

УДК 541.49

© 1990 г.

ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ И СВОБОДНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

Кукушкин В. Ю.

Рассмотрены процессы дезоксигенирования координированных молекул R_2SO ($R=Alk, Ar$), протекающих с образованием диалкил- и диарилсульфидных 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 —ДМСО— RX	1455
IV. Взаимодействие внутрисферного ДМСО 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

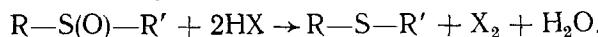
I. ВВЕДЕНИЕ

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

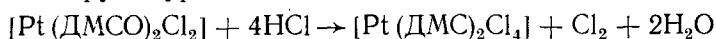
Первые работы по дезоксигенированию свободных сульфоксидов посредством HX ($X=Cl, Br, I$) были выполнены в начале XX в. [10–

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



Констатировано 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 RCl и RSH .

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

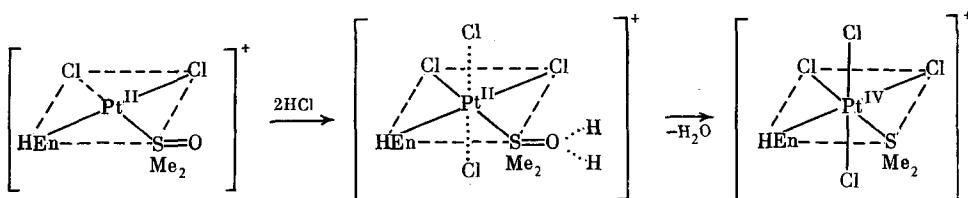


Однако отмечалось, что эта реакция сопровождается другими побочными процессами и конечный комплекс Pt(IV) оказывается загрязненным неидентифицированными продуктами синтеза.

В том же 1968 г. появилась статья [15], в которой было описано, в частности, взаимодействие $PdCl_2$ с тетраметиленсульфоксидом (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 тетраметиленсульфида. 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 $[Pt(Am)_2 \cdot (DMSO)Cl]Cl$ (Am – 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*- $[Pt \cdot (DMSO)(C_2H_4)Cl_2]$ из $K[Pt(DMSO)Cl_3]$ 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 $[Pt^{II}(En)(DMSO)Cl]Cl$ (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*- $[Pt(HEn)(DMC)Cl_2]Cl$. Авторы [22] считают, что после размыкания этилендиаминового хелатного цикла и образования $[Pt(HEn)(DMSO) \cdot Cl_2]^+$ реакция идет по схеме, включающей протонирование внутрисферной молекулы ДМСО и согласованный окислительно-восстановительный переход:



Установлено [23], что при взаимодействии комплекса $\text{H}_2[\text{Pt} \cdot (\text{ДМСО})(\mu\text{-O})\text{Cl}]_2$ (A) с HCl в воде при мольном соотношении (A) : $\text{HCl} = 1 : 5$ происходит расщепление комплекса (A) с образованием $\text{H}[\text{Pt}(\text{ДМСО})\text{Cl}_3]$ и $[\text{Pt}(\text{ДМСО})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$. При увеличении концентрации HCl наряду с указанными веществами образуется (с выходом 10–15 %) также сульфидный комплекс *транс*- $[\text{Pt}(\text{ДМС})_2\text{Cl}_4]$, строение которого было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Таким образом, и в этом случае сульфоксидный комплекс $\text{Pt}(\text{II})$ под действием концентрированной HCl превращается в диметилсульфидное производное $\text{Pt}(\text{IV})$.

В [24] показано, что реакции дезоксигенирования внутрисферных молекул R_2SO в комплексах платины(II) могут иметь препаративное значение. Оказалось, что взаимодействие $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_3]$ ($\text{R} = \text{Me, CH}_2\text{Ph(Bz)}$, Ph) с HCl при нагревании реакционной смеси в течение нескольких минут в ацетонитриле или нитрометане приводит к образованию соответствующих комплексов $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{R}_2\text{S})\text{Cl}_5]$, которые были выделены с выходами 80–90 %. В том случае, если вместо HCl использовать HBr , то реакция восстановления сульфоксида и окисления $\text{Pt}(\text{II})$ сопровождается замещением хлоридных ионов в комплексе Pt бромидными. В результате совокупности протекающих реакций были выделены соединения $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{R}_2\text{S})\text{Br}_5]$.

Важно отметить, что реакция координированного дibenзилсульфоксида (в комплексе $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Bz}_2\text{SO})\text{Cl}_3]$) 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 $\text{Bz}_2\text{S}_2\text{O}_2$ [10]. Отсюда следует, что реакционная способность координированного и свободного дibenзилсульфоксида в отношении HCl существенно различается. Этот, пока единственный, факт свидетельствует о том, что восстановление сульфоксидов в комплексах посредством HCl промотируется ионом $\text{Pt}(\text{II})$.

III. ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В СИСТЕМАХ ТИПА М – ДМСО – RX

В ряде работ [25–35] было показано, что реакция между компонентами систем типа М–ДМСО–RX ($\text{R} = \text{H, Alk, Br, I}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) 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_2SX^+ восстанавливается металлами или ионами металлов, образующимися на промежуточной стадии процесса, которые окисляются и образуют комплексы. Некоторые из этих комплексов были выделены и идентифицированы (таблица).

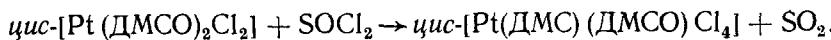
IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНУТРИСФЕРНОГО ДМСО В КОМПЛЕКСАХ $\text{Pt}(\text{II})$ С SOCl_2

Из литературы известна способность тионилхлорида дезоксигенировать свободные молекулы алкил- и арилсульфоксидов [36–41]. Обычно 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 , $(n\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SPh}$ и $(n\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$ в соотношении 0,36 : 0,59 : 0,05 соответственно [38].

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

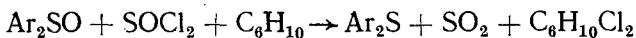
Исходные реагенты	Продукты	Примечание	Ссылки
Pd—ДМСО— <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br	<i>транс</i> -[Pd(ДМС) ₂ Br ₂]		[25]
Rh—ДМСО— <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br	Диметилсульфидный комплекс родия(III)		[25]
Pt—ДМСО— <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br	Диметилсульфидный комплекс платины(IV)		
Au—ДМСО—HBr	[(ДМС)AuBr] и [(ДМС)AuBr ₃]	Оба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

Найдено [39], что координированный ДМСО реагирует с 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 SOCl_2 в ацетонитриле при 20°C 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*- $[\text{Pt} \cdot (\text{ДМС})_2\text{Cl}_4]$. Интересно протекает реакция *бис*-сульфоксидного комплекса *цис*- $[\text{Pt}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}_2]$ с SOCl_2 :



В данном процессе восстановлению подвергается только одна молекула координированного ДМСО.

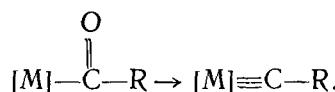
Таким образом, взаимодействие диметилсульфоксидных комплексов платины(II) с SOCl_2 приводит к дезоксигенированию ДМСО и окислению $\text{Pt}(\text{II})$ в $\text{Pt}(\text{IV})$; образование в ходе реакций MeSCH_2Cl не наблюдалось. Такие реакции координированных сульфоксидов имеют аналогии в preparative органической химии. В частности, в работах [39–41] показано, что образования хлорированных диарилсульфидов можно избежать, если процесс дезоксигенирования R_2SO тионилхлоридом проводить в присутствии циклогексена [39] или иодида натрия [41]. Оба эти соединения связывают хлор. Например, суммарная реакция R_2SO с SOCl_2 в присутствии циклогексена описывается с помощью уравнения



Можно предположить, что при взаимодействии сульфоксидных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ с SOCl_2 платина(II) также играет роль хлорсвязывающего центра. При этом образуются диметилсульфидные комплексы $\text{Pt}(\text{IV})$.

Тот факт, что при реакции *бис*-сульфоксидных комплексов *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}_2]$ с избытком SOCl_2 дезоксигенированию подвергается только один из лигандов ДМСО свидетельствует о согласованности процессов восстановления ДМСО и окисления $\text{Pt}(\text{II})$.

В заключение данного раздела отметим, что процессы дезоксигенирования внутрисферных сульфоксидов посредством SOCl_2 имеют аналогии 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.

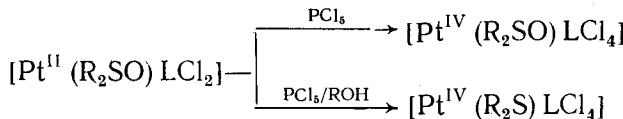
V. ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ СУЛЬФОКСИДОВ, КООРДИНИРОВАННЫХ K Pt(II), СИСТЕМОЙ РЕАГЕНТОВ PCl_5/ROH

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 $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{LCl}_2]$, ($\text{R}=\text{Me}$, Et , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4$, $\text{L}=\text{R}_2\text{SO}$; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{L}=\text{ДМС}$, NH_3 , пиперидин, пиридин, 2- и 4-метилпиридин) с PCl_5 в ацетонитриле или нитрометане с образованием соответствующих соединений $\text{Pt}(\text{IV})$ [50, 51].

В частности, в результате взаимодействия комплекса $\text{K}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{ДМСО}) \cdot \text{Cl}_3]$ с PCl_5 в MeCN и последующего разложения избытка PCl_5 водой или этанолом и добавления к смеси хлорида тетраэтиламмония 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

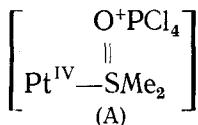
случае в результате совокупности протекающих стадий образуется диметилсульфидное производное $(Et_4N)[Pt^{IV}(DMC)Cl_5]$, строение которого также подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Аналогичные реакции характерны и для других сульфоксидных производных Pt(II), например для комплексов типа $[Pt^{II}(R_2SO)LCI_2]$. 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 $[Pt^{II}(R_2SO)LCI_2] + PCl_5$ во всех случаях образуются диалкилсульфидные производные $[Pt^{IV}(R_2S)LCI_4]$. 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 этинала — 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 $[Pt(R_2SO)LCI_2]$) дезоксигенированию подвергается внутрисферная, а не свободная молекула R_2SO .

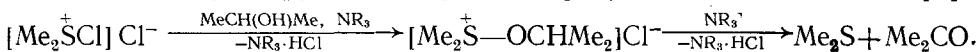
Можно предположить, что при взаимодействии комплексов $K[Pt(DMCO)Cl_3]$ и $[Pt(R_2SO)LCI_2]$ с PCl_5 происходит окисление иона Pt(II) в Pt(IV) и образование интермедиата (A):



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 DMCO в PCl_5 протекает быстро и приводит к образованию $MeSCH_2Cl$ [52, 53]. Однако комплексов с таким лигандом среди продуктов реакции координированного DMCO 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 DMCO и галогенангидрида образуется соль $[Me_2SCl]Cl^-$, которая затем реагирует со спиртом в присутствии NR_3 по схеме [6]:



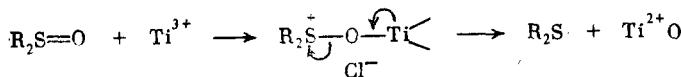
Для дезоксигенирования внутрисферного диметилсульфоксида в отличие от реакций свободного DMCO не требуется введения NR_3 [39, 50, 51]. Это различие в характере протекания процессов, по-видимому, объясняется изменением реакционной способности молекулы DMCO в результате координации.

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 Ti^{3+} в процессах восстановления. Так, $TiCl_3$ является прекрасным восстановителем для нитро- и нитрозосоединений, ароматических и алифатических N-оксидов, а также азоксисоединений и оксимов [55]. Способность Ti^{3+} к отрыву атома кислорода была распространена также и на процессы дезоксигенирования сульфоксидов [56, 57].

Показано [58], что реакцию R_2SO с $TiCl_3$ можно использовать для синтеза R_2S . 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 Ti^{2+} выше, чем Ti^{3+} [55]. Установлено также, что соли Ti^{2+} в водных растворах не существуют, поскольку окисляются водой. Однако соединения Ti^{2+} могут быть с успехом генерированы в неводных средах, например, восстановлением тетрахлорида титана(IV) цинковой пылью. Полученные именно таким образом производные Ti^{2+} были использованы [61] для восстановления R_2SO ($R=Alk, Bz, Ph$) до R_2S . Процесс проводился в смеси растворителей эфир+дихлорметан при 20°C и заканчивался не более чем за 1 мин. В другой работе [62] при взаимодействии $TiCl_4$ с 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 HCl была продемонстрирована в 1947 г. [63]. Позже эта методика была усовершенствована [64]. Реакцию проводят при кипячении раствора диалкилсульфоксида с $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в метаноле с добавлением HCl в течение 2–3 ч.

В работах [65–67] хлорид олова(II) был применен для восстановления координированного ДМСО. Показано, что взаимодействие комплекса *цис*-[$Pt^{II}(DMCO)_2Cl_2$] или смеси $K_2[Pt^{II}Cl_4]$ и ДМСО в соляной кислоте с $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в течение 5–7 мин при нагревании (70–90°C) приводит к *цис*- и *транс*-[$Pt^{IV}(DMC)_2Cl_4$] соответственно. Аналогично были получены комплексы $Pt(IV)$ с диэтил- и дипропилсульфидными лигандами. Авторы [65–67] считают, что процессы образования комплексов $[Pt(R_2S)_2Cl_4]$ 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.

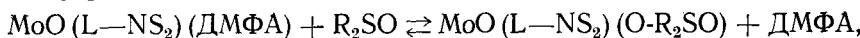
VII. РЕАКЦИИ СУЛЬФОКСИДОВ С КОМПЛЕКСАМИ Mo(IV)

Известно, что фермент молибденокситрансфераза катализирует двухэлектронное окисление или восстановление субстратов типа X/XO в процессе, который формально может быть представлен уравнением

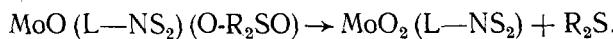


В ряде работ доказано, что комплексы $\text{MoO}(\text{L}-\text{NS}_2)$ (ДМФА) и

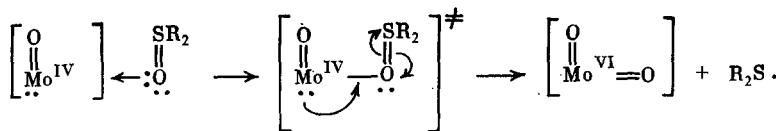
$\text{MoO}_2(\text{L}-\text{NS}_2)$ ($\text{L}-\text{NS}_2$ — это $^-\text{SCPh}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CPh}_2\text{S}^-$) являются удобными модельными соединениями для изучения биологических процессов переноса кислорода (Р. Хольм с сотр. [72—78]). В частности, в [74] показано, 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 R_2SO^+ :



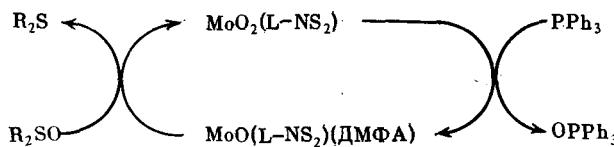
на второй стадии идет процесс дезоксигенирования:



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 катализитического 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.

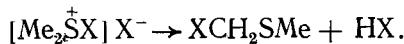
VIII. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ СИСТЕМ ИОН МЕТАЛЛА—ВОССТАНОВИТЕЛЬ

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 R_2SO , но при этом образуются хлорированные продукты. Так, при исследовании реакций ДМСО с соединениями 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 CH_2SMe [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:

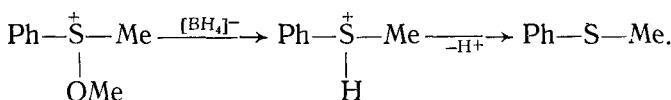


на второй стадии сульфониевая соль превращается в галогеналкилсульфид:

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



Образования XCH_2SMe 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 NaBH_4 к раствору R_2SO и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 95%-ном этаноле. Затем прибавляют воду, непрерывно нагревают и сульфиды экстрагируют эфиром. После удаления эфира соответствующие сульфиды R_2S 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 $\text{Fe}^{III}\text{Cl}\text{—NaBH}_4$ (L — тетрафенилпорфиринат) $\text{Cl}\text{—NaBH}_4$ [100]. Авторы [94—100] закономерно считают, что процесс включает в себя стадию О-координирования R_2SO 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 алcoxисульфониевых солей комплексными гидридами бора. Проведенный в [102] эксперимент доказывает, что реализуется следующая схема превращения:

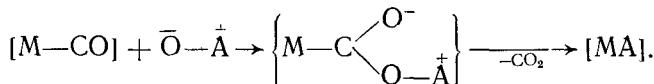


По такому же пути протекает восстановление сульфоксидов системами реагентов $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2\text{—NaI}$ [103], $\text{BF}_3\text{—NaI}$ [104] и $\text{B(OPh)}_3\text{—NaBH}_4$ [105].

В заключение данного раздела приведем результаты работы [106], в которой сообщается о процессах превращения дибутил-, дibenзил- и дифенилсульфоксидов в сульфиды под действием иодида алюминия (III) в ацетонитриле. По-видимому, в этих реакциях ион алюминия выполняет функцию электрофильного активатора, а ионы 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 оксигенирования. 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 $130\text{—}135^\circ\text{C}$ в диглиме или в ди-*n*-бутиловом эфире приводит к дез-

оксигенированию R_2SO с образованием соответствующих R_2S и окислению внутрисферной молекулы CO в CO_2 . В [111] исследовано нуклеофильное оксигенирование диметилсульфоксидом и trimетиламиноксидом 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 *цикло*- $[Pt(DMCO)(CO)Cl_2]$ ($\nu(CO) 2138 \text{ см}^{-1}$). Показано также, что при нагревании этого соединения образуется смесь продуктов, среди которых были идентифицированы CO_2 и CH_3Cl . В ИК-спектре твердых продуктов термолиза исчезали полосы поглощения, характерные для внутрисферного DMCO. Авторы [114] считают, что полученные данные свидетельствуют об окислительно-восстановительном характере взаимодействия координированных лигандов DMCO и CO.

Дезоксигенирование молекул R_2SO имеет место и в процессах с участием другого карбонильного соединения платины(II) – комплекса $(Ph_3PBz)[Pt(CO)Cl_3]$ ($\nu(CO) 2081 \text{ см}^{-1}$). 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, $20^\circ C$, 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 катализитический характер.

Известно, что в карбеновых комплексах атом углерода, связанный с центральным атомом, электрофильно активирован. Как и для карбонилов металлов, для таких соединений становятся характерными реакции нуклеофильного оксигенирования. 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 DMCO, протекающем в соответствии с уравнением

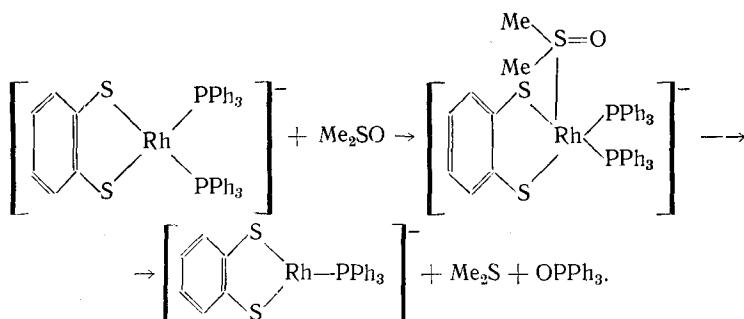


Синтез $[ReO(Me_2S)(OPPh_3)Cl_3]$ идет в присутствии хлористого водорода, который сам является реагентом, способным дезоксигенировать DMCO. Однако процесс может протекать и в отсутствии HCl, но при этом несколько снижается выход диметилсульфидного комплекса (75

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 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 пропонирования сульфинильного кислорода.

При выдерживании комплексов $[\text{M}(\text{Dppe})(\text{O-ДМСО})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ ($\text{M} = \text{Pt, Pd}$; $\text{Dppe} = 1,2\text{-бис-}(дифенилфосфино)этан) в смеси дихлорметан + диметилсульфоксид в течение месяца ($\text{M} = \text{Pt}$) или 3 ч ($\text{M} = \text{Pd}$) проходит 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 $\text{ДМФА-}d$, 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:



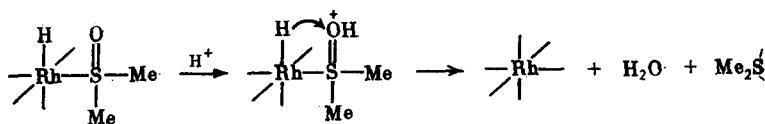
Хотелось бы отметить, что не подкрепленный экспериментальными данными вывод о S-координации сульфоксида к иону $\text{Rh}(\text{I})$, связанному с другими «мягкими» лигандами, вызывает некоторые сомнения. Как правило, в такой ситуации ДМСО координируется атомом кислорода, а не серы [16–19]. Если наше 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 термолизе 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 термолиза 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 Me_2S , HCl и $\text{Me}_2\text{S}^+\text{Cl}^-$. Авторы [122] считают, что процесс образования ДМС протекает во внутренней сфере с участием HCl .

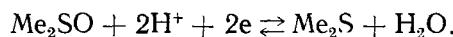
Еще в 1969 г. [123] было описано дезоксигенирование диалкилсульфоксидов с участием комплексов родия. Так, показано, что ДМСО в присутствии $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или *cis*- $[\text{Rh}(\text{Et}_2\text{S})_3\text{Cl}_3]$ можно восстановить посредством H_2 в мягких условиях. Исследование кинетики этих реакций позволило сделать заключение, что при взаимодействии исходных соединений, ДМСО и 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.

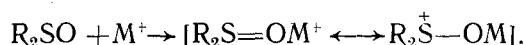
XII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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



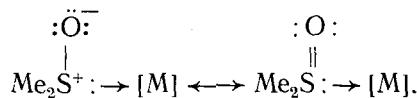
Однако при координации реакционная способность молекул R_2SO существенно меняется.

Анализ данных по дезоксигенированию сульфоксидов комплексами и ионами металлов показывает, что в подавляющем большинстве случаев первой стадией реакции является О-координация молекул R_2SO к иону 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 S—O в комплексах с О-координированными молекулами R_2SO по сравнению со свободными. Это, в свою очередь, свидетельствует о значительном вкладе структуры $\text{R}_2\text{S}^+-\text{OM}$ в мезомерном гибридном 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 R_2SO , вклад биполярной структуры в мезомерный гибрид молекулы уменьшается.



Об этом свидетельствуют рентгеноструктурные данные по длинам связей S—O для свободных и S-связанных молекул R_2SO (см., например, [7]). Все это приводит к тому, что склонность атома кислорода внутрисферной молекулы R_2SO к электрофильной атаке будет понижаться. Однако, если ацилирование все же происходит (в частности, при использовании таких активных реагентов, как PCl_5 или 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 О-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. Карапурова 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., Вязьменский Ю. Э., Зорина Л. И., Пазухина Ю. Л./Журн. неорг. 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., Комлягин Н. Т. и др./Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 733.
24. Kukushkin V. Yu., Aleksandrova E. A., Zhadanov B. V./Proosphorus, Sulfur and Silicon. 1990. V. 00. P. 000.
25. Lavrent'ev 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. Волынский Н. П., Гальперн Г. Д., Смоляников 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. Granath 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. неорг. 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-Десятковский 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. Amonoo-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., Huckett 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.//Taehan 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. *Brayan J. C., Stenkamp R. E., Tulip T. H., Mayer J. M.*//*Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 2283.
118. *Szman 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