

УДК 541.49

© 1990 г.

## ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ И СВОБОДНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

*Кукушкин В. Ю.*

Рассмотрены процессы дезоксигенирования координированных молекул  $R_2SO$  ( $R = \text{Alk}, \text{Ar}$ ), протекающих с образованием диалкил- и диарил-сульфидных комплексов. Систематизированы реакции восстановления свободных сульфоксидов с участием комплексов и ионов металлов. На конкретных примерах показано, какие задачи синтеза могут решаться при использовании различных дезоксигенирующих реагентов и систем реагентов.

Библиография — 126 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1453
II. Реакции с участием галогеноводородных кислот . . . . .	1453
III. Процессы превращения диметилсульфоксида в системах типа $M-DMCO-RX$ . . . . .	1455
IV. Взаимодействие внутрисферного $DMCO$ в комплексах $Pt(II)$ с $SOCl_2$ . . . . .	1455
V. Дезоксигенирование сульфоксидов, координированных к $Pt(II)$ , системой реагентов $PCl_5/ROH$ . . . . .	1457
VI. Превращение сульфоксидов под действием ионов металлов в низких степенях окисления . . . . .	1458
VII. Реакции сульфоксидов с комплексами $Mo(IV)$ . . . . .	1459
VIII. Процессы с участием систем ион металла — восстановитель . . . . .	1460
IX. Восстановление сульфоксидов карбонильными или карбеновыми лигандами в комплексах . . . . .	1461
X. Процессы, протекающие в сульфоксидфосфиновых комплексах . . . . .	1462
XI. Другие реакции дезоксигенирования сульфоксидов . . . . .	1463
XII. Заключение . . . . .	1463

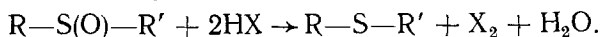
### I. ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к сульфоксидам во многом определяется той ролью, которую они сыграли и играют в развитии теоретических представлений химии, а также в решении ряда практических задач. Одним из важных свойств молекул  $R_2SO$  является их способность к дезоксигенированию с образованием сульфидов  $R_2S$ . Число публикаций на эту тему достаточно велико (см., например, [1–9]). Большая часть этих работ посвящена дезоксигенированию свободных молекул сульфоксидов, тогда как реакции восстановления координационно-связанных молекул  $R_2SO$  рассматриваются мало (см. [7–9]) или вообще не рассматриваются. Учитывая то, что дезоксигенирование координированных сульфоксидов представляет теоретический интерес в контексте исследований реакций координированных лигандов, а также то, что процессы восстановления внутрисферных молекул  $R_2SO$  могут иметь препаративное значение для получения комплексов, содержащих в своем составе сульфиды  $R_2S$ , мы решили восполнить этот пробел, тем более, что за последние 8–10 лет появилось много фактических данных по реакциям восстановления молекул  $R_2SO$  в комплексах металлов.

### II. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ

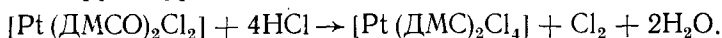
Первые работы по дезоксигенированию свободных сульфоксидов посредством  $HX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) были выполнены в начале XX в. [10–

13]. В обзорной статье [5] отмечено, что в общем виде реакции восстановления такого типа могут описываться следующим уравнением:



Констатируется также, что интермедиатом в данном процессе является галогенсульфониевая соль  $[R-\overset{+}{S}(X)-R']X^-$ , которая в зависимости от  $X$ , а также от природы  $R$  и  $R'$  либо восстанавливается до соответствующего сульфида  $RSR'$ , либо разлагается с образованием смеси продуктов, среди которых, в частности, были идентифицированы  $RCI$  и  $RSH$ .

Впервые дезоксигенирование диметилсульфоксида (ДМСО) в комплексе металла было осуществлено в 1968 г. [14] при исследовании взаимодействия  $[Pt(ДМСО)_2Cl_2]$  с соляной кислотой. На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа продукт реакции был идентифицирован как  $[Pt(ДМС)_2Cl_4]$ , где ДМС — диметилсульфид. Было высказано предположение [14], что процесс протекает в соответствии со следующим брутто-уравнением:

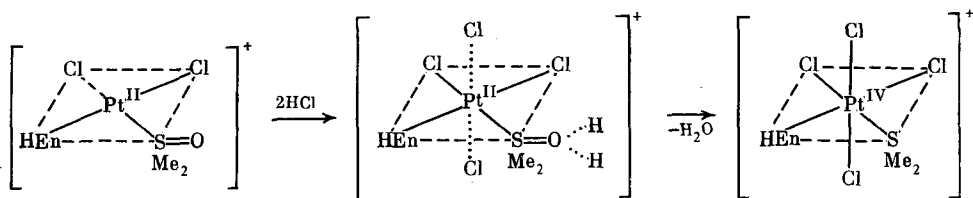


Однако отмечалось, что эта реакция сопровождается другими побочными процессами и конечный комплекс  $Pt(IV)$  оказывается загрязненным неидентифицированными продуктами синтеза.

В том же 1968 г. появилась статья [15], в которой было описано, в частности, взаимодействие  $PdCl_2$  с тетраметилсульфоксидом (ТМСО) в ацетоне, насыщенном безводным  $HCl$ . Отмечалось, что реакция  $PdCl_2$  с ТМСО идет довольно быстро и приводит к комплексу  $[Pd(C_4H_8S)_2Cl_2]$  с координированными молекулами тетраметилсульфида. К сожалению, авторы [15] не исследовали и не обсуждали механизм протекания этой реакции.

В 1970-е годы химия сульфоксидных комплексов начинает быстро развиваться [7, 16–19]. Однако в литературе появляются лишь два свидетельства о процессе дезоксигенирования молекул  $R_2SO$  в комплексах. Так, в работе [20] отмечается, что соединения типа  $[Pt(Ам)_2 \cdot (ДМСО)Cl]Cl$  ( $Ам$  — амин) в водной хлорной кислоте ( $[HClO_4] > 1,0$  моль/л) превращаются в диметилсульфидные производные  $Pt(IV)$ , но эти продукты выделены и охарактеризованы не были. В публикации [21] приводится методика получения комплекса *цис*- $[Pt \cdot (ДМСО)(C_2H_4)Cl_2]$  из  $K[Pt(ДМСО)Cl_3]$  и этилена в среде водной  $HCl$ . При этом отмечается, что избыток кислоты приводит к катализируемой платиной реакции восстановления диметилсульфоксида. Однако и в этой статье никаких подробностей эксперимента не приводится.

Работы по исследованию процессов дезоксигенирования внутрисферных сульфоксидов стали активно проводиться лишь в последнее время. Показано [22], что при растворении комплекса  $[Pt^{II}(En)(ДМСО)Cl]Cl$  ( $En$  — этилендиамин) в минимальном количестве концентрированной  $HCl$  с последующим испарением полученного раствора в течение 2 сут при  $20^\circ C$  происходит дезоксигенирование сульфоксидного лиганда и окисление  $Pt(II)$  в  $Pt(IV)$ . В результате образуется комплекс *цис*- $[Pt(HEн)(ДМС)Cl_4]Cl$ . Авторы [22] считают, что после размыкания этилендиаминового хелатного цикла и образования  $[Pt(HEн)(ДМСО) \cdot Cl_2]^+$  реакция идет по схеме, включающей протонирование внутрисферной молекулы ДМСО и согласованный окислительно-восстановительный переход:



Установлено [23], что при взаимодействии комплекса  $H_2[Pt \cdot (DMCO)(\mu-O)Cl]_2$  (А) с  $HCl$  в воде при мольном соотношении (А) :  $HCl = 1 : 5$  происходит расщепление комплекса (А) с образованием  $H[Pt(DMCO)Cl_3]$  и  $[Pt(DMCO)(\mu-Cl)Cl]_2$ . При увеличении концентрации  $HCl$  наряду с указанными веществами образуется (с выходом 10–15%) также сульфидный комплекс *транс*- $[Pt(DMCO)_2Cl_4]$ , строение которого было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Таким образом, и в этом случае сульфоксидный комплекс  $Pt(II)$  под действием концентрированной  $HCl$  превращается в диметилсульфидное производное  $Pt(IV)$ .

В [24] показано, что реакции дезоксигенирования внутрисферных молекул  $R_2SO$  в комплексах платины(II) могут иметь препаративное значение. Оказалось, что взаимодействие  $(Et_4N)[Pt^{II}(R_2SO)Cl_3]$  ( $R = Me, CH_2Ph(Bz), Ph$ ) с  $HCl$  при нагревании реакционной смеси в течение нескольких минут в ацетонитриле или нитрометане приводит к образованию соответствующих комплексов  $(Et_4N)[Pt^{IV}(R_2S)Cl_5]$ , которые были выделены с выходами 80–90%. В том случае, если вместо  $HCl$  использовать  $HBr$ , то реакция восстановления сульфоксида и окисления  $Pt(II)$  сопровождается замещением хлоридных ионов в комплексе  $Pt$  бромидными. В результате совокупности протекающих реакций были выделены соединения  $(Et_4N)[Pt(R_2S)Br_5]$ .

Важно отметить, что реакция координированного дибензилсульфоксида (в комплексе  $(Et_4N)[Pt^{II}(Bz_2SO)Cl_3]$ ) с  $HCl$  практически полностью протекает в направлении дезоксигенирования лиганда, в то время как реакция свободного  $Bz_2SO$  с  $HCl$  сопровождается быстрым разложением сульфоксида с образованием смеси продуктов, среди которых были обнаружены  $PhCHO$ ,  $BzCl$ ,  $Bz_2S_2$ ,  $Bz_2S$  и  $Bz_2S_2O_2$  [10]. Отсюда следует, что реакционная способность координированного и свободного дибензилсульфоксида в отношении  $HCl$  существенно различается. Этот, пока единственный, факт свидетельствует о том, что восстановление сульфоксидов в комплексах посредством  $HCl$  прототируется ионом  $Pt(II)$ .

### III. ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В СИСТЕМАХ ТИПА М — ДМСО — $RX$

В ряде работ [25–35] было показано, что реакция между компонентами систем типа  $M-DMSO-RX$  ( $R = H, Alk$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) приводит к дезоксигенированию ДМСО с образованием диметилсульфида или вторичных продуктов превращения ДМС. Механизм этих процессов достаточно сложный (см., например, [31–34]). Тем не менее было установлено, что окисляющийся металл промотирует взаимодействие между компонентами окислительно-восстановительной системы. Можно также предположить, что в случае взаимодействия металлов с ДМСО и  $HX$  образующийся интермедиат  $Me_2\dot{S}X$  восстанавливается металлами или ионами металлов, образующимися на промежуточной стадии процесса, которые окисляются и образуют комплексы. Некоторые из этих комплексов были выделены и идентифицированы (таблица).

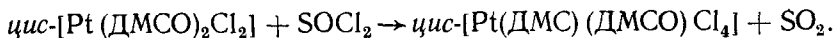
### IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНУТРИСФЕРНОГО ДМСО В КОМПЛЕКСАХ $Pt(II)$ С $SOCl_2$

Из литературы известна способность тионилхлорида дезоксигенировать свободные молекулы алкил- и арилсульфоксидов [36–41]. Обычные такие реакции протекают с образованием хлоралкил- и хлорарилсульфидов. В частности, установлено [36], что диметилсульфоксид реагирует с тионилхлоридом в мольном соотношении 1 : 2 в дихлорметане с образованием  $MeSCH_2Cl$ , который был выделен с выходом 92%. При реакции дифенилсульфоксида с  $SOCl_2$  образуется смесь диарилсульфидов  $Ph_2S$ ,  $(n-ClC_6H_4)SPh$  и  $(n-ClC_6H_4)_2S$  в соотношении 0,36 : 0,59 : 0,05 соответственно [38].

## Исходные реагенты и продукты превращений в системах типа металл—ДМСО—RX

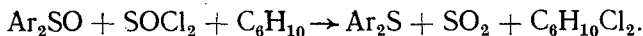
Исходные реагенты	Продукты	Примечание	Ссылки
Pd—ДМСО— <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	<i>транс</i> -[Pd(ДМС) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]		[25]
Rh—ДМСО— <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	Диметилсульфидный комплекс родия(III)	} О строении комплексов родия и платины ничего не сообщается	[25]
Pt—ДМСО— <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	Диметилсульфидный комплекс платины(IV)		
Au—ДМСО—HBr	[(ДМС)AuBr] и [(ДМС)AuBr <sub>3</sub> ]	Оба комплекса охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа	[26, 27]
M—ДМСО—HX (M = Pd, Pt; X = Cl, Br)	<i>транс</i> -[Pd(ДМС) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], [Pt(ДМС) <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	То же	[28]
Благородный металл—HX (X = Cl, Br)	Продукт окисления благородного металла	О процессе дезоксигенирования не сообщается	[29]
Ag—ДМСО—HX (X = Br, I)	AgX, (Me <sub>3</sub> S)[AgX <sub>2</sub> ], (Me <sub>3</sub> S)[Ag <sub>2</sub> X <sub>3</sub> ]	Комплекс (Me <sub>3</sub> S)[AgBr <sub>2</sub> ] охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа	[30]
M—ДМСО—CCl <sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni, Cu)	Продукты окисления металла, ДМС, CO <sub>2</sub> , COCl <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Процесс протекает через стадию образования дихлоркарбена	[31—34]

Найдено [39], что координированный ДМСО реагирует с  $\text{SOCl}_2$  иначе чем свободный. Оказалось, что взаимодействие комплексов  $(\text{Et}_4\text{N}) \cdot [\text{Pt}(\text{ДМСО})\text{Cl}_3]$  и *цис*- $[\text{Pt}(\text{ДМСО})(\text{ДМС})\text{Cl}_2]$  с  $\text{SOCl}_2$  в ацетонитриле при 20°С идет в течение нескольких минут и приводит к диметилсульфидным производным платины(IV):  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{ДМС})\text{Cl}_5]$  и *цис*- $[\text{Pt}(\text{ДМС})_2\text{Cl}_4]$ . Интересно протекает реакция *бис*-сульфоксидного комплекса *цис*- $[\text{Pt}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}_2]$  с  $\text{SOCl}_2$ :



В данном процессе восстановлению подвергается только одна молекула координированного ДМСО.

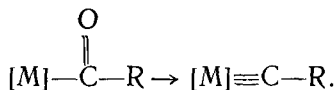
Таким образом, взаимодействие диметилсульфоксидных комплексов платины(II) с  $\text{SOCl}_2$  приводит к дезоксигенированию ДМСО и окислению Pt(II) в Pt(IV); образование в ходе реакций  $\text{MeSCH}_2\text{Cl}$  не наблюдалось. Такие реакции координированных сульфоксидов имеют аналоги в препаративной органической химии. В частности, в работах [39–41] показано, что образования хлорированных диарилсульфидов можно избежать, если процесс дезоксигенирования  $\text{R}_2\text{SO}$  тионилхлоридом проводить в присутствии циклогексена [39] или иодида натрия [41]. Оба эти соединения связывают хлор. Например, суммарная реакция  $\text{R}_2\text{SO}$  с  $\text{SOCl}_2$  в присутствии циклогексена описывается с помощью уравнения



Можно предположить, что при взаимодействии сульфоксидных комплексов Pt(II) с  $\text{SOCl}_2$  платина(II) также играет роль хлорсвязывающего центра. При этом образуются диметилсульфидные комплексы Pt(IV).

Тот факт, что при реакции *бис*-сульфоксидных комплексов *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}_2]$  с избытком  $\text{SOCl}_2$  дезоксигенированию подвергается только один из лигандов ДМСО свидетельствует о согласованности процессов восстановления ДМСО и окисления Pt(II).

В заключение данного раздела отметим, что процессы дезоксигенирования внутрисферных сульфоксидов посредством  $\text{SOCl}_2$  имеют аналогию не только в органической, но и в металлоорганической химии. В частности, в работах [42–44] показано, что ацильные комплексы можно дезоксигенировать тионилхлоридом или другими ангидридами до алкилидиновых комплексов



И в этих реакциях происходит, по крайней мере, формальное восстановление лиганда и окисление иона металла под действием галогенангидрида.

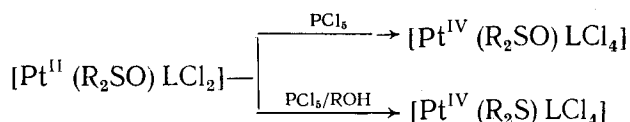
#### **V. ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ СУЛЬФОКСИДОВ, КООРДИНИРОВАННЫХ К Pt(II), СИСТЕМОЙ РЕАГЕНТОВ $\text{PCl}_5/\text{RON}$**

Известно, что при взаимодействии пентахлорида фосфора(V) с комплексами платины(II) различного типа происходит окислительное хлорирование комплексов с образованием производных платины(IV) [45–49]. В полном соответствии со сказанным реагируют комплексы  $\text{K}[\text{Pt}(\text{ДМСО})\text{Cl}_3]$  и  $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{LCl}_2]$ , ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4$ ,  $\text{L} = \text{R}_2\text{SO}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{L} = \text{ДМС}, \text{NH}_3$ , пиперидин, пиридин, 2- и 4-метилпиридин) с  $\text{PCl}_5$  в ацетонитриле или нитрометане с образованием соответствующих соединений Pt(IV) [50, 51].

В частности, в результате взаимодействия комплекса  $\text{K}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{ДМСО}) \cdot \text{Cl}_3]$  с  $\text{PCl}_5$  в MeCN и последующего разложения избытка  $\text{PCl}_5$  водой или этанолом и добавления к смеси хлорида тетраэтиламония был получен  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{ДМСО})\text{Cl}_5]$ . Строение этого соединения подтверждено рентгеноструктурным исследованием [51]. Реакция протекает по-другому, если вместо воды или этанола использовать 2-пропанол. В этом

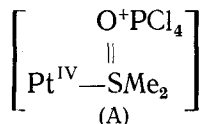
случае в результате совокупности протекающих стадий образуется диметилсульфидное производное  $(Et_4N)[Pt^{IV}(DMC)Cl_5]$ , строение которого также подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Аналогичные реакции характерны и для других сульфоксидных производных  $Pt(II)$ , например для комплексов типа  $[Pt^{II}(R_2SO)Cl_2]$ . Последние взаимодействуют с  $PCl_5$  и с системой реагентов  $PCl_5/ROH$  по-разному:



Следует особо отметить, что при добавлении  $EtOH$  или  $2-PrOH$  к смеси  $[Pt^{II}(R_2SO)Cl_2] + PCl_5$  во всех случаях образуются диалкилсульфидные производные  $[Pt^{IV}(R_2S)Cl_4]$ . По другому идет взаимодействие со спиртами смеси  $K[Pt(DMCO)Cl_3] + PCl_5$ . Так, при введении 2-пропанола образуется комплекс  $[Pt(DMC)Cl_5]^-$ , а при введении этанола — комплекс  $[Pt(DMCO)Cl_5]^-$ . Из сопоставления полученных результатов следует, что, по крайней мере, в одном из случаев (при реакции с  $K[Pt(DMCO)Cl_3]$  или с  $[Pt(R_2SO)Cl_2]$ ) дезоксигенированию подвергается внутрисферная, а не свободная молекула  $R_2SO$ .

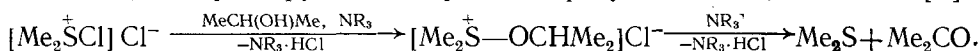
Можно предположить, что при взаимодействии комплексов  $K[Pt(DMCO)Cl_3]$  и  $[Pt(R_2SO)Cl_2]$  с  $PCl_5$  происходит окисление иона  $Pt(II)$  в  $Pt(IV)$  и образование интермедиата (А):



Последующее добавление воды приводит к гидролизу серосодержащего лиганда с образованием диалкилсульфоксидного комплекса  $Pt(IV)$ , а при введении 2-пропанола происходит его восстановление и образуется диалкилсульфидное производное  $Pt(IV)$ .

Из литературы известно, что процессы дезоксигенирования свободных молекул  $R_2SO$  посредством  $PCl_5$  идут довольно легко. Однако в характере восстановления внутрисферных и некоординированных диалкилсульфоксидов есть существенные различия. Так, реакция свободного ДМСО в  $PCl_5$  протекает быстро и приводит к образованию  $MeSCH_2Cl$  [52, 53]. Однако комплексов с таким лигандом среди продуктов реакции координированного ДМСО с  $PCl_5$  обнаружено не было [50, 51].

Из литературы известны также примеры превращения молекул  $R_2SO$  в  $R_2S$  с помощью систем  $PCl_5$ —восстановитель (где в качестве восстановителя выступают  $NaI$  [41], 1-морфолино-1-циклогексен [54]), а также систем галогенангидрид—спирт—амин (где галогенангидрид — это  $SOCl_2$  и  $Cl(O)C-C(O)Cl$ ) [6]. В последнем случае в результате взаимодействия ДМСО и галогенангидрида образуется соль  $[Me_2^+SCl]Cl^-$ , которая затем реагирует со спиртом в присутствии  $NR_3$  по схеме [6]:



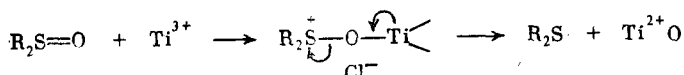
Для дезоксигенирования внутрисферного диметилсульфоксида в отличие от реакций свободного ДМСО не требуется введения  $NR_3$  [39, 50, 51]. Это различие в характере протекания процессов, по-видимому, объясняется изменением реакционной способности молекулы ДМСО в результате координации.

## VI. ПРЕВРАЩЕНИЕ СУЛЬФОКСИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

В обзорной статье [55] указывается на то, что соединения  $Ti^{3+}$  являются мягкими и достаточно специфичными восстановителями, вследствие того, что титан имеет высокое сродство к кислороду. Именно этот

фактор определяет реакционную способность  $\text{Ti}^{3+}$  в процессах восстановления. Так,  $\text{TiCl}_3$  является прекрасным восстановителем для нитро- и нитрозосоединений, ароматических и алифатических N-оксидов, а также азоксоединений и оксимов [55]. Способность  $\text{Ti}^{3+}$  к отрыву атома кислорода была распространена также и на процессы дезоксигенирования сульфоксидов [56, 57].

Показано [58], что реакцию  $\text{R}_2\text{SO}$  с  $\text{TiCl}_3$  можно использовать для синтеза  $\text{R}_2\text{S}$ . Этим путем были получены различные арил- и алкилсульфиды. Реакция восстановления идет в течение 2—4 ч при кипячении реагентов в смеси растворителей метанол+дихлорметан; соответствующие сульфиды были выделены с выходом 70—90%. Авторы [58] считают, что реакция протекает по следующей схеме:



Методика синтеза, предложенная в [58], позже была применена для дезоксигенирования других сульфоксидов [59, 60].

Известно, что восстановительная способность  $\text{Ti}^{2+}$  выше, чем  $\text{Ti}^{3+}$  [55]. Установлено также, что соли  $\text{Ti}^{2+}$  в водных растворах не существуют, поскольку окисляются водой. Однако соединения  $\text{Ti}^{2+}$  могут быть с успехом генерированы в неводных средах. Например, восстановлением тетрахлорида титана (IV) цинковой пылью. Полученные именно таким образом производные  $\text{Ti}^{2+}$  были использованы [61] для восстановления  $\text{R}_2\text{SO}$  ( $\text{R}=\text{Alk}, \text{Bz}, \text{Ph}$ ) до  $\text{R}_2\text{S}$ . Процесс проводился в смеси растворителей эфир+дихлорметан при  $20^\circ\text{C}$  и заканчивался не более чем за 1 мин. В другой работе [62] при взаимодействии  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{LiH}$  (при мольном соотношении реагентов 1:4) в ТГФ были получены «низковалентные комплексы титана». При кипячении алкил- или арилсульфоксидов с этими соединениями в ТГФ в течение 10 ч образуются соответствующие сульфиды. Здесь следует отметить длительное время и относительно высокую температуру проведения синтеза.

Впервые возможность восстановления сульфоксидов хлоридом олова (II) в присутствии  $\text{HCl}$  была продемонстрирована в 1947 г. [63]. Позже эта методика была усовершенствована [64]. Реакцию проводят при кипячении раствора диалкилсульфоксида с  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в метаноле с добавлением  $\text{HCl}$  в течение 2—3 ч.

В работах [65—67] хлорид олова (II) был применен для восстановления координированного ДМСО. Показано, что взаимодействие комплекса *цис*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}_2]$  или смеси  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  и ДМСО в соляной кислоте с  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в течение 5—7 мин при нагревании ( $70\text{--}90^\circ\text{C}$ ) приводит к *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{ДМС})_2\text{Cl}_4]$  соответственно. Аналогично были получены комплексы  $\text{Pt}(\text{IV})$  с диэтил- и дипропилсульфидными лигандами. Авторы [65—67] считают, что процессы образования комплексов  $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{S})_2\text{Cl}_4]$  могут идти как во внутренней, так и во внешней сфере координационных соединений.

В заключение данного раздела отметим, что дезоксигенирование сульфоксидов может быть также осуществлено действием соединений хрома [68], ванадия [69], молибдена [69, 70] и вольфрама [70, 71] в низких степенях окисления.

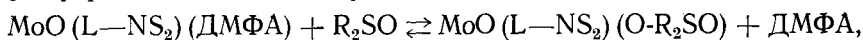
## VII. РЕАКЦИИ СУЛЬФОКСИДОВ С КОМПЛЕКСАМИ $\text{Mo}(\text{IV})$

Известно, что фермент молибденоксотрансфераза катализирует двух-электронное окисление или восстановление субстратов типа  $\text{X}/\text{XO}$  в процессе, который формально может быть представлен уравнением

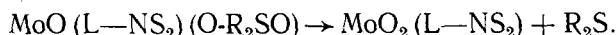


В ряде работ доказано, что комплексы  $\text{MoO}(\text{L}-\text{NS}_2)$  (ДМФА) и

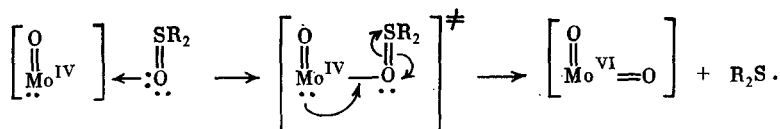
$\text{MoO}_2(\text{L}-\text{NS}_2)$  ( $\text{L}-\text{NS}_2$  — это  $^-\text{SCPh}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CPh}_2\text{S}^-$ ) являются удобными модельными соединениями для изучения биологических процессов переноса кислорода (Р. Холм с сотр. [72—78]). В частности, в [74] показано, что соединение  $\text{MoO}(\text{L}-\text{NS}_2)$  (ДМФА) способно эффективно дезоксигенировать различные алкил- и арилсульфоксиды. Процесс идет в две стадии. На первой стадии происходит замещение внутрисферного ДМФА молекулой  $\text{R}_2\text{SO}$ <sup>1</sup>:



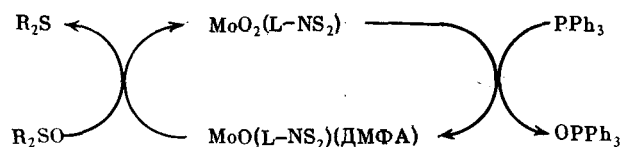
на второй стадии идет процесс дезоксигенирования:



На основании проведенных исследований в [74—78] была предложена следующая схема протекания процесса:



В работе [74] показано, что диоксомолибденовый комплекс  $\text{MoO}_2(\text{L}-\text{NS}_2)$  окисляет трифенилфосфин в трифенилфосфиноксид. Установлено также протекание каталитического цикла



В ряде публикаций [79—88] показано, что и некоторые другие комплексы  $\text{Mo}(\text{IV})$  способны эффективно дезоксигенировать молекулы диалкилсульфоксидов с образованием соответствующих сульфидов. Однако подробно эти процессы не изучались.

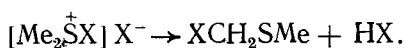
### VIII. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ СИСТЕМ ИОН МЕТАЛЛА—ВОССТАНОВИТЕЛЬ

В предыдущем разделе рассмотрены процессы дезоксигенирования сульфоксидов ионами металлов в низких степенях окисления, которые являются одновременно электрофильными активаторами и восстановителями. Однако ионы металлов в относительно высоких степенях окисления также могут использоваться для дезоксигенирования  $\text{R}_2\text{SO}$ , но при этом образуются хлорированные продукты. Так, при исследовании реакций ДМСО с соединениями  $\text{NbQX}_4$  ( $\text{Q}=\text{X}=\text{Cl}$ ;  $\text{Q}=\text{X}=\text{Br}$ ;  $\text{Q}=\text{Me}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ) во всех случаях были получены  $\text{CH}_2\text{SMe}$  [89—92]. Авторы всех четырех работ делают вывод, что процесс состоит из двух стадий. На первой происходит перенос кислорода с образованием оксокомплекса и сульфониевой соли:

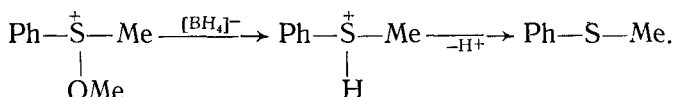


на второй стадии сульфониевая соль превращается в галогеналкилсульфид:

<sup>1</sup> Внутрисферные O-координированные сульфоксиды здесь и далее обозначаются  $\text{O}-\text{R}_2\text{SO}$ , а S-координированные —  $\text{S}-\text{R}_2\text{SO}$ .



Образования  $\text{XCH}_2\text{SMe}$  можно избежать, если процесс дезоксигенирования проводить с использованием систем типа ион металла—восстановитель. В качестве восстановителей используют чаще всего комплексные гидриды бора и алюминия [93]. Такой процесс восстановления сульфоксидов впервые был осуществлен в 1971 г. [94]. В соответствии с рекомендациями, приведенными в работах [94, 95], восстановление проводят, медленно прибавляя  $\text{NaBH}_4$  к раствору  $\text{R}_2\text{SO}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 95%-ном этаноле. Затем прибавляют воду, непродолжительно нагревают и сульфиды экстрагируют эфиром. После удаления эфира соответствующие сульфиды  $\text{R}_2\text{S}$  были выделены с хорошими выходами. Восстановление сульфоксидов было осуществлено также при действии смесей  $\text{TiCl}_4$ — $\text{NaBH}_4$  [96, 97],  $\text{TiCl}_4$ — $\text{LiAlH}_4$  [98],  $\text{FeCl}_3$ — $\text{NaBH}_4$  [99] и  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{LCI}$ — $\text{NaBH}_4$  (L — тетрафенилпорфирилат)  $\text{Cl}$ — $\text{NaBH}_4$  [100]. Авторы [94—100] закономерно считают, что процесс включает в себя стадию О-координирования  $\text{R}_2\text{SO}$  ионом металла, в результате которого происходит электрофильная активация сульфоксидного лиганда и атом серы становится более чувствительным к нуклеофильной атаке гидридом. Важно отметить, что предложенный механизм имеет аналогии в органической химии. В частности, в работах [101, 102] описаны реакции восстановления алкоксисульфониевых солей комплексными гидридами бора. Проведенный в [102] эксперимент доказывает, что реализуется следующая схема превращения:

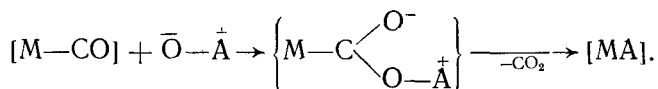


По такому же пути протекает восстановление сульфоксидов системами реагентов  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ — $\text{NaI}$  [103],  $\text{BF}_3$ — $\text{NaI}$  [104] и  $\text{B}(\text{OPh})_3$ — $\text{NaBH}_4$  [105].

В заключение данного раздела приведем результаты работы [106], в которой сообщается о процессах превращения дибутил-, дибензил- и дифенилсульфоксидов в сульфиды под действием иодида алюминия (III) в ацетонитриле. По-видимому, в этих реакциях ион алюминия выполняет функцию электрофильного активатора, а ионы  $\text{I}^-$  восстанавливают координированные сульфоксиды.

#### IX. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФОКСИДОВ КАРБОНИЛЬНЫМИ ИЛИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В КОМПЛЕКСАХ

Хорошо известно, что реакционная способность оксида углерода существенно изменяется при его координации [19]. В результате электрофильной активации молекул CO в ряде случаев становятся возможными процессы нуклеофильного окисгенирования. Согласно проведенным исследованиям, механизм реакций такого типа может быть представлен следующей схемой:



Для осуществления данных процессов в качестве доноров кислорода широко используют аминоксиды, нитро- и нитрозоарены, иодозобензол [107—109]. В обзорной статье [108] сообщается, что таким органическим донором кислорода могут быть и диалкилсульфоксиды.

Восстановление сульфоксидов при их взаимодействии с карбонильными комплексами впервые было описано Альпером и Кюнгом [110]. Было установлено, что реакция разнообразных сульфоксидов с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при 130—135°С в диглиме или в ди-*n*-бутиловом эфире приводит к дез-

окисигенированию  $R_2SO$  с образованием соответствующих  $R_2S$  и окислению внутрисферной молекулы  $CO$  в  $CO_2$ . В [111] исследовано нуклеофильное окисигенирование диметилсульфоксидом и триметиламиноксидом карбонильного лиганда в комплексе  $[CrFe(CO)_3](PF_6)$ . К сожалению, о продуктах восстановления диметилсульфоксида ничего не сообщается [111].

В работах [112, 113] показано, что гексакарбонил молибдена является довольно эффективным агентом для дезоксигенирования алкил- и арилсульфоксидов. Комплекс  $Mo(CO)_6$  восстанавливает сульфоксиды при нагревании в растворах диметоксиэтана [112] или уксусной кислоты [113].

Судя по значениям частот валентных колебаний  $\nu(CO)$  в комплексах платины(II) лиганд  $CO$  обладает сильной электрофильной активностью [107, 108]. В публикации [114] сообщается о синтезе комплекса *цис*- $[Pt(ДМСО)(CO)Cl_2]$  ( $\nu(CO)$  2138  $cm^{-1}$ ). Показано также, что при нагревании этого соединения образуется смесь продуктов, среди которых были идентифицированы  $CO_2$  и  $CH_3Cl$ . В ИК-спектре твердых продуктов термоллиза исчезали полосы поглощения, характерные для внутрисферного ДМСО. Авторы [114] считают, что полученные данные свидетельствуют об окислительно-восстановительном характере взаимодействия координированных лигандов ДМСО и  $CO$ .

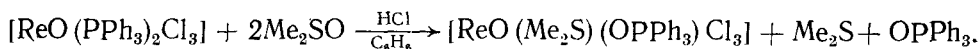
Дезоксигенирование молекул  $R_2SO$  имеет место и в процессах с участием другого карбонильного соединения платины(II) — комплекса  $(Ph_3PBz)[Pt(CO)Cl_3]$  ( $\nu(CO)$  2081  $cm^{-1}$ ). Так, в [115] показано, что взаимодействие этого комплекса и сульфоксидов  $R_2SO$  ( $R=Me, Et, n-Pr, Bz$ ) в смеси растворителей нитрометан+уксусная кислота в течение нескольких часов приводит к образованию  $(Ph_3PBz)[Pt(R_2SO)Cl_3]$ . При выдерживании комплекса  $(Ph_3PBz)[Pt(CO)Cl_3]$  и соответствующего сульфоксида в атмосфере  $CO$  (1 атм, 20°С, 5–7 дней) в  $MeNO_2$ — $MeCO_2H$  происходит дезоксигенирование молекул  $R_2SO$  и образование сульфидов  $R_2S$ . В отсутствие комплекса  $(Ph_3PBz)[Pt(CO)Cl_3]$  восстановление сульфоксидов оксидом углерода не идет.

В [115] показано также, что взаимодействие комплексов  $(Ph_3PBz) \cdot [Pt(R_2SO)Cl_3]$  с  $CO$  в описанных выше условиях дает  $R_2S$  и  $(Ph_3PBz) \cdot [Pt(CO)Cl_3]$  в качестве основных продуктов синтеза. Реакция  $(Ph_3PBz)[Pt(Ph_2SO)Cl_3]$  с  $CO$  приводит к  $Ph_2S$  и смеси неидентифицированных платиносодержащих веществ. Предварительные данные [115] свидетельствуют о том, что процесс дезоксигенирования  $R_2SO$  посредством  $CO$  в присутствии  $(Ph_3PBz)[Pt(CO)Cl_3]$  носит каталитический характер.

Известно, что в карбеновых комплексах атом углерода, связанный с центральным атомом, электрофильно активирован. Как и для карбониллов металлов, для таких соединений становятся характерными реакции нуклеофильного окисигенирования. Относительно недавно [116] получены данные о том, что диметилсульфоксид может быть дезоксигенирован комплексами  $(OC)_5W[C(R)Ph]$  ( $R=H, Ph, OMe$ ). В результате окислительно-восстановительной реакции образуется диметилсульфидный комплекс вольфрама  $(OC)_5W(SMe_2)$  и  $O=C(R)Ph$ .

#### Х. ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В СУЛЬФОКСИДФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ

В работе [117] сообщается о дезоксигенировании ДМСО, протекающем в соответствии с уравнением

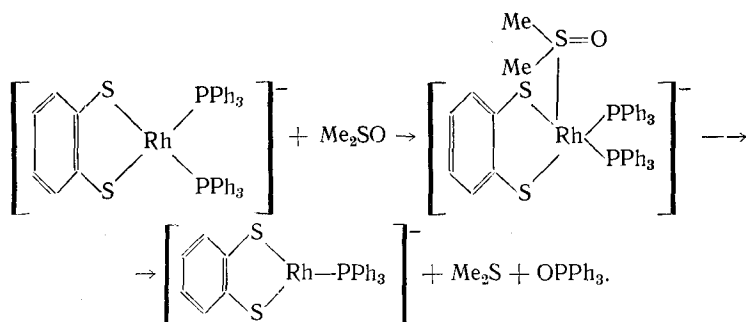


Синтез  $[ReO(Me_2S)(OPPh_3)Cl_3]$  идет в присутствии хлористого водорода, который сам является реагентом, способным дезоксигенировать ДМСО. Однако процесс может протекать и в отсутствие  $HCl$ , но при этом несколько снижается выход диметилсульфидного комплекса (75

вместо 95%). Отмечается также, что соединение  $[\text{ReO}(\text{Me}_2\text{S})(\text{OPPh}_3) \cdot \text{Cl}_3]$  не образуется при действии ДМС или  $\text{OPPh}_3$  на  $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3]$ . Считается [117], что механизм реакции включает стадию О-координации молекулы ДМСО. Ион металла при этом выполняет функцию электрофильного активатора, который увеличивает частичный положительный заряд на сере и ослабляет связь S—O. Далее следует взаимодействие с трифенилфосфином, который дезоксигенирует молекулу ДМСО. В контексте данной публикации следует упомянуть, что процесс, схожий с описанным в [117], был ранее описан в работе [118]. В [117, 118] констатируется, что HCl катализирует процесс дезоксигенирования диметилсульфоксида трифенилфосфином. Схема этого процесса также включает стадию электрофильной активации ДМСО за счет протонирования сульфинильного кислорода.

При выдерживании комплексов  $[\text{M}(\text{Dppe})(\text{O-ДМСО})\text{Cl}]\text{ClO}_4$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $\text{Dppe} = 1,2\text{-бис-}(\text{дифенилфосфино})\text{этан}$ ) в смеси дихлорметан + диметилсульфоксид в течение месяца ( $\text{M} = \text{Pt}$ ) или 3 ч ( $\text{M} = \text{Pd}$ ) протекает реакция дезоксигенирования ДМСО с образованием диметилсульфидных производных  $[\text{M}(\text{Dppe})(\text{ДМС})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ . Последние нестабильны и димеризуются, давая  $[\{\text{M}(\text{Dppe})\text{Cl}\}_2](\text{ClO}_4)_2$  и диметилсульфид [119]. К сожалению, в [119] ничего не сообщается о продукте окисления или о наличии фосфиноксида в смеси после завершения реакции.

Комплекс родия(I) —  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  — в растворе ДМФА- $d_7$  реагирует с ДМСО и катализирует перенос кислорода от ДМСО на трифенилфосфин [120]. В этой работе высказывается предположение, что схема процесса включает стадию координации ДМСО к иону родия(I), активацию лиганда и образование диметилсульфида, трифенилфосфиноксида и трехкоординационного стабилизированного растворителем комплекса Rh:



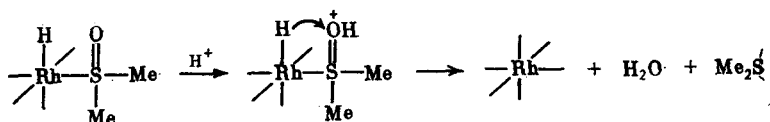
Хотелось бы отметить, что не подкрепленный экспериментальными данными вывод о S-координации сульфоксида к иону Rh(I), связанному с другими «мягкими» лигандами, вызывает некоторые сомнения. Как правило, в такой ситуации ДМСО координируется атомом кислорода, а не серы [16–19]. Если наше предположение в дальнейшем подтвердится, то можно будет более твердо говорить о сходстве процессов, описанных в публикациях [117, 119, 120].

## XI. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЯ СУЛЬФОКСИДОВ

Восстановление внутрисферного диметилсульфоксида может протекать при термоллизе комплексных соединений в твердой фазе. Так, в работе [121] сообщается о том, что нагревание комплексов  $[\text{Os}(\text{S-ДМСО})_4\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Os}(\text{S-ДМСО})_3(\text{O-ДМСО})\text{Cl}_2]$  при 150°C приводит к диспропорционированию диметилсульфоксида с образованием диметилсульфона и комплексов  $[\text{Os}_2(\mu\text{-SMe})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_4]$  и  $[\text{Os}_2(\mu\text{-SMe})_2 \cdot (\text{Me}_2\text{S})(\text{O-Me}_2\text{SO})\text{Cl}_4]$  соответственно. В [122] описан процесс термоллиза соединений циркония и гафния типа  $\text{MCl}_4 \cdot 9\text{ДМСО}$ . Показано, что нагревание этих веществ в твердой фазе приводит к образованию на начальном этапе гидроксокомплексов  $[\text{M}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{ДМСО})_2]$  за счет

взаимодействия с влагой воздуха. При дальнейшем повышении температуры происходит превращение молекул ДМСО. Среди продуктов реакции были идентифицированы  $\text{Me}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{Me}_2\text{S}^+\text{Cl}^-$ . Авторы [122] считают, что процесс образования ДМС протекает во внутренней сфере с участием  $\text{HCl}$ .

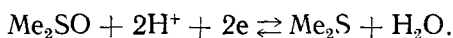
Еще в 1969 г. [123] было описано дезоксигенирование диалкилсульфоксидов с участием комплексов родия. Так, показано, что ДМСО в присутствии  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или *cis*- $[\text{Rh}(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$  можно восстановить посредством  $\text{H}_2$  в мягких условиях. Исследование кинетики этих реакций позволило сделать заключение, что при взаимодействии исходных соединений, ДМСО и  $\text{H}_2$  образуются сульфоксидгидридные производные:



Дальнейший путь протекания реакции включает стадию протонирования сульфинильного атома кислорода лиганда с последующим элиминированием молекул воды и ДМС из внутренней сферы комплекса.

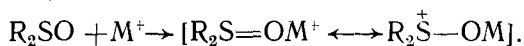
## ХИ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошо известно, что сульфоксиды проявляют слабые окислительные свойства. Например, в воде (pH 7) окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Me}_2\text{SO}/\text{Me}_2\text{S}$  составляет всего 0,16 В [124]



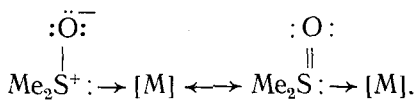
Однако при координации реакция способность молекул  $\text{R}_2\text{SO}$  существенно меняется.

Анализ данных по дезоксигенированию сульфоксидов комплексами и ионами металлов показывает, что в подавляющем большинстве случаев первой стадией реакции является О-координация молекул  $\text{R}_2\text{SO}$  к иону  $\text{M}^+$ :



Здесь ион металла выполняет функцию электрофильного активатора, который увеличивает частичный положительный заряд на сере и делает лиганд более чувствительным к взаимодействию с восстановителем. Действительно, анализ ряда рентгеноструктурных исследований (см., например, [125, 126]) доказывает существенное удлинение связи  $\text{S}-\text{O}$  в комплексах с О-координированными молекулами  $\text{R}_2\text{SO}$  по сравнению со свободными. Это, в свою очередь, свидетельствует о значительном вкладе структуры  $\text{R}_2\text{S}^+-\text{OM}$  в мезомерном гибриде молекулы. Здесь же надо отметить, что электроноакцепторные заместители R у атома серы также способствуют такой электрофильной активации.

В том случае, когда имеет место S-координация молекул  $\text{R}_2\text{SO}$ , вклад биполярной структуры в мезомерный гибрид молекулы уменьшается.



Об этом свидетельствуют рентгеноструктурные данные по длинам связей  $\text{S}-\text{O}$  для свободных и S-связанных молекул  $\text{R}_2\text{SO}$  (см., например, [7]). Все это приводит к тому, что склонность атома кислорода внутрисферной молекулы  $\text{R}_2\text{SO}$  к электрофильной атаке будет понижаться. Однако, если ацилирование все же происходит (в частности, при использовании таких активных реагентов, как  $\text{PCl}_5$  или  $\text{SOCl}_2$ ),

то координированный сульфоксид становится «дважды активированным» — ацильным остатком по атому кислорода и ионом металла по атому серы. По-видимому, такая частица должна обладать более высоким окислительным потенциалом, чем просто O-связанная молекула  $R_2SO$ . Возможно этим и объясняется легкость протекания реакции дезоксигенирования S-координированных сульфоксидов под действием галогенангидридов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Organic sulfur compounds. Vol. 1./Ed. N. Kharash. L.: Pergamon Press, 1961. 624 p.
2. Караулова Е. Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970. С. 173.
3. Epstein W. W., Sweat F. W.//Chem. Rev. 1967. V. 67. P. 247.
4. Hauthal H. G., Martin D. Dimethylsulfoxid. B: Akad.-Verlag, 1971. 494 S.
5. Drabowicz J., Numata T., Oae S.//Org. Prep. Proc. Int. 1977. V. 9. P. 63.
6. Mancuso A. J., Swern D.//Synthesis. 1981. P. 165.
7. Davies J. A.//Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1981. V. 24. P. 115.
8. Drabowicz J., Togo H., Mikolajczyk M., Oae S.//Org. Prep. Proc. Int. 1984. V. 16. P. 171.
9. Chemistry of sulphones and sulphoxides./Eds S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling. Chichester: Wiley, 1988. 224 p.
10. Smythe J. A.//J. Chem. Soc. 1909. V. 95. P. 349.
11. Gazder M., Smiles S.//Ibid. 1910. V. 97. P. 2248.
12. Fries K., Vogt W.//Berichte. 1911. Bd. 44. S. 756.
13. Hilditch T. P.//Ibid. S. 3583.
14. Кукушкин Ю. Н., Вяземский Ю. Э., Зорина Л. И., Пазухина Ю. Л.//Журн. неорганич. химии. 1968. Т. 13. С. 1595.
15. Meek D. W., Drago R. S., Hatfield W. E., Piper T. S.//Inorg. Chem. 1968. V. 3. P. 1637.
16. Kukushkin Yu. N.//Inorg. chim. acta. 1974. V. 9. P. 117.
17. Успехи химии координационных соединений/Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев: Наук. думка, 1975. 295 с.
18. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 379 с.
19. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
20. Braddock P. D., Romeo R., Tobe M. L.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1170.
21. Boucher H., Bosnich B.//Ibid. 1977. V. 16. P. 717.
22. Fanizzi F. P., Natile G., Maresca L. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 1467.
23. Пахомова И. В., Коновалов Л. В., Комягин Н. Т. и др.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 733.
24. Kukushkin V. Yu., Aleksandrova E. A., Zhadanov B. V.//Prosphorus, Sulfur and Silicon. 1990. V. 00. P. 000.
25. Lavrentyev I. P., Khidekel M. L.//XVII Intern. Conf. Coord. Chem.: Abstr. Hamburg, 1976. P. 312.
26. Нифонтова Г. А., Красочка О. Н., Лаврентьев И. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 450.
27. Нифонтова Г. А., Кораблева Л. Г., Красочка О. Н. и др.//XVI Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений.: Тез. докл. Красноярск, 1987. Т. 2. С. 468.
28. Атовмян Л. О., Красочка О. Н., Понамарев В. И., Филипенко О. С.//XII Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений.: Тез. докл. Новосибирск, 1975. Т. 2. С. 239.
29. А. с. 540822 СССР (1974); Бюлл. изобр. 1976. № 48. С. 62.
30. Ширшова Л. В., Лаврентьев И. П., Понамарев В. И.//Координац. химия. 1989. Т. 15. С. 1048.
31. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л.//Там же. 1982. Т. 8. С. 1477.
32. Letuchii Ya. A., Lavrent'ev I. P., Khidekel M. L.//Oxid. Commun. 1984. V. 6. P. 285.
33. Tezuka Y., Miya M., Hashimoto A., Imai K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 1642.
34. Tezuka Y., Miya M., Hashimoto A., Imai K.//Ibid. 1988. P. 840.
35. Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 596.
36. Bordwell F. G., Pitt B. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 572.
37. Вольнский Н. П., Гальперн Г. Д., Смолянинов В. В.//Нефтехимия. 1961. Т. 1. С. 473.
38. Bird C. W.//J. Chem. Soc. 1968. P. 1230.
39. Кукушкин В. Ю., Панькова Е. Ю.//Координац. химия. 1989. Т. 15. С. 531.
40. Granoth I.//J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt I. 1974. P. 2166.
41. Olah G. A., Malhotra R., Narang S. C.//Synthesis. 1979. P. 58.
42. Himmelreich D., Fisher E. O.//Z. Naturforsch. 1982. B. 37b. S. 1218.
43. Mayr A., McDermott G. A., Dorries A. M.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 608.
44. Mayr A., McDermott G. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 548.
45. Кукушкин В. Ю., Киселева Н. П.//Координац. химия. 1988. Т. 14. С. 693.
46. Кукушкин В. Ю., Ткачук В. М.//Журн. неорганич. химии. 1987. Т. 32. С. 3118.
47. Кукушкин В. Ю., Яковлев С. В., Украинцев В. Б.//Координац. химия. 1988. Т. 14. С. 969.

48. Кукушкин В. Ю., Ткачук В. М., Лебедев В. Б.//Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 235.
49. Воробьев-Десятовский Н. В., Кукушкин В. Ю., Лукин Ю. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 266.
50. Кукушкин В. Ю., Панькова Е. Ю.//Там же. 1987. Т. 57. С. 2391.
51. Кукушкин В. Ю., Панькова Е. Ю., Симанова С. А. и др.//Там же. 1990. Т. 60. С. 587.
52. Atomo-Neizer E. H., Ray S. K., Shaw R. A., Smith B. C.//J. Chem. Soc. 1965. P. 4296.
53. Gauvreau J. R., Poignant S., Martin G. J.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 1319.
54. Wakisaka M., Hatanaka M., Nitta H. et al.//Synthesis. 1980. P. 67.
55. McMurry J. E.//Accounts Chem. Res. 1974. V. 7. P. 281.
56. Barnard D., Hargrave K. R.//Anal. chim. acta. 1951. V. 5. P. 536.
57. Legault R. R., Groves K.//Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1495.
58. Ho T.-L., Wong C. M.//Synth. Commun. 1973. V. 3. P. 37.
59. Abbott D. J., Colona S., Stirling C. J. M.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1976. P. 492.
60. Christofis O., Habeeb J. J., Steevensz R., Tuck D. G.//Canad. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2269.
61. Drabowicz J., Mikolajczyk M.//Synthesis. 1978. P. 138.
62. Джемилев У. М., Губайдуллин Л. Ю., Толстиков Г. А., Зеленова Л. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 734.
63. Glynn E.//Analyst. 1947. V. 72. P. 248.
64. Ho T.-L., Wong C. M.//Synthesis. 1973. P. 206.
65. Кукушкин Ю. Н., Антонов П. Г., Дубонос К. И.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 854.
66. Кукушкин Ю. Н., Антонов П. Г., Лукичева Т. М., Митронина Л. Н.//Там же. 1977. Т. 47. С. 964.
67. Дубонос К. И. Изучение взаимодействия комплексов платины с галогенидами олова (II). Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1973.
68. Akita Y., Inaba M., Uchida H., Ohta A.//Synthesis. 1977. P. 792.
69. Olah G. A., Surya Prakash G. K., Ho T.-L.//Ibid. 1976. P. 810.
70. Nuzzo R. G., Simon H. J., San Filippo J., jr.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 568.
71. Tang W., Li J., Chen T. H.//Huaxue Xuebao. 1987. V. 45. P. 472; Chem. Abstr. 1988. V. 108. 131530u.
72. Holm R. H.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 1401.
73. Holm R. H., Berg J. M.//Accounts Chem. Res. 1986. V. 19. P. 363.
74. Caradonna J. P., Reddy P. R., Holm R. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2139.
75. Caradonna J. P., Harlan E. W., Holm R. H.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7856.
76. Harlan E. W., Berg J. M., Holm R. H.//Ibid. 1986. V. 108. P. 6992.
77. Berg J. M., Holm R. H.//Ibid. 1985. V. 107. P. 925.
78. Reynolds M. S., Berg J. M., Holm R. H.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3057.
79. Roberts S. A., Young C. G., Cleland W. E. et al.//Ibid. 1988. V. 27. P. 3044.
80. Nakamoto M., Tanaka K., Tanaka T.//Inorg. chim. acta. 1987. V. 132. P. 193.
81. Lu X., Tao X.//Youji Huaxue. 1987. P. 376; Chem. Abstr. 1988. V. 108. 111898s.
82. Chou C. Y., Devore D. D., Hockett S. C. et al.//Polyhedron 1986. V. 5. P. 301.
83. Kaul B. B., Enemark J. H., Merbs S. L., Spence J. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 2885.
84. Devore D. D., Maatta E. A.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2846.
85. Lu X., Sun J., Tao X.//Synthesis. 1982. P. 185.
86. Lu X., Sun J.//Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem. 1982. V. 12. P. 427.
87. Mitchell P. C. H., Scarle R. D.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 2552.
88. De Hayes L. J., Faulkner H. C., Doub W. H., Sawyer D. T.//Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 2111.
89. Copley D. B., Fairbrother F., Grundy K. H., Thompson A.//J. Less-Common Metals. 1964. V. 6. P. 407.
90. Santini-Scampucci C., Riess J. G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1433.
91. Behzadi K., Ahwaz Iran A. I. T., Thompson A.//J. Less-Common Metals. 1986. V. 124. P. 135.
92. Horner S. M., Tyree S. Y., jr.//Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 122.
93. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н.//Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1986. Т. 29. С. 3.
94. Chasar D. W.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 613.
95. Chung S. K., Han G.//Synth. Commun. 1982. V. 12. P. 903.
96. Kano S., Tanaka Y., Sugino E., Hibino S.//Synthesis. 1980. P. 695.
97. Kano S.//Ventron Alembic. 1980. V. 19. P. 1.; Chem. Abstr. 1981. V. 94. 30431z.
98. Drabowicz J., Mikolajczyk M.//Synthesis. 1976. P. 527.
99. Lin R., Zhang Y.//Synth. Commun. 1987. V. 17. P. 1403.
100. Nagata T., Yoshimura T., Fujimori K., Oae S.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 341.
101. Dupon Durst H., Zubrick J. W., Kieczkowski G. R.//Ibid. 1974. P. 1777.
102. Johnson C. R., Phillips W. G.//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3233.
103. Vankar Y. D., Rao C. T.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 2717.
104. Palumbo G., Ferreri C., Caputo R.//Phosphorus and Sulfur. 1983. V. 15. P. 19.
105. Yoon N. M., Cho B. T., Yoo J. U., Kim G. P.//Taehwan Hwahakhoe Chi. 1983. V. 27. P. 434.; Chem. Abstr. 1984. V. 100. 138654f.

106. Babu J. R., Bhatt M. V.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 1073.
107. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1585.
108. Albers M. O., Coville N. J.//Coord. Chem. Rev. 1984. V. 53. P. 227.
109. Luh T.-Y.//Ibid. 1984. V. 60. P. 255.
110. Alper H., Keung E. C. H.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 53.
111. Davies S. G.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 179. P. C5.
112. Alper H., Wall G.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 263.
113. Ho T.-L.//Synth. Commun. 1977. V. 7. P. 321.
114. Пахомова И. В., Кукушкин Ю. Н., Мартынов Ю. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 51. С. 2292.
115. Кукушкин В. Ю., Мсисеев А. И.//Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 692.
116. Fisher H., Schmid J., Zeuner S.//Chem. Ber. 1987. B. 120. S. 583.
117. Brayon J. C., Stenkamp R. E., Tulip T. H., Mayer J. M.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2283.
118. Szmant H. H., Cox O.//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1595.
119. Davies J. A., Hartley F. R., Murray S. G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 1705.
120. Sellmann D., Fetz A., Moll M., Knoch F.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 355. P. 495.
121. Антонов П. Г., Амантова И. А.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 2523.
122. Арсенин К. И., Малинко Л. А., Шеки И. А. и др.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 2102.
123. James B. R., Ng F. T. T., Rempel G. L.//Canad. J. Chem. 1969. V. 47. P. 4522.
124. Wood P. M.//FEBS Lett. 1981. V. 124. P. 11.
125. Cotton F. A., Falvello L. R., Han S.//Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2889.
126. Elding L. I., Oskarsson A.//Inorg. chim. acta. 1987. V. 130. P. 209.

Ленинградский государственный университет