

УДК 547.57

## Окислительное карбонилирование ароматических соединений в растворах комплексов палладия

А. Р. Эльман, Г. А. Корнеева

АЛЕКСАНДР РЭМОВИЧ ЭЛЬМАН — кандидат химических наук, руководитель лаборатории ООО «Спектр». Область научных интересов: гомогенный металлокомплексный катализ, карбонилирование органических соединений.

111123 Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38, ФГУП ГНИИХТЭОС, тел. (495)916-60-60, факс (495)916-63-97, E-mail alexandr@spektr-ttt.ru

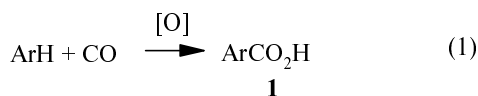
ГАЛИНА АЛЕКСАНДРОВНА КОРНЕЕВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических синтезов на основе оксидов углерода и углеводородов Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, заведующая лабораторией карбонилирования Объединенного центра исследований и разработок. Область научных интересов: катализ комплексами металлов процессов карбонилирования.

119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2., ОЦИР, тел. (495)730-61-01, факс (495)954-47-98, E-mail KorneevaGA@yrd.ru, Korneeva@ips.ac.ru

### Введение

Одностадийный синтез ароматических карбоновых кислот и их производных путем прямого введения карбоксильной группы в ароматическое кольцо давно привлекает внимание как удобный метод получения ценных продуктов [1] для производства лекарственных средств (бензоаты, салицилаты), мономеров (фталаты, нафталаты) и т.д. Интерес к данным процессам поддерживается, с одной стороны, разработкой новых способов активации ароматических C—H-связей [2], а с другой стороны — возможностью использования дешевых и доступных видов сырья — ароматических углеводородов и оксида углерода. Это особенно актуально в последнее время в связи с беспрецедентным повышением цен на нефть и необходимостью использования сырья ненефтяного происхождения.

Для образования карбоновой кислоты по реакции (1) при окислительном карбонилировании ароматических углеводородов стехиометрически необходимо участие еще одного атома кислорода кроме того, что содержится в CO. В первых работах производные карбоновых кислот были получены в некаталитической реакции ароматических соединений с солями металлов (2). В этом случае металл восстанавливался (например, палладий — до палладиевой черни), и в отсутствие окислителя процесс прекращался. Необходимость использования окислителя обусловила общее название рассматриваемых реакций как «окислительное карбонилирование ароматических соединений».

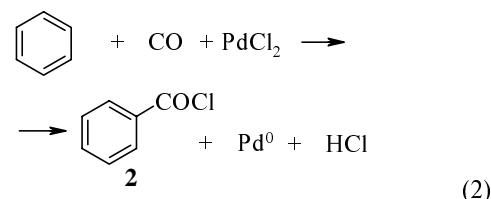


Большая часть работ по окислительному карбонилированию ароматических веществ выполнена с использованием соединений палладия [3, 4]. В растворах комплексов палладия происходит активация ароматиче-

ских соединений с образованием  $\sigma$ -комплексов Ag-Pd-L, которые взаимодействуют с олефинами с образованием ариламещенных олефинов, например, стильбена [5]. Было установлено, что  $\sigma$ -комплексы Ag-Pd-L обеспечивают не только протекание реакций арилирования олефинов и разнообразных процессов сочетания и кросс-сочетания [6], но также карбонилирования, карбоксилирования, окисления ароматических соединений до карбоновых кислот и фенолов [7] (схема 1).

### Некаталитические процессы

В 1967 г. Винник показал [8], что при обработке взвеси PdCl<sub>2</sub> в бензоле оксидом углерода под давлением 3–5 МПа при температуре 150 °С образуется хлористый бензоил 2 и металлический палладий, при этом TON = 0,25 (TON — число оборотов катализатора — рассчитывают как отношение мольных концентраций продукта и катализатора).



При использовании толуола выход толуиловой кислоты был в тех же условиях немного выше (TON = 0,315). В то же время [9], арилмеркураты общей фор-

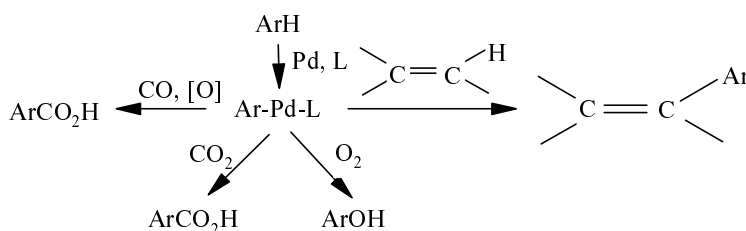


Схема 1

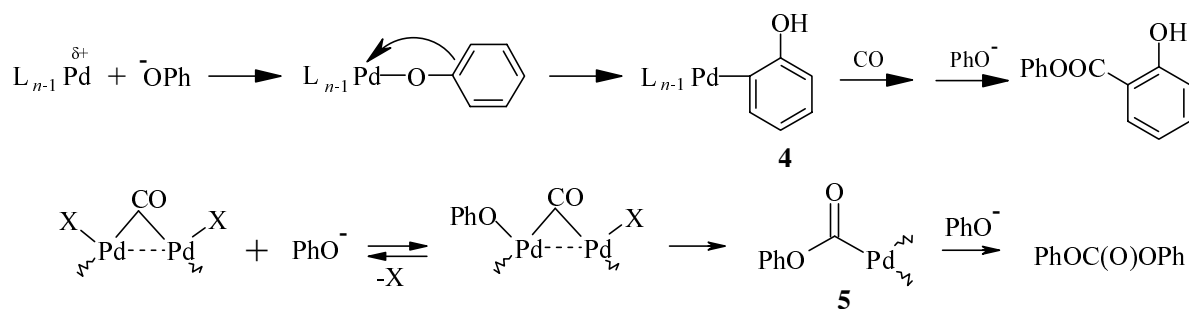


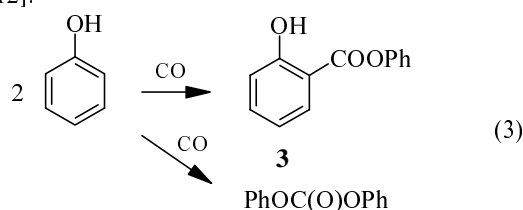
Схема 2

мулы  $\text{HgCl}(\text{Ar})$  или  $\text{Hg}(\text{Ar})_2$  в растворе  $\text{PdCl}_2$  в уксусной кислоте реагировали с  $\text{CO}$  в мягких условиях ( $25^\circ\text{C}$ , атмосферное давление,  $\text{TON} = 0,4$ ) с образованием различных ароматических карбоновых кислот (в том числе — терефталевой и 2-нафтойной).

В работе [10] была показана возможность получения широкой группы ценных ароматических карбоновых кислот. Исходные ароматические соединения карбонилировали смесью  $\text{CO}$  с кислородом в растворе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $0,1\text{--}4,0$  МПа,  $30\text{--}180^\circ\text{C}$ ,  $1\text{--}30$  ч), однако осуществить процесс в каталитическом режиме не удалось: максимальное число оборотов катализатора  $\text{TON} = 1$ . При карбонилировании монозамещенных бензолов наблюдалось образование *o*-, *m*- и *n*-изомерных кислот, что свидетельствовало о протекании реакции по механизму электрофильного замещения. Так в случае толуола соотношение толуиловых кислот составило *o*- : *m*- : *n*- =  $43 : 20 : 37$ , а из хлорбензола была получена только *m*-хлорбензойная кислота. Были получены также поликарбоновые кислоты с незначительными выходами  $1\text{--}3\%$  [10]: из бензойной — изофталевая кислота, из изофталевой — тримезиновая, из фталевой — тримеллитовая.

Из нафталина (Н) в мягких условиях селективно получена 2-нафтойная кислота ( $\beta : \alpha = 89 : 11$ ; выход в расчете на нафталин  $5,2\%$  при атмосферном давлении и  $75^\circ\text{C}$ ), а при  $1$  МПа и  $90^\circ\text{C}$  общий выход нафтойных кислот за 5 часов достиг  $21,5\%$  (при  $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 5$ ). Показана интересная возможность превращения 2-нафтойной кислоты в 2,6-нафталиндикарбоновую ( $1$  МПа,  $90^\circ\text{C}$ ) — промышленный мономер для производства полиэтиленнафталатных полимеров. Из антрацена была получена 9-антраценкарбоновая кислота: в перхлорэтилене за 4 часа при  $2$  МПа и  $100^\circ\text{C}$  конверсия составила  $32,3\%$ , селективность —  $60\%$  [10].

К 1980 г. сотрудниками General Electric Co. была выполнена работа по получению производных салициловой кислоты карбонилированием фенолов [11, 12].



Стехиометрическая реакция (3) протекала в растворах  $\text{PdCl}_2$  или  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при соотношении  $[\text{фенол}]/[\text{Pd}] = 1$  с добавками  $\text{R}_3\text{N}$  в мягких

условиях ( $0,1\text{--}0,5$  МПа,  $20^\circ\text{C}$ ) с образованием смеси диарилкарбоната и фенолсалицилата 3. Добавляя третичный амин для повышения основности фенолов к реакционной массе в разные моменты времени, авторам удалось регулировать селективность процесса в широких пределах (практически от 0 до 100%) и получать либо индивидуальный фенолсалицилат ( $\text{TON} = 0,99$ ), либо — диарилкарбонат.

Указанная особенность процесса объясняется [11] возможностью активации комплексом палладия  $\text{C}\text{--}\text{H}$  связи исходного фенола в *ortho*-положении по отношению к гидроксильной группе в результате быстрого отрыва аминотом от исходного комплекса аниона  $\text{Cl}^-$  (схема 2), атаки аниона  $\text{PhO}^-$  на  $\text{L}_{n-1}\text{Pd}^{\delta+}$  с образованием  $\sigma$ -комплекса 4 (*ortho*-палладирование), внедрения  $\text{CO}$  в связь  $\text{Pd}\text{--}\text{Ar}$  и нуклеофильной атаки  $\text{PhO}^-$  на ацильный комплекс с образованием салицилата. В случае длительной (2 часа) выдержки реакционной массы без амина, образовавшиеся карбонильные комплексы обуславливают преимущественное превращение координированного  $\text{PhO}$ -лиганда в феноксикарбонильный 5 с последующим образованием дифенилкарбоната в результате атаки вторым анионом  $\text{PhO}^-$ .

Поскольку окислительное карбонилирование ароматических соединений в определенных условиях сопровождается побочным образованием фенолов, селективность таких процессов может дополнительно снижаться в результате побочного образования диарилкарбонатов и/или фенолсалицилатов, а также фенолиловых эфиров целевых ароматических кислот.

В 1980 г. был начат [13] большой и интересный цикл работ по изучению реакций получения ароматических карбоновых кислот окислительным карбонилированием ароматических соединений под руководством профессора Ю. Фудзивара. В качестве субстратов использовались бензол, толуол, хлорбензол, анизол, нафталин и ароматические гетероциклы. В отсутствие окислителя реакции протекали с низкими выходами (табл. 1) даже в относительно жестких условиях ( $1,5$  МПа  $\text{CO}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $20$  ч). Когда растворителями служили сами исходные ароматические соединения, то в присутствии 1,2-дибромэтана или 1,2-дихлорэтана [14] вместо кислот были получены их ангидриды, причем выходы ангидридов были выше.

Получение ангидридов авторы объяснили [14] взаимодействием целевых кислот с их галоидангидридами — промежуточными продуктами окислительного присоединения алкилгалогенидов к восстановленному палладию. Состав продуктов (*o*- : *m*- : *n*-) и изменение реакционной способности замещенных бензолов

Таблица 1

Получение ароматических кислот или ангидридов с Pd(OAc)<sub>2</sub> в отсутствие окислителя

Ароматическое соединение	Кислоты [13]		Ангидриды [14]	
	TON <sup>a)</sup>	o- : m- : p-	TON <sup>a)</sup>	o- : m- : p- <sup>b)</sup>
Бензол	0,26	—	0,32	—
Анизол	0,48	5 : 0 : 43	0,66	53 : 6 : 7
Толуол	0,33	12 : 3 : 18	0,36	16 : 9 : 11
Хлорбензол	0,14	4 : 2 : 8	0,33	15 : 8 : 10
Нафталин	—	—	0,33	—

a) Определено как мольное отношение выделенных кислот или ангидридов к исходному Pd(OAc)<sub>2</sub>.

b) Соотношение кислот, полученных после гидролиза смеси ангидридов NaHCO<sub>3</sub> с последующей обработкой HCl.

(PhOMe > PhMe > PhH > PhCl) свидетельствовали о протекании реакции по механизму электрофильного ароматического замещения.

В присутствии 1,10-фенантролина (Phen) соединения Pd обеспечивают селективное карбонилирование нафталина до 2-нафтойной кислоты [15, 16], содержание которой в смеси α- и β-изомерных кислот достигает 94%. В изученных условиях (0,1 МПа СО, 115 °С) реакция протекает с низкими скоростями и без окислителя имеет некаталитический характер: TON не более 0,48 за 24 ч. Интересно, что даже частицы Pd<sup>0</sup>, считавшиеся ранее не способными активировать ароматические C—H-связи, обеспечивали получение смеси нафтойных кислот; при этом активность соединений Pd убывает в ряду: Pd(OAc)<sub>2</sub> > Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > Pd-чернь > Pd(acac)<sub>2</sub> > 5% Pd/C. В выбранных условиях PdCl<sub>2</sub> оказался неактивным. Сравнение с другими родственными добавками (табл. 2) показало, что высшую селективность по 2-нафтойной кислоте (β : α = 81 : 19) обеспечивал именно 1,10-фенантролин; α,α,α-трипиридил проявил худшие свойства

Таблица 2

Влияние добавок на селективность получения 2-нафтойной кислоты

Pd(OAc)<sub>2</sub> — 0,2 ммоль; нафталин — 78 ммоль; добавка — 1 ммоль; AcOH — 2,5 г; циклогексан — 1,5 г; 1 атм СО; 115 °С; 24 часа

Добавка	Активность катализатора, TON	α/β
—	0,27	55/45
1,10-фенантролин	0,48	19/81
Бипиридил	0,16	51/49
Анилин	0	—
Хинолин	0,10	48/52
Трифенилфосфин	0,30	60/40
Антралиловая кислота	0,08	55/45
Тетрафенилпорфин	0	—
α,α,α-Трипиридил	0,06	30/70
Диметилфосфиноэтан	0,08	55/45

a

(β : α = 70 : 30) при крайне низкой активности (TON = 0,06), катализатор с дипиридилем оказался не селективен (β : α ≈ 1 : 1), а тетрафенилпорфин вовсе подавил активность катализатора.

В работе [17] использован тример Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub> с добавкой NaOAc в растворе CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H в реакциях карбонилирования бензола, толуола, анизола и нафталина. При соотношении [NaOAc]/[Pd<sub>3</sub>] = 6 : 1 ацетат Pd обеспечил получение ароматических кислот в мягких условиях (0,1 МПа СО, 25—50 °С, TON составил 0,30—0,65 в расчете на [Pd<sub>3</sub>]<sub>0</sub> за 4 ч). Состав изомерных кислот типичен для реакций ароматического электрофильного замещения. Следует отметить практически полное отсутствие побочных продуктов — диариллов или фенолов.

Каталитические процессы

Карбонилирование в жестких условиях

По-видимому, впервые окислители палладия в реакции карбонилирования ароматических соединений до кислот применил Генри [9]. Катализаторами служили PdCl<sub>2</sub>, либо Pd(OAc)<sub>2</sub> в присутствии избытка Hg(OAc)<sub>2</sub> ([Hg]/[Pd] = 100). Реакцию проводили в достаточно жестких условиях (7—14 МПа СО, 80—120 °С) в растворе уксусной кислоты с добавками минеральных кислот или их солей; отношение [Ag]/[Pd] менялось от 50 : 1 до 100 : 1. Максимальную активность в окислительном карбонилировании толуола проявил Pd(OAc)<sub>2</sub> с добавкой HClO<sub>4</sub> (7,13 МПа СО, 80 °С, TON = 9), общий выход кислот за 6 часов составил 8,8% на исходный толуол. Добавки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или сульфатов уменьшали выход продуктов.

Фентон [18] применил каталитическую систему PdCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> в растворе AcOH/Ac<sub>2</sub>O и при более низких давлениях (3,4—6,8 МПа СО) получил из толуола толуиловые кислоты с общим выходом ~19%, а из нафталина — нафтойные кислоты с выходом 26% от исходных углеводородов (125—175 °С, 4 ч). Мольные отношения [Fe]/[Pd] менялись от 22 : 1 до 66 : 1, а [Ag]/[Pd] — от 30 : 1 до 60 : 1. В данных условиях наибольшую реакционную способность проявил нафталин, и она уменьшалась в ряду: нафталин > толуол > фенилацетат > иодбензол > хлорбензол, а число оборотов Pd-катализатора (в случае нафталина) TON = 7. Следует отметить, что FeCl<sub>3</sub> также активировал бензол: в отсутствие соли Pd из бензола была получена бензойная кислота (6,8 МПа СО, 4 ч) с выходом 4% на исходный бензол.

В патенте [12] показана возможность каталитического получения фенилсалицилата окислительным карбонилированием фенола в присутствии классической Wacker-системы PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>. Для реокисления Pd<sup>0</sup> использовали большой мольный избыток CuCl<sub>2</sub> ([Cu]/[Pd] = 100 : 1). Реакцию проводили в хлористом метиле с добавкой R<sub>3</sub>N (0,75 моль) для повышения основности фенола (1,0 моль), как описано выше. Реакция протекала в относительно жестких условиях (3 МПа СО, 160 °С, TON = 20), и за 4 ч выход целевого продукта составил около 5% на исходный фенол.

К настоящему времени наиболее активные каталитические системы реакций окислительного карбони-



однако скорость и селективность реакций весьма велики, что обеспечивает хорошие с практической точки зрения выходы продуктов (до 50% и выше). При этом высокая активность ряда каталитических систем (TON около 9000) позволяет использовать незначительные количества соединений палладия.

#### Карбонилирование в мягких условиях

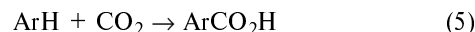
Для осуществления каталитического процесса окислительного карбонилирования бензола Ю. Фудзивара с сотрудниками применил в качестве окислителя *трет*-бутилгидропероксид совместно с хлористым аллилом [16, 22]. В растворе Pd(OAc)<sub>2</sub>/*t*-BuOOH/CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Cl в уксусной кислоте реакция протекала с образованием бензойной кислоты (TON = 4,48 при 0,1 МПа СО, 75 °С). Оказалось, что за первые 2 ч содержание гидроперекиси в реакционной массе уменьшается на 75%. Поэтому для поддержания относительно высокой концентрации окислителя в реактор периодически, через каждые 2 ч добавляли раствор *t*-BuOOH и CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Cl [16]. При этом выход бензойной кислоты существенно увеличился. В качестве побочных продуктов были получены фенол и дифенил (табл. 4).

В сходных условиях из анизолла была получена смесь *о*-, *м*- и *п*-метоксibenзойных кислот (TON = 1,27 и 1,23), а из нафталина —  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтойных кислот (TON = 1,05 и 0,3). В отсутствие хлористого аллила выходы продуктов были значительно ниже; его ускоряющая роль объясняется [22] окислением Pd<sup>0</sup> в Pd<sup>2+</sup> в результате образования CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-Pd-Cl.

Применение *t*-BuOOH обеспечило достаточно высокий выход нафтойных кислот при периодическом ее добавлении в ходе реакции карбонилирования нафталина [16] через каждые 2 ч, TON = 13. Высокую активность проявляли не только катализаторы на основе Pd(II) — Pd(OAc)<sub>2</sub>, Pd(acac)<sub>2</sub> и PdCl<sub>2</sub>, но и восстановленные формы Pd(0) — Pd-чернь и Pd/C. Реакция эффективно протекала в хлороформе, тогда как в отсутствие гидропероксида применение CHCl<sub>3</sub> в качестве растворителя почти полностью подавляло активность системы Pd/Phen (выход кислот 1,2% за 24 ч) и приводило к традиционному соотношению изомерных кислот  $\alpha/\beta$  = 87 : 13, несмотря на присутствие *о*-фенантролина [15].

Авторы [16, 22, 23] неоднократно подчеркивали, что в присутствии гидропероксида и ацетата Pd ароматические углеводороды превращаются в карбоновые кислоты и без СО. Более того, при замене СО на СО<sub>2</sub> из ароматических углеводородов также образуются

соответствующие ароматические кислоты в результате реакции карбоксилирования [23], которую можно представить в виде брутто-уравнения (5):



где ArH = PhH, PhCl, PhOMe, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S

В отсутствие гидропероксида карбоксилирование бензола и анизолла в растворе Pd(OAc)<sub>2</sub> протекало в некаталитическом режиме в жестких условиях: 150 °С, 3 МПа СО<sub>2</sub>; число оборотов Pd за 20 ч не превышало 0,13. Однако добавление *t*-BuOOH позволило осуществить каталитические процессы в мягких условиях, хотя и с очень низкими скоростями (0,1 МПа СО<sub>2</sub>, 70 °С, TON = 1,25 за 72 ч). Состав полученных *о*-, *м*- и *п*-метоксibenзойных кислот свидетельствует о том, что реакция карбоксилирования ароматических соединений в присутствии солей Pd как и при использовании СО идет по механизму электрофильного замещения.

Предполагается [23], что активация СО<sub>2</sub> в растворах солей Pd(II) приводит к образованию карбоксилатного комплекса ArC(O)O—Pd—X в результате внедрения координированной молекулы СО<sub>2</sub> по связи С—Pd-комплекса Ar—Pd—X. Было установлено, что *t*-BuOOH в присутствии AcOH или Ac<sub>2</sub>O превращается в перэфир *t*-BuOOC(O)CH<sub>3</sub>, который затем разлагается с образованием СО<sub>2</sub>, О<sub>2</sub> и метана [16]. С учетом возможности активации СО<sub>2</sub> это позволяет объяснить образование карбоновых кислот при взаимодействии ароматических соединений с гидропероксидом в растворах солей Pd в отсутствие СО или СО<sub>2</sub>.

Таким образом, использование органического пероксида резко ускоряет реакции получения карбоновых кислот из ароматических соединений и позволяет осуществить их в каталитическом режиме. Однако скорости процессов в мягких условиях крайне малы, и максимальные выходы целевых продуктов не превышают 1,3%.

Добавление кислорода позволило осуществить каталитический процесс карбонилирования нафталина до нафтойных кислот в присутствии системы Pd/Phen. Так, при использовании смеси СО/О<sub>2</sub> = 2 : 1 ацетат палладия становится катализатором: TON возрастает с 0,48 до 4,21 [15, 16]. В тех же условиях добавление кислорода к СО активирует и Pd-чернь: TON палладия возрастает с 0,32 до 1,43. При этом использование *о*-фенантролина обеспечивает высокую селективность по  $\beta$ -изомеру — до 92% в смеси кислот [15].

Как ни странно, каталитическое карбонилирование нафталина в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> протекает и без

#### Окислительное карбонилирование бензола [16]

Pd(OAc)<sub>2</sub>/*t*-BuOOH/CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Cl; P<sub>CO</sub>=1 атм, 75 °С, 10 мл бензола

Pd(OAc) <sub>2</sub> , ммоль	<i>t</i> -BuOOH, ммоль	AlCl <sub>3</sub> , ммоль	Время, ч	Активность катализатора, TON		
				PhCOOH	PhOH	PhPh
0,1	35	0,6	24	4,5	1,53	5,80
0,1*	40	0,35	24	12,40	1,95	19,27
0,1*	35	0,6	24	13,18	2,19	11,38

\* В реакционную смесь периодически добавляли *t*-BuOOH и CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Cl

Таблица 4

окислителя [16]. Так, в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> TON за 72 ч достигает 3,06, а в присутствии Pd-черни — 2,5 (табл. 5). Учитывая ускорение реакции во времени (сравните оп. 1 и 2, и оп. 3—6 в табл. 5), а также возрастные соотношения  $\beta$ - и  $\alpha$ -кислот, можно предположить, что в присутствии 1,10-фенантролина протекает автокаталитический процесс. Ускорение наблюдалось и в процессе окислительного карбонилирования бензола при периодическом добавлении в реакционную массу *t*-BuOOH через

Таблица 5

**Каталитический синтез нафтойных кислот из нафталина и СО**

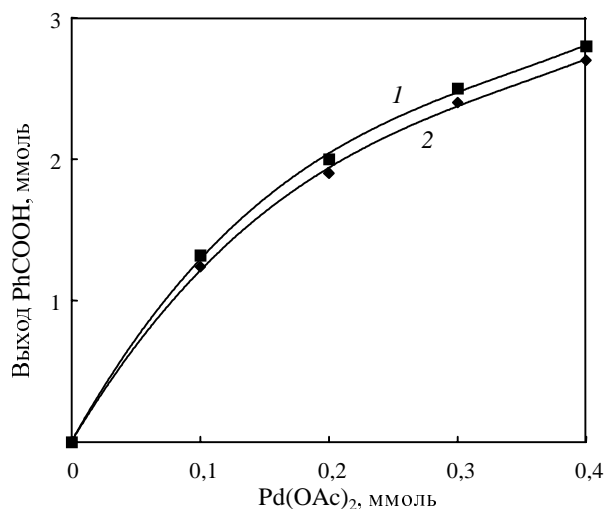
[Pd-катализатор]: 0,2 ммоль, [Phen]/[Pd]=5:1, 1 атм, 115 °С

№ п/п	Катализатор	Время, ч	Активность катализатора, TON на [Pd] <sub>0</sub>	α/β
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	24	0,48	19/81
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	72	3,06	9/91
3	Pd-чернь	12	0,12	18/82
4	Pd-чернь	24	0,32	6/94
5	Pd-чернь	32	1,43	16/84
6	Pd-чернь	70	2,50	16/84

каждые 2 ч; число оборотов катализатора за 10 ч достигло 8 [16].

Более активной, по сравнению с системами Pd/гидропероксид, оказалась система Pd(OAc)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. В растворе Pd(OAc)<sub>2</sub> в трифторуксусном ангидриде при комнатной температуре и P<sub>CO</sub> = 0,1 МПа наблюдалось образование бензойной кислоты из бензола с числом оборотов катализатора 5,7 за 20 ч [24, 25]. В этих условиях *t*-BuOOH практически не инициировал реакцию. Не протекала реакция и в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub>, а добавление Cu(OAc)<sub>2</sub> к Pd(OAc)<sub>2</sub> в присутствии K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> приводило к снижению выхода бензойной кислоты в тех же условиях почти в 7 раз (до TON = 0,84), полностью сводя «на нет» ускоряющее действие K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [24].

С увеличением концентрации Pd(OAc)<sub>2</sub> в присутствии K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> выход бензойной кислоты в процессе окислительного карбонилирования бензола нарастал (рис. 1) [25], при этом активность катализатора уменьшалась [24]. Количество K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> не влияло на активность катализатора и выход продукта в течение первых 20 ч (рис. 2а) [25]. В дальнейшем реакция тормозится во времени, и это торможение тем больше, чем меньше введено персульфата калия (ПСК). Реак-



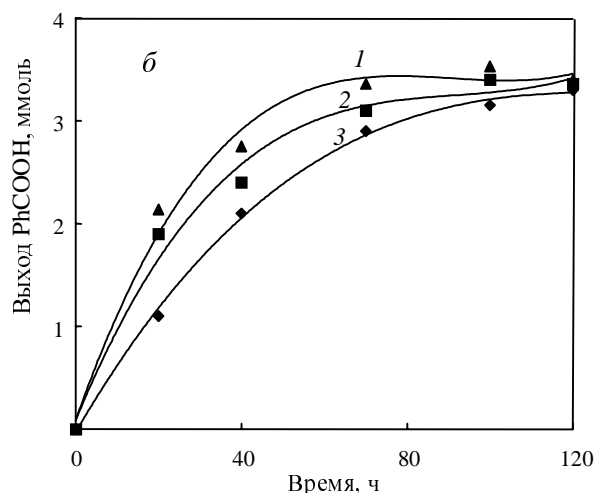
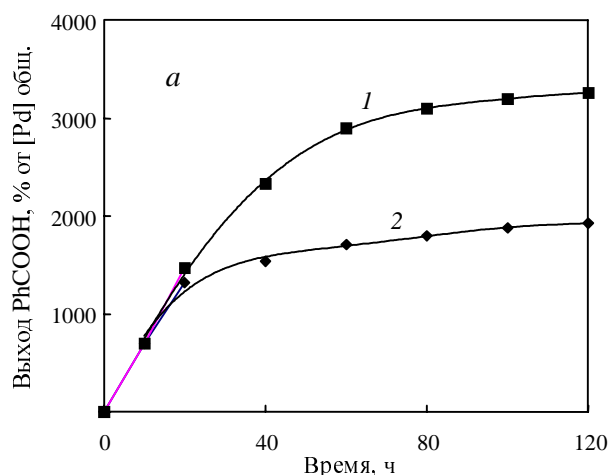
**Рис. 1.** Зависимость выхода бензойной кислоты от количества Pd(OAc)<sub>2</sub>:

1 — 9 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 2 — 5 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

ция полностью заканчивалась после образования 3,3 ммоль бензойной кислоты, независимо от концентрации Pd(OAc)<sub>2</sub> (рис. 2), при этом выход продукта достигал 6% в расчете на бензол.

Реакционная способность различных ароматических соединений в присутствии каталитической системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> оказалась следующей [24, 25] (в скобках приведены значения TON): нафталин (33,0) > хлорбензол (17,0) > бензол (1,4) > анизол (1,2) > толуол (0,8). Такая последовательность не характерна для процессов электрофильного замещения в монозамещенных бензолах (табл. 1) и объясняется [26] уменьшением выхода толуиловых и метоксибензойных кислот вследствие образования большого количества побочных продуктов сочетания при карбонилировании толуола и анизола. Распределение полученных изомерных кислот в присутствии персульфата калия было традиционным для реакций электрофильного ароматического замещения.

Использование каталитической системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OAc)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> с мольным соотношением



**Рис. 2.** Накопление бензойной кислоты в течение процесса:

а: 1 — 5 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 2 — 2,5 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
 б: 1 — 0,5 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 2 — 0,2 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>;  
 3 — 0,1 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

[Pd]/[Cu]/ПСК = 1 : 50 : 450 позволило провести окислительное карбонилирование *n*-ксилола до 2,5-диметилбензойной кислоты с выходом 8,3% от загруженного ксилола и с высокой активностью катализатора: TON = 157,3. Реакция протекала в относительно жестких условиях: 2 МПа СО и 80 °С, 20 ч, в качестве побочного продукта был получен диарилметан [27]. Хотя сам ацетат меди в присутствии ПСК не катализировал процесс, без него выход кислоты в этих условиях был почти на порядок меньше (TON = 17,3). Важно отметить, что Pd-катализатор практически полностью подавляет неселективные радикальные процессы, инициируемые K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, обеспечивая активацию ароматических веществ путем «мягкого» разрыва С—Н-связей в ходе электрофильного замещения или окислительного присоединения субстратов к Pd независимо от Cu [27].

В результате подбора соотношения используемых реагентов осуществлен каталитический процесс (TON = 10) окислительного карбонилирования бензола с количественным выходом бензойной кислоты (100% на бензол) [24, 25] в следующих условиях: 0,1 ммоль Pd(OAc)<sub>2</sub>; 2,5 моль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 1 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 1 мл (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O; 0,1 МПа СО; 20 °С; 20 ч. Нацело превращался и хлорбензол, а карбонилирование толуола и анизола прошло с выходами кислот, соответственно, 67 и 60%. Окислительное карбонилирование дифенила, 4,4'-диметилдифенила и 1,3-дифенилпропана в указанных условиях привело к образованию моно- и дикарбоновых кислот и производных 9-флуоренона [26].

Каталитическая система Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub>/NaOAc в растворе CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H позволяет провести окислительное карбонилирование бензола, толуола, анизола и нафталина в мягких условиях (0,1 МПа, 50 °С) в присутствии избытка окислителей (Ox), из которых наиболее эффективными оказались Ti(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub> [17]. При соотношении [Ox]/[Pd<sub>3</sub>] = 60 : 1 выход бензойной кислоты составил 1% от исходного бензола (TON = 10,9). Интересно, что NaNO<sub>3</sub> в каталитическом процессе обеспечил 100% селективность получения 1-нафтойной кислоты из нафталина. Кроме того, как и в случае стехиометрических процессов, в данной системе практически полностью отсутствуют побочные продукты (фенолы, диарилы и другие).

### Побочные реакции

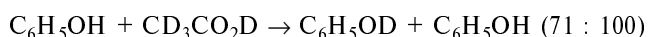
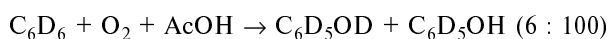
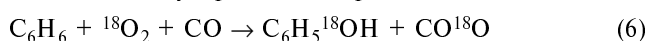
Наиболее характерными побочными продуктами в реакциях окислительного карбонилирования ароматических соединений являются фенолы и диарилы [16, 19, 21, 22]. Фенолы обуславливают образование фениловых эфиров целевых ароматических кислот и могут превращаться в диарилкарбонаты [11, 12]. В результате побочных процессов образуются также кетоны, в том числе циклические (производные 9-флуоренона) [20, 26], а в присутствии перекисей — продукты радикального сочетания алкилароматических соединений (например, диарилметан [27]).

**Образование фенолов.** Процесс образования фенолов наиболее подробно изучен Ю. Фудзивара [28–30]. В присутствии каталитической системы [Pd(OAc)<sub>2</sub>]/[Phen] = 1 : 1 при 180 °С и давлении газовой смеси 3 МПа (СО/О<sub>2</sub> = 1 : 1) из бензола был получен фенол с выходом за 1 ч 4,2% (TON = 3,8); отмечено и образование фенилацетата [30]. С уменьшени-

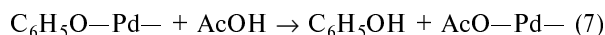
ем концентрации катализатора в 5 раз его активность возросла (TON = 12). Дальнейшее уменьшение концентрации ацетата Pd повысило за 3 часа число оборотов катализатора в расчете на [Pd]<sub>0</sub> до 100; при этом выход в расчете на бензол составил 25%, а селективность — 90% [29]. Такой результат, с учетом низкой концентрации Pd, приобретает практическое значение: метод может явиться альтернативой традиционному кумольному способу производства фенола.

Изучение селективности реакции гидроксирования бензола помогает понять ее механизм. В отсутствие фенантролина содержание фенола в продуктах падало до 16,5% (против 96,5%), а в отсутствие СО или О<sub>2</sub> фенол не образовывался вовсе [28]. В отсутствие кислорода бензол может гидроксироваться водой (при P<sub>СО</sub> = 1,5 МПа) даже на катализаторе 5% Pd/C, а без оксида углерода основным продуктом является дифенил.

Использование меченых реагентов показало [30], что в присутствии системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/Phen образование фенола происходит за счет прямого окисления бензола молекулярным кислородом:

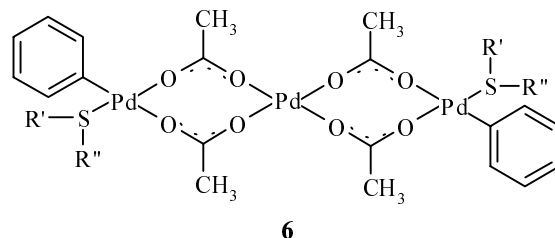


При этом промежуточный σ-комплекс PhO-Pd, полученный в результате внедрения атома О в комплекс Ph-Pd, реагирует с AcOH с образованием фенола и AcO-Pd:



который снова атакуется бензолом, регенерируя исходный комплекс Ph-Pd.

Специально синтезированный комплекс Pd<sub>4</sub>(Phen)<sub>4</sub>(CO)(OAc)<sub>4</sub> [30] катализировал окисление бензола кислородом (1,5 МПа О<sub>2</sub>, 180 °С) с выходом фенола 6,4% на бензол (TON = 6,8). При замене кислорода на азот комплекс реагировал стехиометрически практически нацело. С другой стороны, «дифенилтрипалладиевый» комплекс **6**, моделирующий σ-комплекс Ph-Pd, в присутствии Phen в растворе AcOH обеспечивал получение бензойной кислоты и фенола [30] так же, как и система Pd(OAc)<sub>2</sub>/Phen: при низких давлениях СО и О<sub>2</sub> основным продуктом являлась ароматическая кислота [15, 16], а при высоких — преобладал фенол [28, 29].



Полученные результаты позволили предложить для реакции окисления бензола в фенол в растворе комплексов Pd в уксусной кислоте механизм, включающий два сопряженных каталитических цикла [30]. Основной цикл (схема 3) включает активацию молекул СО и О<sub>2</sub> карбоксилатным σ-комплексом Ph-Pd-

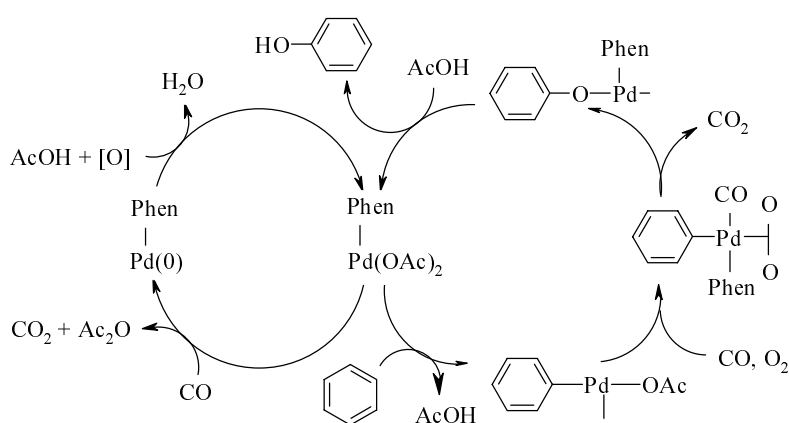


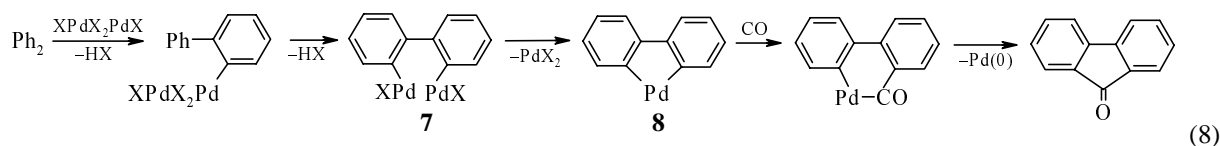
Схема 3

OAc с последующим разрывом связи O—O; при этом один атом O связывается CO с образованием CO<sub>2</sub>, а другой внедряется в связь Ph—Pd с образованием комплекса PhO—Pd. Второй цикл объясняет побочное образование уксусного ангидрида и воды в процессе параллельного окисления CO в CO<sub>2</sub>.

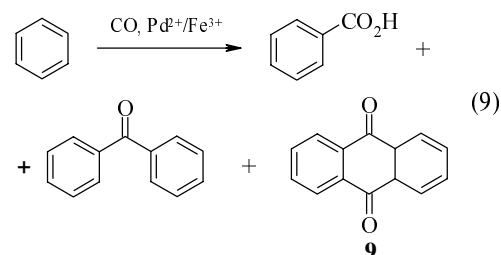
Таким образом, литературные данные показывают, что каталитическая система Pd(OAc)<sub>2</sub>/Phen малоэффективна для получения ароматических карбоновых кислот; в присутствии кислорода при повышенных давлениях CO и O<sub>2</sub> протекает окисление ароматических соединений с образованием фенолов. Поэтому *o*-фенантролин следует применять в качестве лиганда лишь в специальных случаях — например, для повышения селективности образования 2-нафтойной кислоты из нафталина.

**Другие побочные процессы.** В условиях окислительного карбонилирования ароматических соединений часто наблюдалось образование диариллов [15, 16, 19, 22, 28]. С другой стороны, наиболее характерным побочным продуктом в процессе окислительного карбонилирования дифенила является 9-флуоренон [20, 26].

В присутствии системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> при атмосферном давлении и 20 °C выход 9-флуоренона за 20 ч составил 15% на дифенил [20]. Авторы работы [20] обоснованно предполагают, что образование 9-флуоренона внутримолекулярной циклизацией 2-замещенного дифенила маловероятно в связи с невысокой электрофильностью *ortho*-заместителя и пониженной нуклеофильностью второй фенильной группы. Предложен механизм образования 9-флуоренона [20] с активацией дифенила полиядерными комплексами Pd, существование которых в условиях процессов окислительного карбонилирования доказано [30]. В результате формирования биядерного σ-комплекса «Ar—Pd» **7**, происходит замыкание палладоцикла **8** с последующим внедрением CO по связи Pd—C и элиминированием Pd(0) с образованием флуоренона:



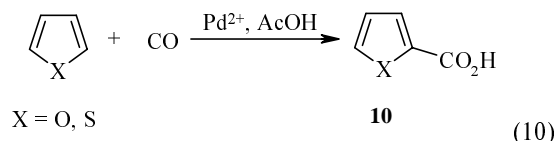
Как уже упоминалось [26], в присутствии системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> окислительное карбонилирование дифенилов также сопровождалось побочным образованием производных 9-флуоренона, причем для 4,4'-диметилдифенила выход кетона достигал 46% в расчете на субстрат. Отмечается также [20] побочное образование бензофенона и антрахинона **9** в процессе окислительного карбонилирования бензола в присутствии PdCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>, однако в очень жестких условиях: 11 МПа CO и 220 °C.



### Карбонилирование небензойдных ароматических соединений, получение гетероциклов, *ortho*-палладирование

Ненасыщенным гетероциклом уделено значительно меньшее внимание как объектам окислительного карбонилирования в гетероароматическое ядро с получением карбоновых кислот.

Ю. Фудзивара осуществил некаталитическое карбонилирование фурана и тиофена в относительно жестких условиях: 1,5 МПа CO и 100 °C. Активность Pd(OAc)<sub>2</sub> при получении 2-фуран- и 2-тиофен-карбоновых кислот **10** без дополнительного растворителя за 20 ч составила 0,35 и 0,18 соответственно [13]. Добавление дибромэтана привело к образованию соответствующих ангидридов и повышению TON до 0,58 и 0,35 соответственно [14]; одновременно были получены 2-карбоновые кислоты с активностью 0,25 и 0,42 соответственно (реакция 10). Другие продукты отсутствовали.

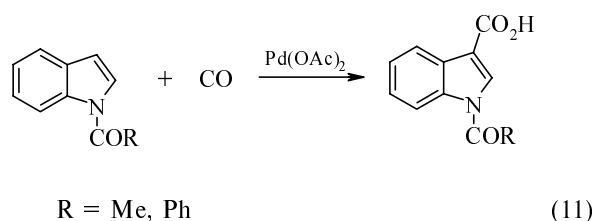


Тиофен, фуран, бензофуран и пиррол под действием CO и спирта каталитически превращаются в соответствующие эфиры 2-карбоновых кислот в присутствии PdCl<sub>2</sub>/CuX<sub>2</sub>/HgY<sub>2</sub> с добавкой соли Li [31]. Наиболее активен тиофен: выход эфира за 20 ч при 5 МПа CO и 20 °C составил 26% от исходного тиофена (TON = 8). Активность каталитической системы зависит от электрофильности соли ртути и убывает в ряду Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ~ Hg(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > Hg(OAc)<sub>2</sub> > HgCl<sub>2</sub> > Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

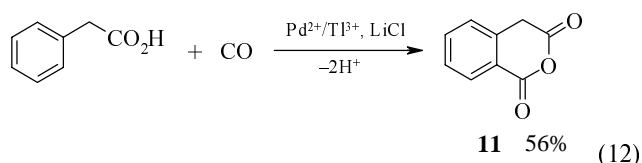


Система  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6/\text{NaOAc}$  позволяет проводить каталитическое окислительное карбонилирование тиофена и фурана в присутствии избытка  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  в уксусной кислоте в мягких условиях (0,1 МПа  $\text{CO}$ , 25 °С) [32]: за 4 ч выход 2-тиофенкарбоновой кислоты составил 5,5% на исходный тиофен ( $\text{TON} = 1,95$ ). Фуран оказался менее активным. В метаноле выходы продуктов и селективность процессов оказались заметно ниже: наряду с метиловыми эфирами 2-карбоновых кислот происходило побочное образование эфиров 3-карбоновых кислот. Кроме того, в случае тиофена были обнаружены продукты сочетания — димеры, тримеры и тетрамеры, а также их карбоксилированные производные.

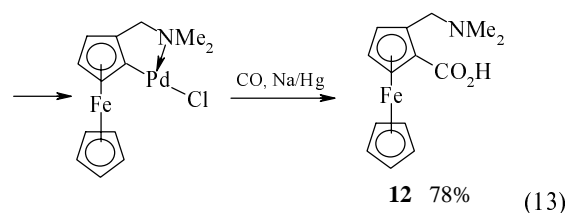
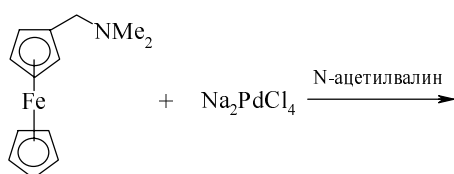
Описан некаталитический синтез N-замещенных индол-3-карбоновых кислот взаимодействием соответствующих индолов с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{CO}$  (0,1 МПа) в кипящей уксусной кислоте (реакция 11) с выходом до 79% на исходный 1-бензоиндол за 7 ч [33]:



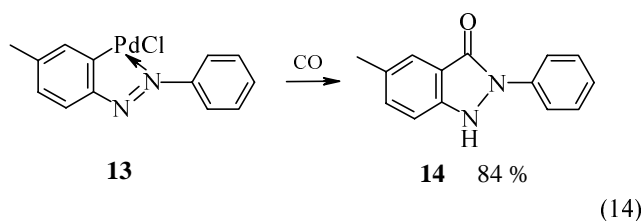
Несколько интересных примеров получения гетероциклических производных путем карбонилирования различных замещенных ароматических соединений приведено в монографии [4]. Ангидрид 2-(карбок-си)фенилуксусной кислоты **11** получен карбонилированием фенилуксусной кислоты в присутствии каталитической системы  $\text{PdCl}_2/\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$  и  $\text{LiCl}$  с выходом 56%:



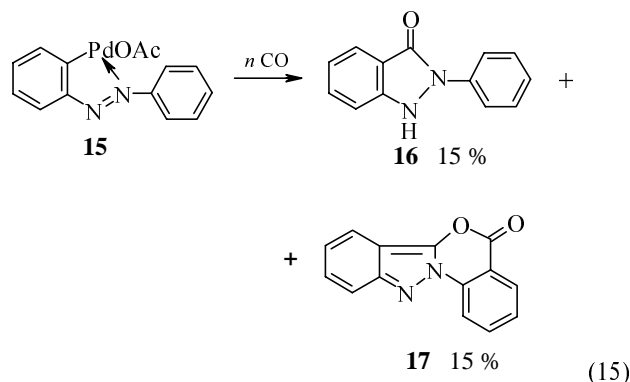
Ряд примеров основан на известных процессах орто-палладирования (или циклопалладирования) ароматических соединений с участием гетероатома в боковой цепи, способного хелатировать атом Pd в орто-положении к этой боковой цепи. Так, асимметрическое циклопалладирование производного ферроцена позволило получить оптически активную ферроценкарбоновую кислоту **12**:



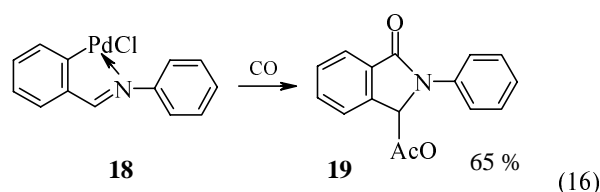
2-Арил-3-индазолон **14** получен с выходом 84% из азобензольного комплекса **13** в спирте или воде; для монозамещенных азобензолов образование  $\sigma$ -связи с Pd происходит преимущественно в замещенном бензольном кольце:



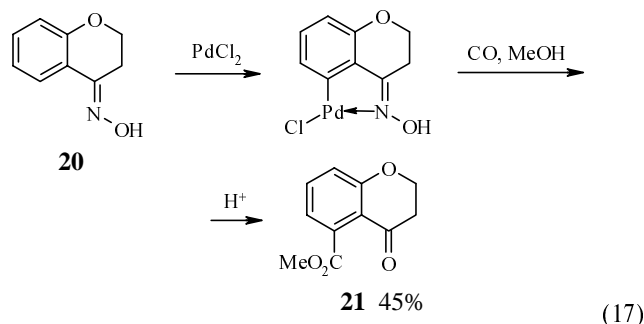
Карбонилирование Pd-ацетатного комплекса азобензола **15** при 100 °С приводит к образованию индазолон **16** (15%) и оксазинона **17** (15%) — продукта двойного карбонилирования:



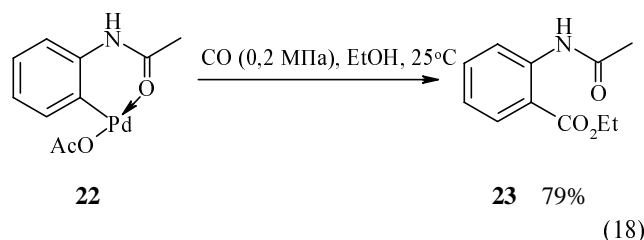
Комплекс основания Шиффа **18** при карбонилировании образует изоиндолинон **19** с выходом 65%:



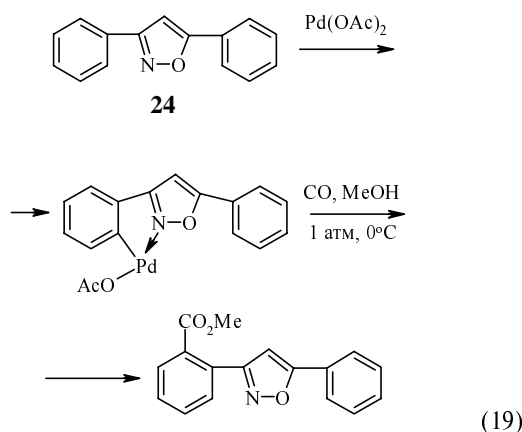
Карбонилирование хромонооксида **20** в ароматическое кольцо в присутствии системы  $\text{PdCl}_2/\text{PPh}_3$  в метаноле позволило получить метиловый эфир 5-хроманонкарбоновой кислоты **21** с выходом 45% через стабилизированный оксим-палладоцикл:



Ацетанилидный комплекс **22** при карбонилировании в этаноле в мягких условиях (0,2 МПа СО, 25 °С) превращался в этиловый эфир ацетамида антраниловой кислоты **23** с выходом 79%:



Также через хелатированный комплекс в исключительно мягких условиях (0,1 МПа СО, 0 °С) введена сложноэфирная группа в бензольное кольцо дифенил-оксазола **24**:

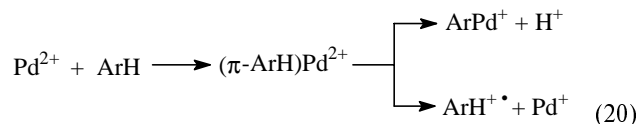


Окислительное карбонилирование фенолов в эфиры салициловой кислоты, по-видимому, также протекает через стадию *орто*-палладирования [11]. Приведенные примеры показывают широкое разнообразие продуктов, которые могут быть получены путем прямого карбонилирования в кольцо ароматических соединений или их аналогов.

### Представления о механизме процесса

#### Электрофильное замещение и окислительное присоединение

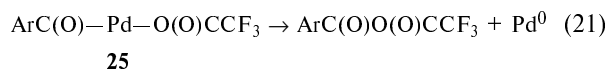
Принято считать [3], что активация ароматических соединений комплексами Pd(II) протекает по механизму электрофильного замещения. В частности, при окислении ксилолов в присутствии Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> происходит палладирование ароматического кольца субстрата с образованием катионных частиц и переносом электрона на Pd:



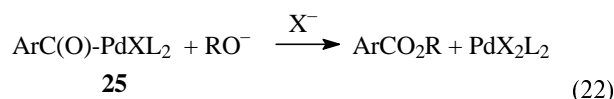
При этом селективность процесса невысока и часто близка к селективности радикального замещения со статистической избирательностью по *мета*- и *пара*-изомерам [3].

Трифторацетатные лиганды существенно повышают электрофильность Pd комплексов по сравнению, например, с ацетатными. Так, увеличение доли CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H по сравнению с AcOH в смешанном растворителе приводило к значительному увеличению активности каталитической системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> в процессе окислительного карбонилирования толуола, а также содержания *орто*-толуиловой кислоты в продуктах реакции [20].

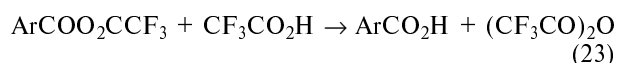
Ключевым промежуточным комплексом каталитического цикла процесса получения ароматических кислот является ацильный комплекс ArC(O)-Pd. Образование такого комплекса было изучено методом ИК-спектроскопии *in situ* при взаимодействии Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с бензолом в смеси CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H и (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в атмосфере СО [21]. Ацильный комплекс, в свою очередь, образуется из карбонильного комплекса Pd, наличие которого было зафиксировано методом ЯМР <sup>13</sup>С в той же реакционной смеси, что использовалась для ИК-спектроскопии [34]. Восстановительное элиминирование смешанного ангидрида — продукта реакции — в результате превращения ацильного комплекса **25** приводит к образованию комплекса Pd(0) (другие лиганды для простоты опущены):



При использовании спирта в качестве растворителя карбонилирование ароматических соединений приводит к образованию эфиров ароматических кислот [31, 32]. Благодаря наличию анионов PhO<sup>-</sup>, продуктами окислительного карбонилирования фенолов являются эфиры салициловой кислоты, либо диарилкарбонаты [11, 12]. Таким образом, в присутствии нуклеофила конечный продукт может образоваться в результате нуклеофильной атаки ацильного комплекса **25** анионом RO<sup>-</sup> (X — ацидолиганд):

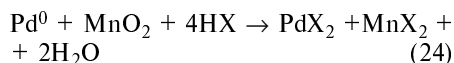


В отсутствие воды смешанный ангидрид накапливается [14, 34], либо взаимодействует с растворителем (например, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) с образованием целевой ароматической кислоты ArCO<sub>2</sub>H и ангидрида [7, 21]:

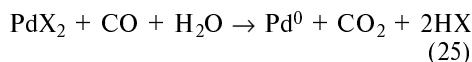


Восстановленные формы Pd окисляются соединением металла-реокислителя с образованием активной формы комплекса Pd<sup>2+</sup> [19]. Образующаяся вода расходуется на гидролиз ангидридов с получением соответствующих карбоновых кислот. При использовании в качестве реокислителя MnO<sub>2</sub> образуются избыточ-

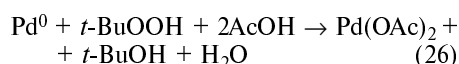
ные количества воды — 2 моля на 1 моль комплекса Pd [20]:



Это приводит к ускоренной дезактивации активных форм  $\text{Pd}^{2+}$  под действием  $\text{CO}$  с выделением  $\text{CO}_2$ :



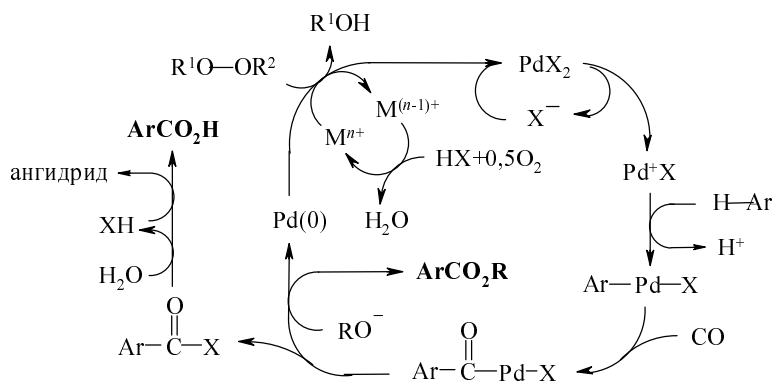
Восстановленные формы Pd могут также окисляться пероксидом [16]:



Это подтверждено данными УФ-спектроскопии: спектр раствора  $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$  в смеси бензола и уксусной кислоты (4 : 1) после обработки *t*-BuOOH практически совпадает со спектром  $\text{Pd}^{2+}(\text{OAc})_2$  в том же растворителе и значительно отличается от спектра раствора  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , не обработанного гидроперекисью [16]. Таким образом, под действием *t*-BuOOH основная часть  $\text{Pd}^0$  окисляется до  $\text{Pd}^{2+}$ .

Общий механизм реакций окислительного карбонилирования ароматических соединений в случае их активации путем электрофильной атаки ароматического ядра комплексом Pd можно представить схемой 4. Приведенная схема учитывает возможность повышения электрофильности комплекса Pd за счет образования  $\text{Pd}^+\text{OSOCF}_3$ , а также реокисление  $\text{Pd}(0)$  пероксидным соединением (*t*-BuOOH или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) или металлом переменной валентности (M).

Как отмечалось ранее, окислительное карбонилирование нафталина могут катализировать не только комплексы  $\text{Pd}^{2+}$ , но и соединения  $\text{Pd}^0$  — палладиевая чернь и Pd/C: в присутствии *o*-фенантролина ТОН достигает 2,50 даже в отсутствие окислителя [16]. Такие результаты объясняются возможностью активации



где  $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  или  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{KSO}_3$ ;  $\text{X} = \text{AcO}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ ; ангидрид —  $(\text{AcO})_2\text{O}$ ,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

Схема 4

нафталина путем окислительного присоединения по ароматической  $sp^2$  C—H-связи к  $\text{Pd}(0)$ , активированному *o*-фенантролином. Поскольку в присутствии окислителя (кислород, гидропероксид) процесс протекает с участием комплексов  $\text{PdX}_2$ , для окислительного карбонилирования нафталина предложена схема 5, включающая два каталитических цикла — электрофильное замещение (A) и окислительное присоединение (B).

О возможности активации толуола по механизму окислительного присоединения с образованием *meta*-замещенных продуктов указывается в работе [26]. Недавно показано, что фенантролиновые комплексы Pd обладают высокой каталитической активностью в реакциях селективного окисления кислородом малореакционноспособных соединений (в т.ч. вторичных жирных спиртов с выходом метилкетонов около 100%) [35]. При активации кислорода образуется пероксокомплекс  $\text{Pd}^0$  26, который далее окисляется в активный димер 27, взаимодействующий с субстратом (схема 6).

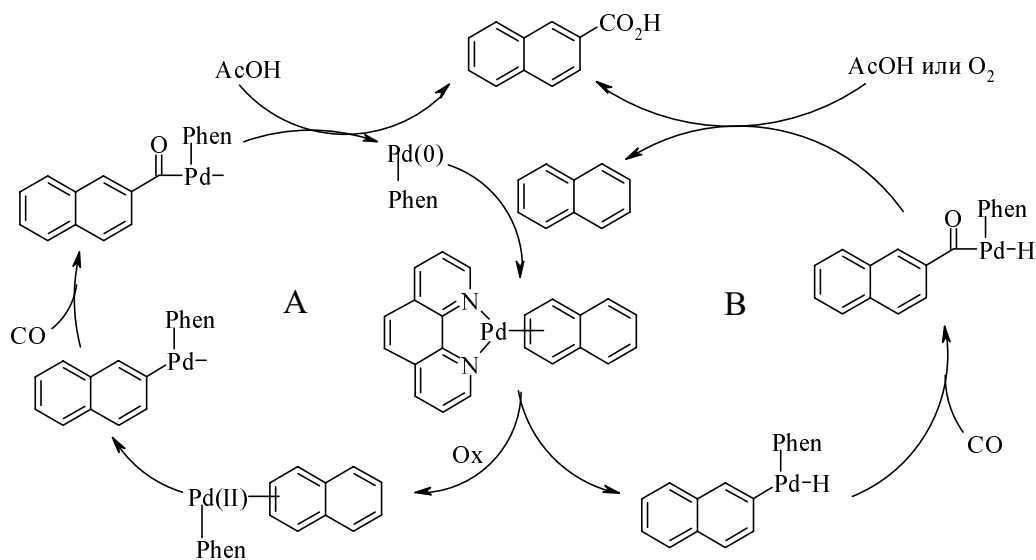


Схема 5

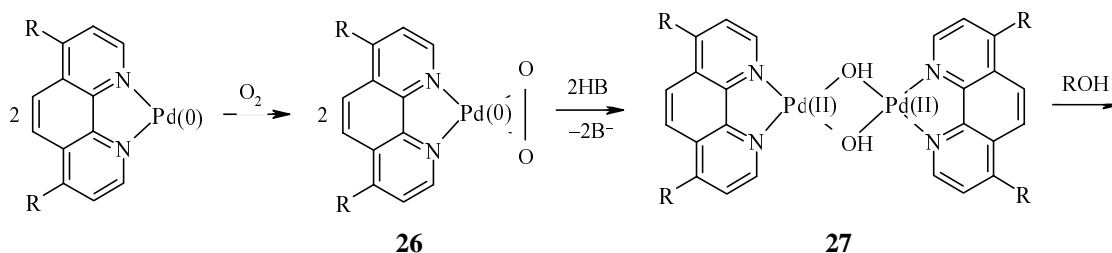
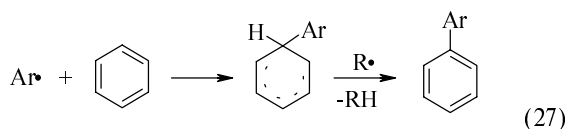


Схема 6

**Радикальный механизм**

Радикальный механизм процессов окислительного карбонилирования ароматических соединений практически не рассматривается в литературе. Отмечается лишь возможность реокисления восстановленных форм Pd(0) пероксидными соединениями. Однако изменение реакционной способности монозамещенных бензолов в присутствии системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [24, 25] по сравнению с типичной для электрофильного замещения (см. табл. 1), а также побочное образование больших количеств фенолов и диариллов, характерное для системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/*t*-BuOOH [16, 22], свидетельствуют о возможности изменения механизма процесса в присутствии пероксидных соединений. При этом в отсутствие CO количество диариллов увеличивается [26]. Следует отметить, что в отсутствие пероксидов фенолы образуются в достаточно жестких условиях (1,5–2,4 МПа CO/O<sub>2</sub>, 150–180 °С [21, 29, 30]).

Как известно, диариллы легко образуются в условиях радикальной димеризации ароматических соединений [36]:



Кроме того, хорошо известна реакция радикального гидроксирования ароматических соединений реактивом Фентона с образованием фенолов [36]:

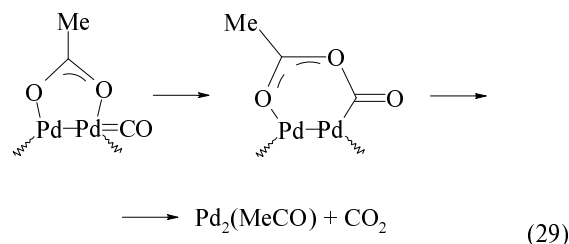


В связи с этим, по-видимому, нельзя исключать в рассматриваемых процессах возможности активации ароматических соединений в присутствии пероксидных соединений по радикальному механизму. Радикальный механизм окислительного карбонилирования алканов в системах Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OAc)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> надежно установлен и подтвержден физико-химическими методами [26]. Роль Pd заключается в активации C—H-связи субстрата, а роль Cu сводится к генерированию радикалов KSO<sub>4</sub>• восстановленными формами Cu<sup>+</sup>, а затем — переносу электрона с образовавшихся ацильных радикалов RCO• на Cu<sup>2+</sup>, что сопровождается формирова-

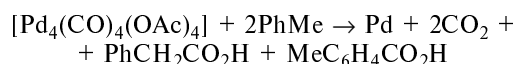
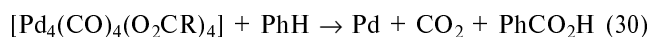
нием катионов RCO<sup>+</sup> и восстановлением Cu<sup>2+</sup> в Cu<sup>+</sup> (схема 7).

Высокая селективность по карбоновой кислоте, наблюдавшаяся в реакции окислительного карбонилирования *n*-ксилола в присутствии системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OAc)<sub>2</sub>, возможно, связана с образованием комплекса Pd/Cu = 1 : 1, не поддерживающего радикальные процессы [26].

В работе [37] сообщается о внутрикомплексном окислении CO в CO<sub>2</sub> карбоксилатными кластерами Pd<sub>4</sub>(CO)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub> на биядерном центре Pd-Pd (где R = Me, CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, Ph, *t*-Bu) по реакции (29).



Кроме того, взаимодействие указанных комплексов с бензолом приводило к образованию бензойной кислоты, а нагревание ацетатного кластера в толуоле — к образованию не только изомерных толуиловых кислот, но и фенилуксусной кислоты:



Характерно, что эти процессы протекают в отсутствие молекулярного кислорода или других кислородных окислителей, а окисление CO происходит за счет карбоксильной группы ацетатного лиганда. Известно, что активными формами Pd-катализаторов в условиях окислительного карбонилирования являются комплексы Pd(I) со связью Pd—Pd. Дальнейшее изучение пре-

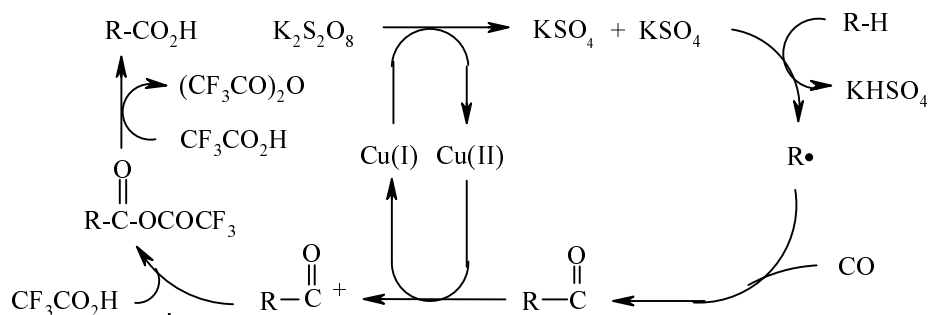


Схема 7

вращений подобных структур будет способствовать объяснению каталитических свойств низковалентных комплексов Pd (в частности, Pd<sup>+</sup>), в том числе — каталитической активности Pd черни и Pd/C в растворах низших карбоновых кислот без участия окислителей, а также — путей активации CO<sub>2</sub> в процессах получения ароматических кислот прямым введением карбоксильной группы в ароматическое ядро.

### Заключение

Изучение реакций окислительного карбонилирования ароматических соединений в присутствии соединений Pd за последние 25 лет показало возможность получения различных ароматических карбоновых кислот и гетероциклов и открыло перспективы для практической реализации некоторых процессов. Окислительное карбонилирование ароматических веществ позволяет в одну-две стадии получить продукты, производство которых на базе существующих или традиционных технологий неэффективно или вовсе невозможно. Производство термостойких полимеров, современных красителей, лекарственных средств, светочувствительных и других материалов часто сталкивается с большими проблемами в связи с низкой эффективностью существующих процессов получения фталевых, нафталинполикарбоновых, замещенных бензойных кислот. В то же время, Pd-каталитические системы уже сейчас позволяют приступить к созданию простых ресурсосберегающих технологий получения широкого круга ценных органических продуктов на основе ароматических моно- и поликарбоновых кислот, гетероароматических кислот, салициловой, антралиновой и многих других кислот и их производных из дешевого и доступного сырья. Найденны способы получения фенолов и салицилатов прямым окислением ароматических веществ.

Высокая активность так называемых Wacker-систем (выход продукта ~50%, TON = 9000) уже сейчас открывает реальные перспективы практического освоения обсуждаемых процессов. В то же время «мягкие» каталитические системы с относительно низкой эффективностью (выход 6% при TON = 33 или 100% при TON = 10) могут служить удобным инструментом детального изучения механизма реакции и совершенствования гомогенных палладиевых катализаторов окислительного карбонилирования ароматических веществ.

Важнейшей частью изучения механизмов обсуждаемых реакций является изучение активных форм каталитических комплексов Pd и способов активации субстратов: ароматических соединений, CO, CO<sub>2</sub>, кислорода. В настоящее время многие детали механизма процессов окислительного карбонилирования ароматических соединений еще не ясны.

\* \* \*

Авторы выражают благодарность сотрудникам «Объединенного центра исследований и разработок» и профессору О.Н. Темкину за ценные замечания и полезное обсуждение работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Temkin O.N.* In: Encyclopedia of Catalysis. Ed. I.T. Horvath. John Wiley & Sons, 2003, v. 5, p. 394—424.
2. *Goldman A.S., Goldberg K.I.* In: Activation and Functionalisation of C—H Bonds. ACS Symp. Ser. 885, Washington DC: American Chemical Society, 2004, p. 1—43.
3. *Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П.* Успехи химии, 1994, т. 63, № 2, с. 130—143.
4. *Tsuji J.* Palladium. Reagents and Catalysts. Chichester: John Wiley & Sons, 1998, p. 74.
5. *Fujiwara Y.* CHEMTECH, 1990, p. 636—640.
6. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* Chem. Rev., 1997, v. 97, № 8, p. 2879—2932.
7. *Jia C., Kitamura T., Fujiwara Y.* Acc. Chem. Res., 2001, v. 34, № 8, p. 633—639.
8. Fr. Patent № 1519934, 1967.
9. Fr. Patent № 1550285, 1967.
10. US Patent № 3920734, 1975.
11. *Hallgren J.E., Matthews R.O.* J. Organomet. Chem., 1979, v. 175, p. 135—142.
12. US Patent № 4221920, 1980.
13. *Fujiwara Y., Kawauchi T., Taniguchi H.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, p. 220—221.
14. *Fujiwara Y., Kawata I., Kawauchi T., Taniguchi H.* Ibid., 1982, p. 132—133.
15. *Jintoku T., Taniguchi H., Fujiwara Y.* Chem. Lett., 1987, p. 1159—1162.
16. *Jintoku T., Fujiwara Y., Kawata I., Kawauchi T., Taniguchi H.* J. Organomet. Chem., 1990, v. 385, p. 297—306.
17. *Ugo R., Chiesa A.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1987, p. 2625—2629.
18. US Patent № 3700729, 1972.
19. *Калиновский И.О., Лещева А.А., Кутейникова М.М., Гельбштейн А.И.* Ж. общ. химии, 1990, т. 60, вып. 1, с. 123—130.
20. *Калиновский И.О., Погорелов В.В., Гельбштейн А.И., Ахмедов Н.Г.* Там же, 2001, т. 71, вып. 9, с. 1539—1544.
21. *Калиновский И.О., Гельбштейн А.И., Погорелов В.В.* Там же, 2001, т. 71, вып. 9, с. 1545—1548.
22. *Fujiwara Y., Kawata I., Sugimoto H., Taniguchi H.* J. Organomet. Chem., 1983, v. 256, p. C35—C36.
23. *Sugimoto H., Kawata I., Taniguchi H., Fujiwara Y.* J. Ibid., 1984, v. 266, p. C44—C46.
24. *Taniguchi H., Yamaoka Y., Nakata K. e. a.* Chem. Lett., 1995, p. 345—346.
25. *Lu W., Yamaoka Y., Taniguchi H. e. a.* J. Organomet. Chem., 1999, v. 580, p. 290—294.
26. *Fujiwara Y., Takaki K., Taniguchi H.* Synlett., 1996, p. 591—599.
27. *Nakata K., Miyata T., Jintoku T. e. a.* Bull. Chem. Soc. Jap., 1993, v. 66, p. 3755—3759.
28. *Jintoku T., Taniguchi H., Fujiwara Y.* Chem. Lett., 1987, p. 1865—1868.
29. *Jintoku T., Nishimura K., Takaki K., Fujiwara Y.* Ibid., 1990, p. 1687—1688.
30. *Jintoku T., Takaki K., Fujiwara Y. e. a.* Bull. Chem. Soc. Jap., 1990, v. 63, № 2, p. 438—441.
31. *Jaouhari R., Dixneuf P.H., Licolier S.* Tetrahedron Lett., 1986, v. 27, № 52, p. 6315—6318.
32. *Ugo R., Chiesa A., Nardi P.* J. Mol. Catal., 1990, v. 59, p. 23—31.
33. *Itahara T.* Chem. Lett., 1982, p. 1151—1152.
34. *Калиновский И.О., Богачев Ю.С., Лещева А.А. и др.* Ж. физ. химии, 1991, т. 65, № 5, с. 1404—1406.
35. *Ten Brink G.-J., Arends I.V.C.E., Sheldon R.A.* Science, 2000, v. 287, p. 1636—1639.
36. Химическая энциклопедия: Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995, с. 160.
37. *Stromnova T.A., Busygina I.N., Tihonova N.Yu., Moiseev I.I.* Mendeleev Commun., 1991, p. 58—59.