаторов, занятых поиском новых путей промышленной переработки насыщенных углеводородов? Отчасти ответ на этот вопрос дает схема возможных путей использования катализаторов на основе переходных металлов, активирующих алканы с образованием металлоорганиче-

ских соединений (см. рис. 3). Высокая и необычная селективность в сочетании с высокой активностью катализаторов, созданных на основе изучаемых в лабораториях соединений, смогли бы сделать выгодными новые промышленные процессы переработки алканов. Примеров тому в современной мировой химической индустрии немало. Так, весьма дорогие родиевые катализаторы используют ныне в крупнотоннажном (миллионы тонн в год) синтезе уксусной кислоты из метанола и оксида углерода(II). Дорогой палладиевый катализатор служит при производстве уксусного альдегида из этилена и кислорода воздуха (также миллионы тонн в год). Если эффективность катализатора очень высока, его потери при использовании невелики, а объемы производства органического продукта значительны, стоимость катализатора мало сказывается на стоимости продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Активация и каталитические реакции алканов: Пер. с англ. / Под ред. К. Хилла. М.: Мир, 1992. 415 с.
2. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988. 285 с.
3. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989. Т. 1. 505 с.

* * *

Андрей Николаевич Ведерников, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Казанского государственного университета. Область научных интересов: металлокомплексный катализ органических реакций, металлоорганическая химия алканов, компьютерная химия. Автор около 40 статей.