

УДК 547.113+547.539.+547.259.8

© 1990 г.

**ОСНОВНЫЕ СТАДИИ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ГАЛОГЕНИДАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСАМИ
НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ**

Бумагин Н. А., Белецкая И. П.

Рассмотрен механизм реакций кросс-сочетания металлоорганических соединений с органическими галогенидами, катализируемых комплексами никеля и палладия. Обсуждаются стадии окислительного присоединения, переметаллирования и восстановительного элиминирования. Анализируется проблема выбора наиболее эффективных лигандов в комплексах никеля и палладия.

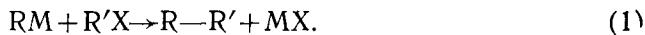
Библиография — 100 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2003
II. Реакции окислительного присоединения	2004
III. Реакции переметаллирования	2011
IV. Восстановительное элиминирование	2013
V. Влияние лигандного окружения в комплексе переходного металла на эффективность кросс-сочетания	2018

I. ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей органической химии является разработка высокоселективных реакций, в которых происходит образование связи углерод—углерод. Одной из таких реакций является реакция кросс-сочетания, включающая взаимодействие металлоорганических соединений (обычно лития или магния) с органическими галогенидами.



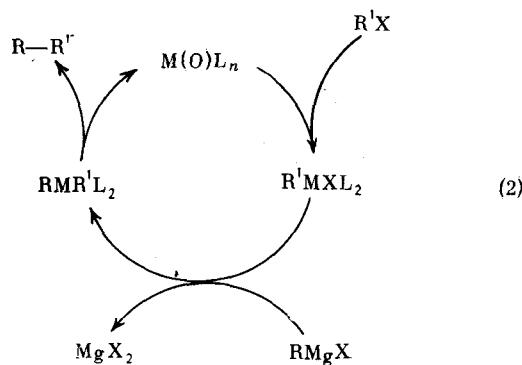
Однако в таком варианте реакция кросс-сочетания нашла ограниченное применение в органическом синтезе, во-первых, из-за конкурирующих реакций элиминирования и обмена, приводящих к потере селективности; во-вторых, из-за инертности органических галогенидов, содержащих атом галогена при sp^2 -атоме углерода. Лишь применение вместо производных лития и магния медьюорганических соединений (особенно в виде купратов) позволило в значительной мере преодолеть эти трудности и решить многие синтетические проблемы [1, 2]. Однако немало задач остались неразрешенными. Например, кросс-сочетание с образованием связи $C(sp^2) - C(sp^2)$ протекает с низкой селективностью, в реакцию часто не могут быть введены органические галогениды с активными функциональными группами, а реакции ацетиленидов меди осуществляются в довольно жестких условиях.

Новый импульс реакция кросс-сочетания получила в начале 70-х годов, когда Кумада и Корю с сотр. [3, 4] независимо показали, что кросс-сочетание реагентов Гриньяра и литийорганических соединений с алкенил- и арилгалогенидами легко происходит в присутствии комплексов никеля. В 1975 г. было показано [5], что эффективным катализатором реакции является комплекс палладия $Pd(PPh_3)_4$. Использование в реакциях кросс-сочетания менее активных органических производных цинка [6], алюминия [7], циркония [8], бора [9], олова [10] и ртути [11] значительно расширило синтетические возможности метода и по-

зволило разработать пути синтеза разнообразных классов органических соединений, содержащих практически любые функциональные группы.

Поскольку реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами палладия и никеля, осуществляются в мягких условиях и продукты кросс-сочетания образуются с высоким выходом и селективностью, то они нашли широкое применение в органическом синтезе. Синтетические аспекты реакций кросс-сочетания были рассмотрены в обзорах [12—17]. В настоящем обзоре предполагается детально рассмотреть механизм реакций кросс-сочетания, сравнить поведение различных металлоорганических соединений RM в реакциях (1) в зависимости от природы органических групп R и R' , природы M и того, какой переходный металл используется в качестве катализатора, никель или палладий.

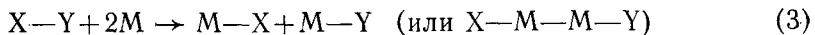
Для реакций кросс-сочетания реагентов Гриньара с органическими галогенидами, катализируемых комплексами никеля и палладия, общепринятым считается механизм, включающий стадии окислительного присоединения $R'X$ к комплексу $M(0)$, переметаллирования с образованием комплекса $RMR'L_2$ с двумя σ -связанными органическими группами и восстановительного элиминирования $R-R'$ с регенерацией $M(0)$ [3, 18] (схема 2):



Отдельные стадии этого каталитического цикла представляют собой известные реакции комплексов никеля и палладия. Так, окислительное присоединение арилгалогенидов к PdL_4 приводит к получению σ -комплексов палладия *транс*- $ArPdXL_2$ [19]. При взаимодействии таких комплексов с $RMgX$ образуются *транс*- $ArPdRL_2$. Некоторые из этих комплексов были выделены в чистом виде, например, комплексы с $R=Me$, Ph ; $Ar=n-FC_6H_5$; $L=PEt_3$. В растворе комплексы $ArPdRL_2$ медленно разлагаются, давая продукты сочетания [20]. Однако схема (2) отражает только наиболее характерные черты реакции каталитического кросс-сочетания. В ней не отражены, например, конфигурация моно- и диорганических комплексов, детальный механизм обмена лигандов и т. п. Ниже подробно обсуждаются реакции окислительного присоединения, восстановительного элиминирования и переметаллирования. Несмотря на то, что катализ реакций кросс-сочетания осуществляется в основном комплексами палладия и никеля, перечисленные выше реакции рассматриваются и для других переходных металлов с целью выявления общих закономерностей.

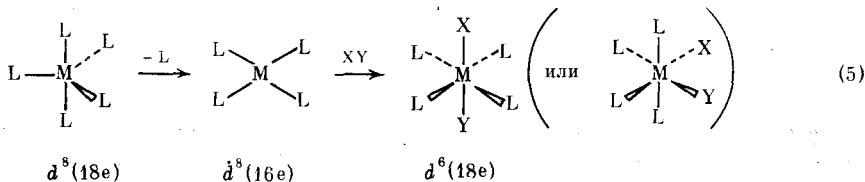
II. РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Окислительным присоединением называются реакции комплексов переходных металлов с субстратами $X-Y$ (H_2 , O_2 , RX , RH и др.), сопровождающиеся одно- или двухэлектронным окислением металла и разрывом ковалентной связи в присоединяющейся молекуле [21].

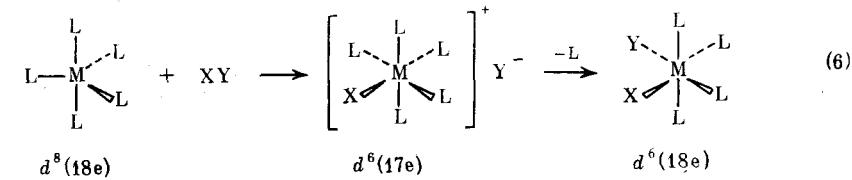


Эта реакция характерна для комплексов переходных металлов в низших степенях окисления, особенно для металлов VIII группы, имеющих d^8 - и d^{10} -электронную конфигурацию. Окислительное присоединение сопровождается изменением d -конфигурации металла с d^n до d^{n-1} или d^{n-2} и увеличением координационного числа. Обратный процесс, известный как восстановительное элиминирование, характеризуется уменьшением степени окисления переходного металла. Отсюда понятно, почему именно переходные металлы, способные существовать в различных степенях окисления и легко переходить из одного состояния окисления в другое, являются катализаторами многих реакций. Напротив, для непереходных металлов, легко вступающих в реакцию окислительного присоединения, восстановительное элиминирование совершенно не характерно. Поэтому непереходные металлы не являются катализаторами реакций кросс-сочетания. Необходимо отметить, что термин окислительное присоединение описывает только результат реакции $X-Y$ с комплексом переходного металла, но не ее механизм.

В реакцию окислительного присоединения вступают как координационно насыщенные, так и ненасыщенные комплексы переходных металлов. Реакционная способность координационно ненасыщенных комплексов, как правило, значительно выше. При взаимодействии субстратов XY с пятикоординационными 18-электронными комплексами металлов с d^8 -конфигурацией сначала происходит диссоциация лиганда.



Координационно насыщенные d^8 -комpleksы взаимодействуют только с реагентами, обладающими сильными окислительными свойствами. Реакция протекает через промежуточное образование октаэдрического катионного d^6 -комплекса.

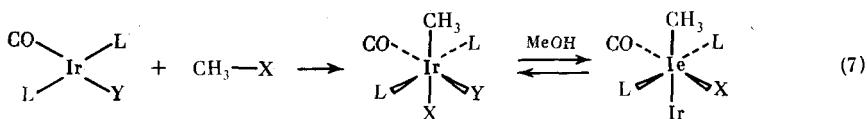


Субстраты XY , вступающие в реакции окислительного присоединения, подразделяются на три класса: А — полярные, электрофильные реагенты; Б — реагенты, в которых после окислительного присоединения связь между фрагментами X и Y сохраняется; В — неполярные реагенты [21]. К классу А относятся, например, X_2 (X — галоген), HY (кислоты), $RSCl$, RSO_2Cl , RX , $RCOX$, R_FI , RCN , $SnCl_4$, HgX_2 ; к классу Б: O_2 , S_2 , Se_2 , σ -хиноны; $RC\equiv CR$, $RN=NR$, $RCH=CHR$, CS_2 , H_2CO , циклопропаны, $RCON_3$, RN_3 ; к классу В: H_2 , R_3SiH , R_3GeH , R_3SnH , RSH , $RCHO$, ArH , RH . Из множества реакций окислительного присоединения [21] ниже будут рассмотрены только реакции с участием органических галогенидов (класс А) и комплексов переходных металлов.

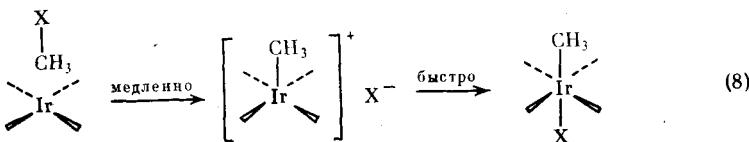
Низковалентные комплексы переходных металлов являются нуклеофилами (основаниями), поэтому они легко реагируют с алкилирующими реагентами. Однако в отличие от обычных нуклеофильных реагентов, комплексы нульвалентных металлов вступают в реакции с арил- и алкенилгалогенидами. В зависимости от формального заряда металла в комплексе, природы металла, его лигандного окружения, строения органического галогенида и экспериментальных условий реакция окислитель-

ного присоединения может протекать либо как S_N2 -процесс, либо как радикальный цепной процесс или скрыторадикальный процесс (SET -механизм).

В качестве примера рассмотрим окислительное присоединение метилгалогенидов к комплексу иридия(I).



Кинетическое исследование показало, что реакция следует второму порядку (первому по каждому из реагентов) [22]. В полярных растворителях скорость реакции выше. Порядок влияния растворителей ($\text{ДМФ} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{TГФ} > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_6$) и большая отрицательная энтропия активации согласуются с S_N2 -механизмом нуклеофильного замещения при атоме углерода. Следует отметить, что перехватить внешним нуклеофилом пятикоординационный катионный интермедиат иридия(III) не удалось [23].



В неполярных растворителях в результате окислительного присоединения образуются *транс*-метильные комплексы иридия(III). В метаноле *транс*-комpleксы изомеризуются в термодинамически более устойчивые *цикло*-комплексы [24]. Поскольку скорость окислительного присоединения не изменяется в присутствии радикальных ловушек, радикальный цепной механизм реакции был исключен.

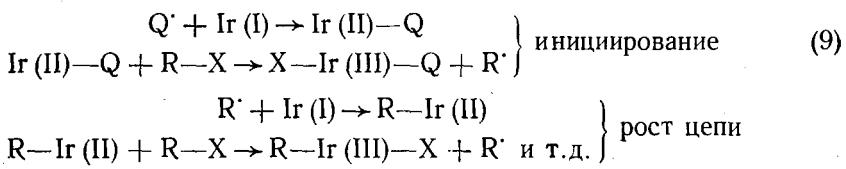
Скорость реакции (7) увеличивается с ростом основности фосфиновых лигандов L:



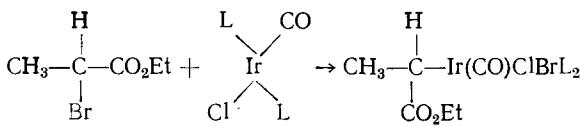
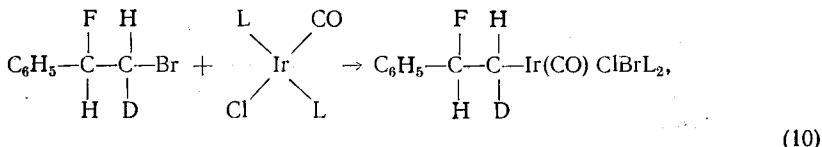
Однако в ряде случаев стерический фактор может оказаться доминирующим [25]. Например, комплекс с $L = \text{PPhMe}_2$ оказался более активным, чем с $L = \text{PEt}_3$. С этим же, по-видимому, связана более высокая скорость окислительного присоединения CH_3X к комплексу FIrCOL_2 , чем к IIrCOL_2 .

Иодистый этил гораздо менее реакционноспособен, чем иодистый метил, а вторичные алкилгалогениды вообще не вступают в реакцию (7) в отсутствие радикальных инициаторов. Эти результаты также согласуются с закономерностями S_N2 -процессов.

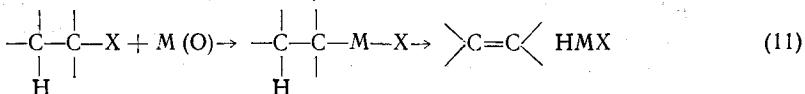
Неактивные в S_N2 -реакции вторичные и даже первичные алкилгалогениды легко реагируют с комплексами Ir(I) по радикальному цепному механизму. Об этом свидетельствует ингибиция реакции гальваникосилом и дурохиноном, инициирование азо-бис-изобутиронитрилом и пероксидом бензоила, рацемизация хиральных субстратов [26].



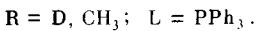
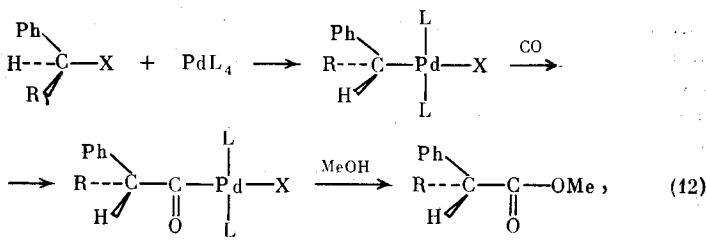
Стереохимия реакции (9) изучалась на примере рацемических диастереомеров и чистых энантиомеров [27].



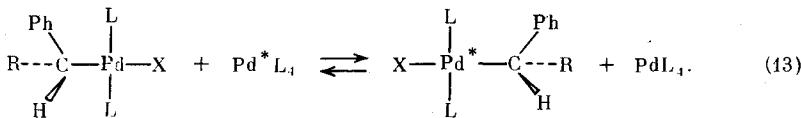
Реакции окислительного присоединения с участием d^{10} -комплексов платины и палладия протекают еще более сложно, чем реакции с участием комплексов Ir(I) [28]. Алкилгалогениды, не содержащие β -атома водорода, реагируют с комплексами нульвалентного палладия с образованием устойчивых алкильных комплексов палладия [29]. При наличии в молекуле алкилгалогенида β -атома водорода быстро протекает β -элиминирование гидрида металла, и σ -алкильный комплекс не выделяется.



Для комплексов палладия характерен механизм S_N2 -типа, поскольку хиральные бензилгалогениды реагируют с преимущественным обращением конфигурации при бензильном атоме углерода [30]. По этому механизму реагируют как первичные, так и вторичные бензилгалогениды.

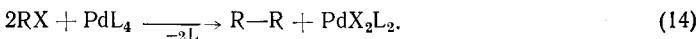


Предполагается, что наблюдаемая частичная рацемизация обусловлена не радикальным процессом, а обменом типа металл—металл между комплексом Pd(0) и Pd(II) [30].



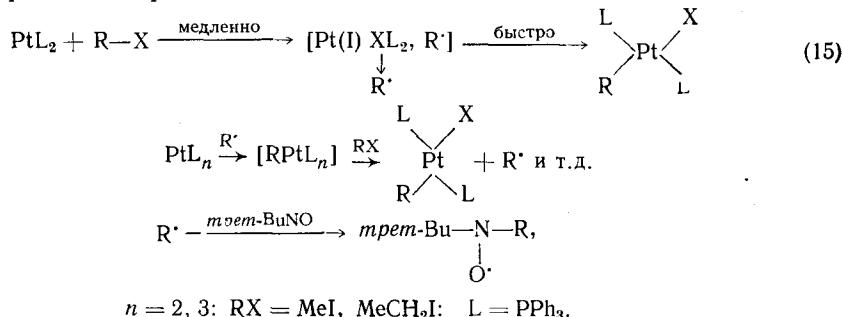
Реакция алкилирования комплекса палладия с более основным фосфином, $L=PEt_3$, так же осуществляется с обращением конфигурации, однако оптический выход довольно низок [31].

В реакциях таких субстратов, как 9-бромофлуорен, α -карбоэтоксибензилбромид и trimetilхлорсилан, наблюдается образование не продуктов окислительного присоединения, а соответствующих димеров [29]:

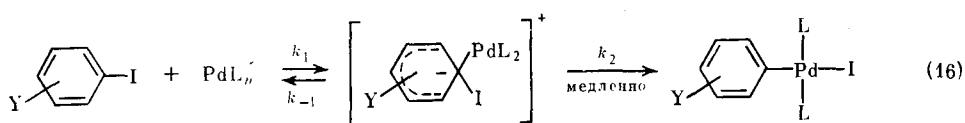


По сравнению с комплексами палладия(0) комплексы нульвалентной платины реагируют с органическими галогенидами предпочтительно по радикальному механизму [28, 32, 35]. Например, реакция n -бутилбромида и $\text{Pt}(PEt_3)_3$ ингибитируется гальвиноксилом. Следует отметить, что гальвиноксил реагирует с комплексом Pt(0) [28]. Иодистый метил реагирует с $\text{Pt}(PEt_3)_3$ с образованием продукта окислительного присоединения, причем реакция имеет суммарный второй порядок. Фиксация сво-

бодных радикалов радикальными ловушками, например *трет*-ВиNO, указывает на участие в реакции радикальных интермедиатов. Для этих реакций предложен радикальный цепной процесс, включающий стадию одноэлектронного переноса [28].

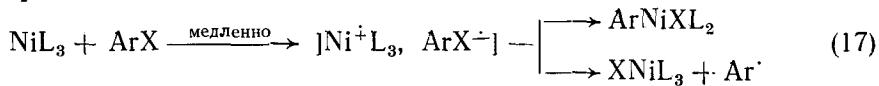


Для реакций ненасыщенных органических галогенидов предлагается механизм, включающий предварительное комплексообразование между органическим субстратом и комплексом $M(0)L_n$ [34].

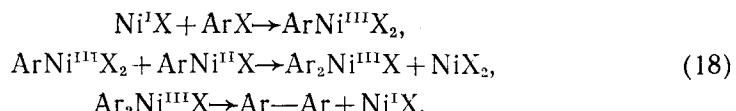


Реакционная способность арилгалогенидов в отличие от реакций ароматического нуклеофильного замещения [35] уменьшается в следующем ряду: I > Br > Cl. Электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре облегчают окислительное присоединение [36].

Окислительное присоединение арилгалогенидов к комплексам нульвалентного никеля приводит к образованию, наряду с *транс*-арилникеlem (II) галогенидом, парамагнитного комплекса Ni(I) [37, 38]. Их соотношение зависит от природы галогена в ArX, типа заместителя в кольце и растворителя. Реакция имеет суммарный второй порядок. Предполагается, что скорость определяющей стадией является одноэлектронное окисление комплекса Ni(0) арилгалогенидом, образующаяся при этом ион-радикальная пара распадается по двум независимым направлениям, давая продукт окислительного присоединения и комплекс Ni(I). Возможно, что стадия переноса электрона предшествует π -комплексообразование реагентов.

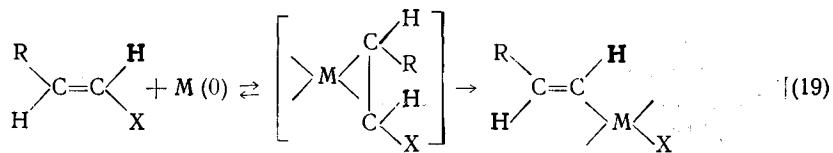


Следует отметить, что комплекс Ni(I) может реагировать с арилгалогенидами с образованием арильного комплекса Ni(III), однако эта реакция осуществляется намного медленнее, чем реакция ArX с Ni(0). Окислительное присоединение к Ni(I), согласно [38], является ключевой стадией в синтезе биарилов из арилгалогенидов в присутствии комплексов никеля и металлического цинка.



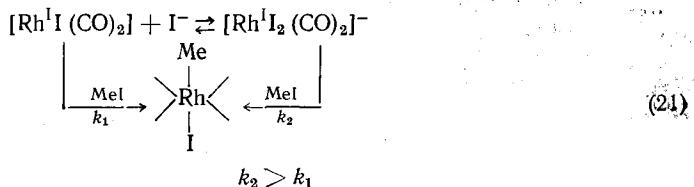
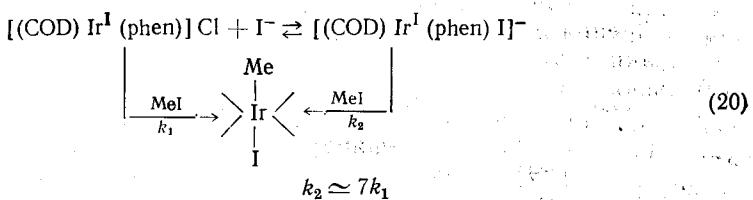
Реакция винилгалогенидов с комплексами платины, палладия и никеля осуществляются с сохранением *E*- или *Z*-конфигурации алкенильного фрагмента и приводят к получению σ -винильных комплексов этих металлов [39—44]. Предполагается [44], что окислительному присоединению предшествует образование π -олефинового комплекса. Соответст-

вующий олефиновый комплекс был выделен и охарактеризован в реакции пергалогенэтиленов с Pt(0) [45].

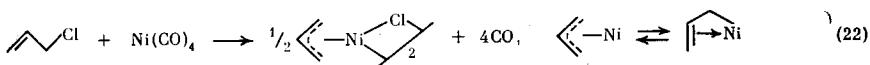


Маловероятно, что окислительное присоединение винилгалогенидов проходит через образование свободных радикалов, поскольку винильные радикалы легко подвергаются конфигурационной изомеризации [46].

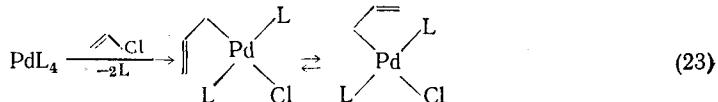
Описано несколько примеров анионного катализа в реакциях окислительного присоединения [47—49]. Координация анионов, таких как иодид-ион, приводит к образованию анионных комплексов, которые в реакциях окислительного присоединения гораздо активнее своих незаряженных аналогов. Из двух приведенных ниже примеров вторая реакция лежит в основе промышленного производства уксусной кислоты (Монсанто).



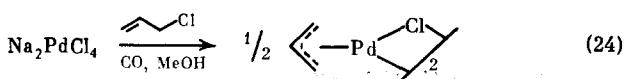
Аллилгалогениды более активны в реакциях окислительного присоединения, чем алкил-, винил- и арилгалогениды. Они легко реагируют с комплексами никелевой триады даже в отсутствие сильных донорных лигандов. Так, тетракарбонилникеля взаимодействует с аллилгалогенидами с образованием димерного π -аллильного комплекса [50]. Согласно данным ПМР в растворе устанавливается быстрое равновесие между σ - и π -комплексами.

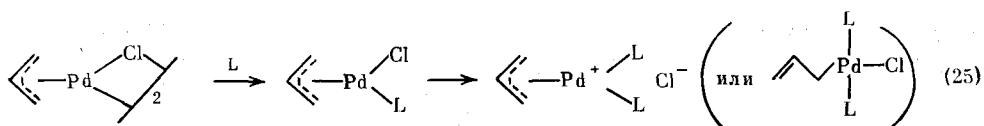


Реакция аллилхлоридов с тетракис-(трифенилfosфин)палладием приводит к получению равновесной смеси аллильных комплексов [51].

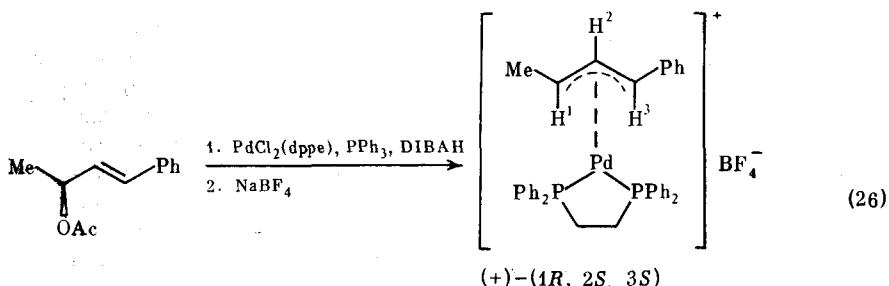


Генерируемый при восстановлении солей Pd(II) атомарный палладий взаимодействует с аллилхлоридами, давая бис-(π -аллилпалладийхлориды) [52]. При действии на этот комплекс избытка фосфина в зависимости от применяемого растворителя образуется либо катионный π -аллильный комплекс, либо σ -комплекс [51].

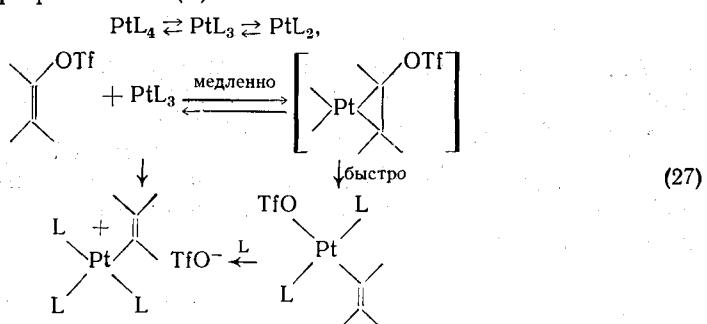




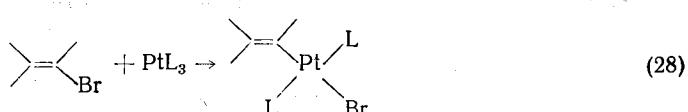
Окислительное присоединение аллильных субстратов к комплексам нульвалентного палладия протекает с обращением стехиометрической конфигурации [53].



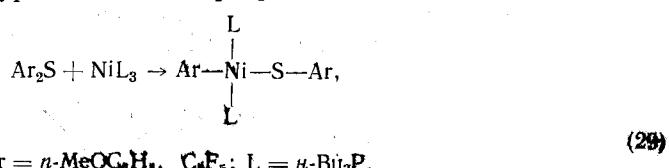
Наряду с органическими галогенидами в реакции окислительного присоединения вступают субстраты с другими уходящими группами, однако реакции этого типа изучены сравнительно мало. Напротив, известно большое число каталитических реакций металлоорганических соединений с органическими трифлатами [54], фосфатами [55], простыми и аллиловыми спиртовыми эфирами енолов [56, 57], сульфидами [58], теллуридами [59] и селенидами [60]. В работе [61] исследован механизм реакции винилтрифлатов с комплексами нульвалентной платины. Подробная характеристика продуктов реакции, изучение ее кинетики и стереохимии, сравнение реакционной способности винилтрифлатов, имеющих различное строение, исследование интермедиатов методом ЯМР позволили предложить механизм, включающий стадию образования π -комплекса винилтрифлата с Pt(0).



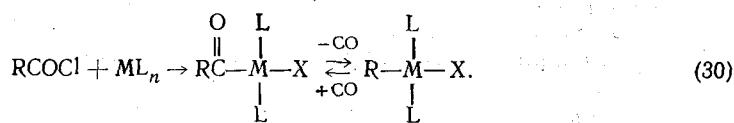
Следует отметить, что в реакциях винилбромидов с PtL_3 образуется не катионный комплекс, как в реакции с винилтрифлатами, а нейтральный.



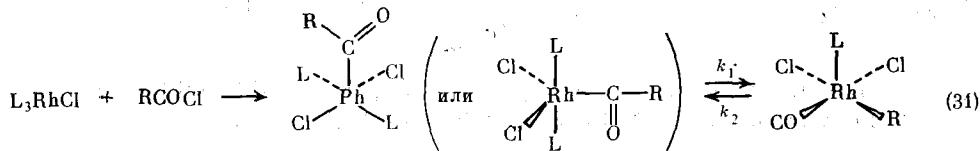
Взаимодействие диарилсульфидов с *трист-(три-*n*-бутилфосфин)никелем* приводит к получению обычных продуктов окислительного присоединения по связи углерод—серы, которые охарактеризованы данными ЯМР и рентгеноструктурного анализа [62].



Хлорангидриды карбоновых кислот вступают в реакцию окислительного присоединения с нульвалентными комплексами никеля, палладия и платины [63, 64]. Последующее декарбонилирование особенно легко происходит в случае никеля.



В реакциях ацилхлоридов с комплексами Rh(I) в зависимости от строения ацильной группы образуются квадратно-пирамидальные и тригонально-бипирамидальные комплексы.

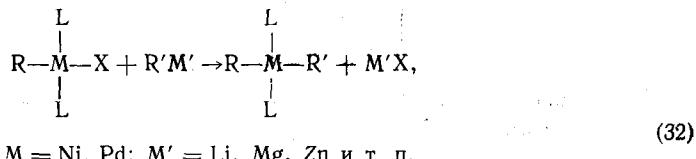


Перегруппировка ацильных комплексов в карбонильные комплексы родия при $R=C_6H_5CH_2$ протекает обратимо ($k_1/k_2=7 \cdot 10^{-2}$), а при $R=Ar$ — необратимо [65, 66].

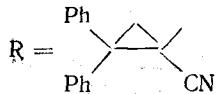
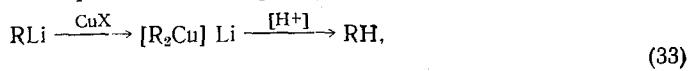
Образующиеся в результате окислительного присоединения d^8 -комплексы металлов-никелевой триады могут далее реагировать с органическими галогенидами, давая комплексы с d^6 -конфигурацией. Известны многочисленные примеры образования таких комплексов с участием двухвалентной платины [67], причем комплексы типа $fac\text{-}L_2PtMe_3$ были выделены и охарактеризованы. В работе [68] впервые получен и структурно охарактеризован комплекс Pd(IV), содержащий три σ -связанные метильные группы, $fac\text{-}[PdMe_3(bipy)]$, где bipy-2,2'-бипиридин.

III. РЕАКЦИИ ПЕРЕМЕТАЛЛИРОВАНИЯ

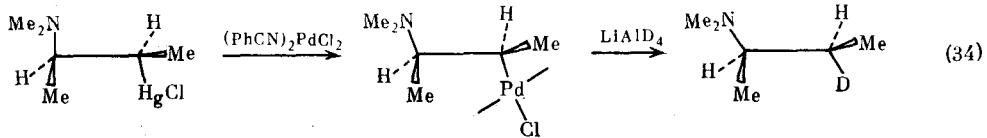
Следующей стадией каталитического цикла **кросс-сочетания металлоорганических соединений с органическими галогенидами** является **реакция переметаллирования**, в результате которой атом **галогена** в комплексе RMX_2 по реакции (32) замещается на **органическую группу R** металлоорганического соединения.



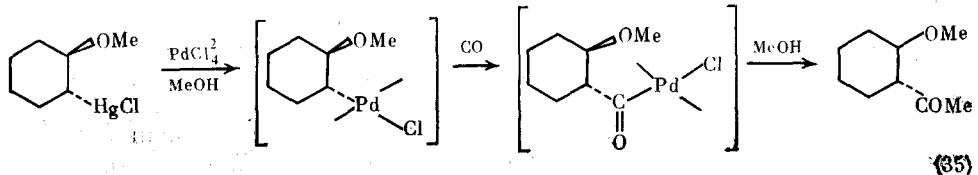
Следует отметить, что реакция переметаллирования является одним из общих методов синтеза комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лиганда σ -связанные органические группы. Она заключается во взаимодействии галогенидов переходных металлов с металлоорганическими соединениями непереходных элементов и позволяет получать соединения переходных металлов с одной и более σ -связанными органическими группами [21]. Детальный механизм переноса органической группы из металлоорганического соединения непереходного металла на переходный металл в настоящее время еще не установлен, но в рядах случаев показано, что этот процесс протекает стереоспецифично. Так, циклопропильная группа из соответствующего литиевого реагента переносится на атом меди с сохранением конфигурации [69].



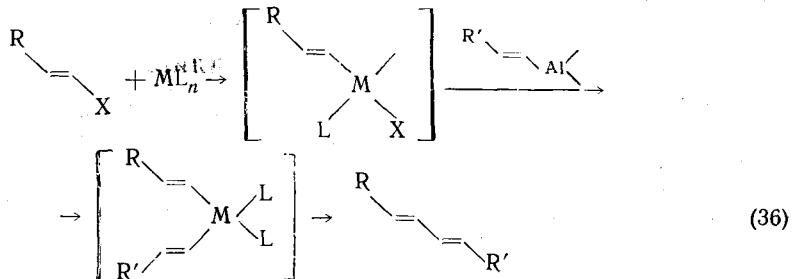
Широко используемыми исходными веществами для получения комплексов переходных металлов являются ртутьорганические соединения [70]. Механизм реакции в этом случае классифицируется как электрофильное расщепление связи углерод — ртуть галогенидом переходного металла. Алкильная группа ртутьорганических соединений переходит на Pd(II) с сохранением конфигурации, что было показано в реакциях *эритро*- и *треко*-изомеров β -аминоэтилмеркурхлоридов с бензонитрильным комплексом хлорида палладия [71].



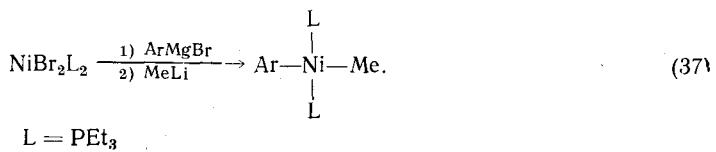
Сохранение конфигурации в реакции переметаллирования наблюдается и в случае циклогексильных соединений ртути [72].



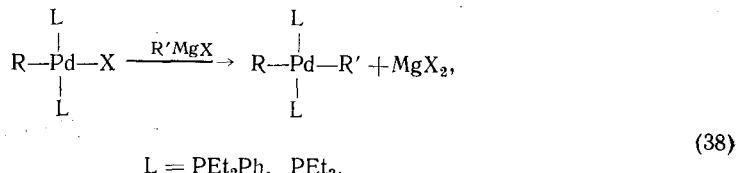
Сохранение геометрии двойной связи в реакциях винилаланов с винилгалогенидами, катализируемых комплексами никеля и палладия, рассматривается как результат сохранения конфигурации sp^2 -атома углерода на всех стадиях катализитического цикла [73].



По реакции переметаллирования получены комплексы никеля(II), содержащие две σ -связанные органические группы [74].

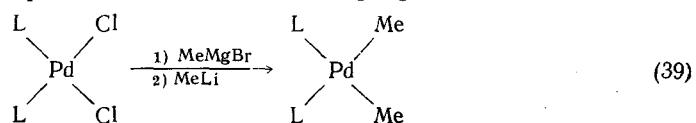


транс-Конфигурация полученных в работе [74] комплексов никеля определена методом ЯМР ^{31}P . В реакциях реагентов Гриньяра с комплексами RPdXL_2 , получаемых при окислительном присоединении RX к $\text{Pd}(0)$, образуются *транс*- RPdR'L_2 [19, 75].

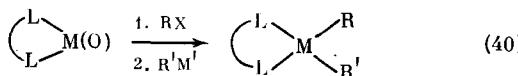


Соответствующие *цикло*-палладиевые комплексы синтезируют из *цикло*- PdCl_2L_2 последовательным переметаллированием с помощью магний-

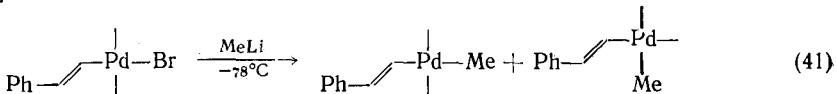
органических и литийорганических соединений [76].



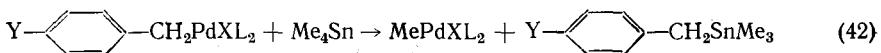
Комплексы Ni и Pd с бидентатными лигандами, имеющие закрепленную конфигурацию, могут реагировать с органическими галогенидами и далее с металлоорганическими соединениями с образованием соответствующих *цис*-диорганокомплексов никеля и палладия.



Методом ЯМР ^{31}P было показано, что реакция перemetаллирования между *транс*-(*E* или *Z*)-стирильными комплексами палладия и метиллитием приводит к смеси *транс*- и *цис*-стирил(метильных) комплексов палладия [77].



Взаимодействие бензильных комплексов Pd(II) с тетраметилоловом в ГМФА при 25°C приводит не к обмену атома галогена в комплексе Pd на метильную группу, а к обмену органическими группами [78].



Взаимодействие литийорганических соединений с комплексами L_2PdCl_2 приводит к три- и тетраорганопалладатам [79]. Устойчивость этих соединений к восстановительному элиминированию (см. ниже), по-видимому, является причиной инертности ацетиленидов лития в реакциях кросс-сочетания [15].

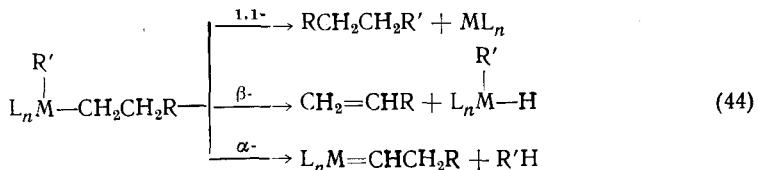
IV. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Восстановительное элиминирование — процесс, обратный окислительному присоединению, протекает с образованием связи между лигандами X и Y и восстановлением металла. Этот тип превращений особенно важен, поскольку именно так происходит выделение органического продукта в конце каталитического цикла кросс-сочетания, да и в большинстве других гомогенных каталитических реакций.

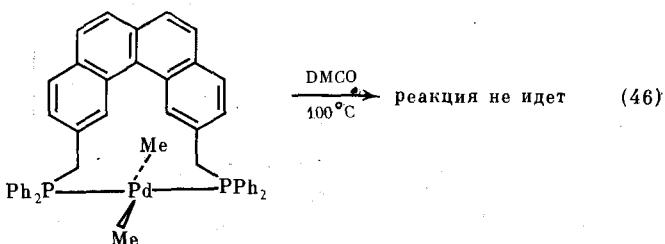
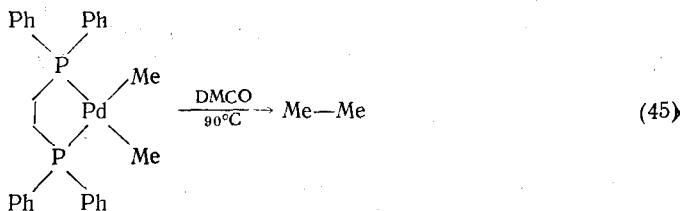


С закономерностями протекания реакций восстановительного элиминирования, сопровождающихся образованием связей углерод — углерод, углерод — водород и углерод — гетероатом, можно ознакомиться в обзоре [80]. Здесь же мы ограничимся в основном рассмотрением реакций, в результате которых образуются соединения со связью углерод — углерод.

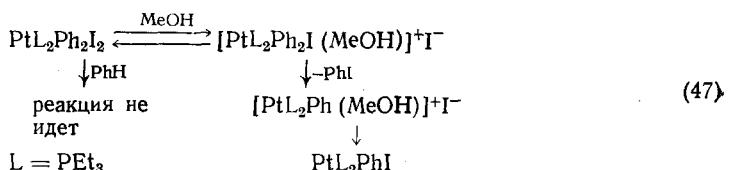
Для алкильных комплексов переходных металлов наиболее характерно β -элиминирование. Если этот путь распада невозможен (нет β -атома водорода, отсутствие свободного координационного места у металла в комплексе и т. п.), комплекс подвергается α -элиминированию или 1,1-восстановительному элиминированию.



1,1-Восстановительное элиминирование двух органических групп, приводящее к образованию новой связи углерод — углерод, является конечной стадией каталитического процесса кросс-сочетания. Перед осуществлением восстановительного элиминирования лиганды должны занять *цикло*-положение. Из приведенных ниже примеров видно, что если *цикло*-метильные лиганды легко элиминируют в виде этана, то при их *транс*-расположении реакция не протекает [76].



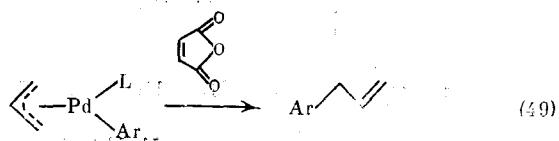
Положительный заряд на комплексе способствует увеличению скорости восстановительного элиминирования. Так, комплекс Pt(IV) устойчив в бензole, но легко элиминирует иодбензол в метаноле. Катионный комплекс, возникающий в результате диссоциации иодид-иона, по-видимому, элиминирует иодбензол намного быстрее, чем нейтральный комплекс [81].



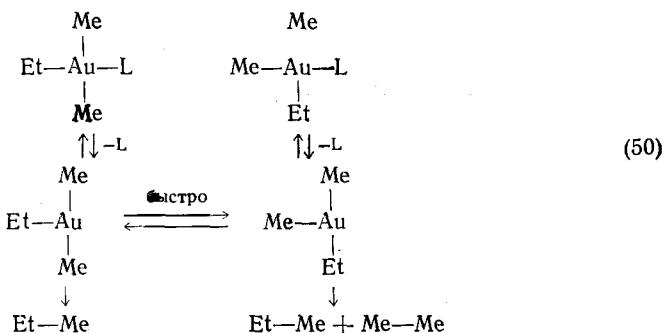
Для инициирования восстановительного элиминирования может быть использовано окисление. В работе [82] показано, что при термолизе нейтрального комплекса $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$ выделяется этилен и этан, что является результатом первоначального β -элиминирования. Двухэлектронное окисление комплекса электрохимически или под действием $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ приводит к быстрому и селективному образованию бутана.



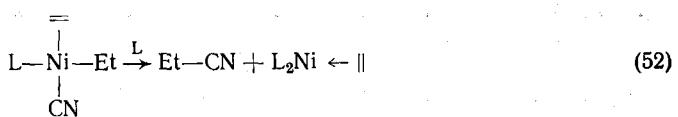
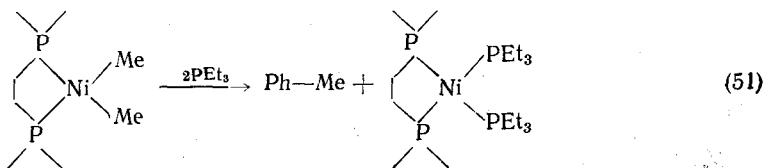
Даже образование комплексов с переносом заряда с олефинами, содержащими электроноакцепторные заместители, может инициировать элиминирование алканов из диалкильных комплексов $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$ [83]. Такие олефины, как малеиновый ангидрид и тетраацианоэтилен вызывают восстановительное элиминирование продуктов сочетания типа аллил — аллил и аллил — арил из π -аллильных комплексов палладия [84, 85].



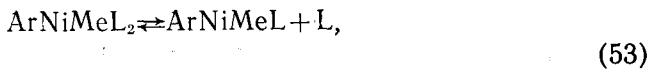
Ускоряющий эффект положительного заряда не требует каких-либо дополнительных объяснений, поскольку процесс восстановительного элиминирования по своей сути является окислением двух органических лигандов атомом металла. В процессе диссоциации лигандов (даже нейтральных) происходит увеличение реального положительного заряда на металлическом центре и скорость восстановительного элиминирования возрастает. Планарные комплексы золота R_3AuL подвергаются восстановительному элиминированию через образование трехкоординационных T -образных интермедиатов. Поскольку *цис*- и *транс*- $EtMe_2AuL$ при разложении дают этиан и пропан в одинаковом отношении, был сделан вывод, что T -образные комплексы изомеризуются быстрее, чем элиминируются $R-R$ [86].



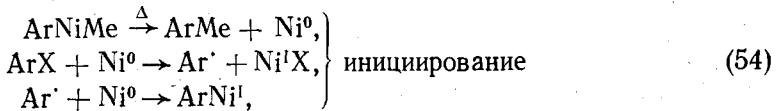
Однако некоторые реакции восстановительного элиминирования не требуют предварительной диссоциации лиганда. Известны примеры, когда процесс элиминирования ускоряется, если имеет место координация другого лиганда [87, 88].

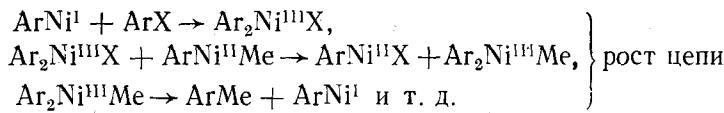


Согласно [74], для восстановительного элиминирования в случае плоских комплексов никеля $ArNiMe(PEt_3)_2$ существуют два конкурентных пути. При термолизе комплекса реализуется диссоциативный механизм, при котором происходит предварительное отщепление лиганда.

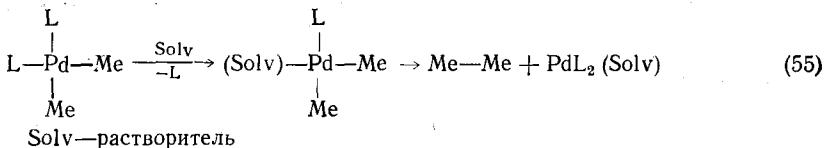


Арилгалогениды индуцируют второй путь распада, который представляет собой радикальный цепной процесс с участием парамагнитных частиц $Ni(I)$ и $Ni(III)$. На радикальный характер этого пути указывает образование радикальных продуктов, наличие индукционного периода, сильное влияние промоторов и ингибиторов на скорость реакции.



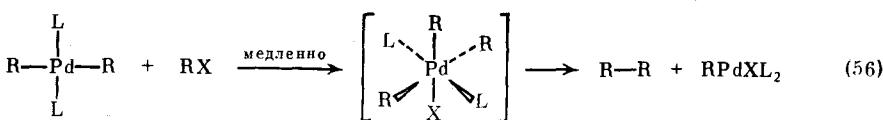


Закономерности восстановительного элиминирования изучены наиболее подробно для комплексов R_2PdL_2 . Установлено, что элиминирование этана из *цис*- Me_2PdL_2 является реакцией первого порядка и осуществляется по диссоциативному механизму [89].



Теоретические расчеты процесса восстановительного элиминирования этана из *бис*-(фосфин)диметилпалладиевых комплексов подтверждают этот механизм [90]. Основные выводы, полученные в результате этих расчетов, сводятся к следующему. Сильные донорные лиганды, находящиеся в *транс*-положении к метильным группам, затрудняют элиминирование. Восстановительное элиминирование этана из 4-координационных комплексов *цис*- Me_2PdL_2 разрешено по симметрии, и легкость его протекания определяется энергией антисимметричной b_2 -орбитали комплекса палладия. Величина энергетического барьера для элиминирования из палладиевых комплексов намного превышает соответствующее значение для комплексов никеля, у которых энергия b_2 -орбитали ниже. Энергия активации реакции элиминирования этана из 3-координационных *T*- и *Y*-образных интермедиатов меньше, чем из Me_2PdL_2 . Энергетический барьер изомеризации одной *T*-структуры в другую значительно выше, чем барьер для элиминирования из *T*- или *Y*-образных комплексов (ср. с восстановительным элиминированием $\text{R}-\text{R}$ из R_2AuL [50]).

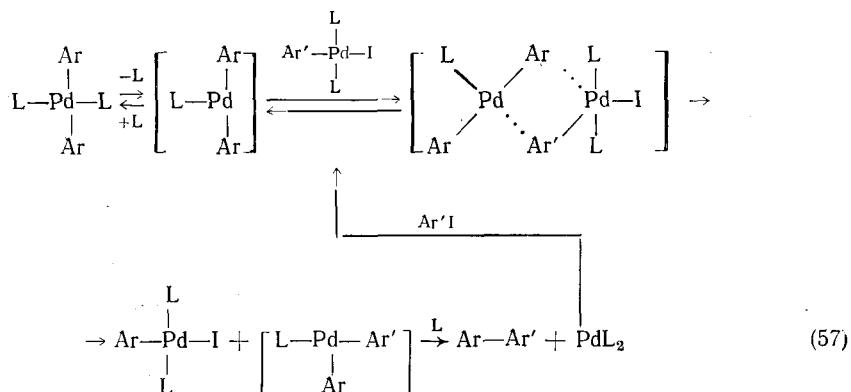
С этих позиций становится понятным, почему комплексы *транс*- R_2PdL_2 , которые часто принимают участие в каталитических реакциях кросс-сочетания, должны предварительно изомеризоваться в *цис*- R_2PdL_2 . Для изомеризации необходимы координирующие растворители (ТГФ, ДМСО, ДМФА) или дополнительные фосфиновые лиганды, т. е. *транс*-*цис*-изомеризация осуществляется по ассоциативному механизму [76]. Если по пространственным причинам *транс*-*цис*-изомеризация невозможна, то комплекс устойчив к восстановительному элиминированию (см. (46)). Однако этот комплекс реагирует с CD_3I уже при 20°C , давая исключительно 1,1,1-тридейтероэтан [76]. Ускорение образования этана в присутствии CH_3I наблюдалось и в случае *цис*-диметильных комплексов палладия [89]. Эти данные свидетельствуют, по мнению авторов [89], о том, что процесс восстановительного элиминирования $\text{R}-\text{R}$ из R_2PdL_2 в присутствии органического галогенида протекает через промежуточное образование интермедиата палладия (IV).



В работе [68] сообщается о выделении и полной характеристике комплекса $\text{Pd}(\text{IV})$, *fac*- $\text{Me}_3\text{PdI}(\text{bipy})$. Возможность участия интермедиатов $\text{Pd}(\text{IV})$ критически обсуждается в работе [91].

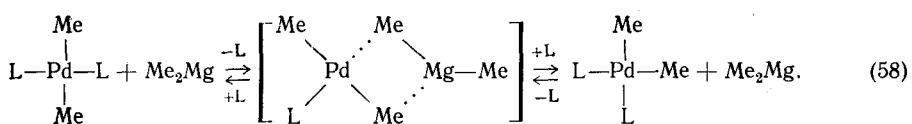
Ускорение восстановительного элиминирования биарилов из *транс*- Ar_2PdL_2 в присутствии арилиодида, согласно [92], обусловлено не промежуточным образованием комплексов $\text{Pd}(\text{IV})$, а быстрой изомеризацией *транс*- Ar_2PdL_2 в *цис*-комплекс под действием *транс*- $\text{Ar}'\text{PdIL}_2$, кото-

рый получается в результате окислительного присоединения $\text{Ag}'\text{I}$ к комплексу $\text{Pd}(0)$.

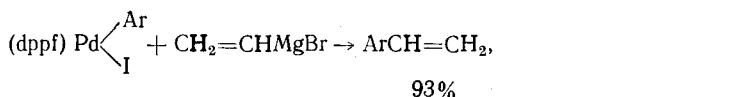
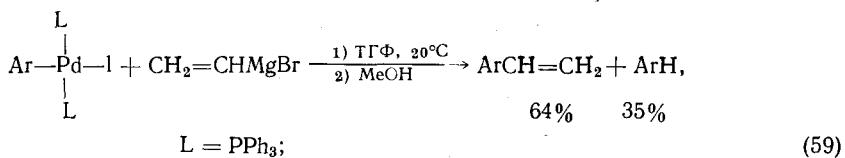


Изомеризация Ar_2PdL_2 , катализируемая $\text{Ar}'\text{PdIL}_2$, сопровождается интенсивным обменом органическими группами, что приводит к образованию трех типов биарилов: ArAr' , Ar_2 и Ar'_2 [92].

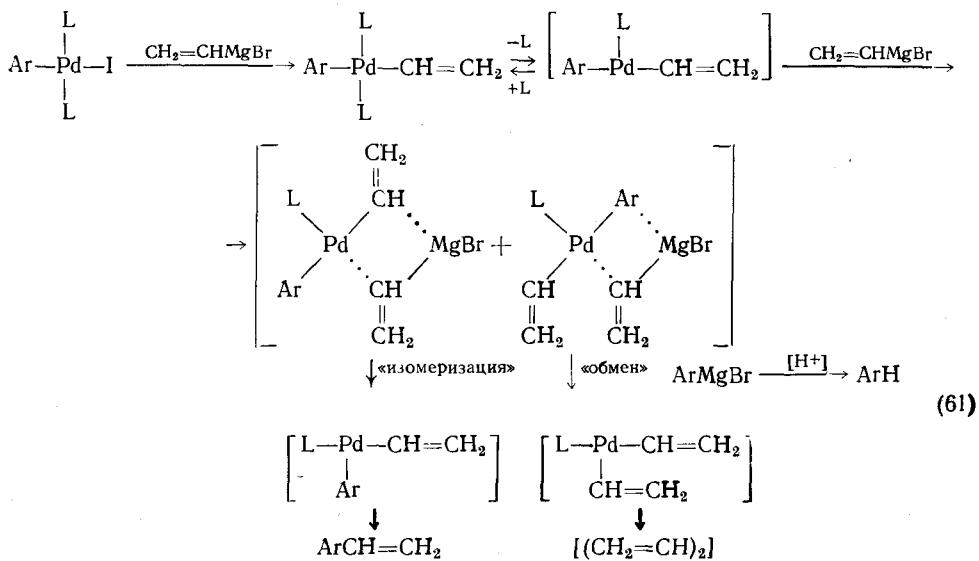
Однако в условиях проведения катализитических реакций магнийорганических соединений ($RX : R'MgX : PdL_n = 1 : 1,5 : 0,01$) процесс (57) представляется маловероятным, поскольку комплекс $RPdXL_2$ быстро реагирует с $R'MgX$, давая $RPdR'L_2$. В то же время в [79] показано, что *транс-циклоизомеризация* легко протекает под действием магнийорганических соединений.



В этой связи представляется более вероятным, что в условиях реального катализитического цикла кросс-сочетания RX с R'MgX *цис*-*транс*-изомеризация протекает под действием магнийорганического соединения. В пользу этого предположения свидетельствуют данные работы [93], в которой изучен состав продуктов реакций комплексов *транс*-ArPdIL₂ и *цис*-ArPdI(dppf), где dppf — 1,1'-*бис*-(дифенилфосфин)ферроцен, с винилмагнийбромидом (ArPdIL₂ : CH₂=CHMgBr = 1 : 100).



Следует отметить, что соответствующие катализитические реакции $n\text{-IC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ с $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ приводят к тем же типам продуктов. Полученные результаты обобщены на схеме (61). Существенным моментом здесь является взаимодействие *транс*-*T*-образного интермедиата $\text{ArPd}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{L}$ с винилмагнийбромидом, которое осуществляется по двум независимым направлениям: по пути *транс*-*цикло*-изомеризации и по пути обмена органическими группами между палладий- и магнийорганическими соединениями.

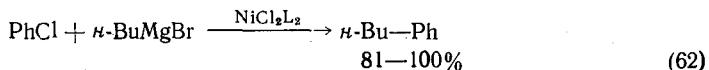


Если бы процесс *транс*-*цик*-изомеризации осуществлялся под действием комплекса ArPdIL_2 , то среди продуктов реакции (59) должен был бы присутствовать *4,4'*-кватерфенил.

Отсутствие побочных продуктов в реакциях с участием комплексов палладия с бидентатными лигандами, обеспечивающими моно- и диорганическим комплексам *цик*-конфигурацию, позволяет предположить, что реакции перemetаллирования и последующего восстановительного элиминирования в этом случае осуществляются намного быстрее, чем обменные процессы.

V. ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ В КОМПЛЕКСЕ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

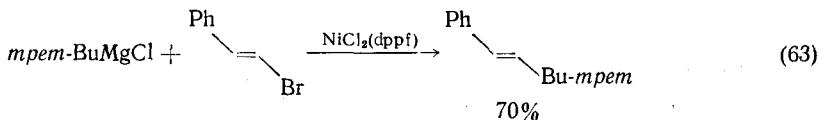
Для успешного проведения реакций кросс-сочетания решающее значение имеет правильный выбор лигандов в комплексе никеля или палладия. В [94] проведено сравнение различных комплексов никеля в качестве катализаторов реакции хлорбензола с *n*-бутилмагнийбромидом.



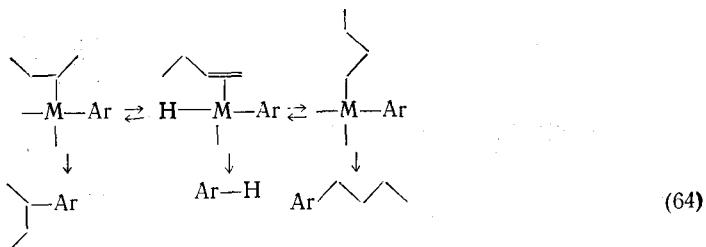
$\text{L}_2 = \text{dppp}$ (*1,3-бис*-(дифенилфосфино)пропан), dmppf (*1,1'-бис*-(диметилфосфино)(ферроцен)

Комплексы никеля с другими фосфиновыми лигандами оказались малоэффективными катализаторами реакции (62). В общем случае выбор лиганда зависит от структуры органических групп в RX и R'MgX [94].

В работах [95, 96] было показано, что применение в качестве катализатора комплексов никеля или палладия, содержащих бидентатный лиганд — *1,1'-бис*-(дифенилфосфино)ферроцен(dppf), позволяет селективно, с высокими выходами осуществить кросс-сочетание *n*-, *втор-* и *трет*-алкилмагнийгалогенидов с арил- и винилгалогенидами.



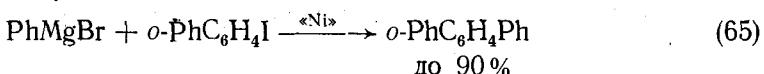
Правильный выбор лигандов особенно важен в реакции алкилирования арилгалогенидов, когда имеет место изомеризация *втор*-алкильного радикала, а также восстановление ArX до ArH . Механизм побочных реакций изомеризации и восстановления рассматривается в [97] (схема 64).



Отсутствие побочных продуктов при использовании в качестве лигандов dppf свидетельствует о том, что в этом случае восстановительное элиминирование с образованием *втор.-Ви*-Ar происходит значительно быстрее, чем β -элиминирование.

Селективность и катализическая активность комплексов палладия с бидентатными Р-лигандами зависят от расстояния между двумя дифенилфосфиновыми группами [98]. Увеличение угла Р—Pd—Р в последовательности dppe < dppp < dppf и уменьшение угла Cl—Pd—Cl в ряду dppe > dppp > dppf совпадает с ростом селективности соответствующих комплексов палладия в реакции алкилирования. Увеличение селективности, вероятно, связано с ускорением восстановительного элиминирования при большем сближении органических групп в комплексе *цикло*-(*втор.-Ви*)PdAr₂L₂ при переходе от dppe к dppp и dppf.

В работе [99] показано, что высокой катализической активностью в реакциях арильных реагентов Гриньяра с арилгалогенидами обладают комплексы никеля, содержащие би- и тетрадентатные лиганды (β -дикетоны, β -тиокетоны, β -кетоимины, аминокислоты, диамины и т. п.).



Недавно [100] была продемонстрирована высокая катализическая эффективность комплекса PdCl₂(dppf) в реакциях алкильных соединений бора с арил- и алкенилгалогенидами.

В заключение следует отметить, что из всех применяемых в настоящее время катализаторов кросс-сочетания комплекс палладия PdCl₂(dppf) по своей высокой активности и селективности является наиболее универсальным.

ЛИТЕРАТУРА

- Posner G. H. // Org. React. 1975. V. 22. P. 253.
- Posner G. H. An introduction to synthesis using organocopper reagents. N. Y.: Wiley Intersci., 1980.
- Tamao K., Sumitani K., Kumada M. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 98. P. 4374.
- Corriu R. J. P., Masse J. P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 144.
- Yamamura M., Moritani I., Murahashi S. // J. Organometal. Chem. 1975. V. 91. P. C39.
- Negishi E., King A. O., Okukado N. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 1821.
- Negishi E., Baba S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 596.
- Negishi E., Van Horn D. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3168.
- Miyaura N., Suzuki A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 866.
- Stille J. K. // Angew. Chem. 1986. Bd. 98. S. 504.
- Бумагин Н. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1619.
- Trost B. M. // Tetrahedron. 1977. V. 33. P. 2615.
- Kumada M. // Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 669.
- Negishi E. // Ibid. 1981. V. 53. P. 2333.
- Negishi E. // Accounts Chem. Res. 1982. V. 15. P. 340.
- Hegedus L. S. // J. Organometal. Chem. 1984. V. 261. P. 283.
- Brown J. M., Colley N. A. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 1031.
- Fauvarque J.-F., Jutand A. // Bull. Chem. Soc. France. 1976. P. 765.
- Fittion P., Rick F. A. // J. Organometal. Chem. 1971. V. 28. P. 287.
- Parshall G. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2360.
- Collman J. P., Hegedus L. S. Principles and applications of organotransition metal chemistry. California: University Science Books. Mill Valle, 1980. 716 p.
- Chock P. B., Halpern J. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3511.
- Pearson R. G., Miur W. R. // Ibid. 1970. V. 92. P. 5519.
- Collman J. P., Sears C. T. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 27.
- Kubota M. et al. // Inorg. chem. acta. 1973. V. 7. P. 195.
- Bradley J. S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4043.

27. Whitesides G. M., Boschetto D. J./Ibid. 1971. V. 93. P. 1529.
 28. Lappert M. F., Lednor P. W./Adv. Organometal. Chem. 1976. V. 14. P. 345.
 29. Stille J. K., Lau K. S. Y./J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5841.
 30. Lau K. S. Y., Wong P. K., Stille J. K./Ibid. 1976. V. 98. P. 5832.
 31. Becker Y., Stille J. K./Ibid. 1974. V. 96. P. 838.
 32. Kramer A. V., Osborn J. A./Ibid. 1974. V. 96. P. 7832.
 33. Kramer A. V., Labinger J. A., Bradley J. S., Osborn J. A./Ibid. 1974. V. 96. P. 7145.
 34. Fauvarque J.-F., Pfleiderer F., Troupel M./J. Organometal. Chem. 1981. V. 208. P. 419.
 35. Bennett J. F./Quart. Rev. Chem. Soc. 1956. V. 12. P. 1.
 36. Fitton P., Rick E. A./J. Organometal. Chem. 1971. V. 28. P. 287.
 37. Tsou T. T., Kochi J. K./J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6319.
 38. Tsou T. T., Kochi J. K./Ibid. 1979. V. 101. P. 7547.
 39. Fitton P., McKeon J. E./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. P. 4.
 40. Cassar L., Giarrusso A./Gazz. Chim. Ital. 1973. V. 103. P. 793.
 41. Mann B. E., Shaw B. L., Tucker N. I./J. Chem. Soc. A. 1971. P. 2667.
 42. Lewis J. et al./J. Organometal. Chem. 1974. V. 32. P. C62.
 43. Johnson B. F. G. et al./J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 34.
 44. Rajarain J., Pearson R. G., Ibers J. A./J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2103.
 45. Ashley-Smith J., Green M., Wood D. C./J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1847.
 46. Whitesides G. M. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1379.
 47. Waal D. J. A. de., Gerber T. I. A., Louw W. J./Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 1259.
 48. Forster D./J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 951.
 49. Hickey C. E., Maitlis P. M./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1609.
 50. Corey E. J., Semmelhack M. F./J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2755.
 51. Åkermark B. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3037.
 52. Dent N. T., Long R., Wilkinson A. J./J. Chem. Soc. 1964. P. 1585.
 53. Hayashi T. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7767.
 54. Scott W. J., Grips G. T., Stille J. K./Ibid. 1984. V. 106. P. 4630.
 55. Takai K., Oshima K., Nazaki H./Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 2531.
 56. Wenkert E. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2246.
 57. Hayashi T., Katsuro Y., Kumada M./Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 3915.
 58. Tiecco M., Testaferri L., Tingoli M. et al./Ibid. 1982. V. 23. P. 4629.
 59. Uemura S., Fukuzawa S./Ibid. 1982. V. 23. P. 1181.
 60. Okamura H., Miura M., Kosugi K., Takei H./Ibid. 1980. V. 21. P. 87.
 61. Stang P. J. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3347.
 62. Wenkert E., Shepard M., McPhail A. T./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1390.
 63. Otsuka S., Nakamura A., Yoshida T./J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 7196.
 64. Suzuki K., Nishida M./Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 2887.
 65. Jardine F. H./Progr. Inorg. Chem. 1981. V. 28. P. 63.
 66. Baird M. C./The chemistry of acid derivatives/Ed. S. Potai. N. Y.: Wiley, 1979. Suppl. B. Part 2. P. 825.
 67. Hartley F. R./Comprehensive organometallic chemistry. N. Y.: Pergamon Press, 1982. V. 6. P. 587.
 68. Byers P. K. et al./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966. P. 1722.
 69. Periasamy M. P., Walbrosky H. M./J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5930.
 70. Larock R. C./Angew. Chem. Internat. Ed. 1978. V. 17. P. 27.
 71. Backvall J.-E., Åkermark B./J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 82.
 72. Stille J. K., Wong P. K./J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 335.
 73. Baba S., Negishi E./J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 6729.
 74. Smith G., Kochi J. K./J. Organometal. Chem. 1980. V. 198. P. 199.
 75. Ozawa F. et al./Organometallics. 1986. V. 5. P. 2144.
 76. Gillie A., Stille J. K./J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4933.
 77. Loar M. K., Stille J. K./Ibid. 1981. V. 103. P. 4174.
 78. Milstein D., Stille J. K./Ibid. 1979. V. 101. P. 4992.
 79. Nakazawa H., Ozawa F., Yamamoto A./Organometallics. 1983. V. 2. P. 241.
 80. Stille J. K., Lau K. E. Y./Accounts. Chem. Res. 1978. V. 10. P. 343.
 81. Ettore R./Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969. V. 5. P. 45.
 82. Lau W., Huffman J. C., Kochi J. K./Organometallics. 1982. V. 1. P. 155.
 83. Yamamoto T., Yamamoto A., Ikeda S./J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3350.
 84. Goliaszewski A., Schwartz J./Ibid. 1984. V. 106. P. 5028.
 85. Kurosawa H., Emoto M., Urabe A. et al./Ibid. 1985. V. 107. P. 8253.
 86. Komiya S. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 7255.
 87. Komiya S., Abe Y., Yamamoto A., Yamamoto T./Organometallics. 1983. V. 2. P. 1466.
 88. McKinney R. J., Roe C. D./J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8181.
 89. Moravskiy A., Stille J. K./Ibid. 1981. V. 103. P. 4182.
 90. Tatsumi K. et al./Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 54. P. 1857.
 91. Бумагин Н. А. и др./Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 457.
 92. Ozawa F. et al./J. Organometal. Chem. 1987. V. 330. P. 253.
 93. Бумагин Н. А. и др./Журн. Металлоорган. химии. 1989. Т. 2. С. 893.
 94. Tamao K., Sumitani K., Kiso Y. et al./Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. P. 1958.
 95. Hayashi T., Konishi M., Yokota K., Kumada M./Chem. Lett. 1980. P. 767.
 96. Hayashi T., Konishi M., Kumada M./Tetrahedron Lett. 1979. P. 1871.
 97. Tamao K. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 9268.
 98. Hayashi T., Konishi M., Kobori Y. et al./Ibid. 1984. V. 108. P. 158.
 99. Ibuki E., Ozasa S., Fujioka Y. et al./Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 821.
 100. Miyaura N. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 314.