

УДК 547.216:547.412

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЯМИ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*Кашин А. Н., Белецкая Н. П.*

Рассмотрен механизм реакций одноэлектронного и двухэлектронного окисления металлоорганических соединений солями переходных металлов. Показано, что окисление металлоорганических соединений может происходить в результате прямого переноса электрона, однако обычно в реакциях промежуточно образуются неустойчивые соединения переходных металлов. В связи с этим обсуждаются механизмы термического и каталитического разложения некоторых типов металлоорганических соединений.

Библиография — 244 ссылки.

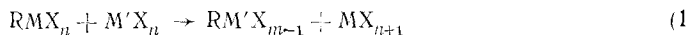
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	881
II. Одноэлектронное окисление металлоорганических соединений солями переходных металлов	883
III. Окисление металлоорганических соединений солями серебра и меди	891
IV. Термическое разложение органических соединений других металлов	899
V. Одноэлектронное окисление металлоорганических соединений солями двухвалентной меди	902
VI. Двухэлектронное окисление металлоорганических соединений	905

## I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции металлоорганических соединений с солями переходных металлов постоянно привлекают внимание исследователей; обусловлено это тем, что многие из этих реакций имеют препаративное значение. В последнее время интерес к ним еще более возрос в связи с участием их в сложных процессах, катализируемых комплексами переходных металлов.

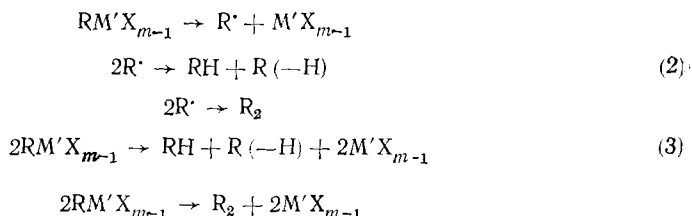
При взаимодействии металлоорганических соединений с солями переходных металлов протекают разнообразные реакции. Прежде всего, это реакции переметаллирования, в результате которых образуется новое металлоорганическое соединение:



Поскольку данный обзор посвящен окислительным реакциям металлоорганических соединений, рассмотрены лишь те реакции, в которых образуются неустойчивые металлоорганические интермедиаты, распадающиеся с образованием продуктов  $\text{R}_2$ ,  $\text{RH}$  и  $\text{R}(-\text{H})$ .

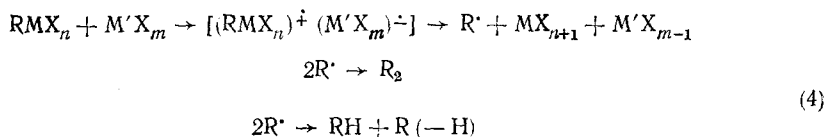
Согласно современным представлениям, распад органических соединений переходных металлов может осуществляться по свободно-радикальному механизму (2) и по так называемому бимолекулярному меха-

низму (3), в котором свободные радикалы не образуются:



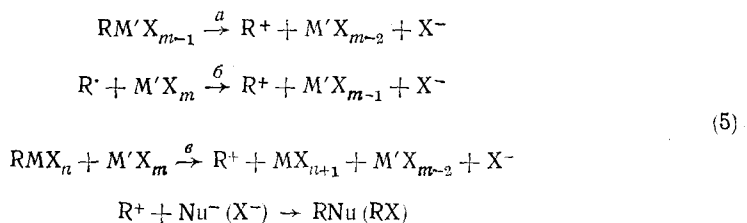
Если свободно-радикальный механизм распада металлоорганических соединений понятен во всех аспектах, то по вопросу о сущности бимолекулярного механизма такой ясности нет, отсутствует даже единый взгляд на характер происходящих превращений. Неясно, например, как в этом случае происходит распад металлоорганического соединения, является ли этот процесс гомолитическим, происходящим внутри радикальной клетки, или это гетеролитический процесс, включающий, например, стадию гидридного отрыва, продуктами которого являются  $\text{RH}$  и  $\text{R}(-\text{H})$ . Следствием такой неопределенности явилось отсутствие единой терминологии, используемой для обозначения этого механизма. Его называют бимолекулярным механизмом, скрыто-радикальным, а иногда и скрыто-ионным, однако эти названия лишь подчеркивают отсутствие свободных радикалов.

При взаимодействии металлоорганических соединений с солями металлов свободные радикалы могут образовываться не только в результате гомолитического распада продукта реакции переметаллирования (2), но и при одноэлектронном окислении металлоорганического соединения. Образующиеся в этом случае радикалы, как и в случае механизма (2), димеризуются, диспропорционируются или реагируют с растворителем:



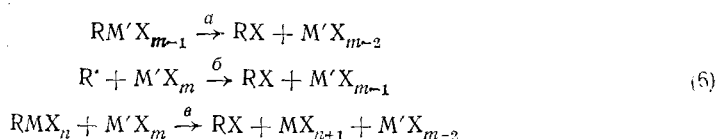
Этот путь окисления металлоорганических соединений принципиально отличен от рассмотренного выше механизма (2). В то же время их трудно различить, поскольку в результате реакций образуются свободные радикалы и одни и те же продукты.

Наконец, при взаимодействии металлоорганических соединений с солями металлов возможно двухэлектронное окисление до ионов карбония  $\text{R}^+$ , которые реагируют с нуклеофильными частицами по схеме (5). Ионы карбония в этих реакциях могут образовываться самыми разными способами: при внутримолекулярном распаде  $\text{RM}'\text{X}_{m-1}$  (схема 5, путь а), образующегося в результате переметаллирования (по уравнению (1)); при окислении радикалов  $\text{R}^\cdot$  (схема 5, путь б), возникающих по пути (2) и (4); или при непосредственном двухэлектронном окислении исходного металлоорганического соединения (схема 5, путь в):

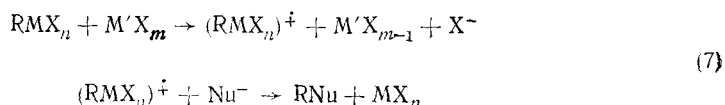


Отметим, что при двухэлектронном окислении металлоорганических соединений не всегда образуются свободные карбокатионы — например, в том случае, когда перенос электрона происходит с одновремен-

ной передачей лиганда-нуклеофила:



Возможен также относительно редко встречающийся случай активации внутримолекулярного переноса второго электрона в результате атаки нуклеофильного агента (Nu) на катион-радикальный интермедиат:



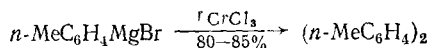
В настоящем обзоре рассмотрены перечисленные выше механизмы окисления металлоорганических соединений солями металлов. Для удобства изложения данные по реакциям окисления металлоорганических соединений солями Ag(I), Cu(I) и Cu(II), а также солями металлов VIII группы, по возможности рассматриваются в разных разделах. Вызвано это прежде всего тем, что для каждого из этих окислителей предложены свои механизмы, а их реакции изучены на многих примерах. Аналогичные вопросы затронуты также в недавно опубликованных обзорах [1, 2].

По нашему мнению, заслуживают также внимания реакции термического разложения органических производных серебра, меди(I) и других переходных металлов. Интерес к ним обусловлен по крайней мере двумя причинами. Во-первых, они могут оказаться той стадией, на которой происходит собственно окисление органической группы R. Это происходит в том случае, когда окисление металлоорганического соединения солью металла начинается с реакции переметаллирования и образуется интермедиат RM. Во-вторых, эти реакции представляют собой окислительные процессы определенного типа, для которых предложены свои, самостоятельные механизмы. Именно этих позиций мы будем придерживаться при рассмотрении разнообразных реакций разложения металлоорганических соединений. Так, гомолитический распад металлоорганических соединений мы будем рассматривать как процесс одноэлектронного окисления. Это не формальный подход, так как в ходе реакции карбанион, связанный с катионом металла, действительно окисляется, превращаясь в радикал. Аналогичным образом, разложение соединений RM с образованием R<sup>+</sup> или внутримолекулярный распад R<sub>2</sub>M с образованием R<sub>2</sub>, RH и R(—H) следует рассматривать как процессы двухэлектронного окисления. Эти реакции подробно рассмотрены в последнем разделе настоящего обзора.

## II. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Особенно много реакций с солями переходных металлов известно для магниорганических соединений RMgX. В ряде случаев, особенно при R=Ar, эта реакция может служить препаративным способом получения биариллов, так как при синтезе симметричного продукта эта реакция оказывается проще, чем реакция Вюрца — Фиттига.

Впервые реакция (с выходом диарила, близким к количественному) была проведена в 1914 г. [3]:



В последующие годы число примеров подобных реакций было увеличено; исследования в основном проводили с целью выяснения влияния природы соли металла на выход продуктов. Показано [4], что в реакции PhMgI с солями металлов в эфире в зависимости от природы окис-

лителя выход дифенила (%) изменяется следующим образом:

FeCl <sub>2</sub>	98	PdCl <sub>2</sub>	98
CoBr <sub>2</sub>	98	OsCl <sub>3</sub>	53
NiBr <sub>2</sub>	100	IrCl <sub>3</sub>	28
RuCl <sub>3</sub>	99	PtCl <sub>4</sub>	5
RhCl <sub>3</sub>	97	—	—

По данным работы [5], в реакции ArMgX с хлоридами различных металлов в ТГФ выход продукта димеризации (%) изменяется в очень широком интервале:

FeCl <sub>2</sub>	47	MnCl <sub>2</sub>	21
CoCl <sub>2</sub>	86	CrCl <sub>3</sub>	7
NiCl <sub>2</sub>	72	CuCl <sub>2</sub>	6

Образование диариллов происходит при действии на арилмагнийбромиды бромистого таллия(I) [6], уранилнитрата [7], четыреххлористого титана и трихлорокиси ванадия [8], *трет*-бутилата хрома(IV) [9]. В зависимости от природы арильной группы выход продукта димеризации для большинства солей колеблется от 25 до 100% [8].

При действии солей переходных металлов на алкилмагнийгалогениды основными продуктами становятся не продукты сочетания, а олефины и алканы [10]. Авторы работы [11] сообщили данные по выходу продуктов этих реакций. Коттон [12] предложил следующую классификацию реакций, учитывающую преимущественное образование тех или иных продуктов: в реакциях I группы в основном образуются алканы, II — продукты диспропорционирования, III — алканы и олефины, наряду с продуктами сочетания, и в IV группу попадают те реакции, продуктами которых являются димеры Alk<sub>2</sub>. В соответствии с этой классификацией соли переходных металлов преимущественно вступают в реакции следующих типов:

группа I: TiCl<sub>4</sub>, Ti(OR)<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub>;

группа II: CrCl<sub>3</sub>, MnBr<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>;

группа III: AgX, AuCl<sub>3</sub>.

В IV группе оказываются реакции солей серебра и меди с магний- и литийорганическими соединениями, не содержащими β-атома водорода.

Механизм реакции солей переходных металлов с арил- и алкилмагнийгалогенидами обычно рассматривают как последовательное переметаллирование и распад металлоорганического интермедиата по радикальному механизму или без участия свободных радикалов. Авторы [11] считают, что распад металлоорганического интермедиата может быть мономолекулярным (радикальным — схема (2)) или бимолекулярным (без участия радикалов — схема (3)). Разложение алифатических металлоорганических производных, содержащих β-атом водорода, по-видимому, осуществляется через стадию гидридного отрыва. Этот случай рассмотрен ниже.

Подробное исследование продуктов реакции магнийорганических соединений с солями переходных металлов для выяснения механизма разложения металлоорганических интермедиатов впервые выполнил Смит [13]. Оказалось, что при взаимодействии бромида Со(II) с PhMgBr образуются бензол (42%) и дифенил (45%), а в случае *n*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr — толуол (55%) и дитоллил (33%). При действии же СоBr<sub>2</sub> на смесь этих реактивов Гриньяра (PhMgBr и *n*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr) наряду с указанными продуктами образуется несимметричный диарил — продукт реакции перекрестного сочетания, причем относительный выход диариллов (%) отличался от статистического распределения: PhH (53)<sup>1</sup>, Ph<sub>2</sub> (30), PhMe (55), (*n*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (18), PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me (15). Уже этот результат дает основание считать, что диарилы не образуются из свободных радикалов.

<sup>1</sup> Выход продуктов реакции рассчитан с учетом суммарной концентрации реактивов Гриньяра.

В том случае, когда  $\text{CoBr}_2$  реагирует со смесью арильных и алкильных реактивов Гриньяра ( $\text{PhMgBr}$  и  $\text{EtMgBr}$ ), в основном получаются бензол, этан, этилен, а продуктов перекрестного сочетания получается мало [13]:  $\text{PhH}$  (81) <sup>1</sup>,  $\text{Ph}_2$  (16),  $\text{PhEt}$  (5),  $\text{EtH}$  (52),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (47),  $\text{BuH}$  (1).

Кроме того, соотношение образующихся алканов и алкенов оказывается меньше, чем в реакции индивидуальных алкилмагниибромидов. В свою очередь, бензола в данном случае образуется больше, чем в реакции  $\text{PhMgBr}$  с  $\text{CoBr}_2$ , а дифенила, напротив, меньше. По мнению Смита [13], это может быть связано с дополнительной реакцией диспропорционирования между фенильным и алкильным производными  $\text{Co(II)}$ .

Представленные результаты, несомненно, свидетельствуют о бимолекулярном механизме распада интермедиагов, по крайней мере о значительном вкладе такого пути реакции в общий процесс. С этой же точкой зрения согласуются данные, полученные Виттигом для реакций 2,2'-дилитийдифенила [14] или *o*-дилитийбензола [15] с солями переходных металлов. Так, в случае *o*-дилитийбензола образуются дифенил и трифенилен (суммарный выход до 25%), причем их относительный выход зависит от природы используемой соли. Заметим, что дегидробензол в этой реакции не образуется, поэтому трифенилен не мог получиться в результате его тримеризации.

Единственным продуктом реакции  $\text{PhMgBr}$  с ацетилацетонатами  $\text{Co(III)}$  и  $\text{Mn(III)}$  является дифенил [16], выход которого не зависит от добавок  $\alpha$ -метилстирола. По-видимому, причиной реализации бимолекулярного механизма является достаточная устойчивость арильных производных трехвалентного кобальта и марганца [12, 17].

В принципе, для реакций магниорганических соединений  $\text{RMgX}$  с солями переходных металлов возможен и свободно-радикальный механизм. Подтверждением этого может служить как образование в ряде реакций углеводородов  $\text{RH}$ , так и присутствие дейтерия в продуктах реакции  $\text{PhMgBr}$  с различными солями в смеси дейтерированного бензола с эфиром [18]. Образование радикалов в этих реакциях может происходить при гомолитическом распаде продукта переметаллирования или в результате одноэлектронного окисления магниорганического соединения. Обычно имеющихся данных бывает недостаточно, чтобы сделать однозначный выбор между возможными путями образования продуктов реакции. Только в одной работе [19] убедительно показано, что образование радикалов в реакции алкиллития с  $\text{TiCl}_4$  происходит в результате переноса электрона, а не при распаде  $\text{RTiCl}_3$ , поскольку это соединение в условиях эксперимента устойчиво.

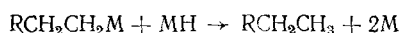
Магниорганические соединения алифатического ряда, как и арильные производные, реагируют с солями переходных металлов, по-видимому, с образованием неустойчивых металлоорганических соединений. Авторы работы [20] показали, что при действии на  $\text{EtMgBr}$  в ТГФ солей  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cu(I)}$  соотношение образующихся продуктов — этана и этилена — близко к 1. При действии солей  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  отношение этан : этилен изменяется в пределах 2—5 [20, 21], однако в присутствии стирила выходы этана и этилена оказываются одинаковыми и увеличивается выход бутана. По мнению авторов [20], стирил выполняет роль  $\pi$ -лиганда и стабилизирует металлоорганический интермедиат; это уменьшает вероятность гомолитического пути распада, в результате чего реакция осуществляется по бимолекулярному механизму.

В реакции окисления двух магниорганических соединений ( $\text{RMgX}$  и  $\text{R'MgX}$ ), содержащих  $\beta$ -атом водорода, выход продуктов перекрестного сочетания оказывается значительным только для солей меди и серебра, в остальных случаях образуются продукты диспропорционирования. Интересно отметить, что соотношение алканов и алкенов, образующихся из  $\text{RMgX}$ , зависит от природы  $\text{R'MgX}$ . Так, при взаимодействии этил- и *n*-пропилмагниибромидов с хлористым палладием соотно-

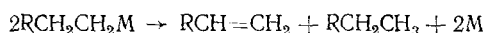
шение  $C_2H_4/C_2H_6 = C_3H_6/C_3H_8 = 0,9$ , в то время как в реакции этил- и изопропилмагнийбромидов  $C_2H_4/C_2H_6 = 0,4$ ;  $C_3H_6/C_3H_8 = 2,6$ , т. е. алкан образуется главным образом из этильной группы, а олефин — из пропильной группы. Аналогичная картина наблюдается для солей других переходных металлов, однако различия в соотношении продуктов не столь существенны.

Авторы работы [20] рассматривают два возможных механизма образования алканов и алкенов в этих реакциях:

1) гидридный механизм [21]:



2) бимолекулярный механизм:

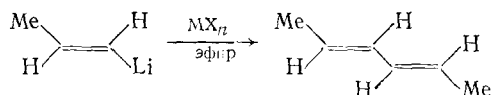


Авторы [20] считают, что во многих реакциях образующиеся металлорганические интермедиаты распадаются с участием гидроксида металла. Исключение составляют реакции металлорганических соединений с солями меди (I) и серебра, особенно в случае вторичных и третичных производных [22].

Одной из отличительных особенностей винильных реактивов Гриньяра или литийорганических соединений в реакциях с солями переходных металлов является их склонность к образованию продуктов димеризации. Однако их выход сильно зависит от природы металла соли. Так, в реакции *транс*-пропениллития в эфире выход 2,4-гексадиена в зависимости от соли изменяется следующим образом [23]:

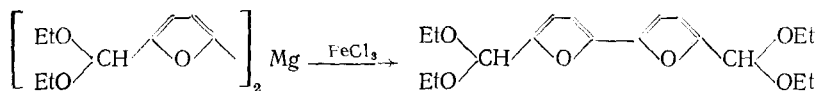
$MX_n$	$ZrCl_4$	$CrCl_2$	$VCl_3$	$PdCl_2$	$FeCl_2$	$CrCl_3 \cdot 3TG\Phi$	$MnBr_2$	$CoCl_2$	$(Ph_3P)_2PtCl_2$	$MoCl$
Выход, %	2	9	24	24	25	47	49	73	115	176

Реакция оказывается в высокой степени стереоспецифичной даже в тех случаях, когда выход 2,4-гексадиена мал. Механизм реакции, по-видимому, включает бимолекулярный распад винильных производных металлов. По мнению авторов [23], высокая стереоспецифичность реакции обязана участию  $\pi$ -связи в стабилизации конфигурации переходного состояния.



Образование диариллов в реакциях арильных реактивов Гриньяра с солями переходных металлов, по-видимому, также происходит при бимолекулярном распаде образующихся интермедиатов. С такой точкой зрения, например, согласуется то, что при взаимодействии  $PhMgBr$  с  $FeCl_3$  в эфире при  $-80^\circ$  выход дифенила достигает 70%, в то время как при обычных температурах образуется хлорбензол и значительное количество смолообразных продуктов [24]. Не исключено, что при комнатной температуре интермедиат претерпевает не бимолекулярный распад, а обычный гомолитический распад, и образующиеся фенильные радикалы окисляются до хлорбензола. Подобное уменьшение относительного выхода димера с ростом температуры наблюдали для реакции  $CoBr_2$  с нефильным реактивом Гриньяра, который не содержит  $\beta$ -атом водорода [25].

Магнийорганические соединения фурильного ряда окисляются солями переходных металлов с образованием продуктов димеризации. Так, при действии хлорного железа на *бис*(2-диэтоксиметил-5-фурил)-магний с количественным выходом образуется *бис*(2-диэтоксиметил-5-фурил) [26].



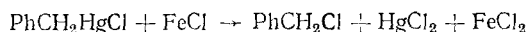
Алюминийорганические соединения достаточно легко реагируют с солями переходных металлов. При обработке триэтилалюминия хлоридом Co(II) в эфире образуются этан и этилен в соотношении, близком к 1 (51,5:48) [27]. При более высокой температуре, например, при кипячении в метилциклогексане, выход алкана увеличивается до 69%, что может быть связано с гомолитическим распадом кобальторганического интермедиата. При взаимодействии триметиалюминия с ацетилацетонатом Co(III) в бензоле главным образом образуются метан и этан (в соотношении 3:1) и немного толуола [28]. Авторы [28] считают, что толуол является продуктом гетеролитического замещения, в котором участвует интермедиат  $\text{CH}_3\text{Co}(\text{acac})_2$ , однако вероятнее всего он образуется при радикальном метилировании бензола.

Довольно подробно изучены реакции триэтилалюминия с ацетилацетонатными комплексами Co(III), Cr(III), Fe(III) [29, 30], поскольку эти системы используются для иницирования полимеризации мономеров. В реакции с участием комплекса Ni(II) методом ЭПР зарегистрировано образование соединений Ni(I) [31].

Металлорганические соединения, имеющие более ковалентную связь C—M, чем соединения щелочных и щелочноземельных металлов, также довольно легко реагируют с солями переходных металлов. Например, как показали Разуваев с сотр., при кипячении дифенилртути с хлоридами Fe(III), Co(II), Mn(II) и Ni(II) в диоксане, этилцеллозольве или пиридине образуется бензол. Дифенил среди продуктов реакции не обнаружен [32, 33]. По-видимому, образующиеся интермедиаты в условиях реакции распадаются по свободно-радикальному механизму, а фенильные радикалы реагируют с растворителем. При более низкой температуре устойчивость интермедиатов возрастает и, как уже было показано на примере реакций с активными металлорганическими соединениями, в этом случае осуществляется бимолекулярный механизм распада и образуется дифенил.

В реакции дифенилртути с соединениями ванадия высшей валентности ( $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ) в циклогексане образуется дифенил [34], т. е. разложение интермедиатов происходит по бимолекулярному механизму. Об этом же свидетельствует и то, что при эквимольном соотношении реагентов эти реакции не вызывают полимеризацию этилена. Однако при избытке дифенилртути по отношению к окислителю образуется полиэтилен с небольшим молекулярным весом, что, по мнению авторов [34], обусловлено гомолитическим распадом производных ванадия, содержащих несколько фенильных групп.

При окислении дибензилртути или бензилмеркурхлорида хлоридами Fe(III), Co(II) и Cu(II) образуется хлористый бензил [35]:

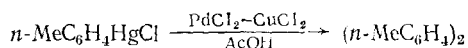


Авторы [35] считают, что реакция имеет скрыто-ионный характер (в реакции не образуются свободные радикалы). Более подробно эти реакции двухэлектронного окисления рассмотрены ниже.

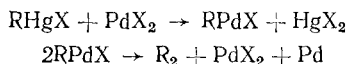
В реакциях диизопропилртути с хлоридами Ti(IV), Fe(III), Co(II) и Sn(IV) образуются изопропильные радикалы, поскольку добавленный в реакционную смесь акрилонитрил в этих условиях полимеризуется [36]. Однако трудно согласиться с авторами [36], что это является доказательством механизма одноэлектронного переноса, поскольку радикалы могли образоваться в результате гомолиза образующегося интермедиата.

Основным продуктом реакции ди(*n*-толил)ртути с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  или *n*-толилмеркурацетата с  $\text{PdCl}_2$  является дитоллил [37]. Аналогичным образом реагируют гетероциклические ртутьорганические соединения [38]. Образование диариллов в реакции замещенных арильных солей ртути с хлоридом Pd(II) протекает одинаково хорошо как в случае электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей [39]. Реакция была запатентована как метод получения диариллов при окислительном сочетании ртутьорганических солей, причем она была моди-

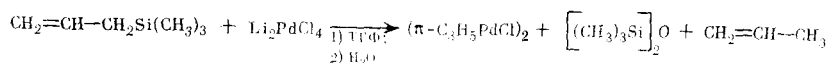
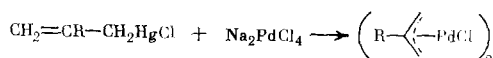
фицирована таким образом, что соли Pd(II) выполняли функцию катализатора, а окислителем являлся CuCl<sub>2</sub> [39]:



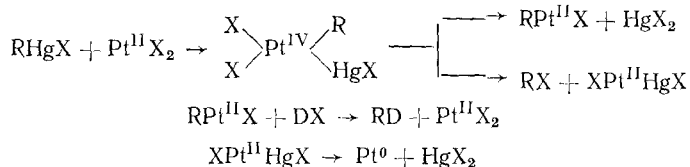
К рассматриваемому типу окислительного сочетания следует отнести и взаимодействие арилборных кислот с солями палладия [40]. Все эти реакции объединяет то, что, по-видимому, они осуществляются через стадии переметаллирования и последующего бимолекулярного распада палладийорганических интермедиатов:



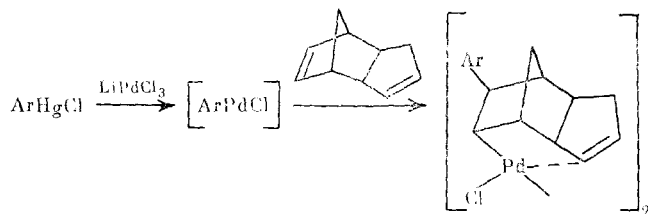
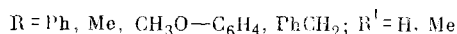
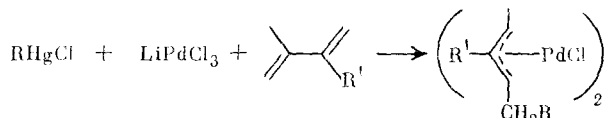
Когда палладийорганический интермедиат относительно устойчив, реакция останавливается на стадии переметаллирования. Например, при обработке аллильных производных металлов хлоридом Pd(II) образуется устойчивый димер  $\pi$ -аллилпалладийхлорида [41, 42]:



Если же палладиевый интермедиат неустойчив, о его возникновении можно судить по продуктам, образующимся при добавлении специальных реагентов или в реакции с растворителем. Например, показано [43], что протолиз алкильных производных кремния катализируется солями Pd(II) и Pt(IV). В результате переметаллирования в реакции образуются металлорганические интермедиаты, которые и подвергаются протолизу. Аналогичным образом можно предположить образование платиновых интермедиатов в реакции RHgBr (R=Me, Et, Bu) с K<sub>2</sub>PtX<sub>4</sub> (X=Cl, Br) [44]. Реакцию проводили в смеси D<sub>2</sub>O—MeCOOD, в которой ртутьорганические соединения устойчивы, однако при добавлении солей платины образовывались дейтерированные углеводороды и алкилгалогениды. Предполагают, что реакция осуществляется через стадию окислительного присоединения:

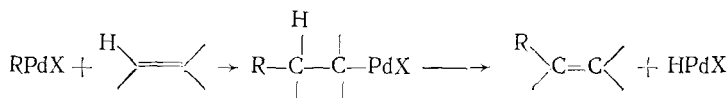
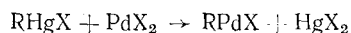


Специфическими агентами, улавливающими нестабильные палладийорганические интермедиаты, являются олефины. В результате реакции присоединения по кратной связи образуется новое палладийорганическое соединение, которое можно выделить, если оно достаточно стабильно [45—47]:





Интересное продолжение имеет реакция в том случае, когда палладийорганический интермедиат не стабилизирован лигандами и имеет  $\beta$ -атом водорода. Тогда в результате отщепления гидрида палладия образуется замещенный олефин [46]

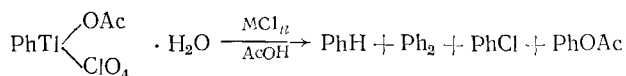


Эта реакция, открытая Хемом и названная его именем, имеет препаративное значение как метод арилирования олефинов [46, 48—50].

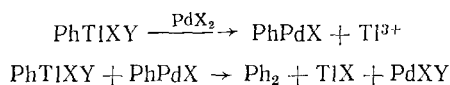
Другим соединением, реакция с которым может быть тестом на образование палладиевых интермедиатов, является окись углерода. Например, в спирте в присутствии СО образуются алкилкарбоксилаты и кетоны [51]. Однако даже при очень большом избытке олефина или СО, реакция бимолекулярного разложения интермедиатов не подавляется полностью, хотя выход димерного продукта при этом уменьшается [51, 52].

По-видимому, существует и другой путь реакции металлорганических соединений с солями  $\text{Pd(II)}$ , в котором отсутствует стадия переметаллирования. Так, в реакции бис(аллилпалладийхлорида) с органическими соединениями элементов IV Б группы состав и выход продуктов зависит от природы металла [53]. В связи с этим было высказано предположение, что окисление происходит в комплексе  $\text{R}_4\text{M}$  с  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ .

В реакции таллийорганического соединения  $\text{PhTl}(\text{OAc})\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с  $\text{PdCl}_2$  при кипячении в уксусной кислоте образуются бензол и дифенил [54]. Если же эту реакцию проводить в присутствии каталитических количеств хлоридов других переходных металлов ( $117^\circ\text{C}$ , 5 ч), то наряду с бензолом и дифенилом образуются хлорбензол и фенилацетат [55]:



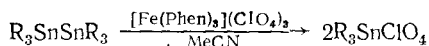
Отметим, что за исключением дифенила все эти продукты могли образоваться в присутствии солей металлов либо в результате ацетоллиза, либо за счет окислительного дегаллирования. Более сложным кажется механизм образования дифенила, выход которого зависит от природы используемого катализатора. Авторы [55] считают, что плохая воспроизводимость выхода дифенила в случае хлоридов  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Tl(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  указывает на радикальный механизм реакций. Можно предположить, что образующийся в результате переметаллирования интермедиат  $\text{PhMCl}_{n-1}$  претерпевает гомолитический распад, а регенерирование катализатора происходит при окислении  $\text{MCl}_{n-1}$  трехвалентным таллием. В то же время нельзя исключить вероятность образования бифенила и без участия свободных радикалов, как это, например, предложено для реакции таллийорганических соединений с  $\text{PdCl}_2$  [55]:



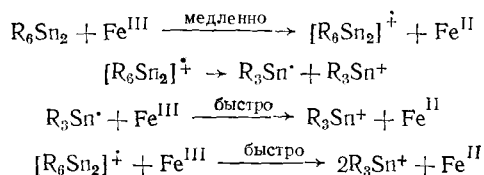
Такое направление реакции очень напоминает рассмотренное выше бимолекулярное разложение металлорганических соединений и формально является двухэлектронным окислением.

Из представленных выше данных видно, что самый распространенный механизм окисления металлорганических соединений солями переходных металлов включает последовательные стадии переметаллирования и термического распада образующихся интермедиатов. Однако существуют процессы, в которых окисление происходит в результате межмолекулярного переноса электрона. Такие реакции характерны, в

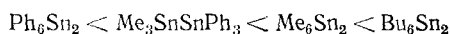
частности, для биметаллорганических соединений и  $\pi$ -связанных соединений переходных металлов — например, окисление дистаннанов  $R_3SnSnR_3$  ( $R=Me, Bu, Ph$ ) соединениями перхлората Fe(III) с фенантролином [56] или другими комплексообразующими агентами [57] в ацетонитриле.



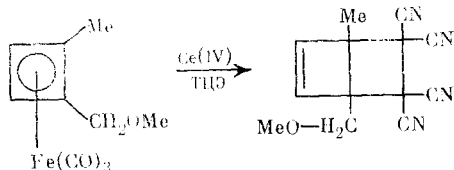
Реакция имеет суммарный второй порядок, первый по каждому реагенту, и, по-видимому, медленной стадией процесса является перенос первого электрона:



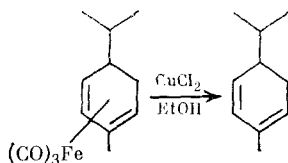
Наблюдаемый порядок изменения реакционной способности



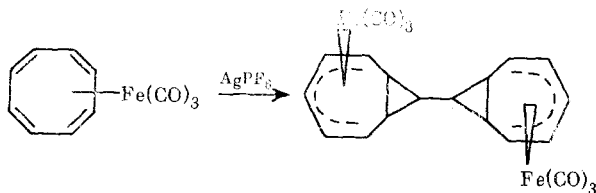
отражает донорную способность этих соединений по отношению к окислителю. Существование хорошей линейной корреляции между величинами  $\lg k_2$  и  $E^0(Fe^{III}L_n/Fe^{II}L_n)$  с наклоном графика  $\alpha=0,44$  позволил предположить, что перенос электрона осуществляется по внешнесферному механизму [56]. В рамках окислительно-восстановительного механизма, по-видимому, следует рассматривать такие процессы, как взаимодействие солей серебра с дистаннаном  $R_6Sn_2$  [58] и диплюмбанами [59], или окисление  $\pi$ -связанных соединений переходных металлов. Так, окисление замещенного циклобутadiенжелезотрикарбонила церием(IV) приводит к образованию замещенного циклобутadiена, который улавливается тетрацианэтиленом (ТЦЭ) [60].



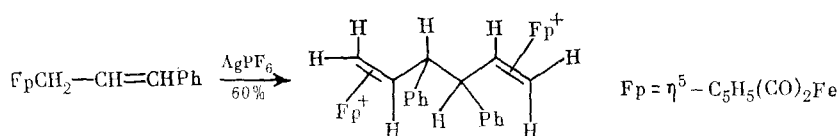
Аналогичным образом окисляются диенильные комплексы  $Fe(CO)_3$  хлорной медью [61].



Если в рассмотренных выше реакциях диенильных комплексов  $Fe(CO)_3$  окислялся атом железа, то при взаимодействии  $\eta^4$ -циклооктатетраенильного комплекса с гексафторфосфатом серебра окисляется только органический лиганд и образуется новое металлорганическое соединение [62].



К этому же типу реакций относится окисление аллильных  $\sigma$ -производных циклопентадиенилжелезодикарбонила [63].



Отметим, что в этом случае окисляется как органическая группа, так и металлоорганический фрагмент. Промежуточное образование аллильных радикалов в этой реакции подтверждается тем, что наряду с димером образуется  $\pi$ -олефиновый катион  $[\text{Fp}^+ \text{—} \pi\text{—CH}_2\text{=CR}^1\text{—CR}^2\text{R}^3\text{H}]$  — продукт реакции радикала с растворителем.

### III. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЯМИ СЕРЕБРА И МЕДИ

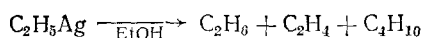
Рассмотрим реакции окисления металлоорганических соединений солями металлов подгруппы меди: Cu, Ag, Au. Эти реакции, несомненно, представляют интерес, поскольку многие из них, особенно с участием солей Cu(I), широко используются в органическом синтезе [63].

#### 1. Реакции металлоорганических соединений с солями одновалентного серебра

Хорошо известно, что при взаимодействии металлоорганических соединений с солями серебра образуются сереброорганические соединения, которые обычно неустойчивы и при разложении дают продукты сочетания радикалов [65]. Так, в реакции реактивов Гриньяра  $\text{RMgX}$  (например,  $\text{R=Ag}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{Bu}$ ) с солями серебра образуются углеводороды  $\text{R}_2$ , выход которых часто бывает количественным [66, 67]. В случае *изо*-бутил- и *втор*-бутилмагнийбромидов помимо продукта сочетания  $\text{R}_2$  образуется немного бутена и бутана [68]. Показано, что при взаимодействии  $\text{RPbEt}_3$  ( $\text{R=n-CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{n-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{PhCH=CH}$  и др.) расщепляется связь и образуется сереброорганическое соединение, которое затем распадается, давая  $\text{R}_2$  [69]. Реакция бензильных и аллильных производных свинца приводит непосредственно к образованию  $\text{R}_2$ . Промежуточного образования сереброорганических соединений в этом случае не удается наблюдать, поскольку они чрезвычайно неустойчивы. В реакции винильных производных свинца наряду с углеводородами получают моноолефины [70, 71].

Таким образом, реакции металлоорганических соединений с солями серебра, как правило, начинаются с переметаллирования. Эта точка зрения в настоящее время не вызывает сомнений, поэтому проблема здесь состоит лишь в установлении механизма термического распада сереброорганических соединений. Многочисленные исследования в этой области показывают, что разложение  $\text{RAg}$  может происходить по бимолекулярному механизму, т. е. без участия свободных радикалов [22, 72, 73], и по свободно-радикальному механизму [69, 74—77]. Соотношение между этими путями реакции в общем случае определяется как природой группы R, так и условиями реакции. Мы рассмотрим этот вопрос на примере реакций термического разложения алкильных, винильных и арильных производных серебра.

Радикальный механизм термического разложения сереброорганических соединений впервые был предложен для этилсеребра [78], а впоследствии получил подтверждение в результате исследования кинетики этой реакции [74]. Главным доводом в пользу образования радикалов служит то, что этана образуется больше, чем этилена:



Выходы  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $C_4H_{10}$  относятся как 2,5:0,38:0,37 [74]. Несомненно, что этан является продуктом реакции этильного радикала с растворителем<sup>2</sup>. Аналогичная закономерность наблюдается в реакции  $Et_4Pb$  с  $AgNO_3$ , в которой промежуточно получается этилсеребро, а этан, этилен и бутан образуются в соотношении 53,2:9,9:36,2 [72].

В то же время имеются данные, которые не согласуются со свободнорадикальным механизмом этих реакций. Например, при взаимодействии тетраметилсвинца с  $AgNO_3$  образуется этан; метана среди продуктов реакции не обнаружено [78]. Кроме того, добавленные в реакционную смесь стирол, метилметакрилат или акрилонитрил в условиях реакции не полимеризуются [76].

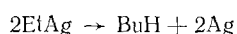
Распространенный прием, с помощью которого исследователи часто пытались установить механизм разложения сереброорганических соединений, состоял в одновременном проведении реакции соли серебра с двумя разными реактивами Гриньяра и в последующем анализе продуктов реакции. Так, при взаимодействии бромистого серебра в ТГФ с этилмагнийбромидом в смеси с другими алкилмагнийбромидами образуются следующие продукты сочетания [79]:

$$EtMgBr + RMgBr \xrightarrow[ТГФ, 2^\circ C]{AgBr} C_4H_{10} + EtR + R_2$$

R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , %	EtR, %	R <sub>2</sub> , %	Σ, %
Et	46	46	—	92
Pr	47	37	12	96
<i>изо</i> -Pr	41	28	10	79
<i>трет</i> -Bu	36	5	19	60

Из представленных данных видно, что в случае нормальных алкилмагнийбромидов суммарный выход продуктов сочетания практически количественный. Несколько меньше их образуется в реакции с реактивом Гриньяра, имеющим разветвленный радикал R, что, по-видимому, связано с побочным образованием алканов и алкенов. Обращает на себя внимание и то, что по мере увеличения разветвленности группы R в молекуле реактива Гриньяра выход продуктов перекрестного сочетания уменьшается с 46% до 5%, в то время как выход продуктов гомосочетания R<sub>2</sub> не только не уменьшается, но даже увеличивается. Эти данные трудно объяснить, если рассматривать их с позиции свободнорадикального механизма.

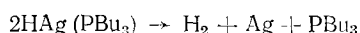
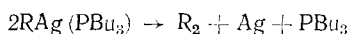
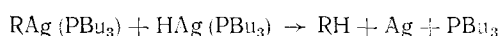
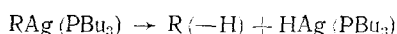
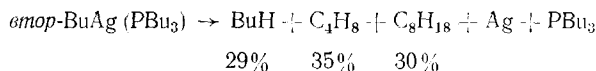
Наиболее убедительные доказательства возможности бимолекулярного механизма разложения алкильных производных серебра получили Клинтон и Кочи [80], которые исследовали реакцию тетраэтилсвинца с трифлатом серебра в ТГФ. Оказалось, что соотношение образующихся в этом случае этана, этилена и бутана зависит от концентрации соли серебра, и в присутствии кислорода выход этана существенно уменьшается, а выход бутана практически не изменяется. Очевидно, что этан преимущественно образуется по радикальному пути, а бутан — в результате бимолекулярной реакции:



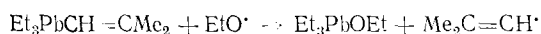
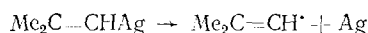
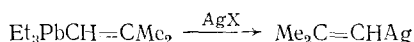
В отличие от свободных алкильных производных серебра трибутилфосфиновый комплекс *n*-бутилсеребра обладает большей стабильностью и в эфире разлагается с образованием октана (93%) и незначительных количеств бутана (5%) и бутена (2%) [22]. Разрыв связи C—Ag в этом случае, по мнению авторов [22], происходит с одновременным образованием новой C—C-связи, а вклад радикального пути реакции незначителен. Кроме того, в образовании продуктов диспропорционирования, по-видимому, не участвует гидрид Ag(I), поскольку выход бутана больше, чем выход бутена. Однако не исключено, что термическое разложение *втор*-BuAg(PBu<sub>3</sub>) как раз осуществляется через стадию образова-

<sup>2</sup> Показано, что радикал отрывает водород от гидроксильной группы спирта, однако при распаде метилсеребра водород в большей степени отрывается от α-CH-связи [77].

ния  $\text{AgH}$ , так как все продукты — бутан, бутен и октан — получаются в соизмеримых количествах и к тому же бутена образуется больше, чем бутана.



Из приведенных данных видно, что разложение алкильных производных серебра может происходить как по радикальному, так и по бимолекулярному механизму. Аналогичным образом разлагаются винильные сереброорганические соединения. Например, при взаимодействии изобутилтриэтилсвинца с нитратом серебра при очень низких температурах получается малостабильное изобутильное производное серебра. При температурах выше  $-20^\circ\text{C}$  в реакции преимущественно образуется изобутилен и в небольшом количестве 2,5-диметилгекса-2,4-диен (10%) [70]. Обнаружение олефина среди продуктов реакции, несомненно, доказывает образование свободных радикалов при разложении соответствующего соединения серебра. Автор [70] предложил следующий цепной механизм процесса с участием этоксильного радикала:



Аналогичный механизм предложен для реакции тетравинилсвинца с нитратом серебра [71]<sup>3</sup>. Основанием для предположения о цепном радикальном механизме явился тот факт, что при уменьшении концентрации  $\text{AgNO}_3$  выход изобутилена увеличивался [70]. Однако, как показали Тамура и Кочи [79], образующееся при разложении металлическое серебро способно окисляться нитрат-ионом, поэтому обнаруженный в работе [70] эффект концентрации  $\text{AgNO}_3$  частично мог быть обусловлен этой реакцией. Таким образом, разложение винилсеребра является радикальным процессом.

В то же время трибутилфосфиновые комплексы 1-пропенил- и 2-бутенилсеребра, судя по стереохимическим данным, разлагаются по бимолекулярному механизму, так как единственный продукт реакции — продукт сочетания радикалов — образуется с сохранением конфигурации у  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода [82].

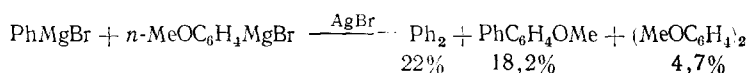
Рассмотрим реакции разложения ароматических производных серебра с целью продемонстрировать прежде всего возможность существования радикального и бимолекулярного механизмов для этого класса соединений и обсудить некоторые вопросы, касающиеся природы бимолекулярного механизма.

Показано, что при совместном разложении фенил- и толилсеребра в пиридине при  $50-80^\circ\text{C}$  продукт перекрестного сочетания образуется в статистическом соотношении, и добавки хинона заметно понижают выход не только  $\text{AgH}$ , но и  $\text{Ag}_2$  [75]. Несомненно, что при разложении  $\text{AgAg}$  в этом случае образуются свободные радикалы, по-видимому, из-за высокой температуры реакции.

В отличие от этого, реакция бромистого серебра со смесью фенил- и аннизилмагнийбромидов в эфире приводит к такому распределению про-

<sup>3</sup> Цепной радикальный механизм предлагается также для процесса разложения  $\text{RMe}_2\text{SiCH}_2\text{Ag}$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ ) [81].

дуктов, которое отличается от статистического [83]:

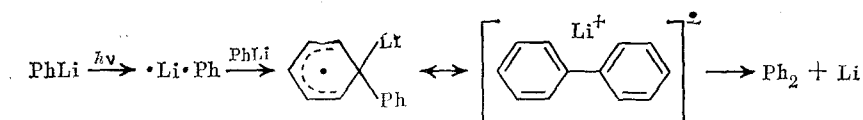


Кроме того, относительный выход продуктов зависит от концентрации реактива Гриньяра. Авторы [83] считают, что распад AgAg осуществляется по радикальному пути, однако приведенные данные, на наш взгляд, скорее свидетельствуют о бимолекулярном механизме реакции.

Особого внимания заслуживают реакции нитрата серебра с тетрафенильными производными олова и свинца [73]. Если в первой реакции в основном получается бензол (80,6%) и только 5,2% дифенила, то во втором случае главным продуктом является дифенил (70,2%), а бензол образуется в следовых количествах. Наблюдаемые различия в составе продуктов реакции несомненно связаны с различными условиями разложения фенилсеребра. Можно предполагать, что в реакции  $\text{Ph}_4\text{Pb}$ , которая протекает значительно быстрее реакции  $\text{Ph}_4\text{Sn}$  [73], стационарная концентрация фенилсеребра велика, поэтому более вероятным оказывается бимолекулярное разложение  $\text{PhAg}$ . В реакции же  $\text{Ph}_4\text{Sn}$  с  $\text{AgNO}_3$  фенилсеребро распадается преимущественно по радикальному механизму и образуется бензол<sup>4</sup>.

По нашему мнению, бензол может получаться и в результате каталитического разложения  $\text{PhAg}$  под действием нитрата серебра. Косвенным подтверждением этой точки зрения может служить то, что комплекс состава  $5\text{PhAg} \cdot 2\text{AgNO}_3$  при комнатной температуре быстро разлагается, в то время как чистое фенилсеребро стабильно даже в течение целого дня [85]. Вообще говоря, это не совсем обычное явление, когда соль металла инициирует разложение органического производного того же металла, к тому же находящегося в одинаковом валентном состоянии. Можно попытаться объяснить это, если учесть некоторые особенности соединений серебра. Действие нитрата серебра в этой реакции может быть двояким: во-первых, катион  $\text{Ag}^+$ , в принципе может окислить  $\text{PhAg}$  с образованием фенильных радикалов, тогда продуктом реакции окажется бензол, во-вторых, нитрат серебра может препятствовать образованию димерных (полимерных) ассоциатов, известных для сереброорганических соединений [65]. Мы специально обращаем внимание на возможную роль образования ассоциатов, поскольку ассоциаты самым неожиданным образом могут повлиять на путь распада металлорганических соединений. С одной стороны, образование ассоциатов может повысить устойчивость сереброорганического соединения к разложению. С другой стороны, разложение ассоциата должно приводить к получению димеров  $\text{R}_2$ , образование которых обычно объясняется с позиций бимолекулярного механизма.

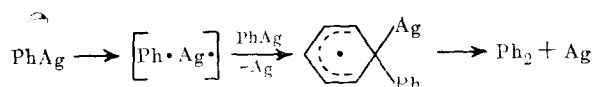
Своеобразную модель бимолекулярного разложения  $\text{PhAg}$  можно увидеть в механизме Ван-Тамелена, предложенном для фотохимического разложения фениллития в эфире [86]:



На первый взгляд, эта фотохимическая реакция имеет мало общего с разложением  $\text{PhAg}$ , однако эти процессы объединяют то, что свободные радикалы в них не образуются, и единственным продуктом является дифенил. По аналогии с механизмом Ван-Тамелена можно предложить

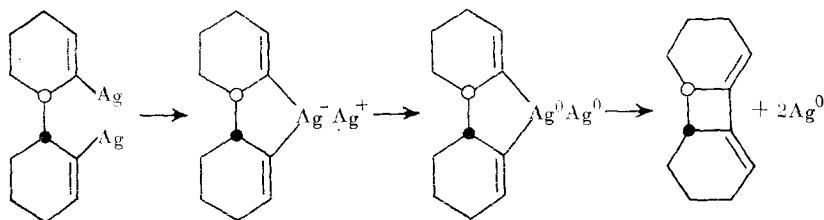
<sup>4</sup> Образование бензола в этой реакции вряд ли можно связать с цепным радикальным механизмом, рассмотренным выше для винильных производных свинца, поскольку оловоорганические соединения по сравнению с соединениями свинца менее склонны вступать в  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции [84].

следующий механизм разложения фенилсеребра:



Очевидно, что образование димерных ассоциатов может благоприятствовать такому ходу реакции.

Другая модель для разложения сереброорганических соединений без участия свободных радикалов рассмотрена в работе [87]. Ее авторы предположили, что образование продуктов внутримолекулярного сочетания при распаде *d,l*-2,2'-дисеребро-3,3-бициклогексенила происходит в результате следующих окислительно-восстановительных превращений<sup>5</sup>:



По существу, в этом механизме предполагается образование интермедиатов, имеющих строение, аналогичное органическим купратам  $\text{R}_2\text{CuLi}$ .

Заканчивая раздел, посвященный действию солей серебра на металлоорганические соединения, отметим, что аналогичным образом реагируют и некоторые элементоорганические соединения, например, производные бора [88, 89]. В реакции получают соответствующие соединения серебра, распад которых приводит к образованию продуктов сочетания.

Соли одновалентного золота по своим химическим свойствам аналогичны солям серебра; например, в реакции с борорганическими соединениями образуют продукты димеризации  $\text{R}_2$  [89, 90].

## 2. Реакции металлоорганических соединений с солями меди

Реакции металлоорганических соединений вида  $\text{RM}$  с солями меди несомненно более распространены и более изучены по сравнению с реакциями солей серебра. Это не удивительно, если принять во внимание не только разнообразие образующихся продуктов, но и определенную синтетическую ценность этих реакций. В зависимости от валентного состояния меди, в реакциях могут образовываться углеводороды  $\text{R}_2$  или  $\text{RH}$  и  $\text{R}(-\text{H})$ , а также продукты двухэлектронного окисления, например, органические галогениды в реакциях с галогенидами  $\text{Cu(II)}$ .

Не останавливаясь пока на деталях механизмов взаимодействия металлоорганических соединений с солями меди, отметим, что все эти реакции обычно осуществляются через стадию переметаллирования. Однако образующиеся интермедиаты относительно устойчивы только в случае соединений одновалентной меди, их даже иногда удается выделить при обычной температуре [85, 91, 92]. Если же интермедиаты очень нестабильны, а это встречается значительно чаще, то их образование иногда удается подтвердить косвенно [93]. Например, Клинтон и Кочи [94] установили, что реакция ацетолита тетраэтилсвинца катализируется солями  $\text{Cu(I)}$ . При исследовании этого явления в дейтерированном растворителе выяснилось, что кинетический изотопный эффект (КИЭ) реакции отличается от КИЭ некатализируемой реакции (в от-

<sup>5</sup> На представленной схеме светлый и темный кружки означают атомы углерода, имеющие разную конфигурацию.

существование солей меди этан- $d_1$  образуется в 6 раз медленнее, чем в катализируемой реакции). Полученные данные убедительно доказывают промежуточное образование в катализируемой реакции этилмеди, которая и подвергается протолиту.

Аналогичным образом, через стадию переметаллирования, происходит окисление металлоорганических соединений солями  $\text{Cu(II)}$ . Хотя соответствующие интермеднаты никогда не были получены, в настоящее время утвердилось именно это точка зрения. Механизм окисления через стадию одноэлектронного переноса кажется маловероятным ввиду слабой окислительной способности солей  $\text{Cu(II)}$  [95] (правда, исключением из этого правила может оказаться окисление карбатионов). Довольно наглядно это можно проиллюстрировать, сравнивая реакции окисления тетраалкилсвинца хлорной медью и анионом  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , который является одноэлектронным окислителем



В обоих процессах образуется один и тот же продукт — хлористый алкил, однако в кинетике реакции наблюдаются существенные различия [96, 97]. Если при окислении тетраэтилсвинца  $\text{IrCl}_6^{2-}$  скорость реакции более чем в 1000 раз превышает скорость окисления  $\text{Me}_4\text{Pb}$ , то в реакции с  $\text{CuCl}_2$  наблюдается обратная зависимость —  $\text{Me}_4\text{Pb}$  оказывается активнее  $\text{Et}_4\text{Pb}$  в 44 раза. Несомненно, что эти различия обусловлены большими стерическими препятствиями со стороны объемной группы  $\text{Et}_3\text{Pb}$  в реакции переметаллирования. Кроме того, при окислении  $\text{IrCl}_6^{2-}$  смешанного соединения вида  $\text{Et}_{4-n}\text{Me}_n\text{Pb}$  ( $n=1-3$ ) более склонна к отщеплению этильная группа, а не метильная, как это обычно бывает при электрофильном замещении.

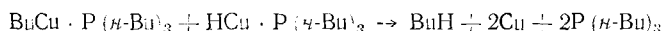
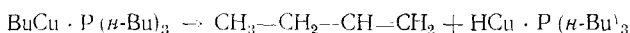
Анализируя в совокупности результаты исследования реакций солей меди с металлоорганическими соединениями, можно выделить три главные проблемы: 1) механизм образования и распада органических производных  $\text{Cu(I)}$ , 2) механизм реакции металлоорганических соединений с солями  $\text{Cu(II)}$ , 3) возможные пути образования продуктов двухэлектронного окисления металлоорганических соединений солями меди. Все эти вопросы рассмотрены в последующих разделах.

### 3. Термическое разложение медьорганических соединений

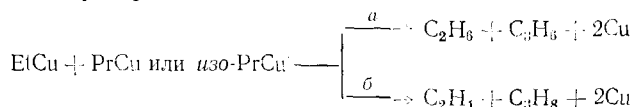
В последнее время опубликовано значительное число работ по исследованию термического распада медьорганических соединений. В этих реакциях органические производные  $\text{Cu(I)}$  отчасти напоминают сереброорганические соединения, хотя в зависимости от природы органической группы в молекулах  $\text{RCu}$  или  $\text{RAg}$  и условий реакции наблюдаются некоторые различия. Так, при термическом разложении алкилмеди больше всего образуется алканов и алкенов, а не продуктов сочетания  $\text{R}_2$ , как это было в случае соединений серебра. Алканы и алкены являются практически единственными продуктами разложения алкилмеди, стабилизированной триалкилфосфинами, причем соотношение их примерно одинаково [30]. Например, при термическом разложении трибутилфосфиновых комплексов бутилмеди в эфире образуются бутан и бутен-1 в отношении 49 : 51, водород (10%) и менее 0,1% октана [21, 82]. При разложении 5-гексенилмеди(I) в комплексе с трибутилфосфином в эфире образуется 44% гексена-1, 52% 1,5-гексадиена и только 3,5% циклических углеводородов [81]. В этом случае реакция не является радикальной, так как известно, что циклизация гексенильных радикалов осуществляется быстрее, чем отрыв водорода от растворителя [98, 99]. Кроме того, показано, что на скорость распада алкилмеди не влияют добавки «радикальных ловушек» типа стирола [21, 82, 100, 101]. Для объяснения полученных результатов был предложен механизм термиче-



ского разложения с участием гидрида меди [21, 100].



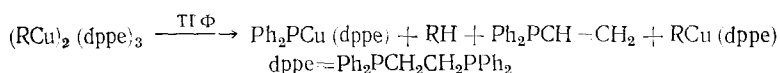
Анализ состава продуктов, образующихся при разложении смеси  $\text{RCu}$  и  $\text{R}'\text{Cu}$  ( $\text{R}=\text{Et}$ ,  $\text{R}'=\text{Pr}$  или *изо-Pr*), показывает, что существуют два независимых пути распада:



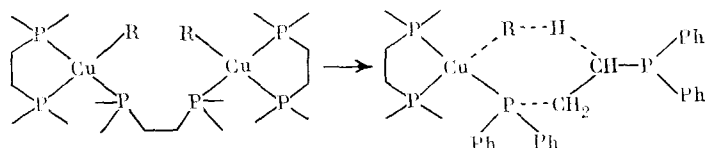
Доминирующим направлением распада в случае  $\text{PrCu}$  оказывается путь *a*, а для *изо-PrCu* — путь *б*, что авторы [78] объясняют более легким восстановлением гидридом меди вторичных производных по сравнению с первичными производными.

Существует мнение, что образование гидрида меди при термическом разложении алкилмеди происходит в результате  $\beta$ -элиминирования гидрид-иона [21], аналогично тому, как образуются гидриды других переходных металлов при разложении нестабильных металлорганических соединений [102]. Однако с этих позиций трудно объяснить, почему при разложении смеси этилмеди и изопропилмеди олефин образуется преимущественно из этильного фрагмента [78], поскольку отрыв гидрид-иона обычно осуществляется от наименее гидрогенизированного атома углерода. По нашему мнению, реакции термического разложения в действительности являются радикальными, но происходящими внутри комплекса. В самом деле, если разложение происходит внутри биядерного комплекса, образующегося в растворе, например, при отщеплении фосфинового лиганда, то гетеролиз связи  $\text{C—C}$  будет происходить легче в случае изопропилмеди; в свою очередь, образующийся радикал оторвет  $\beta$ -атом водорода от другой органической группы<sup>6</sup>.

Можно указать на некоторую аналогию между рассмотренным выше механизмом реакции и механизмом, предложенным в работе [104], в которой изучено термическое разложение 1,2-бис(дифенилфосфино)этанового комплекса  $\text{RCu}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Pr}$ , *изо-Bu*). Оказалось, что эта реакция протекает не совсем обычно — наряду с алканом в ней образуется дифенилвинилфосфин:



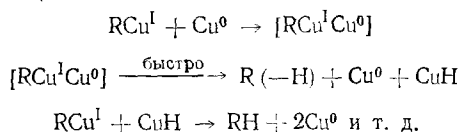
Авторы [104] считают, что в этом случае реализуется внутримолекулярная реакция с фосфиновым лигандом, при которой происходит согласованный перенос водорода и расщепление связи углерод — фосфор:



Интересной особенностью реакции разложения алкилмеди, а возможно и других производных  $\text{Cu(I)}$ , является то, что процесс может катализироваться металлами, причем не только медью, но серебром и палладием [100]. Таким образом, разложение алкилмеди является автокаталитическим процессом, и наблюдаемый в этой реакции индукционный период уменьшается при добавлении металлов, которые по своей активности располагаются в ряду:  $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Pd}$ . При разложе-

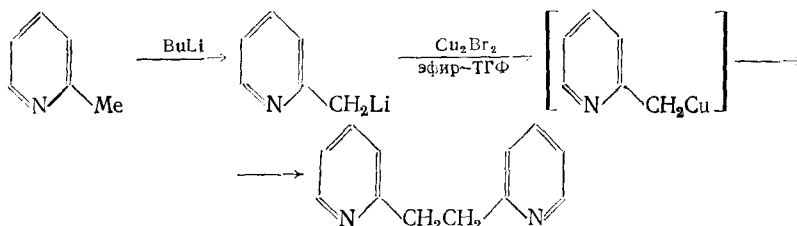
<sup>6</sup> Радикальный отрыв  $\beta$ -атома водорода известен, например, для реакции ртути-органических соединений с  $\text{CCl}_3\cdot$  [103].

нии этилмеди в ТГФ показано методом ЭПР образование парамагнитного биядерного медьорганического интермедата  $[\text{EtCu}^{\text{I}} \cdot \text{Cu}^0]$ . Авторы [100] предлагают следующую схему каталитического процесса с участием этой частицы:



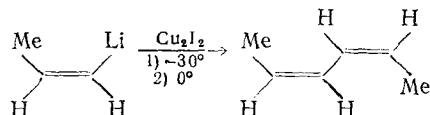
Однако, по нашему мнению, каталитическое разложение алкилмеди может происходить и на поверхности металла. Образующиеся в реакции атомы меди внедряются в решетку металла, и выигрыш в энергии при этом, равный теплоте конденсации, является определяющим фактором в этой каталитической реакции.

**Бензильные производные  $\text{Cu}(\text{I})$**  особенно неустойчивы, и во время получения легко распадаются с образованием димера  $\text{R}_2$ . Эта реакция используется, например, при дегидродимеризации пиколинов [105, 106]:



Ввиду того, что бензильные радикалы обычно димеризуются, а не отрываю водород от растворителя, образование  $\text{R}_2$  при разложении бензильных производных  $\text{Cu}(\text{I})$  уже не является критерием бимолекулярного механизма реакции. С равным успехом в этой реакции может происходить гомолитический разрыв связи углерод — металл.

При разложении винильных производных меди, как и в случае соединений серебра, с количественным выходом образуются диены. Реакция в высшей степени стереоспецифична как в присутствии, так и в отсутствие трибутилфосфина [23, 82, 107]. Обычно это рассматривается как аргумент против радикального пути реакции.



Разложение арильных производных меди  $\text{ArCu}$ , судя по образованию углеводородов  $\text{ArH}$ , в ряде случаев осуществляется по радикальному механизму [75]. По-видимому, так происходит термический распад 2-диметиламинофенилмеди в ДМФА, поскольку в этой реакции наряду с 2,2'-бис(диметиламино)бифенилом (40%) образуется N,N-диметиланилин (60%) [108]. Даже в комплексе с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном это соединение разлагается с участием радикалов, и при этом помимо N,N-диметиланилина образуется дифенилвинилфосфин [109] (см. аналогичную реакцию для алкильных соединений меди [104]).

В то же время имеются данные, которые показывают, что разложение арильных производных  $\text{Cu}(\text{I})$  может происходить без участия свободных радикалов [111, 112]. Особенно это относится к разложению различных кластерных соединений. Так, при разложении октаядерного кластера  $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8\text{Cu}_8$  получают диарил и кластер, как полагают, типа  $\text{R}_8\text{Cu}_8$  [113, 114]. Однако разложение этого кластера происходит, по-видимому, по радикальному механизму, поскольку при этом образуется бензотрифторид [114].

При разложении  $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4\text{Cu}_6\text{Cl}_2$  с выходом более 90% образуется димер 2,2'-бис(диметиламино)бифенил, и в то же время при раз-

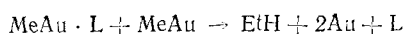
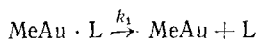
ложении соответствующего некластерного соединения в основном получается N,N-диметиланилин [108]. Такому направлению реакции способствует пространственная близость арильных групп в этом гексаядерном кластере [115]. Аналогичным образом, взаимное расположение групп Ar и R ( $Ar=2-Me_2NC_6H_4$ ,  $R=PhC\equiv C$ ) определяет разложение кластера  $Ar_2R_2Cu_6$ . Единственным продуктом этой реакции оказывается  $ArR$  и нет даже следовых количеств  $R_2$  и  $Ar_2$  [116, 117].

Представленные данные показывают, что промежуточное образование кластерных интермедиатов имеет большое значение для разложения медьорганических соединений с образованием продуктов сочетания радикалов. С таких позиций объясняется [1] тот факт, что при совместном разложении метил- и фенилэтилмеди в эфире выход 1-фенил-1-пропина достигает 75% [118], т. е. значительно превосходит выход, ожидаемый при статистическом сочетании радикалов.

#### IV. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Для завершения общей картины состояния исследований термического разложения органических производных металлов, в частности, подгруппы меди, рассмотрим данные по распаду соединений других переходных металлов. Разложение алкилзолота(I), стабилизированного трифенилфосфином, как в твердой фазе, так и в растворах декалина при температуре, близкой к 100°С, приводит к образованию продуктов реакций димеризации и диспропорционирования радикалов [119]. Так, в случае метилзолота образуется этан и очень мало метана, этилзолота — бутан (90%), этан (1,4%) и этилен (0,7%), изопропилзолота — пропан (28%), пропилен (34%), и только следы 2,3-диметилбутана, а в случае трет-бутилзолота — изобутан (13%), изобутилен (48%) и некоторое количество неидентифицированных продуктов.

Таким образом, можно видеть, что реакции термического разложения первичных производных алкилзолота напоминают реакции производных серебра, а реакции вторичных и третичных производных происходят аналогично разложению соединений меди. Исследование кинетики разложения трифенилфосфинового комплекса метилзолота в декалине показало, что реакция имеет первый порядок по  $MeAu \cdot PPh_3$ . Это позволило предположить, что стадией, определяющей скорость, является отщепление трифенилфосфинового лиганда.



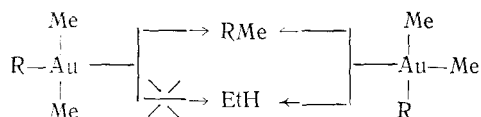
В отличие от алкильных производных Au(I), термическое разложение триалкилзолота происходит как восстановительное элиминирование [120, 121], для которого в зависимости от природы растворителя предлагаются различные механизмы.



Исследование продуктов термоллиза эквимолярной смеси  $Me_3AuPPh_3$  и  $(CD_3)_3AuPPh_3$  показало, что при 80°С в декалине и хлорбензоле реакция разложения является межмолекулярной, поскольку распределение продуктов оказывается среднестатистическим ( $C_2H_6 : CH_3CD_3 : C_2D_6 = 1 : 2 : 1$ ). В то же время в полярных растворителях (ДМСО, ДМФА) при малой концентрации триалкилзолота реакция осуществляется почти полностью по внутримолекулярному механизму, выход продукта перекрестного сочетания в этом случае достигает только 5%. С этим выводом согласуются также результаты исследования реакции разложения  $CD_3Me_2AuPPh_3$ ; в хлорбензоле выходы  $EtH$ ,  $MeCD_3$  и  $C_2D_6$  относятся как 49:46:6, в то время как в ДМСО это отношение составляет 25:75:0.

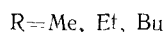
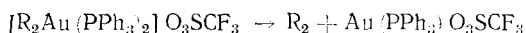
На примере *цис*- и *транс*- $RMe_2AuPPh_3$  ( $R=Et, Pr$ ) показано [121], что при разложении *цис*-изомера в декалине выход этана значительно

выше, чем в случае *транс*-изомера, что согласуется с внутримолекулярной природой процесса, протекающего как стереоспецифическое *цис*-элиминирование.

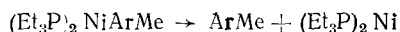


В отличие от этого, при разложении *цис*- и *транс*- $\text{CD}_3\text{Me}_2\text{AuPPh}_3$  в декалине состав продуктов не зависит от того, какой изомер подвергался разложению, что свидетельствует о межмолекулярном характере реакции. Таким образом, механизм термического разложения триалкилзолота в значительной степени определяется природой не только растворителя, но и алкильной группы.

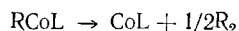
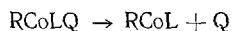
Аналогичным образом, по пути внутримолекулярного восстановительного элиминирования, распадаются фосфиновые комплексы солей диалкилзолота [122].



Особенностью большинства реакций термического разложения металлорганических соединений переходных элементов является торможение процесса при добавлении комплексообразующих агентов. Например, известно, что алкилмедь при комнатной температуре абсолютно неустойчива, в то время как некоторые ее фосфиновые комплексы в этих условиях достаточно стабильны [104]. Скорость рассмотренной выше реакции разложения фосфиновых комплексов триалкилзолота [121] и солей диалкилзолота [122] заметно уменьшается при добавлении замещенных фосфинов. Аналогичный эффект при добавках фосфинов проявляется в реакции восстановительного элиминирования триэтилфосфиновых комплексов метиларилникеля [123]:



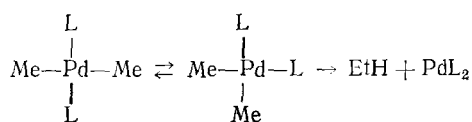
Обычно предполагают, что добавки комплексообразующих агентов препятствуют образованию координационно-ненасыщенных интермедиатов, электронная структура которых благоприятствует реакции разложения. Подтверждение этого положения получено, например, в работе [124], в которой с помощью термографического анализа изучено разложение комплексов  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CoL}$  (L — основание Шиффа) с различными лигандами Q (Q =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , Py и др.). Показано, что образованию перфторбифенила в этой реакции всегда предшествует стадия отщепления лиганда, т. е. процесс осуществляется поэтапно:



Для одних лигандов отщепление Q происходит при температурах, меньших, чем это необходимо для дальнейшего разложения RCoL. Другие лиганды настолько прочно координированы по атому металла, что для их отщепления необходима более высокая температура, при которой обе реакции — отщепление Q и образование  $\text{R}_2$  — протекают одновременно.

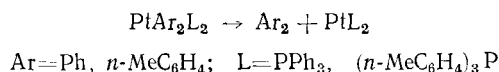
Другое объяснение влияния добавок лигандов на разложение комплексов металлов имеется в работе [125], в которой изучено внутримолекулярное разложение фосфиновых комплексов диметилпалладия, приводящее к образованию этана. Оказалось, что эта реакция происходит лишь в случае *цис*-комплексов, а разложение *транс*-комплексов осуществляется через стадию *транс* — *цис*-изомеризации. Последний процесс облегчается в присутствии полярных растворителей и добавок ли-

гандов:



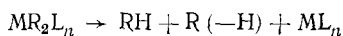
Таким образом, влияние добавок лигандов на разложение комплексов металлов может быть связано с ускорением *транс* — *цис*-изомеризации, а также с повышением концентрации активных частиц, имеющих *цис*-конфигурацию.

Однако известны процессы, в которых добавки комплексообразователей облегчают термическое разложение комплексов, уже имеющих *цис*-конфигурацию. Так, реакция внутримолекулярного восстановительного элиминирования *цис*-PtAr<sub>2</sub>L<sub>2</sub> в толуоле при 60° ускоряется в присутствии свободного триарилфосфина [126]:

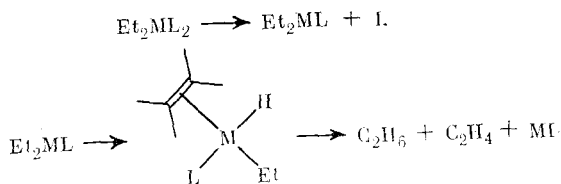


Кинетика этой реакции изучена очень подробно, однако механизм влияния трифенилфосфина на скорость процесса остался невыясненным.

Рассмотрим еще два типа реакций термического распада органических соединений переходных металлов. Один из них — реакции восстановительного элиминирования, приводящие к образованию алканов и алкенов, примером которых может служить разложение диалкильных комплексов Co(III) [127], Pd(II) [128], Pt(II) [129] и Fe(II) [130, 131]:

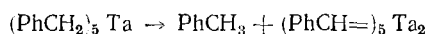


Исследования кинетики разложения CoR<sub>2</sub>(acac)(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [127], Et<sub>2</sub>Pd(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [128] и Et<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [129] показали, что эти реакции имеют первый кинетический порядок, т. е. являются внутримолекулярными. На основании этих результатов, а также данных по влиянию природы группы R на термическую устойчивость металлоорганических соединений, предложен механизм реакций, согласно которому распаду соединений предшествуют стадии вытеснения лиганда и образования гидридного комплекса металла:



Судя по величинам кинетического изотопного эффекта в реакциях R<sub>2</sub>ML<sub>n</sub> с R=Et и CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, любая из этих стадий может определять суммарную скорость процесса [129].

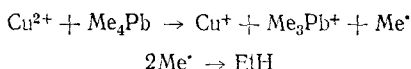
Другим превращением, привлекающим внимание исследователей в последнее время, является термический распад металлоорганических соединений, включающий перенос α-атома водорода [132, 133]. Показано, например, что распад пентабензилтантала протекает именно таким образом [134]:



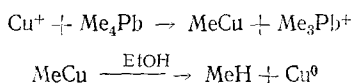
Эта реакция, по-видимому, является внутримолекулярной и происходит без образования свободных радикалов, поскольку при разложении (PhCH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Ta в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> α-дейтеротолуол не образуется и реакция не ускоряется в присутствии радикальных инициаторов.

# V. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Механизм реакций металлоорганических соединений с солями Cu(II) существенно отличается от механизма реакции с солями Cu(I). Баун и Уитби [76] исследовали реакцию тетраметилсвинца с нитратом Cu(II) в этаноле и показали, что в ней образуется этан и метан в отношении 1:0,47. Ими было высказано предположение, что реакция осуществляется как постадийный процесс. Первая стадия реакции является окислительно-восстановительной и приводит к образованию радикалов и соли Cu(I):



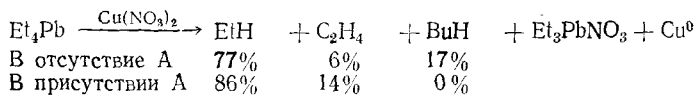
На второй стадии, при взаимодействии  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  с  $\text{Cu}^+$ , образуется медьорганическое соединение, которое претерпевает термический распад.



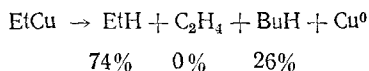
Аналогичный механизм реакции позднее был рассмотрен для взаимодействия литийорганических соединений с хлорной медью [135].

Несмотря на то, что, как было показано в последующих исследованиях схема Бауна и Уитби в общих чертах оказалась правильной, в ее первоначальном варианте [76], предложенным для метильной системы, имелось явное противоречие. В самом деле, на первой стадии предложенной в [76] схемы метильные радикалы димеризуются, а на второй стадии — отрывают водород от растворителя (хотя казалось бы, что этот процесс должен быть единственным, если в реакции действительно образуются свободные метильные радикалы). Кроме того, известно, что при разложении алкильных производных Cu(I), даже содержащих β-атом водорода, образуется значительное количество продукта сочетания радикалов (см. гл. III), а в схеме Бауна и Уитби на этой стадии получается только метан.

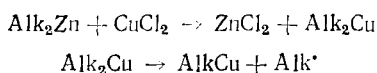
В связи с этим примечательны работы [136, 137], в которых установлено, что образующийся в реакции тетраэтилсвинца с нитратом Cu(II) бутан получается при разложении этилмеди. Основанием для такого вывода послужил тот факт, что в присутствии *n*-диметиламинобензилдиенроданина (А) (который образует комплексы с солями Cu(I)) бутан не образуется, в то время как в отсутствие роданина выход его составляет 17%:



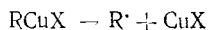
Кроме того, в специальных опытах показано [136, 137], что разложение этилмеди приводит к получению бутана:



Представленные данные интересны и с той точки зрения, что они доказывают образование этилмеди только в результате реакции исходного металлоорганического соединения с нитратом Cu(I). Это позволяет отвергнуть механизм Тиле и Кобера, которые считают, что реакция металлоорганических соединений с солями Cu(II) осуществляется через стадии полного переметаллирования и последующего распада производного Cu(II) [138]:



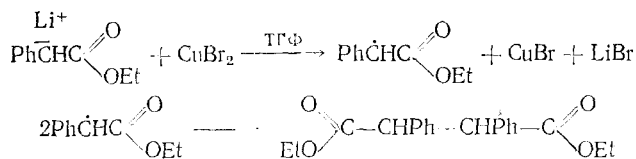
Этот механизм кажется маловероятным и по той причине, что трудно представить себе образование диалкилмеди, минуя стадию образования смешанного производного  $\text{RCuX}$ . Если бы последнее соединение и получалось, то вследствие своей нестабильности оно распалось бы раньше, чем успело бы прореагировать с другой молекулой диалкилцинка. Однако его распад в отличие от диалкилмеди должен происходить с расщеплением связи  $\text{R—Cu}$  и не может привести к образованию алкилмеди:



Таким образом, главное, что отличает механизм взаимодействия металлорганических соединений с солями  $\text{Cu(II)}$  — это образование свободных радикалов. Возникновение радикалов в этих реакциях было доказано с помощью введения «радикальных ловушек» типа дифенилпикрилгидразила [136] или иницированием полимеризации мономеров, добавленных в реакционную смесь [76, 136]. Во всех случаях выход продуктов радикальных реакций, главным образом алканов, при этом уменьшался.

Об образовании свободных радикалов свидетельствует и характер получающихся продуктов. Так, при кипячении триэтилалюминия с хлоридами  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в циклогексане образуются этан и этилен в соотношении равном  $\sim 2:1$ , и немного бутана (2—9%) [27]. Состав смеси продуктов мало зависит от валентного состояния меди в используемой соли. В реакции свинецорганических соединений типа  $\text{R}_4\text{Pb}$  с солями  $\text{Cu(II)}$  образуются несколько продуктов, соотношение между которыми зависит от природы  $\text{R}$  и  $\text{X}$ . Так, при взаимодействии тетрафенилсвинца или тетрафенилолова с нитратом  $\text{Cu(II)}$  в этаноле количественно образуется бензол [73], в случае тетраметилсвинца наряду с этаном (74,6%) образуется и метан (21,1%) [73, 135], а в реакции тетраэтилсвинца — этан, этилен и бутан в том же соотношении, что и в реакции с нитратом серебра ( $\text{EtH}$  26,3%,  $\text{C}_2\text{H}_4$  16,7%,  $\text{BuH}$  52,5%) [73, 76, 136].

В то же время известны реакции металлорганических соединений, в которых выход продуктов сочетания радикалов оказывается большим, например, окисление литиевых енолятов эфиров уксусной кислоты, ее производных [139] и кетонов [140]. Обычно эти реакции рассматриваются как перенос электрона от енолята к галогениду  $\text{Cu(II)}$  с последующей димеризацией радикалов.



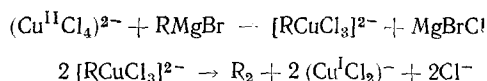
Аналогичным образом, по-видимому, происходит сочетание радикалов в реакциях бензгидрильных [141, 142] и флуоренильных производных лития [142] с галогенидами  $\text{Cu(II)}$ . Этот путь вероятнее всего реализуется, когда в реакции образуются довольно стабильные радикалы. Для обычных реакций металлорганических соединений в работе [20] предложен гипотетический механизм, предполагающий участие в реакции сочетания органических хлоркупратов  $\text{Cu(II)}$  вида  $[\text{RCuCl}_3]^{2-}$ .

Известно, что органические соединения  $\text{Cu(II)}$  исключительно неустойчивы; любая попытка их получения приводила к образованию радикалов. В то же время нельзя исключить возможность повышения стабильности  $\text{RCuCl}$  в результате координации с лигандами, например, с хлорид-ионом. Примеров подобной стабилизации металлорганических соединений довольно много; достаточно вспомнить, что большинство  $\sigma$ -связанных соединений переходных металлов устойчивы благодаря такой координации. Немалую роль в появлении представлений об органических хлоркупратах  $\text{Cu(II)}$  играет и существование купратов  $\text{Cu(I)}$  типа  $\text{R}_2\text{CuM}$ , широко используемых в органическом синтезе [64].

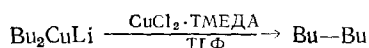
Механизм сочетания металлорганических соединений с участием хлоркупратов привлекался для объяснения результатов исследования реакции  $\text{RMgBr}$  с  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  в ТГФ [20]. Продуктами реакции являются димеры  $\text{R}_2$ , органические хлорпроизводные  $\text{RCl}$ ; в составе продуктов отсутствуют углеводороды  $\text{RH}$ . Соотношение между  $\text{R}_2$  и  $\text{RCl}$  зависит от концентрации реагентов, причем выход димерного продукта увеличивается с ростом концентрации  $\text{RMgBr}$ .

$[\text{EtMgBr}]/[\text{Cu}^{2+}]$	BuH, %	EtCl, %
0,6	50,6	49,4
1,2	53,9	46,1
2,9	73,7	26,3

На выход и распределение продуктов не влияют добавки стирала, что исключает возможность образования свободных радикалов в этой реакции. Авторы [20] предложили следующую схему реакции, в которой органические хлоркупраты разлагаются по бимолекулярному механизму с образованием димерного продукта:

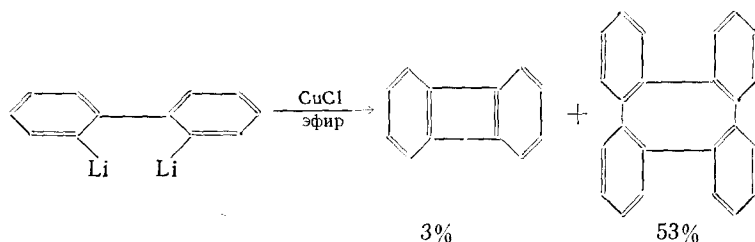


Следует отметить еще одну возможность образования продуктов сочетания в этих реакциях. Согласно данным работы [143], при действии комплекса хлорной меди с тетраметилэтилендиамином (ТМЕДА) на гомокупрат  $\text{Bu}_2\text{CuLi}$  в ТГФ образуется октан:

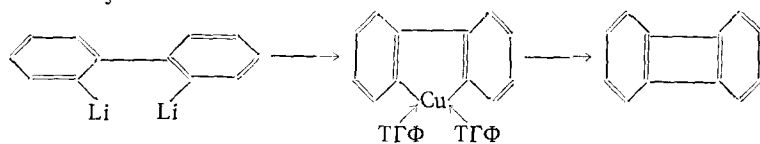


Не исключено поэтому, что в реакциях органических соединений лития, а возможно и магния, с солями  $\text{Cu}(\text{II})$  образуются именно органические купраты, последующее окисление которых приводит к образованию димерных продуктов.

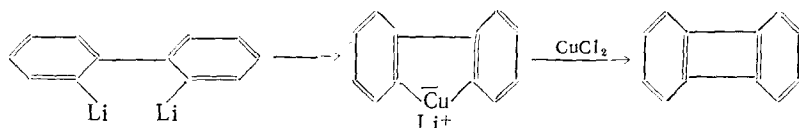
Участие купратов можно предположить в реакции 2,2'-дилитийдифенила с хлорной медью в эфире [64], в которой наряду с дифенилом и о-кватерфенилом образуются дифенилен и тетрафенилен [14, 144—146].



При использовании в качестве растворителя смеси эфира и ТГФ (1:1) выход дифенилена увеличивается до 36%, а выход тетрафенилена понижается до 24%. По мнению авторов [146], ТГФ стабилизирует интермедиат  $\text{R}_2\text{Cu}$ , что увеличивает вклад разложения по внутримолекулярному механизму.



Однако вероятнее всего в реакции образуются купраты, окисление которых приводит к внутримолекулярному сочетанию.

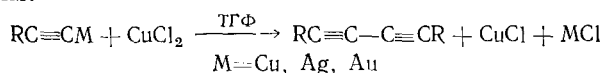




Аналогичным образом можно объяснить и образование остальных продуктов — тетрафенилена и *o*-кватерфенила.

По нашему мнению, в реакции винильных производных алюминия с хлорной медью могут также участвовать купраты, поскольку образование диснов в этой реакции происходит с сохранением конфигурации у атома углерода [147]. Если бы в реакции участвовали свободные винильные радикалы, то это могло бы привести к некоторому искажению геометрической конфигурации, но в первую очередь произошел бы отрыв водорода от молекулы растворителя с образованием олефина.

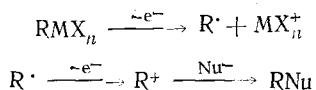
Наконец, существует еще одна возможность образования продуктов сочетания при окислении металлоорганических соединений солями  $\text{Cu(II)}$ . Известно, что промежуточно образующиеся в этих реакциях органические соединения  $\text{Cu(I)}$  дают ассоциаты, имеющие полимерную  $3s-2e$ -структуру. Эта специфика строения медьорганических соединений может благоприятствовать образованию димеров  $\text{R}_2$  в ходе последующей окислительной реакции [1]. Особенно это относится к окислению этинильных производных металлов, при котором образуются ацетилениды меди, существующие лишь в полимерной форме. Например, при взаимодействии галогенидов  $\text{Cu(II)}$  с этинильными реактивами Гриньяра [148] или соответствующими производными золота, серебра и меди [149, 150] выход димерного продукта, как правило, оказывается количественным:



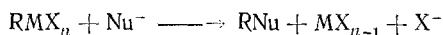
Другим продуктом реакции металлоорганических соединений с галогенидами  $\text{Cu(II)}$  является органический галогенид. Очевидно, что он представляет собой продукт двухэлектронного окисления металлоорганического соединения, так как при этом из карбаниона  $\text{R}^-$  в  $\text{RM}$  образуется карбониевый ион, связанный с галогенид-ионом. Существуют разные точки зрения на механизм их образования; рассмотрению этого вопроса, как и вообще двухэлектронному окислению металлоорганических соединений, посвящен следующий раздел.

## VI. ДВУХЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для двухэлектронного окисления металлоорганических соединений рассматривается большее число возможных механизмов, чем для одноэлектронного окисления. В принципе такое окисление может осуществляться постадийно, в результате последовательного переноса двух электронов с органической группы  $\text{R}$ :



Однако для некоторых реакций предполагается, что превращение  $\text{RM}$  в  $\text{RN}$  происходит в одну стадию по гетеролитическому механизму, которую формально можно рассматривать как нуклеофильное замещение:

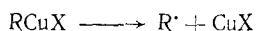
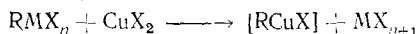


Роль соли переходного металла в этих процессах может быть самой разнообразной: она может участвовать в реакции переметаллирования, проявлять свойства окислителя и даже катализировать одностадийное двухэлектронное окисление.

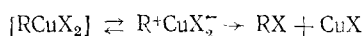
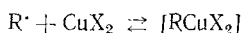
### 1. Окисление солями двухвалентной меди

Особенно часто двухэлектронное окисление происходит в реакциях металлоорганических соединений с солями  $\text{Cu(II)}$ , например с галогенидами  $\text{Cu(II)}$ . В гл. V показано, что первичным продуктом этих реакций

могут быть свободные радикалы, поэтому можно предположить, что именно они окисляются солью  $\text{Cu(II)}$  с образованием продукта двух-электронного окисления  $\text{RX}$ .

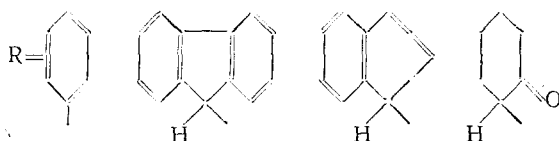


Развитию подобных представлений в значительной степени способствовали исследования Кочи и сотр. [151—153], в которых установлено, что радикалы очень эффективно окисляются солями  $\text{Cu(II)}$ . На примере алкильных радикалов показано, что при их окислении ацетатом  $\text{Cu(II)}$  образуются карбониевые ионы, которые стабилизируются либо отщеплением протона с образованием олефина, либо взаимодействием с растворителем с образованием сольволитических продуктов. В реакции с бромной медью получаются бромалканы, т. е. окисление радикалов происходит с одновременной «передачей лиганда». Предполагается, что при окислении радикалов промежуточно образуется неустойчивое соединение  $\text{Cu(III)}$ <sup>7</sup>, которое в результате окислительного замещения превращается в  $\text{RX}$  [152].



В соответствии с этими данными при взаимодействии металлорганических соединений с галогенидами  $\text{Cu(II)}$  образуются органические галогениды, а в реакции с ацетатом меди — ацетаты и олефины (в случае алкильных производных металлов). Например, неоднократно отмечалось, что в реакции  $\text{R}_2\text{Hg}$  или  $\text{RHgX}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{PhCH}_2$ , ферроценил и др.) с галогенидами  $\text{Cu(II)}$  образуются галогенпроизводные  $\text{RX}$  или сольволитические продукты [33, 35, 156—165]. В диметилформамиде, используя избыток бромной меди, в случае самых разнообразных радикалов  $\text{R}(\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{PhCOCH}_2$ ,  $\text{CCl}_3$ ) можно получить органические бромиды с выходами, близкими к количественным [160].

Аналогичным образом при взаимодействии оловоорганических соединений  $\text{RSnMe}_3$  с  $\text{CuBr}_2$  в хлористом метиле образуются соответствующие бромиды  $\text{RBr}$ , выход которых оказывается также количественным [161]:



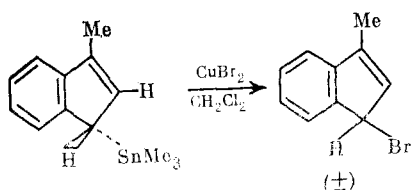
Эта реакция примечательна в том отношении, что с ее помощью получены органические бромиды, содержащие такие электроноакцепторные группы, как: 9-флуоренил, инденил и 2-циклогексаноил. Дело в том, что при окислении соответствующих металлорганических соединений промежуточно образуются довольно устойчивые свободные радикалы. В случае более активных производных лития или магния радикалы обычно не окисляются, а димеризуются, поскольку галогенид  $\text{Cu(II)}$  предпочитает реагировать с исходным металлорганическим соединением (см. гл. V). Однако в случае ковалентных производных олова эти радикалы окисляются до органических бромидов.

Из сказанного следует, что при взаимодействии солей  $\text{Cu(II)}$  с органическими производными металлов  $\text{RM}$  и вообще с элементоорганическими соединениями, которые по своим химическим свойствам близки к

<sup>7</sup> Гипотеза о промежуточном образовании неустойчивых соединений  $\text{Cu(III)}$  недавно получила подтверждение при изучении реакции окисления радикалов пептидным комплексом  $\text{Cu(II)}$  [154].

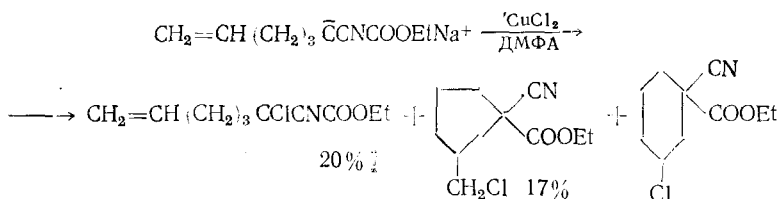
металлорганическим соединениям, возможно как двухэлектронное, так, и одноэлектронное окисление, причем соотношение между этими путями реакции для производных одного элемента зависит от природы R и X в  $\text{CuX}_2$ . Это видно на примере реакции легко окисляемых борорганических соединений. Так, при действии галогенидов  $\text{Cu(II)}$  на триалкилбораны [161], фенил- [162], тиенил- [163], ферроцинил- [164] и цимантренилборные кислоты [165] образуются только органические галогениды. В противоположность этому при взаимодействии борорганических соединений с ацетатом  $\text{Cu(II)}$  обычно образуются продукты одноэлектронного окисления — соответствующие димеры [164—168]. В случае цимантренилборной кислоты зафиксировано промежуточное образование органического соединения  $\text{Cu(I)}$ , которое в бензоле разлагалось с образованием  $\text{R}_2$  и  $\text{RH}$ -продукта взаимодействия радикалов с растворителем [167]. Двухэлектронное окисление ацетатом  $\text{Cu(II)}$  известно для триалкилборанов, продуктами реакции которых являются олефины [161], и для ферроцинилборной кислоты, при окислении которой с выходом 59% получается ацетоксиферроцен [168].

Участие свободных радикалов в реакциях металлорганических соединений подтверждается не только образованием продуктов одноэлектронного окисления, оно имеет стереохимические доказательства. Так, доказано образование свободных радикалов в реакции  $\text{CuBr}_2$  с алкильными производными ртути [169]. Оказалось, что независимо от того, какой диастереомер 3,3-диметил-1,2-дидейтеробутилмеркурхлорида вводится в реакцию, всегда образуется смесь дейтерированных неогексилбромидов с одинаковым содержанием *трео*- и *эритро*-изомеров. Тот же стереохимический подход использован для доказательства образования радикалов при окислении оловоорганических соединений — в реакции оптически активного S-(+)-3-метилинденилтриметиллола с  $\text{CuBr}_2$  получался рацемический 1-бром-3-метиленден [160]:



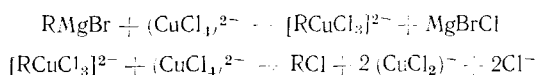
Несомненно, что потеря стереохимической конфигурации происходила на стадии образования инденильного радикала.

Известен пример использования циклизации гексенильного радикала как тест на его образование в реакциях натриевого енолята этилового эфира 2-цианогептен-6-овой кислоты с  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{OAc}, \text{PhCOO}, n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$ ) в ДМФА [170]. В реакционной смеси были обнаружены производные циклопентан- и циклогексанкарбоновых кислот:



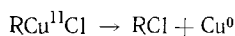
Большинство исследователей сходятся во мнении, что обычно окисление металлорганических соединений солями  $\text{Cu(II)}$  осуществляется при участии свободных радикалов, но для некоторых реакций предполагают, что свободные радикалы в них не образуются. По-видимому, к процессам этого типа относится уже рассмотренная выше реакция реактивов Гриньяра с хлоркупратом  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  в ТГФ [20]. Ее продуктами является димер  $\text{R}_2$  и хлорпроизводное  $\text{RCl}$ , которое, по мнению авторов [20], получается при окислении промежуточно образующегося органи-

ческого хлоркупрата.

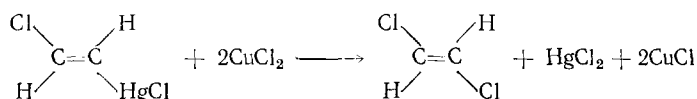


С такой точки зрения согласуется наблюдаемое увеличение выхода RCl при повышении концентрации  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$ . Анализируя общую кинетическую схему реакции, можно показать, что такая зависимость выхода RCl от концентрации  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  возможна только в том случае, если RCl получается в результате окисления  $[\text{RCuCl}_3]^{2-}$ , а не радикала  $\text{R}^\cdot$ , образующегося при гомолизе этого интермедиата.

Кинетический анализ позволяет выразить также серьезные сомнения по поводу возможности образования RCl в результате внутримолекулярного распада интермедиата RCuCl по схеме:

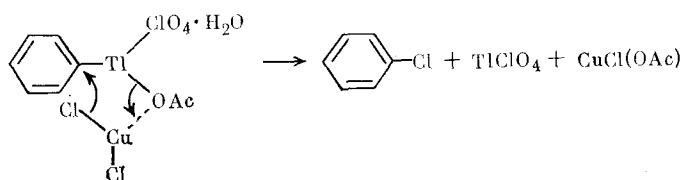


Такой путь образования продуктов двухэлектронного окисления металлорганических соединений рассматривается в работе [155], в которой изучено взаимодействие *транс*-β-хлорвинилмеркурхлорида с хлорной медью:



В этой реакции, по мнению авторов [155], свободные радикалы не образуются, так как она осуществляется с сохранением геометрической конфигурации у атома углерода — из *транс*-β-хлорвинилмеркурхлорида получается *транс*-дихлорэтилен, а из *цис*-изомера — *цис*-дихлорэтилен [171]. Однако этот тест на образование радикалов не очень надежен, поскольку он предполагает, что потеря конфигурации у винильного радикала происходит быстрее, чем его окисление хлорной медью. Априори это утверждать нельзя, особенно если учесть, что винильные радикалы инвертируются значительно медленнее, чем алкильные радикалы.

Наконец, рассмотрим гетеролитический механизм двухэлектронного окисления металлорганических соединений галогенидами Cu(II), который предложен для окисления органических производных Tl(III). Согласно этому механизму, образование органических галогенидов происходит в одном акте, включающем деталлирование с восстановлением Tl(III) до Tl(I), которое катализируется солью Cu(II) [55, 156, 172]:

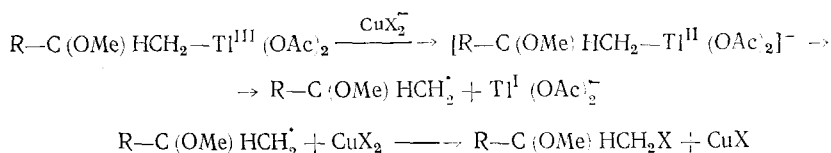


Формально такой процесс можно рассматривать как замещение по механизму  $S_NC$ , но это не обычное нуклеофильное замещение, ибо его движущей силой является способность Tl(III) выступать в качестве двухэлектронного окислителя. К тому же в таком механизме не ясна роль соли Cu(II).

Необходимо отметить, что в этой реакции образуются также и продукты одноэлектронного окисления  $\text{ArH}$  и  $\text{Ar}_2$  и, в зависимости от природы Ar и аниона X соли Cu(II), изменяется выход всех продуктов. Так, при действии на  $\text{PhTl}(\text{OAc})\text{ClO}_4$  хлорной меди в уксусной кислоте основным продуктом является хлорбензол (выход 56—59%), но наряду с ним образуется немного бензола и дифенила (2—4%). В то же время из  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Tl}(\text{OAc})\text{ClO}_4$  получается в основном анизол (30—65%) и только 2% хлоранизола; дианизол отсутствует. При взаимодействии  $\text{PhTl}(\text{OAc})\text{ClO}_4$  с ацетатом Cu(II) образуется только бензол

(13%) и дифенил (2%) [156]. Реакция с цианидом меди(I) или (II) приводит к бензонитрилу [53], а в реакции с роданидом Cu(II) с выходом 42% образуется фенилроданид [171]. Интересно отметить, что в последнем случае добавки роданида калия уменьшают выход PhSCN, а выход бензола при этом увеличивается от 0 до 19%. Однако наблюдаемый эффект одноименного иона в работе [173] не объясняется.

Заметим, что даже галогениды Cu(I) инициируют разложение органических соединений Tl(III). Так, при взаимодействии CuBr с β-метоксифенилэтилталлийдиацетатом в MeCN получается соответствующее бромпроизводное [174], причем, как установлено с помощью «радикальных ловушек», в его образовании участвуют свободные радикалы [175]. Полагают, что галогенид Cu(I) в этой реакции выступает как восстановитель, переводя соединение Tl(III) в интермедиат, содержащий Tl(II) [176]. Последний распадается с образованием радикала, который далее окисляется галогенидом Cu(II):

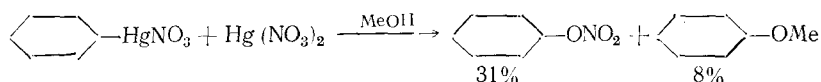


Однако радикальный путь реакции реализуется при 80°С. В более мягких условиях реакция имеет преимущественно ионный механизм. Как показано на примере эритро-*n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CH(OMe)CHDTl(OAc)<sub>2</sub> при 60°С реакция происходит с обращением конфигурации [176].

Представленные данные свидетельствуют о том, что окисление фенильных соединений Tl(III) солями Cu(II) отличается от окисления производных других металлов — в частности, тем, что в реакциях с галогенидами Cu(II) в значительном количестве могут получаться продукты одноэлектронного окисления. Вероятно, причина этих различий связана с тем, что таллий в этих соединениях находится в высшем валентном состоянии и является сильным акцептором электронов. Однако действительный механизм этих реакций пока не ясен, а предложенный Ичикава с сотр. механизм замещения [55, 156, 172] в значительной степени гипотетичен.

## 2. Окисление солями ртути

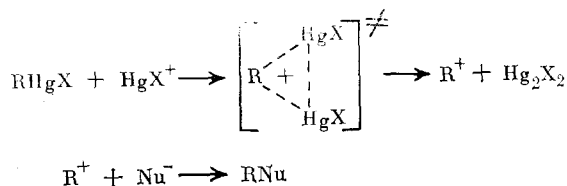
Некоторые реакции электрофильного замещения металлоорганических соединений с солями двухвалентной ртути сопровождаются образованием продуктов двухэлектронного окисления. В ряде случаев этот процесс оказывается доминирующим. Например, при взаимодействии бензилмеркурнитрата с нитратом Hg(II) в метаноле образуются бензилнитрат и метилбензиловый эфир, а в воде — бензиловый спирт, бензилнитрат и бензальдегид [177, 178]. Аналогичным образом осуществляется реакция с циклогексилмеркурнитратом в метаноле, где также получают соответствующий нитрат и эфир:



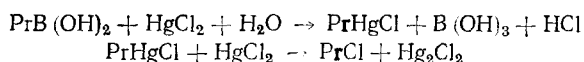
Согласно данным Ичикава и сотр. [179], реакция ртутьорганических ацетатов с ацетатом ртути также приводит к образованию органических ацетатов и соли одновалентной ртути.

О механизме этих реакций известно пока мало. Скорее всего, что особый тип окислительного демеаллирования (см. стр. 914), когда окисление органической группы происходит при одновременном участии двух атомов ртути. Поскольку скорость реакции увеличивается при добавлении сильных минеральных кислот [179], можно полагать, что в ней участвуют частицы HgX<sup>+</sup>, обладающие большей окислительной

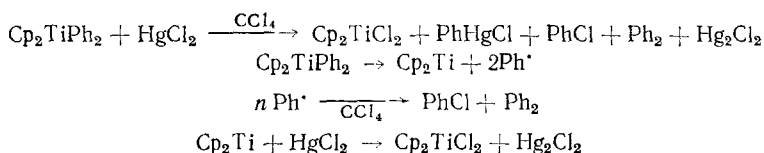
способностью, чем  $\text{HgX}_2$ .



Отмечалось, что при взаимодействии пропилборной кислоты с сулемой в воде наряду с пропилмеркурхлоридом образуется хлористый пропил и каломель [180]. Авторы [180] считают, что хлористый пропил получается при окислении продукта переметаллирования — пропилмеркурхлорида:

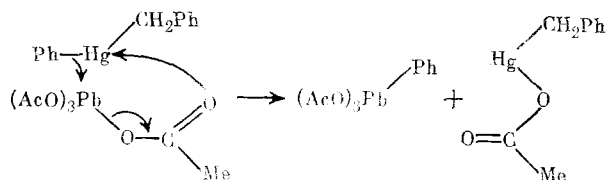


При взаимодействии органических производных четырехвалентного титана —  $\text{MeTiCl}_3$  [181] или  $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2$  [182] — с сулемой в качестве одного из продуктов реакции образуется каломель. По мнению авторов [182], в этом случае происходит термический распад титанорганического соединения, а образующееся новое органическое производное  $\text{Ti(II)}$  окисляется сулемой.

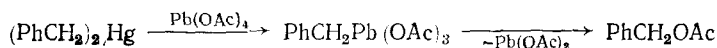


### 3. Окисление тетраацетатом свинца

Окисление металлоорганических соединений, в частности производных ртути, тетраацетатом свинца впервые провели авторы работы [183]. В случае алкильных производных ртути в реакции образуются соответствующие алкилацетаты, причем из первичных алкилмеркурацетатов получаются как первичные, так и вторичные ацетаты, что свидетельствует о промежуточном образовании карбониевых ионов. Так, при окислении ди-*нео*-фил- и ди-*нео*-пентилртути вместо соответствующих *нео*-фил- и *нео*-пентилацетатов выделены ацетаты бензилдиметилкарбинола и *трет*-амилового спирта [183]. При взаимодействии полного несимметричного соединения — фенилбензилртути — с тетраацетатом свинца в бензоле при комнатной температуре происходит электрофильное замещение и отщепляется наиболее нуклеофильная фенильная группа [183]:



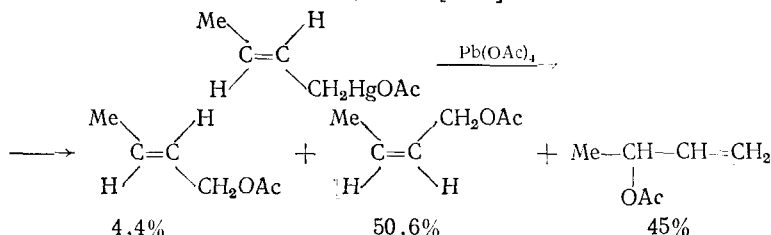
Принято считать, что на первой стадии этих реакций всегда образуется свинецорганическое соединение, которое распадается с образованием продукта двухэлектронного окисления [183, 184]:



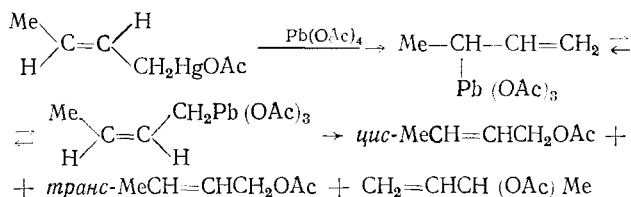
В случае алкильных производных металлов в условиях реакции обычно не удается выделить соответствующие соединения  $\text{Pb(IV)}$ . Описано лишь количественное образование  $\text{Et}_2\text{Pb(OAc)}_2$  в реакции  $\text{Et}_2\text{Hg}$  с

$\text{Pb}(\text{OAc})_4$  в хлороформе при комнатной температуре [185], однако в бензоле при взаимодействии  $\text{Et}_4\text{Sn}$  с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  это соединение не получается, а с выходом 78% образуется этилацетат [186].

При окислении *транс*-кротилмеркурацетата получаются все три возможных изомера органического ацетата [185]:

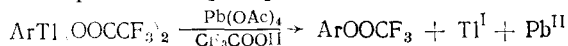


Однако тот факт, что *цис*-кротилацетата образуется значительно больше, чем *транс*-изомера, позволяет утверждать, что свободные карбокатионы в реакции не участвуют. Труднее всего объяснить преимущественное образование термодинамически менее устойчивого *цис*-кротилацетата. По мнению авторов [187], эта реакция включает следующие стадии: переметаллирование по механизму  $\text{S}_{\text{E}}2'$  (или  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}'$ ), внутримолекулярную металлотропную перегруппировку интермедиата и окислительное деметаллирование образующегося свинецорганического соединения:

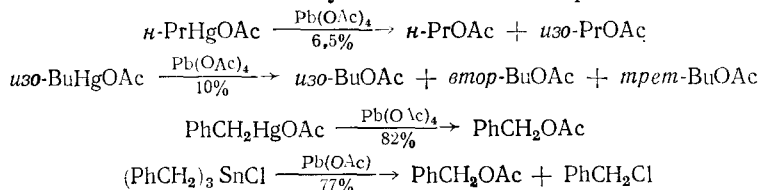


Способность органических соединений  $\text{Pb}(\text{IV})$  к разложению по механизму окислительного деметаллирования зависит от природы не только органической группы, но и анионов, присутствующих в растворе. Так, при добавлении к раствору стабильного  $\text{PhPb}(\text{OAc})_3$  иодистого калия [188] или  $\text{PhMgBr}$  [189] происходит быстрый обмен анионами, а получающийся интермедиат распадется с образованием галогенбензолов и солей  $\text{Pb}(\text{II})$ .

Следует отметить, что образование продуктов двухэлектронного окисления в этих реакциях может происходить как при окислительном деметаллировании  $\text{RPb}(\text{OAc})_3$ , так и в результате гомолитического распада с расщеплением связи  $\text{R}-\text{Pb}$  и последующего окисления радикала  $\text{R}^\cdot$  избытком тетраацетата свинца. Можно полагать, что окисление органических соединений  $\text{Ti}(\text{III})$  тетраацетатом свинца протекает по одному из этих направлений [190].



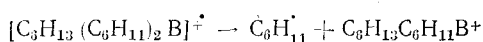
Иная точка зрения на механизм образования радикалов в этих реакциях представлена в работе [191], в которой изучено окисление алкильных производных ртути и олова тетраацетатом свинца. Реакция достаточно легко происходит при кипячении в уксусной кислоте, однако выход ацетатов высок только в случае бензильных производных<sup>8</sup>.



<sup>8</sup> Высокий выход алкилацетатов наблюдается в реакции  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  с аллиловыми органическими соединениями, полученными в результате присоединения  $\text{LiAlH}_4$  к олефинам в присутствии  $\text{TiCl}_4$  [192]. Поскольку реакция не сопровождается изомеризацией, она представляет интерес с синтетической точки зрения.

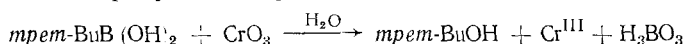
Авторы [191] предлагают механизм одноэлектронного окисления металлорганических соединений с последующим окислением радикалов и образованием органических ацетатов. Однако такая альтернатива реакции переметаллирования не имеет под собой каких-либо оснований.

Напротив, окисление триалкилборанов тетраацетатом свинца в бензоле, по-видимому, осуществляется через стадию переноса электрона [193]. Дело в том, что в этой реакции предпочтительно происходит отщепление вторичных радикалов, а не первичных, как обычно бывает в реакциях переметаллирования. Например, в реакции дициклогексил-*n*-гексилборана с  $Pb(OAc)_4$  *n*-гексилацетата образуется в 10 раз меньше, чем циклогексилацетата. По-видимому, это обусловлено преимущественным распадом катион-радикала с образованием более стабильного вторичного радикала:

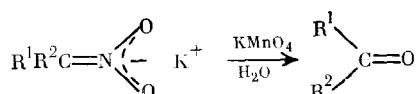


#### 4. Окисление соединениями других металлов

Окисление металлорганических соединений хромовым ангидридом, по-видимому, также протекает через стадию переноса электрона, так как переметаллирование в этом случае едва ли возможно. При действии на  $PhHgI$  и  $PhCH_2HgCl$  хромовым ангидридом в смеси  $AcOH/Ac_2O$  (1:1) или комплексе  $CrO_3 \cdot 2Ru$  в дихлорметане образуются иодбензол и хлористый бензил. В случае  $PhCH_2HgCl$  обнаружен также бензальдегид [194]. Тетраалкильные производные олова реагируют с хромовым ангидридом в уксусной кислоте с образованием альдегидов и кислот [195]. В реакции органических борных кислот с хромовой кислотой (с  $CrO_3$  в воде) образуется спирт [196]:

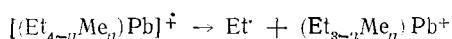


К этому же типу процессов относится окисление калиевых солей нитропарафинов перманганатом калия [196]:



Эта реакция предложена в качестве метода синтеза альдегидов и кетонов.

Примерами окислительных реакций металлорганических соединений, которые, несомненно, осуществляются через стадию одноэлектронного переноса, являются окисление тетраалкилолова фенантролиновыми комплексами  $Fe(III)$  [197] и реакции алкильных производных свинца [96], олова [198], ртути [199], платины [200] и бензилкобалоксима [201] с анионом  $IrCl_6^{2-}$ , который является одноэлектронным окислителем. Продуктами этих реакций являются хлорпроизводные, образующиеся в результате постадийного двухэлектронного окисления с промежуточным образованием радикалов. Наглядным подтверждением механизма одноэлектронного переноса в этих реакциях является тот факт, что при окислении, например, смешанного соединения свинца  $Et_{4-n}Me_nPb$  преимущественно отщепляется этильная группа [96], а не метильная, как обычно бывает при электрофильном замещении. Кроме того, частичный фактор этого процесса не зависит от числа этильных групп в молекуле свинецорганического соединения, что, по-видимому, связано с преимущественным распадом катион-радикала по следующей схеме:



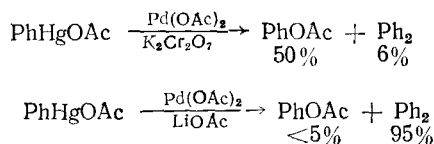
Промежуточное образование радикалов в реакции  $R_4Pb$  с  $IrCl_6^{2-}$  доказано с помощью «радикальных ловушек» типа нитрозоизобутана [96]. Поскольку в реакции образуются только хлористые алкилы, следует предположить, что окисление радикалов происходит очень быстро.



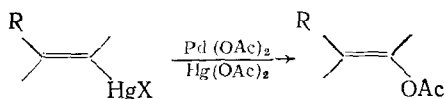
Дополнительным подтверждением механизма одноэлектронного переноса служит хорошая линейная корреляция между логарифмами констант скоростей окисления металлоорганических соединений и их ионизационными потенциалами [96, 202, 203], а также частотами переноса заряда в комплекс с тетраианэтиленом [203, 204]. Анализ этих корреляционных зависимостей с точки зрения теории Маркуса и изучение стерических эффектов позволили установить механизм переноса электрона в этих реакциях [196, 201]. Показано, например, что реакция  $R_4Sn$  с фенантролиновыми комплексами  $Fe(III)$  осуществляется как внешнесферный перенос, тогда как при окислении  $R_4Sn$  под действием  $IrCl_6^{2-}$  происходит внутрисферный перенос электрона.

Интересный механизм имеет реакция бензилхрома  $[PhCH_2Cr(H_2O)_3]^{2+}$  с солями  $Fe(III)$ ,  $Co(III)$  и  $Cu(II)$ , которая приводит к образованию типичных продуктов окисления бензильного фрагмента: бензальдегида, бензилового спирта и дибензила [205]. Однако исследование кинетики показало, что скорость процесса не определяется стадией переноса электрона, так как реакция имеет первый порядок по катиону бензилхрома и нулевой порядок по окислителю. Авторы [205] предполагают, что лимитирующей стадией процесса является гомолиз катиона бензилхрома, а в быстрой стадии происходит окисление образующихся радикальных фрагментов.

Используя комбинацию двух окислителей — соли палладия, присутствующей в каталитическом количестве, и одного из перечисленных окислителей: солей  $Cr(VI)$ ,  $Pb(OAc)_4$ ,  $NaClO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaNO_2$ , удалось осуществить интересное двухэлектронное окисление солей фенилртути. Продуктами реакции в присутствии специально добавленных нуклеофилов  $Nu^-$  явились замещенные бензолы  $PhNu$ , в то время как в отсутствие окислителей в стехиометрической реакции главным продуктом оказывается дифенил [206]:



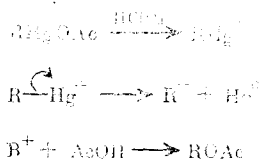
Предполагается, что в результате переметаллирования образуется соль фенилпалладия(II), которая далее окисляется основным окислителем. Каталитический цикл заканчивается присоединением нуклеофила  $Nu^-$  к образующемуся фенильному карбокатиону. Аналогичным образом протекает окисление винильных солей ртути ацетатом  $Hg(II)$ , катализируемое ацетатом  $Pd(II)$  [207]. Эта реакция оказалась удобным препаративным методом синтеза замещенных енолацетатов:



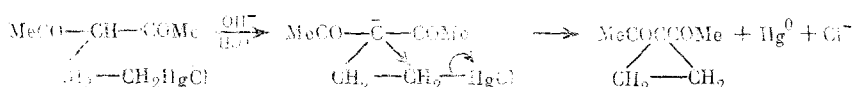
Другой возможный механизм реакции заключается в окислении  $C_6H_5HgX$  или  $C_6H_5PdX$  солью  $Pd(IV)$  [206], получающейся при взаимодействии соли  $Pd(II)$  с основным окислителем. Анализируя такую возможность, Хенри [206] обратил внимание на тот факт, что при окислении более слабым, чем  $Pd(IV)$ , окислителем, каким является хлорная медь, из алкильных производных  $Pd(II)$  образуются хлористые алкилы, в то время как из ароматических производных  $Pd(II)$  получают продукты сочетания радикалов. Поскольку трудно предположить, что  $PhPdX$  окисляется труднее, чем  $AlkPdX$ , из представленных данных следует, что реакция окисления  $PhPdX$  будет конкурировать с реакцией сочетания только при условии использования достаточно сильных окислителей.

## 5. Реакции окислительного деметаллирования

Особый интерес представляет разложение нестабильных органических соединений металлов с образованием продуктов двухэлектронного окисления. Примером такого процесса является реакция демеркурирования органических катионов ртути в присутствии кислот [179, 208—210]:

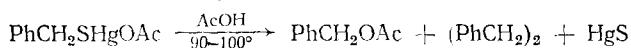


Известна реакция демеркурирования, идущая под действием оснований [211]:



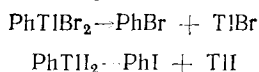
Последняя реакция необычна, так как образующийся в ней карбанион формально осуществляет внутримолекулярное нуклеофильное замещение группы  $\text{HgCl}^-$ .

По своей природе к рассмотренным процессам близка реакция ацетолита бензилмеркаптида ртути [212]:

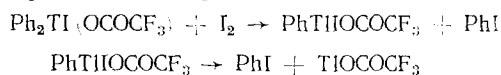


Промежуточное образование бензильного катиона в этой реакции доказано улавливанием его с помощью мезитилена.

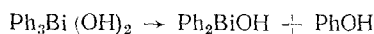
Окислительным деметаллированием по сути дела является реакция разложения бромидов и иодидов фенилталлия [213, 214]:



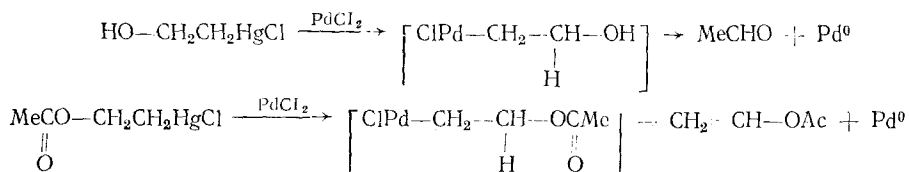
Последняя реакция предложена как метод синтеза ариллиодидов. Полагают, что при взаимодействии  $\text{Ph}_2\text{TiOCOCF}_3$  с  $\text{I}_2$  иодбензол образуется не только при электрофильном замещении, но и в результате окислительного деметаллирования [215]:



Этот же путь, по-видимому, реализуется при превращении соединений  $\text{Bi(V)}$  в  $\text{Bi(III)}$  [180]:

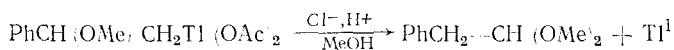


Внутримолекулярный распад нестабильных палладийорганических интермедиатов, образующихся при взаимодействии солей  $\text{Pd(II)}$  с металлоорганическими соединениями, также является реакцией окислительного деметаллирования, поскольку при этом получается металлический палладий. Например, при взаимодействии  $\text{PdCl}_2$  с  $\beta$ -хлормеркурэтанолом или  $\beta$ -хлормеркурэтилацетатом образуются ацетальдегид и винилацетат соответственно [216]:

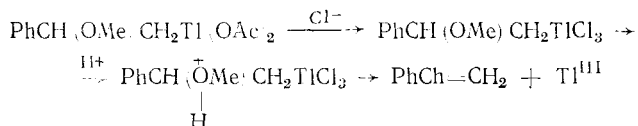


Характер образующихся продуктов позволяет предположить, что при распаде палладийорганического интермедиата происходит генерирование ионов карбония, которые стабилизируются в результате гидридного сдвига (при образовании ацетальдегида) или элиминирования протона (при образовании винилацетата).

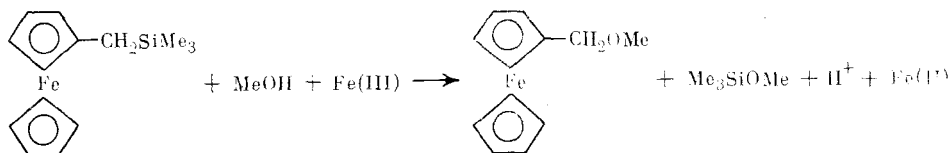
Разложение металлоорганических соединений, сопровождаемое внутримолекулярным окислением органической группы, естественно, возможно только в случае тех соединений, которые содержат металл, способный осуществлять двухэлектронное окисление. Несомненно, что этот процесс зависит как от природы органической группы, так и от координационного окружения атома металла. Например, направление реакции разложения β-метоксифенилэтилпалладийацетата в водном метаноле в присутствии хлорной кислоты зависит от концентрации добавленного хлорид-иона [217]. Если при малых концентрациях Cl<sup>-</sup> происходит окислительное демееталлирование, сопровождаемое миграцией фенила, и скорость реакции увеличивается с ростом концентрации Cl<sup>-</sup>



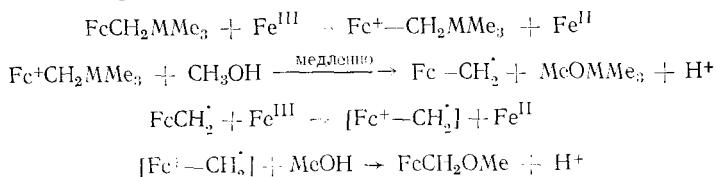
то при больших концентрациях Cl<sup>-</sup>, когда происходит полное замещение ацетат-иона на хлорид-ион, образуется стирол, а скорость реакции не зависит от концентрации Cl<sup>-</sup> и определяется только кислотностью среды.



Интересный случай окислительного демееталлирования обнаружили Кумада с сотр. [218, 219] при исследовании реакции сольволиза ферроенилметильных производных кремния и германия в метаноле, инициируемой солями Fe(III):



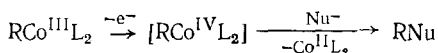
По мнению авторов, образование метоксиметилферроцена происходит в результате последовательных межмолекулярных и внутримолекулярных электронных переносов.



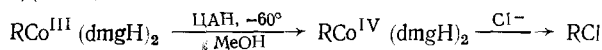
Отсутствие корреляции между константами скорости реакции сольволиза и окислительно-восстановительными потенциалами замещенных ферроцена, по мнению авторов [218], свидетельствует о том, что определяющей стадией этого процесса является нуклеофильная атака метанола по атому металла в ионе ферроцена.

Рассмотрим еще один путь образования продуктов двухэлектронного окисления, который возможен для органических производных переходных металлов, в частности, для алкилкобалоксимв. По мнению авторов работы [220], при одноэлектронном окислении кобальтоорганического соединения образуется интермедиат, содержащий атом металла в более высоком валентном состоянии. В результате этого электронная плотность на α-углеродном атоме оказывается настолько пониженной, что разрыв связи углерод — кобальт происходит при нуклеофильном

замещении по механизму  $S_N2$ .



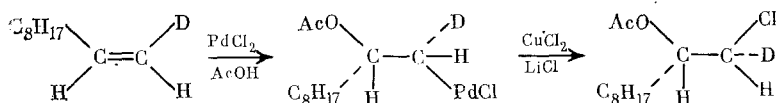
Изучение состава продуктов в зависимости от природы нуклеофильных частиц, присутствующих в растворе и конкурирующих за образующийся интермедиат [201], а также стереохимические данные в общем подтверждают эту точку зрения. Так, показано, что при окислении (+)-*S* - (1 - метилгептил)бис(диметилглиоксимато)пиридинкобальта - (III) двукратным избытком  $IrCl_6^{3-}$  в присутствии бромид-иона (—)-*S*-1-метилгептилбромид образуется с выходом 37% и оптической чистотой более 50% [220], т. е. происходит обращение конфигурации у атома углерода. Однако при такой постановке эксперимента не исключено, что действующим агентом в этой реакции мог оказаться бром, образующийся при окислении  $Br^-$ . Отмеченный недостаток учтен в работе [221], в которой 1-метилгептил-бис(диметилглиоксимато)кобальт окисляли при низкой температуре солью  $Ce(IV)$ , а затем в реакционную смесь добавляли хлорид-ион.



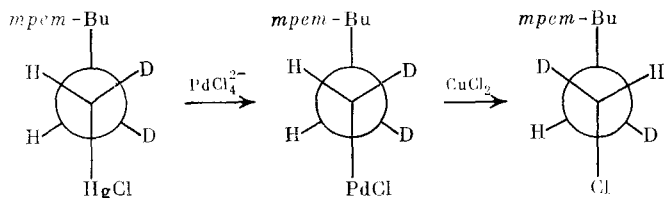
$dmgH_2 = CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$ ,  $CeAH$  — церийаммонийнитрат.

Обращение конфигурации в этом случае составило  $90 \pm 10\%$ .

Следует отметить, что рассмотренный механизм окисления металлоорганических соединений, включающий стадию нуклеофильного замещения, активированного переносом электрона, в последнее время широко используется для объяснения обращения стереохимической конфигурации в реакциях электрофильного замещения с участием соединений переходных металлов [222]. По-видимому, с этих же позиций можно объяснить обращение конфигурации при расщеплении связи  $C-Pd$  хлорной медью, которое наблюдали в работе [223].



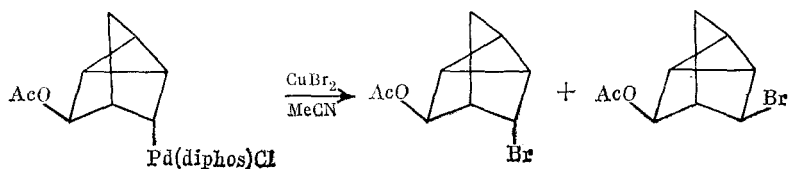
Можно полагать, что образующийся палладиевый интермедиат, *трео*-конфигурация которого определяется стереохимией реакции оксипалладирования [224, 225], окисляется под действием  $CuCl_2$ , а атака  $Cl^-$  происходит со стороны, противоположной атому металла. Аналогичным образом можно объяснить обращение конфигурации, наблюдаемое при окислении *трео*-3,3-диметилбутил-1,2- $d_2$ -меркурхлорида хлорной медью в присутствии  $PdCl_4^{2-}$  [226]. Полагают, что в этой реакции образуется палладиевый интермедиат — *трео*-3,3-диметилбутил-1,2- $d_2$ -палладийхлорид.



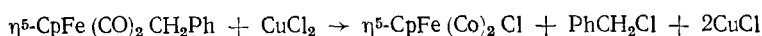
Таким образом, из этих примеров видно, что окисление палладийорганических соединений галогенидами  $Cu(II)$  может осуществляться, минуя стадию переметаллирования. К этому же выводу пришел Хенри, который исследовал реакцию окисления бутена-2 хлорной медью в присутствии  $PdCl_2$  [227].

В то же время некоторые реакции палладийорганических соединений с галогенидами  $Cu(II)$ , если судить по их стереохимическому ре-

зультату, осуществляются так же, как и в случае соединений непереходных металлов, т. е. через стадии переметаллирования и промежуточного образования радикалов. Примером таких реакций служит взаимодействие *эндо*-нортрицикленильного соединения  $\text{Pd(II)}$  с  $\text{CuBr}_2$ , которое приводит к образованию *эндо*- и *экзо*-изомеров в приблизительно равном соотношении [169].

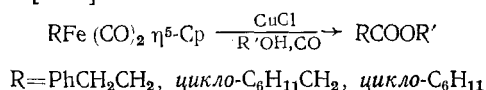


Интересные превращения происходят при окислении хлорной медью алкильных и аралкильных  $\sigma$ -производных железа  $\eta^5\text{-Cr(CO)}_2\text{FeR}$ . Например, в реакции бензильного производного с  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуется только хлористый бензил [228].

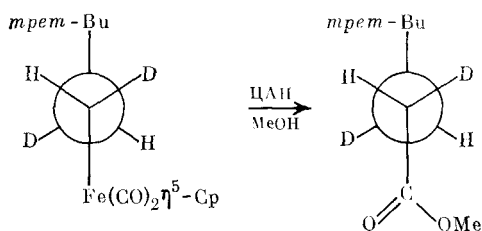


Эта реакция моделируется электрохимическим окислением  $\text{RFe(CO)}_2\eta^5\text{-Cr}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ) в присутствии хлорид-иона, при котором также образуются соответствующие хлорпроизводные. На примере *трео*- $\text{PhCHDCHD-Fe(CO)}_2\eta^5\text{-Cr}$  показано [228], что электрохимическое окисление происходит с преимущественным сохранением конфигурации. Поскольку при окислении меченного  $^{13}\text{C}$   $\beta$ -фенилэтильного производного метка распределяется между обоими атомами углерода этильного фрагмента, можно полагать, что в реакции образуется фенониевый ион, а наблюдаемый стереохимический результат — сохранение конфигурации — обязан атаке хлорид-иона со стороны атома железа.

При окислении этих же комплексов железа в спирте, а не в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , особенно в присутствии  $\text{CO}$ , образуются продукты карбонилирования — алкилкарбоксилаты [229].



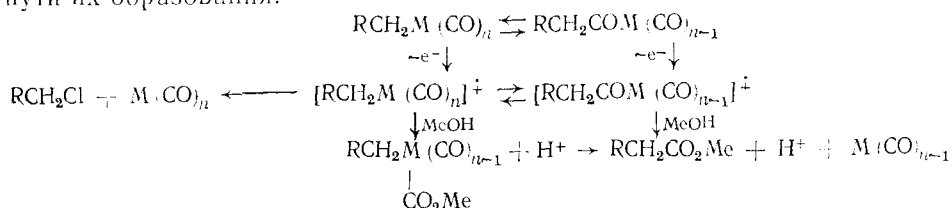
Подобная реакция происходит при окислении эритро-3,3-диметилбутил-1,2- $d_2$ - $\text{Fe(CO)}_2\eta^5\text{-Cr}$  церийаммонийнитратом в метаноле [230].



Стереохимия этой, а также рассмотренной выше реакции с  $\text{CuCl}_2$  [229], свидетельствует о том, что окисление комплекса вызывает внедрение  $\text{CO}$  по связи  $\text{C-Fe}$ , которое протекает с сохранением конфигурации, а далее происходит нуклеофильная атака спирта.

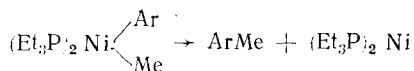
С аналогичных позиций рассмотрено окисление *n*-фторбензильных ( $\text{R}$ ) производных молибдена, хрома, железа и марганца —  $\pi\text{-Cr(CO)}_3\text{MoR}$ ,  $\pi\text{-Cr(CO)}_3\text{CrR}$ ,  $\pi\text{-Cr(CO)}_2\text{FeR}$  и  $\text{RMn(CO)}_5$  — под действием солей  $\text{Ce(IV)}$  в метаноле в присутствии  $\text{LiCl}$  [231]. Помимо *n*-фторбензилхлорида в реакции образуется метиловый эфир *n*-фторфенилуксусной кислоты, причем соотношение выхода продуктов зависит от природы атома металла. Следующая схема объясняет возможные

пути их образования.

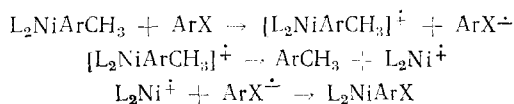


Наконец, обратимся к реакциям сочетания, которые происходят при окислении соединений переходных металлов  $\text{R}^1\text{R}^2\text{ML}_n$  и приводят к образованию димера  $\text{R}^1\text{R}^2$ . С одним примером таких превращений мы уже встречались, когда рассматривали окисление купратов  $\text{R}_2\text{CuLi}$  галогенидами  $\text{Cu(II)}$  [143]. Аналогичным образом окисляются кластеры  $\text{Ar}_4\text{Cu}_6\text{X}_2$  [232]. Здесь же мы хотим подробнее рассмотреть эти реакции и отметить ту роль, которую они могут играть в сложных процессах с участием комплексов переходных металлов, в частности, в реакции перекрестного сочетания.

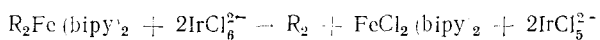
Одними из первых, кто обратил внимание на реакции внутримолекулярного сочетания, происходящие при окислении металлоорганических соединений, были Моррел и Кочи. Ими было обнаружено, что внутримолекулярное разложение комплексов  $[\text{Et}_3\text{P}]_2 \cdot [\text{MeArNi}]$  ускоряется в присутствии  $\text{ArBr}$  или  $\text{O}_2$  [123, 233].



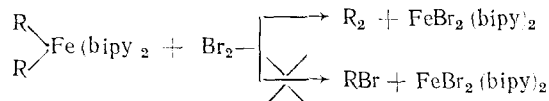
На основании этих данных было высказано предположение, что восстановительное элиминирование может быть активировано переносом электрона от комплекса к  $\text{ArX}$ , причем в предложенной схеме разложения  $\text{ArX}$  даст продукт окислительного присоединения.



Вообще говоря, это предположение еще не получило подтверждения, однако имеются данные, свидетельствующие о том, что при окислении комплексов переходных металлов могут образовываться интермедиаты, способные к восстановительному элиминированию. Так, при окислении диалкильных производных  $\text{Fe(II)}$  самыми разнообразными агентами, такими как  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  или трифлатами  $\text{Ti(III)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$  и  $\text{Co(III)}$ , образуются только продукты сочетания [234].



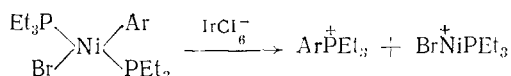
Эта реакция не является межмолекулярной и происходит без участия свободных радикалов, поскольку разложение смеси диэтильного и диметильного комплексов не приводит к образованию пропана. Очень своеобразно в рассматриваемой реакции ведут себя галогены — они проявляют исключительно окислительные свойства и вместо алкилгалогенидов в этом случае образуются алканы [130, 234].



Представленные реакции окислительного сочетания с участием комплексов переходных металлов моделируются электрохимическим окислением на платине. Так, при электролизе триэтилфосфиновых комплексов диарилникеля в  $\text{MeCN}$  образуется диарил, выход которого достигает 94% в случае  $(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2$ . Некоторые из интермедиатов, образующихся при одноэлектронном окислении комплексов,

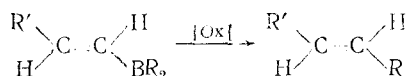
зафиксированы с помощью циклической вольтамперометрии при  $-50^\circ\text{C}$  [235].

Интересная реакция сочетания происходит при окислении фосфиновых комплексов бромида арилникеля с помощью  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{Ce}(\text{CF}_3\text{COO})_4$  и  $\text{CuBr}_2$  [234].



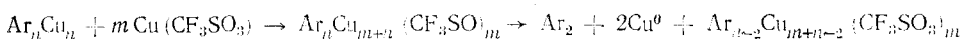
На примере  $o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NiBr}(\text{PEt}_3)_2$  показано, что фосфиновый катион образуется из частицы  $[o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NiBr}(\text{PEt}_3)_2]^+$ , для которой получен соответствующий ЭПР-спектр при  $-50^\circ\text{C}$ . Эту же частицу удалось уловить с помощью  $\text{CO}$ , методом ЭПР зафиксировано образование катиона  $[\text{ArCONiBr}(\text{PEt}_3)_2]^+$ .

Интересный случай окислительного сочетания радикалов представляет стереоспецифическое окисление алкенилдиалкилборанов под действием  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  [236] и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  [237], приводящее к образованию замещенных олефинов.



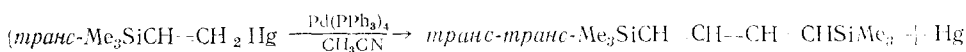
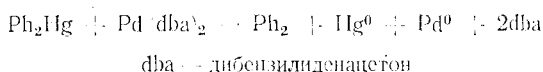
Прототипом этих процессов является реакция Цвайфеля, в которой в качестве окислителя используется под [238].

Рассмотренные выше реакции сочетания, промотированные переносом электрона по существу ничем не отличаются от внутримолекулярного разложения разложения металлорганических соединений (реакций восстановительного элиминирования), рассмотренных в гл. IV. Роль окислителя в этих реакциях сводится к тому, чтобы перевести комплекс в такое окисленное состояние, которое благоприятствует протеканию реакции восстановительного элиминирования. Однако существует множество реакций, в которых сочетание происходит при действии соединений, выполняющих исключительно функцию катализатора. Например, разложение кластера арилмеди(I)  $\text{Ar}_4\text{Cu}_4$  катализируется трифлатом  $\text{Cu}(\text{I})$ . По мнению авторов [239], сочетание в таких кластерах происходит в результате внутримолекулярного переноса электрона в комплексе реагентов.



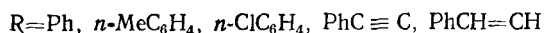
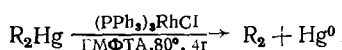
Аналогичным образом разложение кластеров  $\text{R}_4\text{Cu}_4\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) промотируется добавками солей  $\text{Cu}(\text{II})$  [108, 232] или трифлата  $\text{Cu}(\text{I})$  [239].

Другим примером таких превращений является разложение  $\text{R}_2\text{Hg}$  в присутствии комплексов палладия и платины, находящихся в низком валентном состоянии [240, 241].

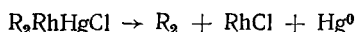
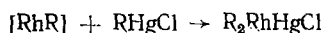


В настоящее время установлено, что  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  или  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  в этих реакциях первоначально встраиваются по связи  $\text{C}-\text{Hg}$ , проявляя свойства нуклеофильного карбеноида. В ряде случаев, когда  $\text{R}_2\text{Hg}$  содержит сильные электрооакценторные группы  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$  [242], продукты встраивания удастся выделить и охарактеризовать физико-химическими методами. Однако обычно интермедиа неустойчивы и претерпевают демеркурирование и восстановительное элиминирование с образованием продукта сочетания.

Аналогичный механизм, по-видимому, имеют реакции разложения соединений  $R_2Hg$ , катализируемые комплексами  $Rh(I)$  [243].



Отметим, что подобные реакции известны для ртутьорганических солей. Так, при действии комплексов  $Rh(I)$  в присутствии  $LiCl$  из  $ArHgCl$  образуются диарилы [244]. По-видимому, и в этом случае происходит карбеноидное внедрение атома  $Rh(I)$  по связи  $C-Hg$ , а  $Ar_2$  образуется в результате восстановительного элиминирования:



Окислителем в этом каталитическом процессе, как и в рассмотренных выше случаях, является ртуть, которая в ходе реакции меняет свое валентное состояние от  $+2$  до  $0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сладков А. М., Гольдинг И. Р. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1625.
2. Кожеевников И. В., Матвеев К. И. Там же, 1978, т. 47, с. 1231.
3. Bennett G. M., Turney E. E. J. Chem. Soc., 1914, v. 105, p. 1057.
4. Gilman H., Lichtenwalter M. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 957.
5. Tsutsui M. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1961, v. 93, p. 133.
6. McKillop A., Elsom L. F., Taylor E. C. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 2423.
7. Merizur J.-P. Bull. soc. chim. France, 1964, p. 1331.
8. Pallaud R., Pleau J. M. Compt. rend., C, 1967, v. 265, p. 316.
9. Tsuda T., Kochi J. K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 648.
10. Kharasch M. S., Reinmuth O. Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. New York: Prentice Hall, 1954.
11. Gilman H., Jones R. G., Woods L. A. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3615.
12. Cotton F. A. Chem. Rev., 1955, v. 55, p. 551.
13. Smith W. B. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4206.
14. Wittig G., Lehman G. Chem. Ber., 1957, B. 90, S. 875.
15. Winkler H. J., Wittig G. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1733.
16. Nakaka T., Arabori H., Omoto M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1422.
17. Dodd D., Johnson M. D. J. Organometal. Chem., 1973, v. 52, p. 1.
18. Алексанкин М. А., Филелеева Л. И., Грагеров И. П. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 1439.
19. Russell G. A., Lamson D. W. J. Organometal. Chem., 1978, v. 156, p. 17.
20. Tamura M., Kochi J. K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 3063.
21. Sneed R. P. A., Zeiss H. J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, p. 713.
22. Whitesides G. M., Bergbreiter D. E., Kendall P. E. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2806.
23. Whitesides G. M., Casey C. P., Krieger J. K. Ibid., 1971, v. 93, p. 1379.
24. Якубович А. Ю., Моцарев Г. В. Ж. общ. химии, 1953, т. 23, с. 1059.
25. Akermark B., Ljunqvist A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 47.
26. Тертов Б. А., Назарова З. Н., Табарова Ю. А., Шибасва Н. В. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1081.
27. Prince M. I., Weiss K. J. Organometal. Chem., 1964, v. 2, p. 166.
28. Pasynkiewicz S., Pietrzykowski A., Dowbor K. Ibid., 1974, v. 78, p. 55.
29. Nicolescu I. V., Angelescu E. J. Polymer Sci., A-1, 1966, v. 4, p. 2963.
30. Tamai K., Saito T., Uchida Y., Misono A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 1575.
31. Ткач В. С., Шмидт Ф. К., Сараев В. В., Калабина А. В. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 617.
32. Разуваев Г. А., Федотов М. С. Ж. общ. химии, 1952, т. 22, с. 484.
33. Федотов М. С. В кн.: Сборник статей по общей химии. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1953, т. 2, с. 984.
34. Carrick W. L., Reichle W. T., Pennella F., Smith J. J. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3887.
35. Разуваев Г. А., Федотов М. С. В кн.: Сборник статей по общей химии, М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1953, т. 2, с. 1517.
36. Жильцов С. Ф., Соколова В. А., Мазанова М., Рыбов А. В. Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1974, т. 37, с. 31.
37. Unger M. O., Fouty R. A. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 18.
38. Izumi T., Iino T., Kasahara A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2251.
39. Яп. пат. 10705, 1968; РЖХим., 1973, 6Н170.
40. Davidson J. M., Triggs C. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1331.



41. Несмеянов А. Н., Рубежов А. З., Губин С. П., Иванов А. С., Ворончихина Л. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 2359.
42. Kliegman J. M. J. Organometal. Chem., 1971, v. 29, p. 73.
43. Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Айрапетян С. М., Мысов Е. И., Вольпин М. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1126.
44. Гольдшлегер Н. Ф., Моисеев И. И., Хидекель М. Л., Штейнман А. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 106.
45. Heck R. F. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 317.
46. Heck R. F. Ibid., 1968, v. 90, p. 5542.
47. Kasahara A., Izumi T., Endo K., Takeda T., Ookita M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 1967.
48. Heck R. F. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6707.
49. Heck R. F. Ibid., 1971, v. 93, p. 6896.
50. Kasahara A., Izumi T., Yodono M., Saito R., Takeda T., Sugawara T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 1220.
51. Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S. Ibid., 1972, v. 45, p. 951.
52. Kasahara A., Izumi T., Saito G., Yodono M., Saito R., Goto Y. Ibid., 1972, v. 45, p. 895.
53. Домрачев Г. А., Шальнова К. Г., Варухин В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 156.
54. Uemura S., Ikeda Y., Ichikawa K. Chem. Commun., 1971, p. 390.
55. Ichikawa K., Uemura S. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1972, v. 50, p. 225.
56. Peloso A. J. Organometal. Chem., 1974, v. 67, p. 423.
57. Peloso A. Ibid., 1974, v. 74, p. 59.
58. Tagliavini G., Faeschini S., Genero E. Ric. Scient., 1966, v. 36, p. 717.
59. Gilman H., Atwell W. H., Cartledge F. K. Adv. Organometal. Chem., 1966, v. 4, p. 1.
60. Grubbs R. H., Grey R. A. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5765.
61. Thompson D. J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 108, p. 381.
62. Connelly N. G., Kitchen M. D., Stansfield R. F. D., Whiting S. M., Woodward P. Ibid., 1978, v. 155, p. C34.
63. Waterman P. S., Giering W. P. Ibid., 1978, v. 155, p. C47.
64. Normant J. F. Synthesis, 1972, p. 63.
65. Beverwijk C. D., van Der Kerk C. J., Leysiuk A. J., Noltes J. G. Organometal. Chem. Rev., 1970, v. 5, p. 215.
66. Gardner J. H., Borgstrom P. J. Am. Chem. Soc., 1929, v. 51, p. 3375.
67. Gimán H., Kirby I. E. Rec. trav. chim., 1929, v. 48, p. 155.
68. Gardner J. H., Joseph L. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 2551.
69. Glockling F., Kingston D. J. Chem. Soc., 1959, p. 3001.
70. Glockling F. Ibid., 1955, p. 716.
71. Holliday A. K., Pendlebury R. E. J. Organometal. Chem., 1967, v. 7, p. 281.
72. Semerano G., Riccoboni L., Callegari F. Chem. Ber., 1941, B. 74, p. 1297.
73. Gilman H., Woods L. A. J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 435.
74. Bawn C. E. H., Johnson R. J. Chem. Soc., 1960, p. 3923.
75. Hashimoto H., Nakano T. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 891.
76. Bawn C. E. H., Whitby F. G. Disc. Faraday Soc., 1947, v. 2, p. 228.
77. Glockling F. J. Chem. Soc., 1956, p. 3640.
78. Semerano G., Riccoboni L. Chem. Ber., 1941, B. 74, S. 1089.
79. Tamura M., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1483.
80. Clinton N. A., Kochi J. K. J. Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. 433.
81. Yamamoto K., Nakanishi K., Kumada M. Ibid., 1967, v. 7, p. 197.
82. Whitesides G., Casey C. P. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4541.
83. Gardner J. H., Joseph L., Gollub F. Ibid., 1937, v. 59, p. 2583.
84. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободно-радикального замещения. М.: Мир, 1971.
85. Beverwijk C. D., van Der Kerk G. J. M. J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, p. C11.
86. van Tamelen E. E., Braumann J. I., Ellis L. E. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 4964; 1971, v. 93, p. 6141.
87. Moore W. R., Bell L. N., Danmit G. P. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1694.
88. Brown H. C., Snyder C. H. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1001.
89. Brown H. C., Hebert N. C., Snyder C. H. Ibid., 1961, v. 83, p. 1002.
90. Kharash M. S., Isbell H. S. Ibid., 1930, v. 52, p. 2919.
91. Camus A., Marsich N. J. Organometal. Chem., 1968, v. 14, p. 441.
92. Cairncross A., Sheppard W. A. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, 2186.
93. Kauffmann T. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 321.
94. Clinton N. A., Kochi J. K. J. Organometal. Chem., 1972, v. 42, p. 229.
95. Clinton N. A., Kochi J. K. Ibid., 1972, v. 42, p. 241.
96. Gardner H. C., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1982.
97. Kochi J. K. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 351.
98. Walling C., Cooley J. H., Ponaras A. A., Racah E. J. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5361.
99. Carst J. F., Barton F. E. Tetrahedron. Letters, 1969, p. 587.
100. Wada K., Tamura M., Kochi J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6656.
101. Whitesides G. M., San Filippo J., Jr., Stedronsky E. R., Casey C. P. Ibid., 1969, v. 91, p. 6542.
102. Baird M. C. J. Organometal. Chem., 1974, v. 64, p. 289.
103. Nugent W. A., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5405.

104. Miyashita A., Yamamoto A. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, v. 50, p. 1102.
105. Kaufmann T., Beissner G., Koppelman E., Kuhmann D., Schott A., Schrecken H. *Angew. Chem.*, 1968, B. 80, S. 117.
106. Kaufmann T., Kuhmann D., Sahn W., Schrecken H. *Ibid.*, 1968, B. 80, S. 566.
107. Kaufmann T., Sahn W. *Ibid.*, 1967, B. 79, S. 101.
108. van Koten G., Jastrzebski J. T., Noltes J. G. *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 223.
109. van Koten G., Noltes J. G. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 159, p. 441.
110. Lewin A. H., Cohen T. *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4531.
111. Biceley E. A., Gardner J. H. *J. Org. Chem.*, 1940, v. 5, p. 126.
112. Алексанкин М. М., Филелеева Л. Н., Градсров Н. Н. *Укр. хим. ж.*, 1971, т. 37, с. 290.
113. Cairncross A., Sheppard W. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 247.
114. Cohen T., Treblow M. D. *J. Org. Chem.*, 1976, v. 41, p. 1986.
115. Guss J. M., Mason R., Thomas K. M., van Koten G., Noltes J. G. *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 42, p. C79.
116. van Koten G., Noltes J. G. *Chem. Commun.*, 1974, p. 575.
117. van Koten G., ten Hoedt R. W. M., Noltes J. G. *J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 2705.
118. Levene R., Becker J. Y., Klein J. J. *Organometal. Chem.*, 1974, v. 67, p. 467.
119. Tamaki A., Kochi J. K. *Ibid.*, 1973, v. 61, p. 441.
120. Tamaki A., Magennis S. A., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 6140.
121. Komija S., Albright T. A., Hoffman R., Kochi J. K. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 7255.
122. Kuch P. L., Tobias K. S. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 122, p. 429.
123. Morrell D. G., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 7262.
124. Royo P., Sancho J. J. *Therm. Anal.*, 1977, v. 12, p. 15.
125. Gillie A., Stille J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 4933.
126. Braterman P. S., Cross R. J., Young G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, p. 1892.
127. Ikariya T., Yamamoto A. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 120, p. 257.
128. Ozawa F., Ito T., Yamamoto A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 6457.
129. Whitesides G. M. *Pure Appl. Chem.*, 1981, v. 53, p. 287.
130. Yamamoto A., Morifuji K., Ikeda S., Saito T., Uchida Y., Misono A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 1878.
131. Yamamoto T., Yamamoto A., Ikeda S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, p. 1104.
132. Davidson F. J., Lapperi M. F., Pearce R. *Chem. Rev.*, 1976, v. 76, p. 219.
133. Schrock R. R., Parshall K. W. *Ibid.*, 1976, v. 76, p. 243.
134. Malatesta V., Ingold K. U., Schrock R. R. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 152, p. C53.
135. Gilman H., Jones R. G., Woods L. A. *J. Org. Chem.*, 1952, v. 17, p. 1630.
136. Bawn C. E. H., Johnson R. J. *Chem. Soc.*, 1960, p. 4162.
137. Bawn C. E. H., Whitby F. J. *Ibid.*, 1960, p. 3926.
138. Thiele K.-H., Kohler J. J. *Organometal. Chem.*, 1968, v. 12, p. 225.
139. Rathke M., Lindert A. J. *Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 4605.
140. Ito J., Konine I., Harada I., Saegusa I. *Ibid.*, 1977, v. 99, p. 1487.
141. Kaiser E. M. *Ibid.*, 1967, v. 89, p. 3659.
142. Yasuda H., Walczak M., Rhine W., Stucky G. J. *Organometal. Chem.*, 1975, v. 90, p. 123.
143. Whitesides G. M., San Filippo J., Jr., Casey C. P., Panek E. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 5302.
144. Rapson W. S., Shutticworth R. G., van Niekerk J. N. *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 326.
145. Staab H. A., Binning F. *Chem. Ber.*, 1967, B. 100, S. 293.
146. Wittig G., Klar G. *Lieb. Ann. Chem.*, 1967, B. 704, S. 91.
147. Zweifel G., Miller K. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 6678.
148. Daneshy J. P., Newkland J. A. *Ibid.*, 1936, v. 58, p. 1609.
149. Сладков А. М., Гольдинг Н. Р. *Докл. АН СССР*, 1971, т. 200, с. 132.
150. Сладков А. М., Ухин Л. Ю. *Успехи химии*, 1968, т. 37, с. 1750.
151. Kochi J. K. *Science*, 1967, v. 155, p. 415.
152. Jenkins C. L., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 843.
153. Jenkins C. L., Kochi J. K. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 856.
154. Mulac W. A., Meyerstein D. *Chem. Commun.*, 1979, p. 893.
155. Брайловский С. М., Бойко Е. В., Темкин О. П., Костюзин А. С., Флид Р. М. *Кинетика и катализ*, 1973, т. 14, с. 513.
156. Uetura S., Ikeda Y., Ichikawa K. *Tetrahedron*, 1972, v. 28, p. 5499.
157. Нефедов В. А., Нефедова М. Н. *Ж. общ. химии*, 1966, т. 36, с. 122.
158. Разуваев Г. А., Сироткин Н. Н., Артемов А. Н. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1979, с. 1379.
159. Артамкина Г. А., Белецкая И. П., Реутов О. А. *Ж. орг. химии*, 1973, т. 9, с. 1769.
160. Кашин А. Н., Бумагин Н. А., Белецкая И. П., Реутов О. А. *Там же*, 1980, т. 16, с. 2241.
161. Lane C. F. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 31, p. 421.
162. Ainley A. D., Challenger F. J. *Chem. Soc.*, 1930, p. 2171.
163. Johnson J. R., van Campen H. G., Grummitt O. J. *Am. Chem. Soc.*, 1938, v. 60, p. 111.
164. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, с. 2133.
165. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н. *Докл. АН СССР*, 1970, т. 194, с. 825.
166. Marr O., Moore R. E., Rockett B. W. *Tetrahedron*, 1969, v. 25, p. 3477.

167. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Себова Н. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 362.
168. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. Там же, 1959, т. 129, с. 1060.
169. Budnik R. A., Kochi J. K. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. C3.
170. Julia M., Barreau M. Compt. rend., C, 1975, v. 280, p. 957.
171. Темкин О. Н., Каляя О. Л., Шестаков Г. К., Флид Р. М. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, с. 398.
172. Ichikawa K., Ikeda Y. Chem. Commun., 1971, p. 169.
173. Uemura S., Uchida S., Okano M., Ichikawa K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3254.
174. Uemura S., Zushi K., Tabata A., Toshimitsu A., Okano M. Ibid., 1974, v. 47, p. 920.
175. Uemura S., Toshimitsu A., Okano M. Chem. Commun., 1978, p. 65.
176. Backvall J.-E., Ahmad M. U., Uemura S., Toshimitsu A. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2283.
177. Shearer D. A., Wright G. F. Canad. J. Chem., 1955, v. 33, p. 1002.
178. Robson J. H., Wright G. F. Ibid., 1960, v. 38, p. 1.
179. Ichikawa K., Ouchi H. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3876.
180. Challenger F., Richards O. V. J. Chem. Soc., 1934, p. 405.
181. Разуваев Г. А., Бобинова Л. М. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 325.
182. Разуваев Г. А., Латыева В. Н., Вышинская Л. Н. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 2667.
183. Griegee R., Dimroth P., Schempf R. Chem. Ber., 1957, B. 90, S. 1337.
184. Kabbe H. J. Lieb. Ann. Chem., 1962, B. 656, S. 204.
185. Надь М. М., Кочешков К. А. Ж. общ. химии, 1942, т. 12, с. 409.
186. Christen U., Neumann W. P. J. Organometal. Chem., 1972, v. 39, p. 58.
187. Kitching W., Sakakijama T., Rapoport Z., Sleezer P. D., Winstein S., Young W. G. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2329.
188. Лодочникова В. И., Панова Е. М., Кочешков К. А. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 946.
189. Лодочникова В. И., Панова Е. М., Кочешков К. А. Там же, 1967, т. 37, с. 547.
190. Taylor E. C., Altland H. W., Danforth R. H., McGillivray G., McKillop A. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3520.
191. Кампель В. Ц., Билевич К. А., Охлобыстин О. Ю. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 95.
192. Sato F., Mory Y., Sato M. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1405.
193. Matsuda Y., Arase A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 901.
194. Stanko V. I., Kashin A. N., Beletskaya I. P. J. Organometal. Chem., 1973, v. 56, p. 111.
195. Deblandre C., Gielen M. F., Nasielski J. Bull. Soc. Chim. Belg., 1964, v. 73, p. 214.
196. Warre J. C., Traylor T. G. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3026.
197. Freeman F., Lin D. K. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1335.
198. Wong C. L., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5593.
199. Chen J. Y., Gardner H. C., Kochi J. K. Ibid., 1976, v. 98, p. 6150.
200. Chen J. Y., Kochi J. K. Ibid., 1977, v. 99, p. 1450.
201. Abley P., Dockal E. R., Halpern J. Ibid., 1972, v. 94, p. 659.
202. Fukuzumi S., Wong C. Z., Kochi J. K. Ibid., 1980, v. 102, p. 2928.
203. Kochi J. K. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 571.
204. Gardner H. C., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1855.
205. Nohr R. S., Espenson J. H. Ibid., 1975, v. 97, p. 3392.
206. Henry P. M. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1886.
207. Laroock R. C., Oerile K., Beatty H. M. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1966.
208. Ichikawa K., Fukushima S., Ouchi H., Tsuchida M. Ibid., 1958, v. 80, p. 6005.
209. Jensen E. R., Onellette R. T. Ibid., 1961, v. 83, p. 4477.
210. Jensen E. R., Onellette R. T. Ibid., 1963, v. 85, p. 363.
211. Ichikawa K., Itoh O., Kawamura T., Fujiwara M., Ueno T. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 447.
212. Реутов О. А., Розенберг В. И., Никаноров В. А., Крейндин Л. З. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1371.
213. Challenger F., Parker B. J. Chem. Soc., 1931, p. 1462.
214. McKillop A., Fowler J. S., Zelesko M. J., Hunt J. D. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2427.
215. Taylor E. C., Altland H. W., McKillop A. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2351.
216. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, с. 370.
217. Nadon L., Zador M. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3590.
218. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. J. Organometal. Chem., 1972, v. 35, p. C30; 1972, v. 43, p. 315.
219. Kondo T., Yamamoto K., Omura T., Kumada M. Ibid., 1973, v. 60, p. 287, 303.
220. Anderson S. N., Baliard D. H., Chrzastowski J. Z., Dodd D., Johnson M. D. Chem. Commun., 1972, p. 685.
221. Magnuson R. H., Halpern J., Levitin I. Ya., Vol'pin M. E. Ibid., 1978, p. 44.
222. Johnson M. D. Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 57.
223. Backvall J. E. Tetrahedron Letters, 1977, p. 467.
224. Реутов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. Н. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972.
225. Stille J. K., Divakarum R. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1303.
226. Backvall J. E., Nordberg R. E. Ibid., 1980, v. 102, p. 393.

227. Henry P. M. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3871.
228. Rogers W., Page J. A., Baird M. C. J. Organometal. Chem., 1978, v. 156, p. C37.
229. Nicholas K. M., Rosenblum M. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 4449.
230. Bock P. L., Boschetto D. J., Rasmussen J. R., Demers J. P., Whitesides G. M. Ibid., 1974, v. 96, p. 2814.
231. Anderson S. N., Fong C. W., Johnson M. D. Chem. Commun., 1973, p. 163.
232. van Koten G., Noltes J. G. J. Organometal. Chem., 1975, v. 84, p. 419.
233. Smith G., Kochi J. K. Ibid., 1980, v. 198, p. 199.
234. Tson T. T., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1634.
235. Almemark M., Akermark B. Chem. Commun., 1978, p. 66.
236. Masuda Y., Arase A., Suzuki A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1652.
237. Yatagai H. Ibid., 1980, v. 53, p. 1670.
238. Zweifel G., Arzomani H., Whitney C. C. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 89, p. 3652.
239. van Koten G., Johann J. T., Noltes J. G. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2047.
240. Башилов В. В., Соколов В. И., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 603.
241. Seyferth D., Vick S. C. J. Organometal. Chem., 1978, v. 144, p. 1.
242. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Reutov O. A. Ibid., 1976, v. 111, p. C13.
243. Takagi K., Hayama N., Okamoto T., Sakakibara Y., Oka S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2741.
244. Larock R. C., Bernhardt J. C. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1680.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, химический факультет