

Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе

Ю.Г.Будникова

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова

Казанского научного центра Российской академии наук

420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8, факс (843)275–2253

Проанализированы, систематизированы и обобщены данные по использованию электрохимически генерированных металлокомплексных катализаторов в органическом синтезе. Продемонстрированы богатые потенциальные возможности органической электрохимии и преимущества некоторых электрохимических методов синтеза соединений, получение которых обычными химическими способами невозможно, экспериментально затруднено или имеет экологические ограничения. Особое внимание уделено рассмотрению механизмов электрокатализических реакций.

Библиография — 333 ссылки.

Оглавление

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 126 |
| II. Общие принципы металлокомплексного электрокатализа в органическом синтезе и методы исследования механизмов реакций | 127 |
| III. Реакции гомосочетания органических галогенидов | 129 |
| IV. Реакции кросс-сочетания органических галогенидов | 131 |
| V. Образование соединений со связью металл – углерод | 133 |
| VI. Присоединение органических галогенидов к ненасыщенным группам | 135 |
| VII. Электрокатализическое восстановление диоксида углерода | 142 |
| VIII. Синтез карбоновых кислот | 143 |
| IX. Карбонилирование органических субстратов | 145 |
| X. Электрохимический синтез фосфорорганических соединений из хлорфосфинов или белого фосфора | 146 |
| XI. Другие примеры электрохимического синтеза при катализе металлокомплексами | 147 |
| XII. Закономерности и механизмы реакций, катализируемых комплексами никеля и палладия | 147 |
| XIII. Заключение | 153 |

I. Введение

Разработка экологически чистых и ресурсосберегающих процессов химии и химической технологии является одним из стратегических направлений развития науки и техники. В органическом синтезе все чаще используют гомогенный катализ, который имеет ряд преимуществ перед гетерогенным, особенно с точки зрения селективности и эффективности. Действительно, комплексы переходных металлов, таких как Ni, Pd или Co в низких степенях окисления, могут реагировать со многими функциональными группами, катализируя образование связей C–C, C–P, C–Si и других. Электрохимические методы позволяют синтезировать многие металлоорганические соединения, исследовать реакционную способность координационных соединений и выяснить возможные механизмы реакций.

Ю.Г.Будникова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлоорганического синтеза ИОФХ КНЦ РАН. Телефон: (843)275–2392, e-mail: yulia@iopc.knc.ru
Область научных интересов: органический синтез, электрохимия органических соединений, элементоорганические соединения, катализ, химия фосфора.

Дата поступления 4 октября 2001 г.

Использование электрохимически генерированных катализаторов в органических реакциях в последние годы приобретает все большее значение как для органического синтеза, так и для более глубокого изучения реакций переноса электрона, разрыва связей, замещения, присоединения и др. Результаты этих исследований применяют в целом ряде областей физической, органической и аналитической химии. За последние годы произошел существенный скачок в применении электрохимических реакций в промышленности, особенно в малотоннажном синтезе. С точки зрения промышленной реализации электрохимические реакции имеют ряд достоинств: можно легко контролировать конверсию, скорость и, в некоторых пределах, селективность процесса с помощью таких параметров, как плотность тока и потенциал.^{1–3}

В современном органическом синтезе все чаще используют непрямое восстановление и окисление органических соединений, когда образование и регенерация реагентов происходит на электроде. Это позволяет осуществлять разнообразные превращения органических веществ в условиях экономичных и экологически чистых процессов.⁴ В настоящее время в общей себестоимости продукта стоимость электроэнергии составляет незначительную долю и, как уже сейчас можно предвидеть, она будет расти медленнее, чем стоимость химических реагентов.⁵ Электрохимические производства не загрязняют окружающую среду, контроль этих процессов легко автоматизировать. В электрохимических

реакциях может быть достигнута более высокая селективность по сравнению с обычными химическими превращениями при одновременном снижении затрат энергии и достижении более высоких плотностей тока.

Интерес к электрохимическому металлокомплексному катализу обусловлен такими факторами, как мягкие условия (невысокая температура, нормальное давление), возможность проведения реакций в практически замкнутой системе с минимальным количеством реагента-катализатора (медиатора), который циклически регенерируется. Следует отметить, что медиаторные процессы имеют не только практическое значение, они открывают уникальную возможность теоретического изучения электрохимическими методами механизмов реакций восстановления и окисления различных субстратов. Для наиболее простых случаев разработан математический аппарат, позволяющий по аппроксимирующими формулам достаточно успешно определять значения констант скорости отдельных стадий суммарного процесса образования, расходования и регенерации медиатора, получать информацию об энергетических характеристиках этих стадий, о влиянии на них различных внешних факторов. Для этого используют зависимости тока (его катализитического прироста как меры скорости процесса) и потенциала от условий электролиза.

В настоящее время резко возросло число исследований, направленных на замену традиционных катализаторов на основе тяжелых токсичных металлов более экологически чистыми и более дешевыми соединениями.

Целью настоящего обзора является обобщение основных результатов, достигнутых за последние 15 лет в использовании методов электрохимии в органическом синтезе в условиях металлокомплексного катализа. Некоторые электрохимические реакции, связанные с металлокомплексами, такие как обратимые гаптотропные сдвиги, обмен лигандов, моделирование молекулярных переключателей, моделирование активных центров металлоферментов, а также архитектура электрохимически функционализированных фуллеренов в обзоре не обсуждаются, поскольку упомянутые темы выходят за его рамки.

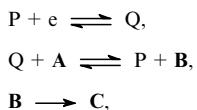
II. Общие принципы металлокомплексного электрокатализа в органическом синтезе и методы исследования механизмов реакций

1. Общие принципы

Реакции с участием комплексов переходных металлов можно разделить на два класса. Первый включает реакции, подобные изомеризации, димеризации или олигомеризации ненасыщенных соединений, в которых отсутствуют окисительно-восстановительные процессы. В этих реакциях роль катализатора заключается в контроле кинетики и селективности термодинамически возможных процессов. Электрохимические методы, связанные с катализом переходными металлами, были в этом случае использованы в качестве альтернативы обычным методам генерирования некоторых труднодоступных низковалентных частиц.⁶ Однако упомянутые реакции не являются собственно электрохимическими процессами, так как не требуют расхода электричества, поэтому в обзоре они не будут обсуждаться.

Ко второму классу относятся реакции, в которых участвуют и катализаторы — комплексы переходных металлов, стехиометрическое количество электронов (либо от восстановителя, либо от электрохимического источника). Этот класс может быть подразделен на две группы в соответствии с типом действия катализатора.

В первой группе реакций комплекс переходного металла может функционировать как переносчик электронов от их источника на реагент. Подобный процесс обычно протекает по так называемому внешнесферному механизму без образования промежуточного комплекса между субстратом (**A**) и катализатором (пара окислитель — восстановитель **P/Q**), а медиатор регенерируется электрохимически.^{7–12}



где **P** — медиатор, **Q** — катализатор, **A** — субстрат, **B** — продукт восстановления, **C** — конечный продукт.

Функции редокс-катализатора (медиатора **P**) заключаются в переносе электрона от электрода на субстрат, после чего первоначальный продукт восстановления субстрата **B** уже в ходе химической реакции претерпевает превращение в конечный продукт **C**. В случае быстрого и不可逆ного превращения **B** в **C** восстановление субстрата может происходить в условиях гомогенного переноса электрона в направлении против перепада стандартного потенциала ($E_{\text{P}/\text{Q}}^{\circ} > E_{\text{A}/\text{B}}^{\circ}$),^{7,8} что значительно расширяет возможности редокс-катализа. Очевидный выигрыш при использовании редокс-катализаторов достигается только тогда, когда они являются стабильными и способны быстро и с высокими выходами по току регенерироваться на электроде при потенциалах более положительных, чем потенциалы прямого электровосстановления субстрата, или менее положительных, чем потенциалы прямого электроокисления субстрата. Кроме того, катализаторы должны быстро взаимодействовать с субстратом.

Таким образом, этот вид металлокомплексного катализа целесообразно использовать в двух случаях: 1) когда переход к гомогенному переносу электрона приводит к увеличению скорости процесса в целом, т.е. к снижению кинетического барьера электрохимического процесса и приближению величины потенциала к термодинамическому значению за счет вывода электрона в объем раствора и уменьшения перенапряжения электрохимической реакции; 2) когда в процессе участвуют субстраты, для которых гомогенные окисительно-восстановительные реакции по тем или иным причинам протекают с более высокими скоростями, чем гетерогенные.

Вторую группу фарадеевских и каталитических реакций составляют процессы, протекающие по внутрисферному механизму, т.е. включающие образование различных промежуточных координационных соединений (**PA** или **QA**) в ходе реакции. Такой подход был впервые описан 15 лет назад и представлен в обзорах^{13–19}.

Внутрисферный перенос электрона имеет ряд преимуществ по сравнению с внешнесферным по некоторым причинам.

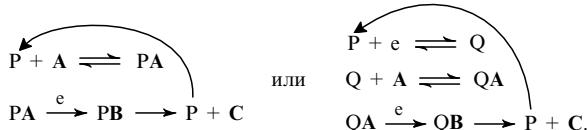
1. Окисительно-восстановительный процесс не зависит от разности потенциалов медиатора и субстрата, поэтому возможно значительно большее снижение перенапряжения.

2. Внутрисферный перенос имеет меньший активационный барьер.

3. Если во внешнесферном процессе возможен перенос только одного электрона, то с помощью внутрисферного механизма можно передавать два и более электронов. Это особенно важно в биокатализе и при активации малых молекул.

За последние 10 лет были сделаны попытки теоретического обоснования этих процессов и расширения круга катализируемых реакций, однако многие детали механизмов до сих пор не выяснены.

Механизм действия металлокомплексных катализаторов можно представить схемой



Основную роль в каталитическом цикле играют превращения субстрата в координационной сфере металлокомплекса, поэтому такой вид катализа определяют как координационный электрокатализ.¹³ Электрохимическая стадия процесса и химическая реакция субстрата связаны между собой за счет участия комплекса катализатор–субстрат. Функция катализатора заключается в связывании и активации субстрата в координационной сфере металлокомплекса, в результате чего реакционная способность субстрата в реакции электронного обмена с электродом возрастает. В отличие от редокс-катализа, при координационном электрокатализе медиатор Р или катализатор Q должны либо быть координационно ненасыщенным, либо содержать лиганды, способные легко замещаться, что необходимо для образования промежуточных комплексов РА и QA. Различные подходы к изучению медиаторных процессов были впервые описаны около 20 лет назад и представлены в обзорах^{7–19}.

В настоящее время имеется обширная информация по комплексообразованию и активации кинетически инертных в окислительно-восстановительных реакциях субстратов,^{14,20} что облегчает выбор подходящего металлокомплекса.

Не все описанные ниже реакции предпочтительно проводить электрохимическими, а не обычными химическими способами. Однако следует отметить, что электрохимические методы позволяют генерировать необычные низковалентные интермедиаты, которые невозможно получить при использовании химических восстановителей. Кроме того, во многих случаях в ходе реакции необходимо восстановление интермедиатов каталитического цикла, что в электрохимическом процессе может быть легко достигнуто регулированием потенциала рабочего электрода.

В последнее время электрохимические методы значительно упростились и удешевились. Многие электрохимические реакции проводят при постоянном токе с использованием очень простого по конструкции источника тока; все чаще применяют ячейки без разделения анодного и катодного пространства, в отсутствие диафрагм, которые не очень эффективны в полярных аprotонных растворителях и требуют большого количества фонового электролита. Как для прямых, так и для каталитических реакций весьма перспективны процессы с использованием растворимых анодов. При этом увеличивается электропроводность, а генерируемые на аноде ионы металлов могут влиять на реакционную способность химических интермедиатов.^{21,22}

Данные по электрохимическому и химическому поведению наиболее простых комплексов переходных металлов можно найти в обзорах и статьях^{22–33}.

2. Методы исследования механизмов реакций, катализируемых переходными металлами

Реакции, катализируемые переходными металлами, протекают через каталитические циклы, включающие комплексы металлов в различных степенях окисления. Большинство металлокомплексов являются либо окисленными, либо восстановленными, либо и теми и другими. Следовательно, их можно легко детектировать и характеризовать методами электрохимии (вольтамперометрией, амперометрией, хроноамперометрией и т.д.). Эти же методы позволяют оценить

реакционную способность металлокомплексов. Наиболее доступны в настоящее время стационарная и нестационарная (переходная) вольтамперометрия.

Стационарную вольтамперометрию используют для характеристики комплекса металла, уже присутствующего в растворе. Этот комплекс характеризуется потенциалом восстановления–окисления, а его концентрация определяется величиной тока восстановления–окисления. Реакционная способность комплекса по отношению к субстрату может быть исследована путем мониторинга изменения его тока восстановления–окисления как функции времени, например, методом вращающегося дискового электрода. Если в ходе реакции образуется новый электроактивный комплекс металла, он также может быть обнаружен по своему пику восстановления–окисления, и его выход в реакции определяется величиной тока восстановления–окисления. Таким образом могут быть охарактеризованы реагенты и продукты химической стадии, а также ее кинетика. Стационарный метод позволяет получать кинетические данные для химических реакций с временами полуреакции $t_{1/2}$, большими несколькими десятков секунд.

Нестационарную (переходную) вольтамперометрию используют для доказательства существования равновесия между различными комплексами путем оценки относительного изменения тока в пике восстановления–окисления различных частиц при изменении скорости развертки потенциала. Восстановление–окисление одной частицы на поверхности электрода вызывает сдвиг равновесия в диффузионном слое. Концентрация частиц, измеряемая по току их восстановления–окисления, отражает не их действительную концентрацию, а динамическую концентрацию (механизм CE (chemical–electrochemical)). Скорость развертки потенциала фиксирует временную шкалу. Чем меньше время, тем труднее сдвигается равновесие. В пределе при очень высокой скорости развертки динамическое равновесие замораживается, хотя оно может реализоваться при больших временах (низкая скорость развертки). Этот метод позволяет определить равновесные концентрации различных комплексов и затем константу равновесия. Термодинамика и кинетика равновесия могут быть в этих случаях охарактеризованы нестационарной вольтамперометрией или хроноамперометрией со ступенчатым изменением потенциала при времени θ на волнах восстановления–окисления различных частиц. В этом случае электрохимические методы близки к спектроскопии ЯМР, так как прогрессивное замораживание равновесия при увеличении скорости развертки (вольтамперометрия) или сокращении времени импульса θ (хроноамперометрия) аналогично коалесценции в спектроскопии ЯМР. В случае равновесных реакций частица, наблюдаемая в качестве основной в растворе, необязательно реально является реакционноспособной частицей, поскольку последняя может участвовать в эндергонном (установившемся с поглощением энергии) равновесии. Поскольку классические методы дают возможность контролировать реакцию, эффективные реакционноспособные частицы могут быть идентифицированы только путем детальных исследований кинетики.

Циклическая вольтамперометрия также может быть использована для генерации стабильных или короткоживущих металлоорганических частиц за счет последовательных электронных переносов и химических реакций при восстановлении–окислении комплексов металлов. Знание абсолютного числа электронов, участвующих в любом электрохимическом процессе, позволяет определять состояния окисления каскада комплексов, которые могут генерироваться из данного стабильного комплекса. Кинетику реакций электрогенерированных частиц с выбранным субстратом можно контролировать увеличением скорости развертки в циклической

вольтамперометрии (или сокращением времени импульса в хроноамперометрии), т.е. уменьшением временной шкалы химической реакции. Изменение вольтамперограммы как функции скорости развертки (или времени) позволяет получать кинетические данные для химических реакций с временами полуреакций $t_{1/2}$ от 0,1 с до 10 нс. Таким образом, промежуточные частицы могут быть генерированы и/или определены, а их реакционная способность охарактеризована.

Однако, хотя электрохимические методы позволяют исследовать кинетику и термодинамику реакций, они не дают информации о структуре интермедиатов. Комбинирование электрохимических методов с методами спектроскопии ЯМР дает возможность выявить особенности механизмов реакций и получить детальную структурную информацию. Другие спектральные методы также можно сочетать с электрохимическими для получения кинетических и структурных параметров сложной реакционной системы. Эффективность этого подхода проиллюстрирована многими работами по исследованию элементарных стадий, таких как окислительное присоединение, лигандный обмен, восстановительное элиминирование.

III. Реакции гомосочетания органических галогенидов

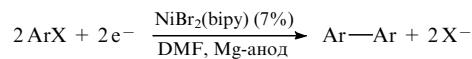
1. Гомосочетание органических моногалогенидов

Восстановительная димеризация органических галогенидов — это первая известная реакция, включающая как фарадеевское восстановление, так и катализ комплексами переходных металлов. В 1976 г. Дженнингс с соавт.³⁴ сообщил об электродимеризации алкилбромидов в растворе ДМФА посредством электролиза между двумя металлическими электродами (Ni, Al или Cu) в присутствии ацетилацетонатов железа или никеля и трифенилфосфина. Впоследствии появились сообщения^{35–44} о других подобных реакциях, об исследовании электрохимических свойств предшественника катализатора и механизма реакции. Результаты, опубликованные за последние 10 лет, приведены в табл. 1. Хотя выходы продуктов димеризации могут быть высокими, синтетическая ценность этих реакций ограничена, так как большинство из них могут быть проведены либо химическим, либо электрохимическим способом в отсутствие катализатора.⁴⁵

Синтез биарилов из арилгалогенидов представляет больший интерес из-за практической значимости этих соединений и определенных трудностей получения их химическими методами. Первые электросинтезы были проведены в 1980-е годы

одновременно несколькими группами исследователей,^{46–49} которые применили в качестве катализитического предшественника $\text{NiCl}_2\text{PPh}_3$ (1–20%) в присутствии избытка PPh_3 . Позднее были использованы комплексы никеля с 2,2'-бипиридилем, а также с бидентатными фосфинами — 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dppe) и 1,2-бис(диалкилфосфино)-бензолом.^{50, 51}

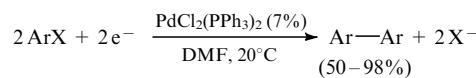
Комплекс $\text{Ni}(\text{II})$ с bipy, восстанавливающийся в комплекс $\text{Ni}(0)$, оказался эффективным катализатором димеризации арильных соединений.^{52, 53} В комбинации с растворимыми анодами этот процесс удается провести в неразделенной ячейке в очень простых экспериментальных условиях в избытке бипиридила.



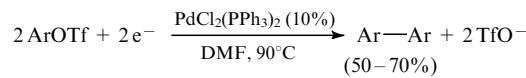
$\text{Ar} = \text{Ph}, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-нафтил}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}.$

Интересно, что замена ДМФА на спирты типа метанола или этанола не приводит к существенному снижению выхода биарилов при использовании растворимого анода из железа или алюминия.^{54, 55} Катализатором может служить комплекс никеля либо с bipy,⁵⁵ либо с ди(2-бипиридилид)амином. Результаты, полученные в этих работах, указывают на возможность образования устойчивых в протонных растворителях никельорганических интермедиатов, приводящих к биарилам. В этих же условиях осуществлено эффективное арилирование активированных олефинов.⁵⁶

Электросинтез биарилов из бром- или иодаренов⁵⁶ можно проводить в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в качестве катализитического предшественника. Субстратом может быть также арилтрифлат,^{57, 58} но в этом случае процесс идет при более высокой температуре. Эти реакции гомосочетания, катализируемые комплексами Ni или Pd, можно проводить обычным химическим путем в присутствии цинка как восстановителя, получая биарилы с сопоставимыми выходами.⁵⁸



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4; \text{X} = \text{I}, \text{Br}.$



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4; \text{Tf} = \text{O}_2\text{SCF}_3.$

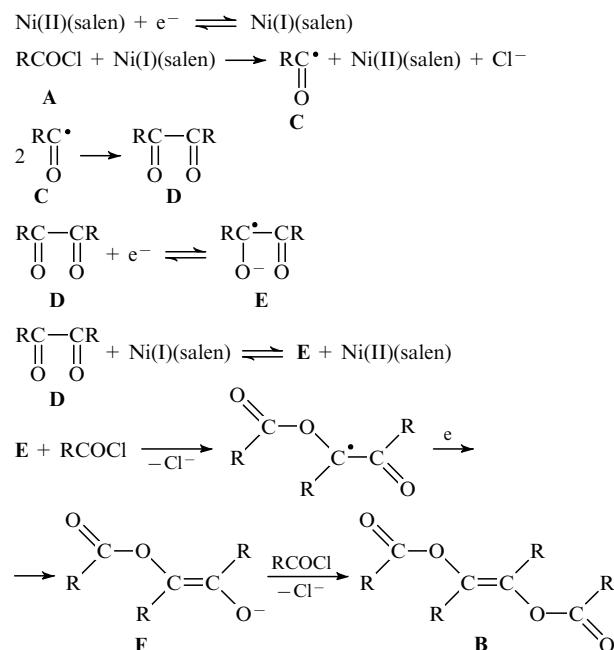
Катализическое восстановление хлорангидрида циклогексанкарбоновой кислоты (A) в присутствии электрогенери-

Таблица 1. Продукты электровосстановительного сочетания, катализируемого соединениями Ni и Co.

| Субстрат | Металл – лиганд | Растворитель | Продукт | Выход, % | Ссылки |
|---|-------------------------|--------------------------|--|----------|--------|
| EtBr | Ni – phen ^a | DMF | C_4H_{10} | | 35 |
| n-C ₆ H ₁₃ Br | Ni – bipy ^b | DMF или NMP ^c | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | 85 | 36 |
| n-C ₅ H ₁₁ Br | Ni – bipy ^b | DMF или NMP ^c | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | 89 | 36 |
| MeOC ₂ H ₄ Br | Ni – bipy ^b | DMF или NMP ^c | (MeOC ₂ H ₄) ₂ | 60 | 36 |
| MeO ₂ CC ₅ H ₁₀ Br | Ni – bipy ^b | DMF или NMP ^c | MeO ₂ CC ₁₀ H ₂₀ CO ₂ Me | 65 | 36 |
| Cl(CH ₂) ₄ Br | Ni – bipy ^b | DMF или NMP ^c | Cl(CH ₂) ₈ Cl | 38 | 36 |
| CH ₂ =CHCH ₂ Cl | Co – bipy ^b | H ₂ O | (CH ₂ =CHCH ₂) ₂ | | 37 |
| PhCHCl ₂ | Ni – salen ^d | DMF | PhCH(Cl)CH(Cl)Ph + PhCH=CHPh | | 40 |
| | Co – salen ^d | DMF | PhCH ₂ CH ₂ Ph + PhCH=CHPh | | 41, 42 |
| X(CH ₂) _n Cl (X = Br, I; n = 2–6) | Ni – salen ^d | DMF | Cl(CH ₂) _n Cl | 80–90 | 43, 44 |

^a Phen — 1,10-фенантролин; ^b bipy — 2,2'-бипиридилил; ^c NMP — N-метил-2-пирролидон; ^d salen — дианион бис(салацилайден)этилендиамина.

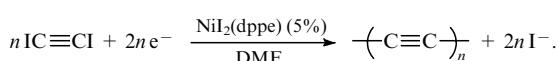
рованного комплекса Ni(I)(salen) приводит к образованию тетрамера — дициклогексаноата 1,2-дициклогексилэтен-1,2-диола (**B**).⁵⁹ Первой стадией является перенос электрона с комплекса Ni(I)(salen) на ацилхлорид с образованием ацильного радикала **C**. Анион-радикал **E** получается из дикетона **D** либо при электровосстановлении, либо при взаимодействии с комплексом Ni(I)(salen). Последующие реакции интермедиатов **E** и **F** с исходным хлорангидридом дают продукт реакции **B**.



Однако есть предположение, что роль Ni(I)salen более сложна, чем роль простого внешнесферного переносчика электронов для образования ацильных радикалов. Гетерогенное восстановление ацилхлоридов RCOCl (R = Alk), также протекающее через ацильные радикалы, приводит не к тетramerам, а к альдегидам.

2. Гомосочетание органических дигалогенидов

Электровосстановительное сочетание органических дигалогенидов является одним из подходов к синтезу полимеров. Описано⁶⁰ получение полиинов из дииодацетилена в присутствии комплекса Ni с dppe.



Исследовано электровосстановительное сочетание ароматических и гетероароматических дигалогенидов.⁶¹

В табл. 2 представлены результаты исследования восстановительной электрополимеризации арилдигалогенидов.^{51, 62–72} В зависимости от условий эксперимента полимеры либо выпадают в осадок из объема раствора в ходе электролиза, либо осаждаются в виде пленок на поверхности электрода. Этот метод подходит также для получения со-полимеров из смеси двух арилдигалогенидов. Недавно был исследован механизм полимеризации, катализируемой комплексом Ni с bipy.⁷³

Изучено гомогенное каталитическое восстановление α,ω -алкилдигалогенидов под действием электрогенерированных комплексов Ni(I)salen. Так, из 1-бром-4-хлор- и 1-хлор-

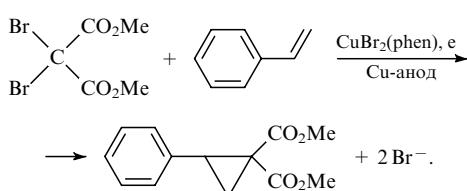
Таблица 2. Восстановительная электрополимеризация арилдигалогенидов с использованием никелевого катализатора.

| Субстрат | Металл– лиганд | Раство- ритель | Ссыл- ки |
|--|-------------------------------|-------------------|-------------|
| Cl- C6H4-Cl | Ni-dppe | DMSO | 51 |
| Br- C6H4-Br | Ni-dppe | DMA ^a | 62 |
| Br- C10H7-Br | Ni-PPh ₃ | MeCN | 63 |
| Br-C6H4-C(O)NH- C6H4-NHC(O)-Br | Ni-bipy | DMA ^a | 64 |
| Br-C6H4-NHC(O)- C6H4-C(O)NH-Br | Ni-bipy | DMA ^a | 64 |
| Br-C6H4-C6H2-NR- (R = Alk, аминоалкил- дисилоксан) | Ni-bipy | DMA ^a | 65–67 |
| Br-C6H4-N | Ni-bipy + PPh ₃ | MeCN | 68, 69 |
| Br-C6H2-Br | Ni-bipy | MeCN | 70 |
| Br-C6H4-C6H2-NR- (R = Alk, аминоалкилди- силоксан) | Ni-bipy | DMA ^a | 71, 72 |

^a DMA — N,N-диметилацетамид.

4-иодбутана получен 1,8-дихлороктан с выходом >88%. Показано, что реакция протекает по радикальному пути.^{73, 74}

Электрохимическое восстановительное сочетание некоторых гем-дигалогенидов, в частности диметилдигалогенмалоната, в присутствии комплекса меди с 1,10-фенантролином и медным растворимым анодом приводят к циклопропанам.⁷⁵



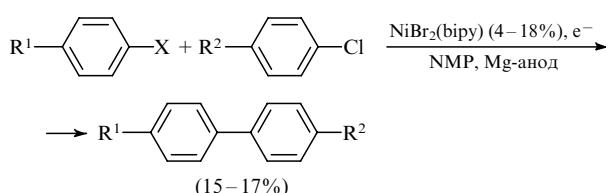
Исследования методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии показали, что восстановление диметилдигалогенмалоната комплексом Cu(I) является ката-

литическим и кинетически контролируется скоростью согласованных стадий переноса электрона и разрыва связи углерод-бром. В присутствии стирола образование циклопропана происходит по пути присоединения $R_2C'Br$ ($R = MeO_2C$) к двойной связи.⁷⁵ Радикальный интермедиат далее восстанавливается в соответствующий анион, причем никаких превращений в карбеновые или алкилмедные интермедиаты не наблюдается. С другими *гем*-дигалогенидами продукты реакции образуются по цепному механизму присоединения.

IV. Реакции кросс-сочетания органических галогенидов

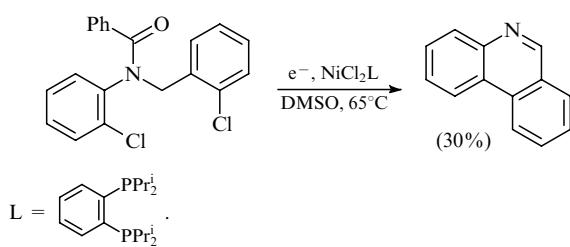
1. Кросс-сочетание арилгалогенидов

Несимметричные биарилы, особенно содержащие электро-нодонорные и электроноакцепторные группы в ароматическом ядре, находят применение в нелинейной оптике. Описаны попытки получения этих труднодоступных соединений из смеси двух различных арилгалогенидов путем комбинации методов электрохимии и катализа комплексами Ni или Pd. Основной недостаток такого подхода связан с низкой селективностью процесса из-за конкуренции между реакциями кросс- и гомосочетания. Показано,⁷⁶ что если два арилгалогенида имеют близкую реакционную способность на стадии окислительного присоединения, то получаются три возможных продукта (один несимметричный и два симметричных) в соотношении, соответствующем статистическому распределению (2:1:1). Если реакционная способность исходных арилгалогенидов значительно различается, то несимметричный продукт может быть получен с удовлетворительным выходом только при медленном добавлении более реакционноспособного арилгалогенида в ходе электролиза.⁷⁶



$R^1 = \text{MeO, Me}_2\text{N, MeS}$; $R^2 = \text{F, CN, CF}_3$; $X = \text{Br, Cl}$

Описано⁵¹ внутримолекулярное кросс-сочетание, катализируемое комплексом Ni с 1,2-бис(дизопропилfosфино)-бензодом.

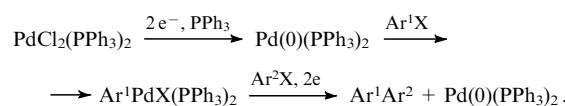


Высокая селективность при электрохимическом синтезе несимметричных биарилов достигается в двухстадийных процессах. Одним из примеров является реакция с участием стехиометрического количества комплекса $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.^{56, 77, 78} Генерируемый на электроде компл-

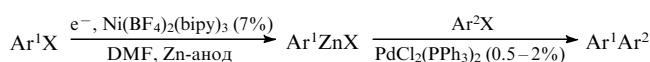
Таблица 3. Двухстадийное кросс-сочетание арилгалогенидов, катализируемое сначала комплексами Ni и затем Pd⁸⁰

| Ar ¹ X | Ar ² X | Выход, % |
|--|---|----------|
| 4-ClC ₆ H ₄ CF ₃ | 4-BrC ₆ H ₄ OMe | 83 |
| 4-ClC ₆ H ₄ CF ₃ | 4-BrC ₆ H ₄ CN | 83 |
| 4-BrC ₆ H ₄ OMe | 4-BrC ₆ H ₄ CN | 90 |
| 4-BrC ₆ H ₄ OMe | 4-BrC ₆ H ₄ NO ₂ | 84 |
| 4-ClC ₆ H ₄ CO ₂ Me | 4-BrC ₆ H ₄ OMe | 84 |
| 4-BrC ₆ H ₄ NMe ₂ | 4-BrC ₆ H ₄ NO ₂ | 84 |
| 4-BrC ₆ H ₄ NMe ₂ | 4-BrC ₆ H ₄ CN | 83 |
| 2-BrC ₆ H ₄ OMe | 2-BrC ₆ H ₄ CN | 55 |

лекс Pd(0) сначала реагирует с молекулой одного арилгалогенида; затем происходит электровосстановление образующегося σ -арилпallадиевого комплекса в присутствии другого арилгалогенида, что приводит к несимметричным би-арилам с хорошими выходами.



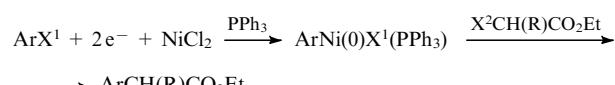
Еще один двухступенчатый синтез биарилов осуществлен с участием катализитической системы Ni–bіру. При электро-восстановлении арилгалогенида в присутствии ионов Zn^{2+} и избытка bіру с использованием растворимого анода из цинка образуются не биарилы, а арилцинковые соединения, которые стабильны в реакционной среде.⁷⁹ Добавление другого арилгалогенида и каталитического количества $PdCl_2(PPh_3)_2$ к этой смеси дает несимметричные биарилы с очень хорошими выходами (табл. 3).⁸⁰



Метод также применим к реакциям сочетания между арилгалогенидами и аллилхлоридами.⁷⁹ Наличие функциональных заместителей в арилгалогенидах не препятствует реакции.

2. Кросс-сочетание между арилгалогенидами и активированными алкилгалогенидами

В синтезе лекарственных препаратов, агрохимикатов и душистых веществ важными полупродуктами являются арилуксусные или арилпропионовые кислоты, а также бензилкетоны. Эти соединения могут быть получены электрохимическими методами. Показано, что эфиры α -галогенкарбоновых кислот могут реагировать с арилникелевым соединением, генерируемым электрохимически из арилгалогенида в разделенной ячейке, давая эфиры арилуксусных или -пропионовых кислот.⁸¹ Основной недостаток этого двухстадийного метода — использование большого избытка PPh_3 , необходимого для предотвращения реакции гомосочетания.

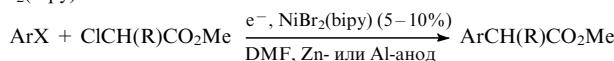


$$P = H_2Mo(X_1 X_2)Cl_2 Br$$

Недавно описан более эффективный метод, сочетающий применение растворимого анода и катализ комплексами

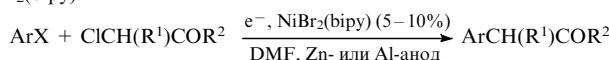
никеля. Нежелательный процесс гомосочетания сводили к минимуму путем медленного добавления в реакционную смесь наиболее реакционноспособного субстрата — активированного алкилгалогенида — при 60–80°C. Этот способ был применен для проведения кросс-сочетания арилгалогенидов с α -хлорэфирами (табл. 4),^{82, 83} α -хлоркетонами (табл. 5),^{83–85} аллильными и винильными производными (табл. 6).⁸⁴

Таблица 4. Электровосстановительное кросс-сочетание между арилгалогенидами и α -хлорэфирами, катализируемое комплексом NiBr₂(bipy).^{82, 83}



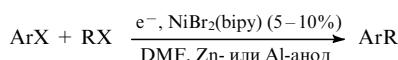
| ArX | R | Выход, % |
|---|----|----------|
| 4-FC ₆ H ₄ Br | H | 75 |
| 4-NCC ₆ H ₄ Br | H | 60 |
| 4-Me ₂ NC ₆ H ₄ Br | H | 67 |
| 4-FC ₆ H ₄ Br | Me | 65 |
| 3-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | Me | 59 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | Me | 66 |
| 4-CNC ₆ H ₄ Br | Me | 70 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ Br | Me | 51 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ I | Me | 85 |
| 2-Бром-6-метоксинафталин | Me | 55 |

Таблица 5. Электровосстановительное кросс-сочетание между арилгалогенидами и α -хлоркетонами, катализируемое комплексом NiBr₂(bipy).^{83–85}



| ArX | R ¹ | R ² | Выход, % |
|---|----------------|----------------|----------|
| 4-FC ₆ H ₄ Br | H | Me | 56 |
| 4-NCC ₆ H ₄ Br | H | Me | 80 |
| 4-Me ₂ NC ₆ H ₄ Br | H | Me | 52 |
| 4-FC ₆ H ₄ Br | H | Me | 65 |
| 3-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | H | Ph | 52 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | H | Ph | 63 |
| 4-CNC ₆ H ₄ Br | Me | Me | 70 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ Br | Me | Me | 70 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ I | Me | Me | 53 |
| 2-Бром-6-метоксинафталин | Me | Me | 45 |

Таблица 6. Электровосстановительное кросс-сочетание между арилгалогенидами и винильными или аллильными производными, катализируемое комплексом NiBr₂(bipy).⁸⁴

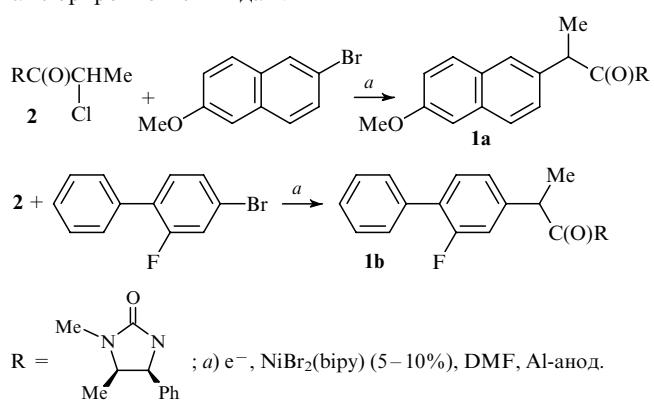
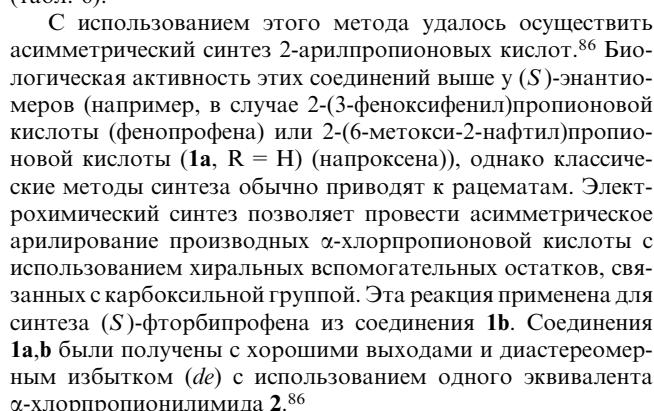


| ArX | RX (соотношение Z- и E-изомеров) | Выход ArR, % (соотношение Z- и E-изомеров) |
|--|---|--|
| 3-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | BrCH = CHMe (50 : 50) | 66 (20 : 80) |
| 4-NCC ₆ H ₄ Br | BrCH = CHMe (50 : 50) | 66 (20 : 80) |
| 4-MeOC ₆ H ₄ Br | BrCH = CHMe (50 : 50) | 44 (25 : 75) |
| 3-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | AcOCH ₂ CH = CH ₂ | 56 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | AcOCH ₂ CH = CH ₂ | 38 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ Br | AcOCH ₂ CH = CH ₂ | 52 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ Br | AcOCH ₂ CH = CHMe | 63 ^a |
| 4-MeOC ₆ H ₄ I | MeCH(Cl)CH = CH ₂ | 56 ^b |

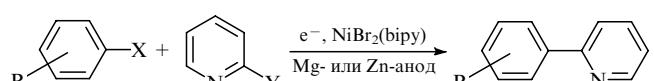
^a Получена смесь ArCH = CHEt и ArCH(Me)CH = CH₂ в соотношении 86 : 12.

^b Получена смесь ArCH = CHEt и ArCH(Me)CH = CH₂ в соотношении 96 : 4.

С использованием этого метода удалось осуществить асимметрический синтез 2-арилпропионовых кислот.⁸⁶ Биологическая активность этих соединений выше у (S)-энантиомеров (например, в случае 2-(3-феноксифенил)пропионовой кислоты (1a, R = H) (напроксена)), однако классические методы синтеза обычно приводят к рацематам. Электрохимический синтез позволяет провести асимметрическое арилирование производных α -хлорпропионовой кислоты с использованием хиральных вспомогательных остатков, связанных с карбоксильной группой. Эта реакция применена для синтеза (S)-фторбипрофена из соединения 1b. Соединения 1a,b были получены с хорошими выходами и диастереомерным избытком (de) с использованием одного эквивалента α -хлорпропионилимида 2.⁸⁶



Недавно было показано, что кросс-сочетание некоторых арил- и гетарилгалогенидов протекает с высокими выходами под действием комплекса Ni(II) с bipy.^{87–89}



R = H, 4-F, 4-MeO, 4-Me₂N, 4-CN, 4-MeO₂C, 2-MeO; X, Y = Cl, Br.

Продукты реакций кросс-сочетания арилгалогенидов приведены в табл. 7. Комплекс никеля(II) в ходе электролиза регенерируется, и содержание его в электролите составляет не более 10 мол.% от содержания Ar¹X. Органические галогениды применяли в эквивалентных соотношениях, основным продуктом электросинтеза во всех случаях являлся несимметричный биарил. При наличии электроноакцепторных заместителей в ароматическом ядре реакции кросс-сочетания проходят с более высокими выходами при использовании цинкового анода. Это, вероятно, можно объяснить более высокой реакционной способностью магния и его соединений по отношению к акцепторным функциональным группам, что приводит к побочным реакциям трансформации последних. Механизм кросс-сочетания детально изучен и обсужден в работе⁸⁹.

Таблица 7. Продукты кросс-сочетания органических галогенидов под действием электрохимически генерированных комплексов $\text{Ni}(0)(\text{bipy})$. $Q = 2.0 - 2.5$ е на 1 молекулу ArX .

| Ar^1X | Ar^2X или RX | Выход, % | Анод | Ссылки |
|---|---------------------------------------|-----------------|------|--------|
| 4-MeOC ₆ H ₄ Br | 2-ClC ₅ H ₄ N | 77 | Mg | 87 |
| 4-Me ₂ NC ₆ H ₄ Br | 2-ClC ₅ H ₄ N | 67 | Mg | 87 |
| PhBr | 2-ClC ₅ H ₄ N | 70 | Mg | 87, 89 |
| 4-FC ₆ H ₄ Br | 2-ClC ₅ H ₄ N | 66 | Zn | 87 |
| 4-MeOC(O)C ₆ H ₄ Cl | 2-ClC ₅ H ₄ N | 33 | Mg | 87 |
| 4-MeOC(O)C ₆ H ₄ Cl | 2-ClC ₅ H ₄ N | 76 | Zn | 87 |
| 2-MeOC ₆ H ₄ Br | 2-ClC ₅ H ₄ N | 58 | Mg | 87 |
| 4-CNC ₆ H ₄ Br | 2-BrC ₅ H ₄ N | 60 | Zn | 87 |
| | 2-BrC ₅ H ₄ N | 78 | Mg | 88 |
| | 2-BrC ₅ H ₄ N | 50 | Mg | 88 |
| | 2-BrC ₅ H ₄ N | 50 | Zn | 88 |
| | 2-BrC ₅ H ₄ N | 60 | Mg | 87 |
| | | 59 | Al | 88 |
| | MeCH(CN) ₂ | 41 | Al | 88 |
| | MeCH=C(Me)Br | 80 ^a | Al | 88 |
| PhBr | Me ₃ SiCl | 65 | Mg | 89 |

^a $Z:E = 25:75$.

V. Образование соединений со связью металл — углерод

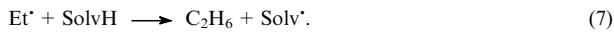
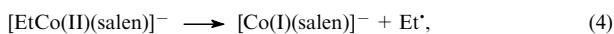
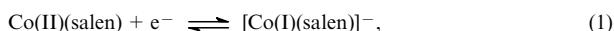
Известно,^{90, 91} что для различных хелатных комплексов переходных металлов, образующих достаточно устойчивые соединения с σ -связью алкил — металл, таких как кобальтевые, фталоцианиновые, саленовые (salen), дитиокарбаматные комплексы Co, Fe, Ru, Rh, Ni, Cr, характерно катодное алкилирование катализатора при восстановлении алкилгалогенидов.

Электрохимию витамина B₁₂ и взаимодействие с органическими галогенидами его восстановленной формы (B_{12s}) интенсивно изучают.^{92–99}

Алкилирование алкилгалогенидами витамина B_{12s}, кобалоксимов и других хелатных комплексов Co(I) (включая Co(I)(salen)) рассмотрено Шраузером с соавт.^{95–97} Обычно эти процессы протекают по механизму S_N2, включающему супернуkleофильное производное витамина B₁₂ — B_{12s}, в котором кобальт находится в виде Co(I). Показано,⁹⁷ что алкилкобальтовые интермедиаты расщепляются либо фотолитически, либо пиrolитически, образуя алкильные радикалы. Раслинг с соавт.⁹⁸ изучил электроокислительное восстановление 1,2-дибромэтана и 1,2-дибромбутана под действием витамина B_{12s} и определил, что эти вицинальные дибромиды превращаются в алкены без промежуточного образования комплекса алкилкобальта(III). Позже было

проведено сравнение⁹⁹ каталитических реакций с участием B_{12s} и Co(I)(salen) и обнаружено, что скорость восстановления 1,2-дибромциклогексана зависит от формального потенциала пары Co(II)–Co(I). Кроме того, показано,¹⁰⁰ что восстановление бензилбромида под действием Co(I)(salen) приводит либо к бензильным радикалам, либо к карбанионам в зависимости от потенциала, при котором промежуточный комплекс бензилкобальта(III) подвергается электролизу.

Электрохимическое восстановление саленовых комплексов органокобальта(III), а также каталитические реакции между органическими галогенидами и электрогенерированными частицами Co(I)(salen) исследованы Коста с соавт.^{101–103} Метил- и этилкобальт(III)(salen) электрохимически восстановлены до Co(I)(salen) и алкильного радикала.¹⁰¹ Показано, что Co(I)(salen) медленно реагирует с *трет*-бутилбромидом или -хлоридом, давая 2-метилпропен и молекулярный водород. Очевидно, первоначально образующийся нестабильный интермедиат из-за пространственных препятствий, создаваемых *трет*-бутильной группой, разлагается на Co(II)(salen) и реакционноспособный *трет*-бутильный радикал и не дает производные органокобальта(III).¹⁰³ Наиболее детальное исследование этих реакций проведено Петерсоном с соавт.¹⁰⁴ Так, были идентифицированы и охарактеризованы продукты реакции Co(II)(salen) с иодэтаном, измерены кинетические и термодинамические параметры предложенной схемы реакции, получен УФ-спектр интермедиата EtCo(salen), охарактеризовано электрохимическое восстановление этого интермедиата и осуществлено математическое моделирование механизма. Препартивный электролиз показал, что на каждую молекулу иодэтана потребляется один электрон. Состав продуктов реакции зависит в основном от растворителя: в ацетонитриле преобладает димер — *n*-бутан, а в ДМФА — этан (при небольшом количестве этилена во всех случаях). Схема реакции включает следующие стадии:

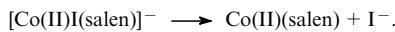
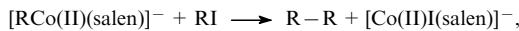


SolvH — растворитель.

Сделано предположение, что растворители по-разному влияют на относительные скорости последних трех стадий (реакции (5)–(7)). Димеризация этильных радикалов преобладает над диспропорционированием (в ацетонитриле выход *n*-бутана в 7.2 раза выше, чем выход этилена; в ДМФА это соотношение составляет 3–4). Выход этана всегда больше, чем выход этилена, что обусловлено легкостью отщепления атомов водорода этильными радикалами от растворителя; при этом от ДМФА отрыв происходит легче, чем от MeCN (реакция (7)). Для подтверждения предложенного механизма было осуществлено восстановление (при контролируемом потенциале) EtCo(III)(salen), полученного в результате реакции электрохимически генерированного Co(I)(salen) с EtI (реакция (2)). Показано, что в этом процессе потребляется 1e на одну молекулу σ -комплекса и образуется комплекс Co(I)(salen) зеленого цвета и этильный радикал (реакции (3)–(4)).¹⁰⁴

При восстановлении 1,8-диодоктана в этих же условиях¹⁰⁵ в качестве интермедиатов зафиксированы (как электрохимически, так и методом УФ-спектроскопии) два σ -комплекса: 8-иодоктилкобальт(III)сален и μ -(1,8-*n*-октил)-бис[кобальт(III)(сален)]; их относительные количества зависят от соотношения субстрат : катализатор.

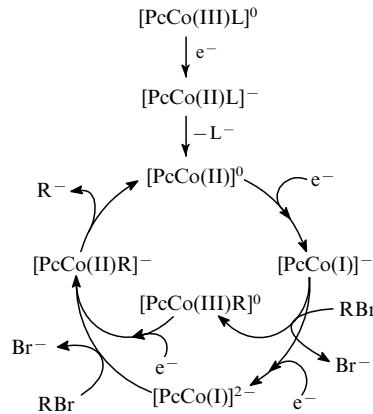
Исследование¹⁰⁶ каталитического восстановления алкилгалогенидов комплексом Co(II)(salen) на микроэлектродах подтвердило предложенный в работе⁹⁹ механизм, причем схема была дополнена еще двумя стадиями.



Электрохимическое алкилирование металлической ртути бутилбромидом в присутствии бис(диметилглиоксамато)-(пиридино)Co(II) (Co(DH)₂Py₂) исследовано в работе¹⁰⁷. Полагают, что вначале происходит восстановление Co(II) до Co(I). Затем образовавшийся комплекс Co(I) реагирует с BuBr, давая BuCo(III)(DH)₂Py, который и осуществляет переход алкильной группы на металлическую ртуть.

Катодное алкилирование катализатора характерно для различных хелатных комплексов переходных металлов, образующих достаточно устойчивые соединения с σ -связью алкил – металл, например для кобаламиновых, фталоцианиновых, саленовых, дитиокарбаматных комплексов Co, Fe, Ru, Rh, Ni, Cr.⁹⁰ Такие соединения содержат металл, который может находиться в трех последовательных степенях окисления (например, +3, +2, +1 для Co), и имеют внешнюю π -систему лиганда, способствующую стабилизации анионного комплекса. Однако способность металла существовать в трех степенях окисления ($n+1$, n и $(n-1)$) и наличие хелатирующего лиганда не всегда являются достаточными условиями для протекания алкилирования металлокомплексных анионов. Например, диметилглиоксаматный комплекс Iг химически и электрохимически не алкилируется,¹⁰⁸ в отличие от аналогичных комплексов Co и Rh. Важным фактором этого процесса является потенциал образования нуклеофильного аниона, взаимодействующего с алкилгалогенидами. Если этот потенциал отрицательнее потенциала восстановления продукта алкилирования, то последний не образуется, поскольку происходит его не обратимое восстановление с разрывом связи металл – алкил. Величины потенциала образования металлокомплексного аниона и потенциала восстановления продукта алкилирования зависят от природы металла, хелатирующего лиганда, растворителя и σ -связанной органической группы.¹⁰⁹ Например, известно, что в большинстве случаев восстановление металлопорфиринов, содержащих σ -связанную с металлом органическую группу, происходит при более отрицательных потенциалах, чем восстановление металлопорфиринов с координированными лигандами. Однако некоторые железопорфирины со связью Fe-Alk восстанавливаются легче соответствующих комплексов с ионными лигандами.¹¹⁰ На основании изучения электрохимических свойств ряда замещенных фталоцианиновых комплексов Co^{2+} в растворах ДМФА сделано предположение, что в присутствии *n*-бутилбромида генерируемые электрохимически моноанионные комплексы алкилируются по атому металла.⁹¹

Изучено¹¹¹ электрохимическое восстановление *n*-бутилбромида в присутствии фталоцианинового комплекса кобальта PсCo(II) (Pс — замещенный фталоцианин). Предложен¹¹¹ каталитический цикл, который назван «химическим катализом электрохимического восстановления алкилгалогенидов».



Данная схема является общей для многих хелатных соединений переходных металлов и редкоземельных элементов. Электролиз при потенциале более катодном, чем потенциал восстановления связи Co – Alk, приводит к регенерации реакционноспособного аниона $[\text{PcCo(I)}]^-$, который быстро алкилируется присутствующим в растворе *n*-бутилбромидом, а затем восстанавливается, возобновляя каталитический цикл.⁹¹

Металлоферменты представляют собой природные катализаторы, в которых ионы металлов имеют различные типы координации. Ферменты, зависящие от витамина B₁₂, включающие кобальт в качестве каталитического центра, катализируют различные реакции изомеризации, сопровождающиеся скелетными перегруппировками.^{112–123} В работах^{115–123} предложены новые модели ферментативного катализа с использованием гидрофобного аналога витамина B₁₂, в котором периферические амидные группы природного витамина B₁₂ заменены на сложноэфирные, и показано, что этот комплекс эффективно катализирует электрохимические перегруппировки углеродного скелета производных 1-бромпропана, содержащих в положении 2 две электроноакцепторные группы (COMe, CO₂Et, CN).

Среди других каталитических процессов описана электрохимическая конверсия нитрат-анионов в аммиак в воде под действием комплекса Co(I) с 2,3-диметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-1,3-диеном, полученного из соответствующего комплекса Co(II).¹²⁴

Некоторые теоретические и прикладные вопросы использования комплексов кобальта с лигандами, способными стабилизировать низковалентные состояния металла, в электрокатализических процессах дегалогенирования, гомо- и кросс-сочетания, а также функционализации белого фосфора рассмотрены в работах^{125, 126}. Так, показано, что электрохимическое восстановление органических галогенидов происходит под действием либо комплексов $\text{Co}^+(\text{bipy})$, либо комплексов $\text{Co}^-(\text{bipy})^2-$. Выделены и охарактеризованы интермедиаты каталитического цикла — σ -комpleксы кобальта. Показано, что арилирование (алкилирование) белого фосфора происходит при одновременном воздействии электрохимически генерированных нуклеофильных ($\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})$, $\text{RCO}_2(\text{bipy})$) и электрофильных (M^{n+} , RX) реагентов. Функционализация P_4 протекает по двум направлениям: либо по пути взаимодействия P_4 с $\text{ArCoX}_2(\text{bipy})$, либо по пути восстановления фосфора комплексом $\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})$ до δ -P₃-циклотрифосфорного комплекса кобальта, реагирующего в свою очередь с органическими галогенидами с образованием соединений со связью P – C.

σ -Комплексы Ni труднодоступны и малоизучены, однако их легко синтезировать электрохимически в мягких условиях.

Известно,⁸⁹ что они являются интермедиатами электрокатализитических циклов реакций кросс-сочетания, функционализации олефинов, а также реакций альдегидов, протекающих в присутствии комплексов Ni(0). σ -Комплексы Ni в некоторых случаях могут быть выделены в чистом виде и их можно рассматривать как модельные соединения для понимания механизмов металлоорганического синтеза.⁸⁹ Недавно⁸⁹ обнаружена возможность существования нескольких σ -комплексов Ni в различных степенях окисления, например RNiX(bipy), R₂NiX(bipy), R₂Ni(bipy), обладающих разной реакционной способностью.

VI. Присоединение органических галогенидов к ненасыщенным группам

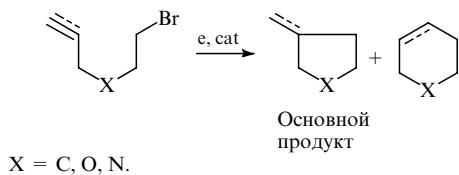
1. Реакции присоединения к двойным и тройным углерод-углеродным связям

Начало исследований реакций электровосстановительного присоединения органических галогенидов к двойным или тройным углерод-углеродным связям относится к 1980-м годам. Было предложено два основных метода, использующих различные катализаторы. Ключевой стадией каждого из них является реакция радикального присоединения к ненасыщенному углеводороду. Первый подход, рассмотренный в основном в работах Шеффолда с соавт.,^{127, 128} базировался на применении витамина B₁₂ или родственных комплексов кобальта как медиаторов непрямого электровосстановления, иногда в комбинации с фотолизом. Второй подход, предложенный в работе¹²⁹, основан на использовании комплексов никеля, связанных с макроциклическими тетрадентатными лигандами, которые могут стабилизировать частицы Ni(I).

В течение последних лет изучены различные никель- и кобальторганические соединения, их редокс-свойства и реакционная способность в зависимости от природы лиганда, связанного с металлом; повторно изучены ранее описанные реакции с целью оптимизации условий и повышения их эффективности. В частности, исследованы реакции с использованием комплексов Ni(cyclam) (cyclam — 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, циклам); генерированы аналоги карбанионов с помощью комплексов Ni(0) в присутствии акцепторов Михаэля.

a. Реакции с электрообогащенными двойными и тройными углерод-углеродными связями

Большинство реакций с электрообогащенными двойными и тройными углерод-углеродными связями являются свободнорадикальными циклизациями, которые используют в основном для получения пятичлененных циклов с определенной стереохимией.¹³⁰



X = C, O, N.

Подробно исследованы электрохимические процессы с участием комплексов кобальта.^{127, 131} В последние годы появились новые работы по использованию комплексов кобальта, отличных от витамина B₁₂, а также комплексов никеля, связанного с тетрадентатными макроциклическими лигандами. Оба типа комплексов генерируют в этих реакциях радикальные частицы.

Прямая циклизация бромацеталей через комплексы кобаллоксима(I) была описана еще в 1985 г.¹³² Реакции проводили в разделенной ячейке в присутствии основания (40%-ного водного NaOH) и 50% хлорпиридинкобаллоксимиа(III) в качестве предшественника катализатора. Впоследствии было найдено,^{133, 134} что если реакцию проводить в разделенной ячейке с цинковым анодом, количество катализатора может быть уменьшено до 5% (число катализитических циклов ~ 50) и присутствие основания не нужно.

Этот метод был применен¹³³ для получения конденсированных бициклических производных в присутствии хлорпиридинкобаллоксимиа(III) или Co[C₂(DO)(DOH)_{ppn}] из различных этиленовых и ацетиленовых соединений (табл. 8). Циклический продукт может быть либо насыщенным, либо ненасыщенным в зависимости от количества используемого катализатора, потенциала катода и наличия донора водорода, например, RSH (см. табл. 8).^{136, 138} Исследования некоторых модельных реакций показали, что электрохимический метод является более селективным и эффективным, чем обычное восстановление с использованием Zn.¹³⁵

Соединения никеля, например комплексы Ni(cyclam),¹²⁹ также можно применять для генерирования радикалов в электровосстановительных процессах, в том числе в реакциях свободнорадикальной циклизации.

Комpleксы Ni с цикламом и его аналогами, а также с Ni(CR) и Ni(tet a) являются эффективными катализаторами в ДМФА в присутствии NH₄ClO₄ как источника протонов.^{136–138, 141} Частицы Ni(I), генерируемые электрохимически, быстро реагируют с органическими галогенидами с образованием алкильных, алкенильных или арильных радикалов, внутримолекулярное присоединение которых к двойной или тройной связи приводит к циклопентановым производным (см. табл. 8).^{136–138} Эти реакции могут также быть проведены в неразделенной ячейке с магниевым анодом, что было продемонстрировано¹³⁹ на примере арилгалогенидов, связанных с ненасыщенной углеводородной цепью (см. табл. 8). Наиболее подходящими являются никелевые комплексы циклама и других тетрадентатных донорных лигандов.^{139, 142, 143}

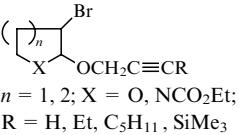
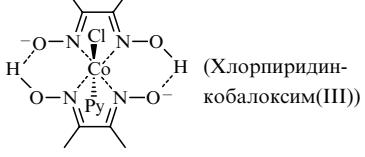
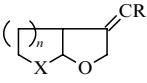
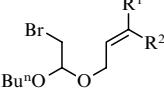
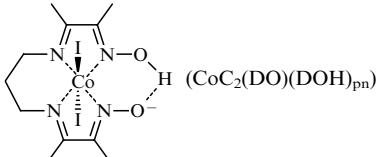
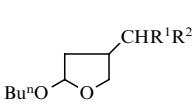
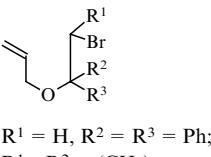
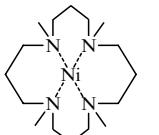
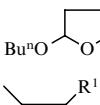
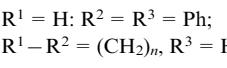
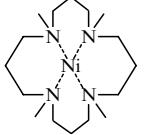
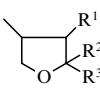
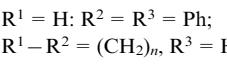
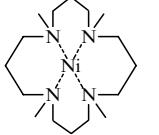
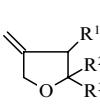
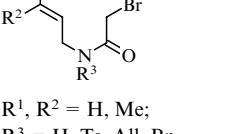
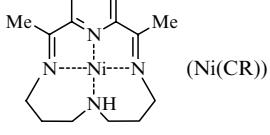
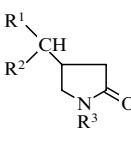
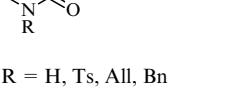
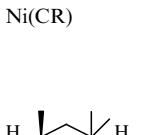
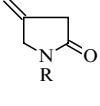
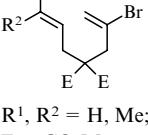
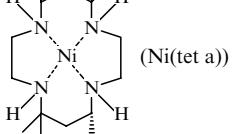
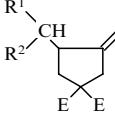
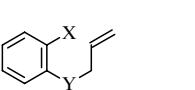
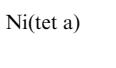
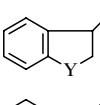
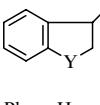
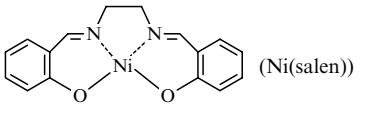
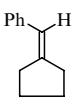
Для генерирования интермедиатов, содержащих Ni(I), комплекс Ni(salen) является хорошей альтернативой комплексу Ni(cyclam). Так, циклизация 1-гало-6-фенилпент-5-инов протекает очень эффективно по сравнению с прямым электровосстановлением субстрата в присутствии 10% катализатора (см. табл. 8).¹⁴⁰ Описаны электровосстановительная циклизация N-алкенил-2-броманилинов с использованием комплекса Pd с PPh₃ в качестве катализатора¹⁴⁴ и электрохимическое дегалогенирование α -галогенуксусных кислот под действием восстановленной формы витамина B₁₂.¹⁴⁵

б. Присоединение к акцепторам Михаэля

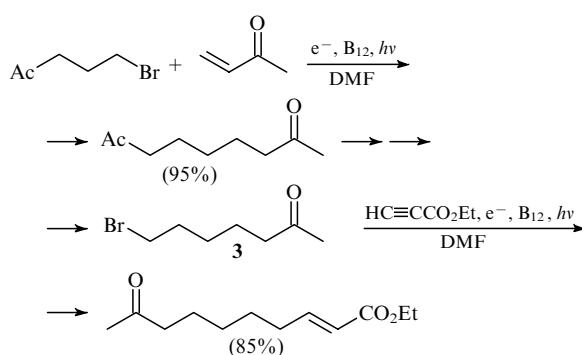
К акцепторам Михаэля можно присоединять радикалы или карбанионы, а также их эквиваленты — металлоорганические соединения. Свободнорадикальные реакции в присутствии никелевых или кобальтовых комплексов в качестве катализаторов были исследованы ранее.^{127–129}

Хорошей иллюстрацией перспективности электрохимического подхода для получения природных продуктов является синтез этилового эфира 8-оксадец-2-еновой кислоты, выделенного из маток медоносных пчел. Процесс включает две основные электрохимические стадии: катализируемое витамином B₁₂ и инициируемое видимым светом образование связи C—C и присоединение интермедиата 3 по Михаэлю к тройной связи.¹²⁸

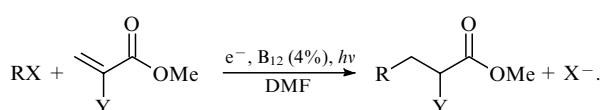
Таблица 8. Реакции восстановительной циклизации, катализируемые комплексами Co и Ni.

| Субстрат | Катализатор | Количест-во, мол. % | Условия реакции | Продукт реакции | Вы-ход, % | Ссыл-ки |
|---|---|---------------------|------------------------|---|-----------|----------|
|  |  | 5 | MeOH, 55–60°C, Zn-анод |  | 54–80 | 133 |
|  |  | 5 | MeCN, C12H25SH |  | 42–96 | 135 |
|  |  | 40 | MeCN |  | 68–97 | 135 |
|  |  | 20 | DMF |  | 53–75 | 136 |
|  |  | 20 | DMF |  | 85–86 | 136 |
|  |  | 20 | DMF или MeCN |  | 11–67 | 137 |
|  |  | 20 | DMF или MeCN |  | 7–33 | 137 |
|  |  | 20 | DMF |  | 47–81 | 138 |
|  |  | 20 | DMF |  | 60–90 | 136, 138 |
| X = I, Br; Y = O, NH | Ni(cyclam) ^a | 10 | DMF, Mg-анод |  | 60–90 | 139 |
| PhC≡C(CH ₂) ₃ CH ₂ X X = Br, I |  | 10 | DMA |  | 84 | 140 |

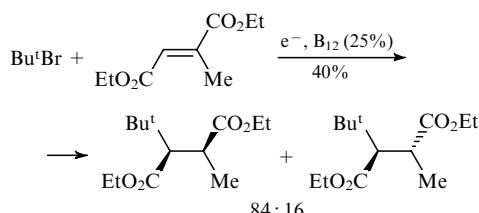
^a cyclam — 1,4,8,11-тетраазациклогептадекан.



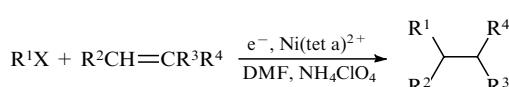
Этот подход был применен для синтеза феромона красной калифорнийской щитовки,¹⁴⁶ простагландина PGF_{2α},¹⁴⁷ феромона домашней мыши,¹²⁸ а также жасмонатов.¹⁴⁸ Алкилирование и ацилирование активированных алканов использовано для получения производных аминокислот (табл. 9).¹⁴⁹



В отдельных случаях протонирование промежуточного радикала, образовавшегося в результате присоединения алкилгалогенида к акцептору Михаэля, может происходить диастереоселективно. Это наблюдалось при присоединении Bu^tBr к диэтиловому эфиру мезаконовой кислоты, катализируемом витамином B₁₂.¹⁵⁰ Однако обычное восстановление цинком в присутствии витамина B₁₂ оказалось более эффективным, поскольку стереоселективность в этом случае определяется добавлением аминов.



Комплексы Ni(cyclam) и подобные ему также можно использовать для алкилирования акцепторов Михаэля. Число катализитических циклов для Ni(tet a) в ацетонитриле мало,¹⁵¹ но этот катализатор в количестве 2% в ДМФА, содержащем NH₄ClO₄ в качестве источника протонов, эффективен при алкилировании ненасыщенных эфиров, кетонов или нитрилов.¹⁵² В случае терминальных алканов достигаются хорошие выходы продуктов реакции.



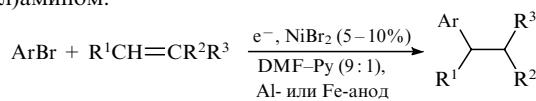
| R ¹ X | R ² | R ³ | R ⁴ | Выход, % |
|--|------------------------------------|----------------|------------------------------------|----------|
| BuBr | H | H | CO ₂ CH ₂ Ph | 53 |
| BuBr | H | H | CO ₂ H | 32 |
| Ph(CH ₂) ₃ Br | (CH ₂) ₄ CO | H | H | 14 |
| Ph(CH ₂) ₃ Br | Me | H | CO ₂ Me | 13 |
| Ph(CH ₂) ₃ Br | H | Me | CO ₂ Me | 53 |
| Ph(CH ₂) ₃ Br | H | H | CO ₂ Me | 57 |
| Ph(CH ₂) ₃ Br | H | H | CN | 72 |
| Ph(CH ₂) ₃ Br | H | H | COMe | 37 |
| Ph(CH ₂) ₂ CH(Me)Br | H | H | CO ₂ Me | 60 |

Реакции нуклеофильного присоединения можно реализовать в присутствии комплексов Ni(II), которые превра-

Таблица 9. Алкилирование или ацилирование активированных алканов, катализируемое витамином B₁₂.¹⁴⁹

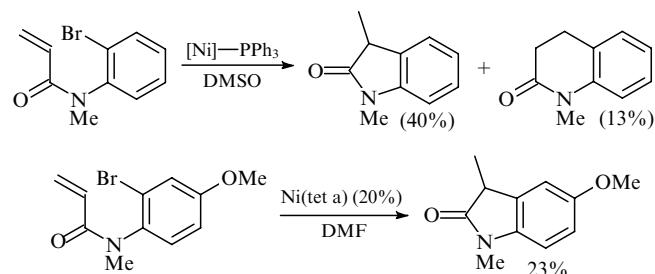
| RX | Y | Продукт реакции | Выход, % |
|--|------|---|----------|
| Me(CH ₂) ₃ Br | NHAc | Me(CH ₂) ₄ CHCO ₂ Me NHAc | 70 |
| Me(CH ₂) ₃ Br | H | Me(CH ₂) ₅ CO ₂ Me | 75 |
| Ac ₂ O | NHAc | AcCH ₂ CHCO ₂ Me NHAc | 67 |
| Ac ₂ O | H | Ac(CH ₂) ₂ CO ₂ Me | 70 |
| MeO ₂ C(CH ₂) ₃ Br | NHAc | MeO ₂ C(CH ₂) ₄ CHCO ₂ Me NHAc | 72 |

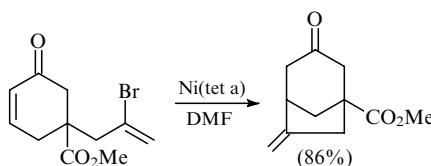
щаются в комплексы Ni(0) при катодном восстановлении. Комплекс Ni(0)(bipy) быстро реагирует с алкил-, а также с алкенил- и арилгалогенидами. Однако в этом случае никель-органический интермедиат, образующийся в результате окислительного присоединения, в присутствии активированных олефинов не дает соответствующего продукта присоединения. В комплексе Ni с менее связанным лигандом (например с пиридином, который позволяет активированному олефину координироваться с металлом) осуществлено региоселективное 1,4-присоединение арильных групп к активированным алканам в очень мягких условиях (60°C, неразделенная ячейка с растворимым анодом из алюминия или железа). Выходы продуктов арилирования составляют 20–63% (см.¹⁵³) и сравнимы с выходами реакций, в которых использовали арилмедь или купраты. Замена ДМФА на метанол или этанол не приводит к существенному снижению выхода продуктов (катализатор — комплекс никеля с ди(2-бипиридил)амином).⁵⁵



| Ar | R ¹ | R ² | R ³ | Выход, % |
|-------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------------|----------|
| Ph | H | H | CO ₂ Et | 63 |
| 4-NCC ₆ H ₄ | H | H | CO ₂ Et | 48 |
| 2-Нафтил | H | H | CO ₂ Et | 50 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ | CO ₂ Et | H | CO ₂ Et | 46 |
| 4-MeSOC ₆ H ₄ | CO ₂ Et | H | CO ₂ Et | 31 |
| 2-Нафтил | H | Me | CO ₂ Et | 27 |
| 2-Нафтил | Me | H | CO ₂ Et | 20 |
| 2-Нафтил | H | H | CN | 61 |
| 2-Нафтил | (CH ₂) ₄ CO | H | | 20 |

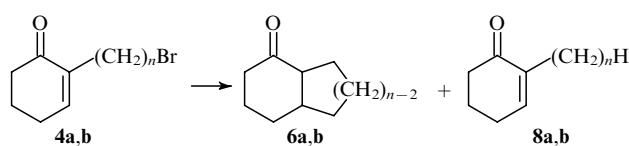
Внутримолекулярные реакции нуклеофильного присоединения могут осуществляться как по радикальному, так и по карбанионному пути.^{51, 137, 138, 154} Некоторые примеры приведены ниже.^{51, 137, 138}





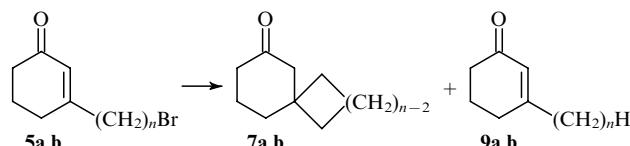
В присутствии 5% витамина В₁₂ проведен синтез бициклических кетонов.¹²⁷

Сообщалось,¹⁵⁴ что некоторые другие комплексы Со, а также комплексы Ni катализируют реакции циклизации бромциклогексенонов **4a,b** и **5a,b**, приводящие к бициклическим кетонам **6a,b** и **7a,b**, хотя число катализитических циклов в этих случаях относительно низкое. В качестве побочных продуктов получаются открытые соединения **8a,b** и **9a,b**. Наиболее эффективными катализаторами являются Ni(cyclam)(ClO₄)₂, Ni(CR)(ClO₄)₂ и Co(bpp)OAc (bpp = C₅H₅NC(O)N-(CH₂)₃N-C(O)C₅H₅N).¹⁵⁴



n = 4 (**a**), 5 (**b**).

| Катализатор | Субстрат | Выход продуктов, % | | | |
|--|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | 6a | 8a | 6b | 8b |
| Ni(cyclam)(ClO ₄) ₂ | 4a | 70 | 6 | — | — |
| | 4b | — | — | 33 | 18 |
| Ni(CR)(ClO ₄) ₂ | 4a | 60 | 1 | — | — |
| | 4b | — | — | 42 | 14 |
| Co(bpp)OAc | 4a | 52 | 5 | — | — |
| | 4b | — | — | 28 | 21 |



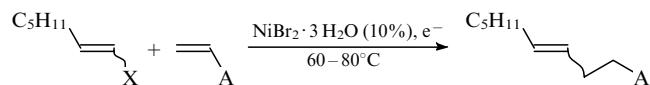
n = 4 (**a**), 5 (**b**).

| Катализатор | Субстрат | Выход продуктов, % | | | |
|--|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | 7a | 9a | 7b | 9b |
| Ni(cyclam)(ClO ₄) ₂ | 5a | 30 | 4 | — | — |
| | 5b | — | — | 65 | 21 |
| Ni(CR)(ClO ₄) ₂ | 5a | 42 | 4 | — | — |
| | 5b | — | — | 16 | 19 |
| Co(bpp)OAc | 5a | 47 | 11 | — | — |
| | 5b | — | — | 40 | 13 |

Внутримолекулярное арилирование ненасыщенных аминов приводит к лактамам. Оно может протекать по радикальному или карбанионному пути. Карбанионный механизм реализуется в присутствии трифенилfosфинового комплекса Ni и приводит к смеси γ - и δ -лактамов в соотношении 3 : 1.⁵¹ Радикальный путь (в присутствии комплекса Ni(tet a)) селективно приводит к δ -лактаму, хотя и с не очень высоким выходом.¹³⁷

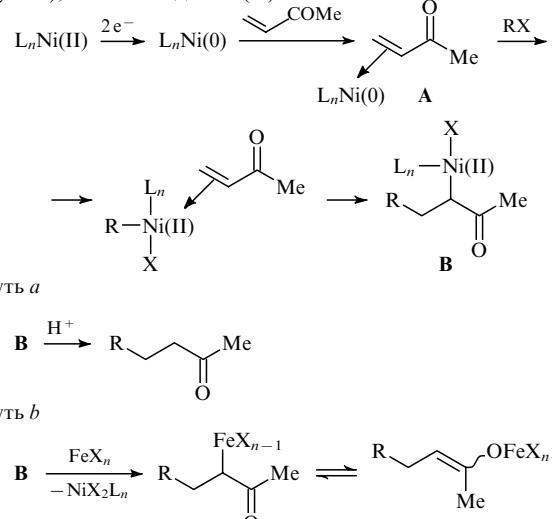
Электровосстановительное присоединение (*Z*)- или (*E*)-алкенилгалогенидов к электронодефицитным олефинам в присутствии растворимого анода протекает с вы-

сокими выходами и полным сохранением стереохимии алкильной части. Эти реакции можно использовать для функционализации изомерно чистых (*Z*)- или (*E*)-олефинов.¹⁵⁵

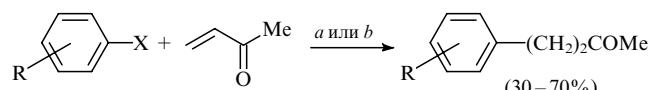


X = Cl, Br, I; A = CO2Et, COMe, CN.

Условия были оптимизированы на модельной реакции винилмметилкетона (A = COMe) с (*Z*)- или (*E*)-1-галоген-1-енами. Обнаружено, что высокие выходы (до 84%) достигаются в присутствии 1,2-дигалогенэтана и анода из железа. Процесс включает стадию предэлектролиза — окисление железного анода и восстановление 1,2-дигалогенэтана, — за которой следует электролиз смеси алкенилгалогенида и винилмметилкетона. Роль ионов железа не совсем ясна. Возможно, они выполняют функцию кислот Льюиса, активируют электронодефицитный алкан и способствуют образованию связи C—C. Механизм процесса до конца не выяснен. Вероятно, он включает координацию электронодефицитного алкена электрохимически генерированными частицами Ni(0). Окислительное присоединение винилгалогенида к комплексу A приводит к никельорганическому соединению B, которое протонируется остаточной водой (путь *a*), образуя продукт присоединения, либо перреметаллируется ионами железа (путь *b*), высвобождая Ni(II).



Недавно установлено,¹⁵⁶ что бромид кобальта, свободный или в комплексе с 2,2'-бипиридилом, катализирует электрохимическое присоединение арилгалогенидов к активированным олефинам в смеси ДМФА – пиридин или ацетонитрил – пиридин. Реакция идет только при использовании растворимого анода из железа; с другими анодами (Zn, Al) продуктов присоединения не обнаружено.



R = 4-CO₂Et, 4-COMe, 4-CF₃, 4-CN, 4-CHO, H, 4-OMe, 2-COMe; X = Br; *a*) DMF – PyH, CoBr₂ – bipy (1 : 2), Fe-анод, Ni-катод, 70°C; *b*) MeCN – PyH, CoBr₂, Fe-анод, Ni-катод, 60°C.

2. Реакции присоединения к карбонильным соединениям

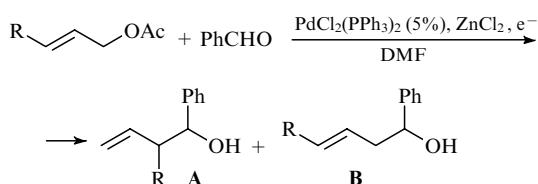
К настоящему времени исследованы электрохимическое аллилирование карбонильных соединений и реакция Реформатского.

Для некоторых карбонильных соединений возможно прямое электрохимическое аллилирование, однако реакции сочетания, катализируемые переходными металлами, более эффективны, особенно в случае кетонов.

В одном из методов используют $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в качестве катализатора в присутствии соли цинка (ZnCl_2). Эта методика позволяет превращать аллильные ацетаты в соответствующие третичные спирты с хорошими выходами.¹⁵⁷

| R^1 | R^2 | R^3 | Выход, % |
|--------------|------------------------------------|--------------|----------|
| H | Ph | H | 77 |
| H | 4-MeOC ₆ H ₄ | H | 84 |
| H | 4-ClC ₆ H ₄ | H | 68 |
| H | (CH ₂) ₅ | | 40 |
| Me | Ph | H | 62 |

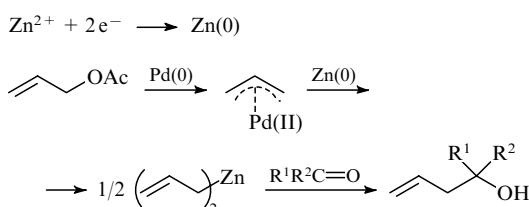
Из двух возможных изомеров преимущественно образуется более разветвленный изомер А.



R = Me (56%, A:B = 91:9); Ph (71%, A:B = 83:17).

С сопряженными карбонильными соединениями реакция идет как 1,2-присоединение.

Изучение механизма этой реакции показало ключевую роль ZnCl_2 ,¹⁵⁸ который наиболее легко восстанавливается; получившийся $\text{Zn}(0)$ может быть восстановителем π -аллилпальладиевого интермедиата. Продукты реакции образуются в результате присоединения диаллилцинка к карбонильному соединению.

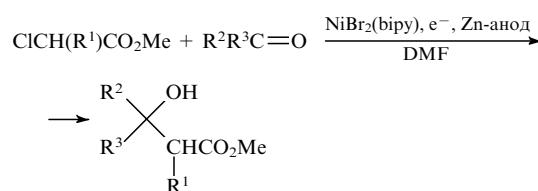


В реакциях аллилирования карбонильных соединений можно использовать никелевый катализатор.^{82, 159, 160}

| X | R^1 | R^2 | R^3 | Выход, % |
|-----|--------------|-----------------------------------|--------------|----------|
| Cl | Me | Ph | H | 85 |
| Cl | Me | Me(CH ₂) ₅ | H | 70 |
| Cl | Me | Ph | Ph | 86 |
| Cl | Me | Bu ^t | Me | 60 |
| Cl | Me | CH ₂ =CH | Me | 43 |
| OAc | H | Ph | H | 80 |
| OAc | H | (CH ₂) ₅ | | 83 |

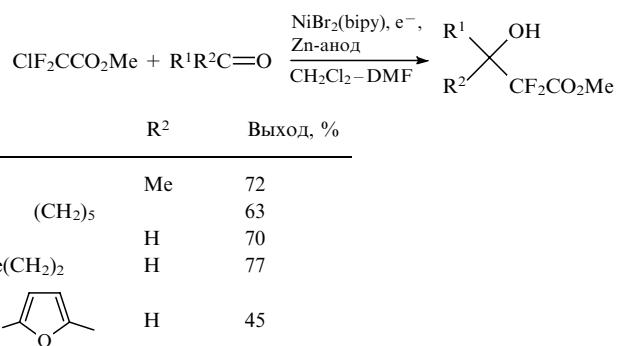
Было обнаружено, что, если эту реакцию проводить в неразделенной ячейке, она протекает эффективно только в присутствии растворимого цинкового анода. Из ароматических и алифатических альдегидов или кетонов соответствующие гомоаллильные спирты получаются с хорошими выходами. В случае разветвленных кетонов типа дихлорпипилкетона выходы более низкие. С α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями присоединение происходит исключительно по 1,2-положению. Каталитическая система $\text{Pd}-\text{Zn}$ также эффективна в этих реакциях. Авторы работ^{160, 161} предположили, что в ходе процесса происходит переметаллирование между аллилникелевым комплексом, образовавшимся в результате окислительного присоединения аллилгалогенида (ацетата) к комплексу $\text{Ni}(0)$, и анодно генерированными частицами $\text{Zn}(\text{II})$.^{160, 161}

Реакция Реформатского также может быть осуществлена электрохимически либо прямым путем, либо с участием медиатора. Катализ соединениями никеля представляет собой эффективный переход от соответствующих α -хлорпроизводных к β -гидроксиэфирам или нитрилам.¹⁶² В этих реакциях первой стадией тоже является окислительное присоединение катодно генерированного $\text{Ni}(0)$ (бipy) к галогенпроизводному. Природа растворимого анода в данном случае также играет важную роль, хотя образование цинкорганического интермедиата не было полностью доказано.

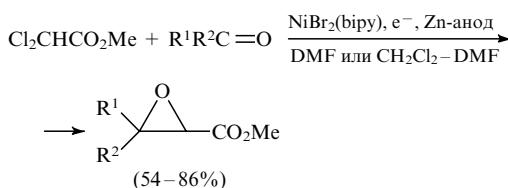


| R^1 | R^2 | R' | Выход, % |
|--------------|--------------------------------------|-------------|----------|
| H | Et | Et | 77 |
| H | (CH ₂) ₅ | | 86 |
| H | Ph | Ph | 77 |
| Me | Pr ^t | Me | 64 |
| Me | Ph | H | 80 |
| Me | CH=CH(CH ₂) ₃ | | 50 |

Интересным примером, демонстрирующим возможности метода, является реакция карбонильных соединений с метилдифторхлорацетатом,¹⁶³ который нельзя активировать традиционными химическими способами. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании смеси CH_2Cl_2 -ДМФА (9:1). Методом спектроскопии ЯМР ¹⁹F показано, что в ходе реакции протекает переметаллирование.

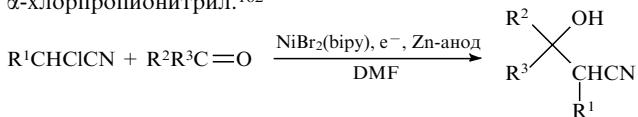


Реакция метилдихлорацетата с ацетофеноном или циклогексаноном в аналогичных условиях приводит к эпоксидам с высокими выходами.¹⁶²



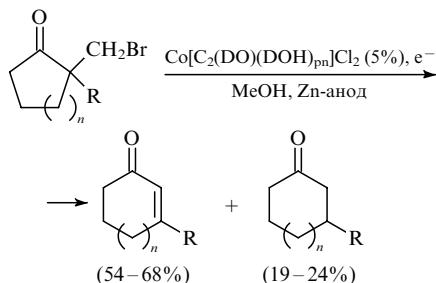
$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{Bu}^\text{l}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^1-\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5.$

Аналогично реагируют с кетонами хлорацетонитрил и α -хлорпропионитрил.¹⁶²



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{Bu}^\text{l}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^2-\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_5.$

Внутримолекулярное присоединение к карбонильной группе исследовано недостаточно. Описано лишь расширение кольца α -бромметилциклоалканов, проводимое в присутствии катализатора $\text{Co}[\text{C}_2(\text{DO})(\text{DOH})_{\text{pn}}]\text{Cl}_2$ при $55-60^\circ\text{C}$.^{133, 164} Предполагают, что реакция идет по радикальному пути в соответствии с обычным поведением алкилкобальтовых интермедиатов. Число каталитических циклов увеличивается, а выходы улучшаются при использовании наряду с кобальтовым катализатором растворимого цинкового анода.¹³³

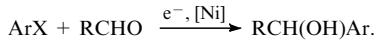


$\text{R} = \text{Bu}^\text{n}, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{n-C}_{11}\text{H}_{23}; n = 1-4.$

Большое внимание уделялось применению каталитической системы на основе комплексов кобальта в органическом синтезе, особенно в реакциях с расширением цикла, которые могут быть использованы для получения природных продуктов. Предложена схема синтеза, традиционная для электролиза: $\text{Co}(\text{II})$ в гептаметилкобиринатперхларате ($[\text{Cob}(\text{II})_7\text{C}_1\text{эфир}]\text{ClO}_4$) — катализатор, моделирующим витамин B_{12} , — легко восстанавливается в электрохимических условиях до $\text{Co}(\text{I})$, образуя высоконуклеофильные интермедиаты. Последние реагируют с алкилгалогенидом, давая алкилированный комплекс со связью $\text{Co}-\text{C}$, из которого образуется конечный продукт по электрохимической реакции или при фотолизе. Тории с соавт.¹⁶⁴ исследовал реакции с расширением цикла 2-(бромметил)цикlopента(гекса)нонов при участии кобалоксима ($\text{MeOH}, 60^\circ\text{C}$) в гальваностатическом режиме при облучении видимым светом. Мураками с соавт.¹⁶⁵ использовал $[\text{Cob}(\text{II})_7\text{C}_1\text{эфир}]\text{ClO}_4$ для катализа реакций расширения цикла в потенциостатическом режиме.

Продукт расширения цикла **10** является основным (выход до 56%) при различных режимах электролиза. Контроль за ходом реакции с помощью электронной и ЭПР-спектроскопии позволил определить интермедиаты, образующиеся при различных потенциалах, при освещении и в темноте. Оптимальными условиями электролиза являются потенциалы ≤ -1.5 В (относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.)). Реакционный цикл включает следующие стадии: электрохимическое восстановление комплекса $\text{Co}(\text{II})$ до супернуклеофильных частиц $\text{Co}(\text{I})$, которые реагируют с субстратом, давая соответствующий алкилированный комплекс. Последний разлагается при электролизе (а не фотохимически) до конечного продукта, а комплекс кобальта снова включается в каталитический цикл в качестве медиатора. Соотношение продуктов реакции объясняется энергией напряжения алициклов. Так, наибольший выход продукта с расширением цикла наблюдался при превращении 5-членного циклического кетона в 6-членный.¹⁶⁵

Электровосстановительное сочетание органических галогенидов с альдегидами, катализируемое комплексом никеля(0) с 2,2'-бипиридилом, при определенных условиях протекает с хорошими выходами (табл. 10).¹⁶⁶



Высокие выходы спиртов достигаются при использовании анода как из никеля, так и из железа или из нержавеющей стали, причем в реакцию вступают ароматические альдегиды с донорными группами в цикле, а также алифатические альдегиды и циклогексанон. В качестве арилирующих агентов могут выступать 2-броманилин и 2-броманизол, но не другие изомеры, что, вероятно, связано со стабильностью арилникелевого интермедиата $\text{ArNi}(\text{I})(\text{bipy})$. В случае арилгалогенидов с заместителями в положениях 3 и 4 образуются в основном биарилы; присоединение по карбонильной группе в заметной степени не идет. Продукт реакции бензальдегида с арилгалогенидом, содержащим акцепторную метоксикарбонильную группу в цикле, получен с удовлетворительным выходом при замене Br на Cl. При этом подавляется реакция гомосочетания $\text{ArNi}(\text{I})(\text{bipy})$ с ArX , однако в данном случае необходимо использовать трехчетырехкратный избыток альдегида. Тот факт, что в реакцию практически не вступают ароматические альдегиды с акцепторными заместителями в кольце, благоприятствующими π -связыванию, а также то, что реакция идет и с алифатическими альдегидами, указывает на преобладающий σ -характер связи никельорганического комплекса с карбонильной группой альдегида.

Селективное восстановление арилпропаргиловых эфиров в соответствующие фенолы в присутствии электрогенерируемых комплексов никеля протекает в мягких условиях и с хорошими выходами. На основе этой реакции предложены методы снятия аллильных и пропаргильных защитных групп.¹⁶⁷

Описано¹⁶⁸ электрохимическое внутримолекулярное аллилирование карбонильной группы ($\text{NiBr}_2(\text{bipy})$, Mg-анод, -1.2 В относительно н.к.э.) в аллиловом эфире салицилового альдегида, катализируемое комплексами никеля. Полагают, что в этом процессе электрогенерированные комплексы $\text{Ni}(0)$ являются активными каталитическими частицами, способными реагировать с аллильной частью эфира, образуя π -аллильный комплекс никеля **A**. Внутримолекулярный перенос аллильного фрагмента на карбонильную группу приводит к промежуточному алкоголяту-феноляту никеля(II) **B**. Возможно, что ионы Ni^{2+} способны замещаться в этом комплексе на ионы Mg^{2+} , давая интермедиат **C**, при этом

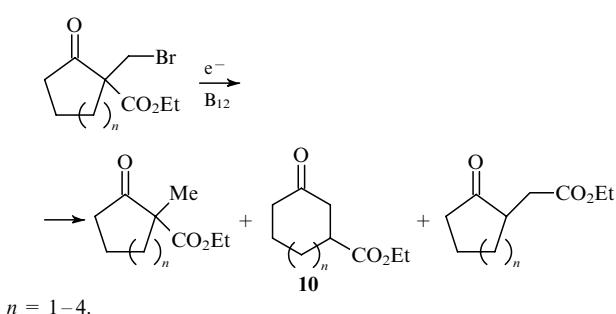
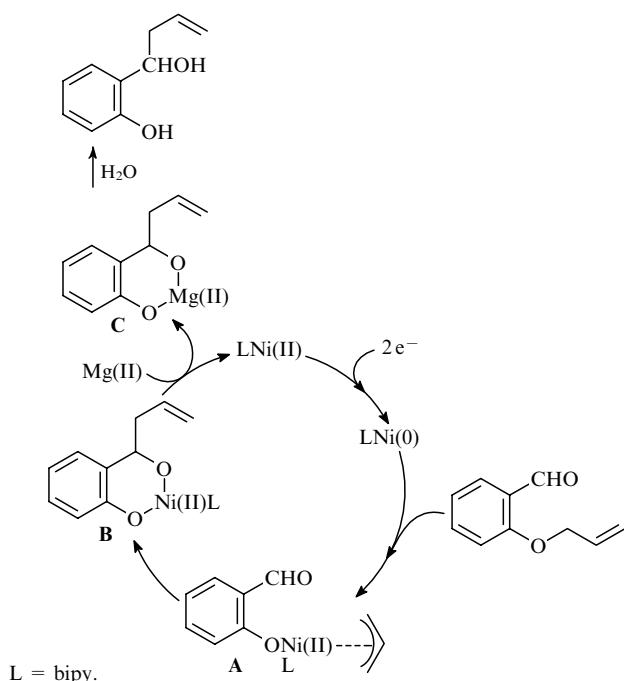


Таблица 10. Реакции сочетания между органическими галогенидами и карбонильными соединениями, катализируемые комплексом $\text{NiBr}_2(\text{bipy})$ (1 ммоль) (см.¹⁶⁶).^a

| ArX | $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$ | Продукт реакции | Анод | Выход, % (см. ^b) |
|--|--|-----------------|-------------------|------------------------------|
| 2-BrC ₆ H ₄ Me | PhCHO | | Mg | 14 (75) ^c |
| | 2-MeOC ₆ H ₄ CHO | | Zn | 18 |
| | | | Ni | 61 |
| | | | Fe | 63 |
| 2-BrC ₆ H ₄ CHO | 2-MeOC ₆ H ₄ CHO | | inox ^d | 80 |
| | Cyclohexanone | | Ni | 50 |
| | C ₈ H ₁₇ CHO | | inox ^d | 58 |
| 2-BrC ₆ H ₄ NH ₂ | PhCHO | | inox ^d | 42 |
| 2-BrC ₆ H ₄ OMe | PhCHO | | Ni | 85 |
| 4-ClC ₆ H ₄ CO ₂ Me | PhCHO | | inox ^d | 50 ^e |
| MeC(Br)=CHMe | PhCHO | | inox ^d | 52 |

^a Условия реакции: ArX — 15 ммоль, $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$ — 7.5 ммоля, фоновый электролит — Bu_4NBF_4 (10^{-2} моль·л⁻¹), $I = 0.1$ А, катод из никелевого мусса, 20°C. ^b Приведены выходы в расчете на карбонильное соединение. ^c 7 ммоль $\text{NiBr}_2(\text{bipy})$. ^d inox — анод из нержавеющей стали. ^e Выход в расчете на ArCl (7.5 ммоль) (PhCHO — 30 ммоль).

освобождается комплекс $\text{Ni}(\text{II})$, и цикл замыкается. После гидролиза алкоголята **C** получается конечный продукт:

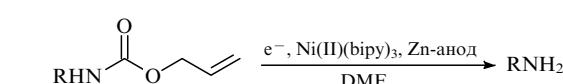


Позднее было показано,¹⁶⁹ что в *o*-(пропаргилокси)аренкарбальдегидах под действием электрогенерированных никелевых комплексов происходит перенос пропаргильного фрагмента на карбонильную группу с образованием гомопропаргильных спиртов.



Полагают, что вначале происходит разрыв связи С—О в пропаргиловом эфире, а затем присоединение пропаргильного фрагмента к карбонильной группе. В случае незамещенных в цикле пропаргиловых эфиров в качестве побочных продуктов образуются алленовые изомеры.

Электрохимическое восстановительное снятие защиты с аминогруппы в аллилкарбаматах с несколькими функциональными заместителями в присутствии катализитических



$\text{R} = \text{Ph}, 4\text{-MeO}_2\text{CC}_6\text{H}_4, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeCOC}_6\text{H}_4, \text{Bn}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{13}, (\text{MeO})_2\text{CHCH}_2$.

количество комплекса Ni(II)(bipy)₃ проходит селективно и приводит к соответствующим аминам с выходами 40–99%.¹⁷⁰

Реакция идет в мягких условиях (20°C) в ячейке без разделения пространства с растворимым цинковым анодом. Аллильные группы в арилкарбаматах селективно удаляются с выходами 70–99%. Эфирные, кетонные, ацетальные и нитрильные группы в этих условиях сохраняются.

VII. Электрокаталитическое восстановление диоксида углерода

Опубликован ряд обзоров,^{13, 171} посвященных электрокаталитическому восстановлению азота и его оксидов, оксидов углерода, а также малых молекул с тройными связями (ацетилен, цианиды). Все перечисленные выше субстраты объединяет то, что они электрохимически неактивны и содержат очень прочные связи, которые достаточно трудно поддаются расщеплению. Поэтому активация таких молекул путем внедрения их в координационную сферу металла с последующим (или предшествующим) электрохимическим переносом электрона является наиболее перспективным способом вовлечения малореакционноспособных молекул в различные химические превращения. Еще одним важным фактором, обуславливающим большое внимание к электрокаталитическим процессам с участием металлокомплексов, является стремление использовать в качестве дешевого и доступного сырья для различных химических процессов огромные запасы N₂, CO₂ и O₂, находящиеся в биосфере.

Прямое восстановление CO₂ на металлическом катоде, например на ртути, требует высокого перенапряжения ($E_{CO_2/CO_2^-} = -2.21$ В относительно н.к.э., ДМФА). Другие металлические катоды, например из меди или золота, способны восстанавливать CO₂ в водном растворе при несколько меньших катодных потенциалах ($-1.3 \div -1.7$ В), однако эти значения слишком велики для практического применения, поскольку при таких потенциалах происходит и восстановление воды с выделением водорода. В принципе, возможно использование неводного растворителя, однако при этом увеличиваются энергетические затраты и возможность побочных реакций.

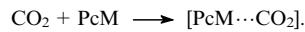
Наиболее перспективным для селективного электровосстановления CO₂ представляется применение различных металлокомплексов в качестве катализаторов. Как правило, используют комплексы с азотсодержащими макроциклическими лигандами — порфирины и их аналоги, хорошо известные как биокатализаторы.¹⁷² В отличие от природных катализаторов, искусственно синтезированные металлокомплексы с азотсодержащими макроциклическими лигандами (например, фталоцианинами) обладают еще большей цепью π-сопряжения, а по каталитической активности они не уступают природным аналогам. Показано, что катализаторами восстановления CO₂ могут служить металлокомплексы фталоцианинов,^{173–185} комплексы Co(II) с порфиринами;⁹⁰ комплексы Ni(II) с цикламом;^{186–191} бис- и полипиридиновые комплексы Rh(II),¹⁹² Re(I),¹⁹³ Cu(II),¹⁹⁴ Co(II), Fe(II) и Ni(II);^{195–199} комплексы железа и кобальта с 4,5-дигидроксибензо-1,3-дисульфонатными и 2-гидрокси-1-нитрозонафталин-3,6-дисульфонатными^{200, 201} лигандами. Большинство из перечисленных выше комплексов являются эффективными катализаторами восстановления CO₂ только в неводных средах, так как в воде восстановление протонов предшествует восстановлению CO₂. Только кобальтовый комплекс фталоцианина (PcCo) (см.^{173, 174, 176–181, 201, 202}) и комплекс никеля с цикламом^{185, 195, 203, 204} оказались эффективными электрокатализаторами восстановления CO₂ в воде или в водном ацетонитриле, причем последний активен только на ртутном катоде, на котором перенапряжение выделения

водорода больше, чем на платиновом. Существует предположение,^{186, 187} что более высокая селективность электровосстановления CO₂ по сравнению с H₂O в этих случаях обусловлена большим размером макроциклического лиганда и наличием в Ni(cyclam) групп NH.

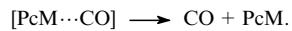
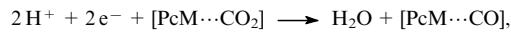
Важным преимуществом использования металлокомплексов в качестве катализаторов является возможность изменения их реакционной способности путем модификации макроциклического лиганда с помощью донорных или акцепторных заместителей. Так, комплекс никеля(II) с аналогом циклама, содержащим две метильные группы в макроцикле (3,10-диметил-1,3,5,8,10,12-гексаазациклодеканом), проявляет гораздо большую каталитическую активность, чем комплекс никеля(II) с незамещенным цикламом.²⁰⁵ Следует отметить, что введение σ-акцепторных заместителей, например фтора, в азотсодержащее кольцо также увеличивает каталитическую активность и селективность образования CO (по сравнению с выделением водорода). При этом наиболее эффективным оказался комплекс Ni(II) с 3,3,10,10-тетрафторциклофтором. Дальнейшее увеличение числа атомов фтора в макроКольце приводит к снижению активности.²⁰⁶

Металлопорфирины также способны проявлять каталитическую активность при восстановлении CO₂ в CO в водных и неводных средах.²⁰⁷ Однако порфирины быстро расходуются в процессе электролиза, и катализ прекращается после небольшого числа циклов. Отравление катализатора происходит за счет карбоксилирования и гидрогенизации порфиринов (см.²⁰⁸).†

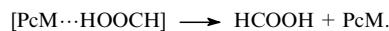
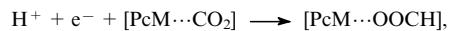
Авторы работ^{173, 174} предлагают механизм образования продуктов восстановления CO₂ при катализе металлофталоцианинами.



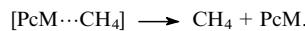
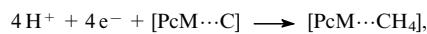
Образование монооксида углерода



Образование муравьиной кислоты



Образование метана



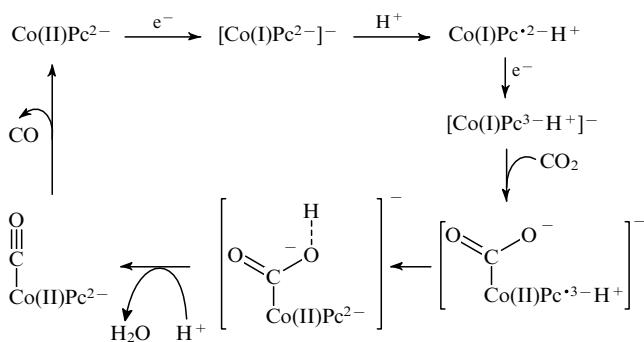
Следует отметить, что практически во всех работах, посвященных каталитическому связыванию CO₂ с помощью комплексов переходных металлов, в качестве ключевой стадии постулируют образование комплекса металл—CO₂.²¹¹ В большинстве случаев в пользу этого свидетельствуют только различные косвенные данные, полученные с помощью ИК- или ЯМР-спектроскопии, так как, во-первых, время жизни таких интермедиатов мало, а во-вторых, присутствие

† Избежать нежелательных катодных процессов можно при использовании газофазных реакций CO₂ с электроактивными пленками на твердых электролитах.²⁰⁹ Известно много примеров гетерогенного каталитического восстановления CO₂, когда активный катализатор, например металлопорфирины или -фталоцианин, наносят на твердый электрод (графит) и покрывают проводящей пленкой (Nafion), препятствующей его переходу в раствор.^{173, 174, 176–181, 210} Однако рассмотрение таких систем выходит за рамки настоящего обзора.

молекул растворителя, также способных к координации, затрудняет детальный анализ структуры комплекса.

Для выяснения механизма реакции применяли также полузмпирические расчеты. Например, была предпринята попытка связать каталитическую активность фталоцианинов с энергией граничных орбиталей комплекса.²¹¹ Оказалось, что каталитическая активность фталоцианиновых комплексов коррелирует со способностью атома металла к координации дополнительного лиганда, что, в свою очередь, зависит от разности энергий *d*-орбиталей металла и граничных орбиталей координированного лиганда.

В работах^{179, 183, 184} изучено электрокаталитическое восстановление CO₂ в водном растворе на графитовом электроде, на который нанесен PсCo, связанный с поли-4-винилпирдином, в качестве донорного аксиального лиганда. Показано, что наличие последнего сильно увеличивает каталитическую активность PсCo, по-видимому, за счет повышения электронной плотности на металле. Хотя в данной каталитической системе также происходит конкурентное восстановление воды, однако селективность восстановления CO₂ в ней гораздо выше, чем в случае чистого PсCo. Это можно объяснить увеличением локальной концентрации CO₂ в окломембранным слое за счет гидрофобного взаимодействия CO₂ и поливинилпиридина.¹⁷⁷ Предложена схема реакции.^{183, 184}



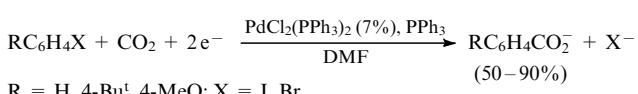
Кatalитический процесс начинается только на второй волне восстановления PсCo, поскольку за первой стадией восстановления следует быстрое присоединение H⁺ по периферическим атомам азота фталоцианинового кольца, и лишь на второй волне генерируется активная частица, способная восстанавливать как H⁺, так и CO₂ с образованием H₂O и CO соответственно. Однако аддукт PсCo – CO₂ непосредственно наблюдать не удалось.

VIII. Синтез карбоновых кислот

1. Карбоксилирование органических галогенидов

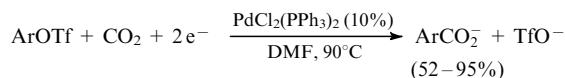
В начале 1980-х годов было показано, что электровосстановление арилгалогенидов, катализируемое комплексами никеля с PPh₃ (см.²¹²) или dpre (см.²¹³), в присутствии CO₂ в основном приводит к аренкарбоксилатам вместо биарилов. На основе электроаналитического исследования системы [Ni]–dpre был предложен каталитический цикл.^{214, 215}

Электрокарбоксилирование арилиодидов и -бромидов катализирует также комплекс Pd с PPh₃.²¹⁶



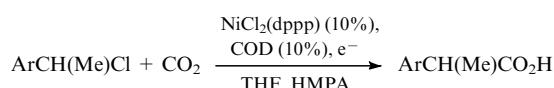
Было предположено, что в этой реакции CO₂ взаимодействует как электрофил с [ArPd(0)(PPh₃)₂]⁻, образующимся при восстановлении σ-комплекса арил palladiя(II).²¹⁷

Арилхлориды реагируют с Pd(0) слишком медленно, чтобы обеспечить эффективное карбоксилирование; арилтрифлат и арилбромид имеют более высокую реакционную способность, и синтез арилкарбоновых кислот можно осуществлять исходя из соответствующего арилтрифлата.^{57, 58}



Ar = 4-RC₆H₄ (R = Cl, CF₃, CO₂Et, F, Me), 1- или 2-нафтил.

Нестероидные противовоспалительные препараты — α-арилпропионовые кислоты — получены из соответствующих бензилхлоридов и CO₂ в присутствии системы Ni-dpre или Ni-dppp (dppp — 1,3-(дифенилфосфино)пропан) и циклооктадиена (COD).²¹⁸ Использование катализатора в этой реакции не обязательно, но в его присутствии подавляется реакция гомосочетания, которая становится основным процессом при высокой концентрации бензилхлорида и низком давлении CO₂.²¹⁹



HMPA — гексаметилфосфорамид.

| Продукт | Название | Выход, % |
|---------------------------|------------|----------|
| PhCH(Me)CO ₂ H | | 89 |
| | Напроксен | 81 |
| | Ибуuprofen | 80 |
| | Фенопрофен | 76 |

Катализатор необязателен также в случае электрокарбоксилирования арилгалогенидов или различных бензильных соединений в неразделенной ячейке в присутствии растворимого анода из алюминия²²⁰ или магния.^{21, 221} Для проведения электрокарбоксилирования органических галогенидов, имеющих функциональные группы, которые не позволяют применять метод прямого электрохимического восстановления, используют одновременно и катализатор, и растворимый анод.

Применение в электрокатализе комплексов переходных металлов с тетраазамакроциклами привлекает внимание из-за близости этих систем к природным фотосинтетическим системам.²²² Механизм восстановления CO₂, катализируемого тетраазамакроциклическими комплексами Ni(II) и Co(II), изучен методами циклической вольтамперометрии и промежуточного электролиза. Продуктом восстановления является CO, который далее реагирует с комплексом Ni(I) с образованием карбонильных соединений Ni(0), в конечном счете отравляющих катализатор.²²²

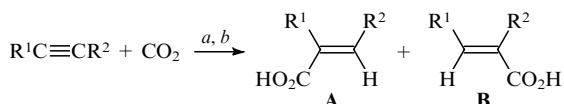
Электрокатализическое восстановление CO₂ под действием трехъядерных никелевых кластерных радикалов изучено методами электрохимии и спектроэлектрохимии.²²³

2. Карбоксилирование алканов и алкинов

Прямое электрохимическое карбоксилирование ненасыщенных соединений возможно,^{18, 224} однако применение этой

реакции ограничено, так как в качестве субстратов можно использовать лишь арилированные или активированные алкены; для алкинов известно лишь несколько примеров такой реакции.^{225–229}

Непрямое электрохимическое восстановительное сочетание между алкинами и CO_2 приводит к замещенным акриловым кислотам в результате гидрокарбоксилирования.^{60, 225–231} Электролиз проводили при 20–80°C в неразделенной ячейке в ДМФА, содержащем каталитическое количество комплекса никеля, в присутствии растворимого магниевого анода при нормальном или несколько повышенном (5 атм) давлении CO_2 . При повышенной температуре лучше карбоксилируются алкины с электронодонорными группами, а при комнатной — с электроноакцепторными.



a) Ni(bipy)₃(BF₄)₂ (10%), e⁻, DMF, Mg-анод; *b)* гидролиз.

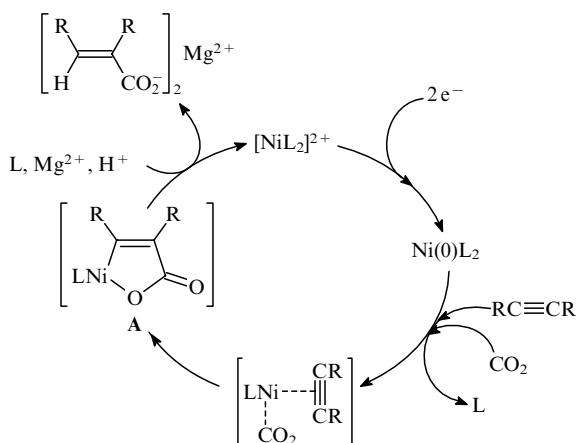
| R ¹ | R ² | Выход, % | Соотношение А : В |
|----------------------------------|--------------------|-----------------|-------------------|
| n-C ₆ H ₁₃ | H | 65 | 90 : 10 |
| Pr ⁿ | Pr ⁿ | 93 | |
| Ph | H | 55 | 71 : 29 |
| Ph | Me | 72 | 38 : 62 |
| Ph | CO ₂ Et | 75 ^a | |

^a Соотношение продуктов ди- и монокарбоксилирования 74 : 26.

Реакция протекает в основном как *cis*-присоединение с хорошей региоселективностью: в терминальных алкинах CO₂ реагирует по положению 2. Монокарбоксилирование происходит только в отсутствие электроноакцепторных групп.

Этот способ имеет преимущество по сравнению с химическим методом, развитым Хoberгом с соавт.,^{232, 233} который в основном применял стехиометрические количества чувствительного к воздуху $\text{Ni}(0)(\text{COD})_2$. Вместо него в электрохимическом способе используют легко доступные комплексы $\text{Ni}(\text{II})$.

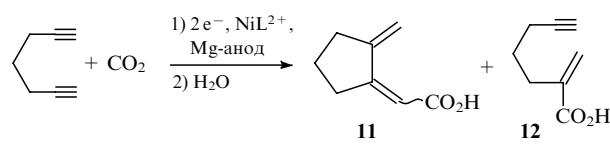
В этих реакциях отчетливо проявляется преимущество растворимого анода. Наиболее подходящим является магниевый; при его окислении образуются ионы Mg^{2+} , которые могут участвовать в каталитическом цикле, расщепляя никелацикл А и освобождая Ni для дальнейших превращений.



Образование никелацикла А доказано методом циклической вольтамперометрии и этим подтверждается предложенный механизм. В отсутствие ионов Mg^{2+} (реакции проводили

в разделенной ячейке в присутствии ионов аммония) никелациклический цикл не разрушается и реакция останавливается, когда все исходное никелевое соединение израсходуется. При добавлении $MgBr_2$ к раствору никелацикла, полученного электрохимически, $Ni(II)$ регенерируется.²³⁴

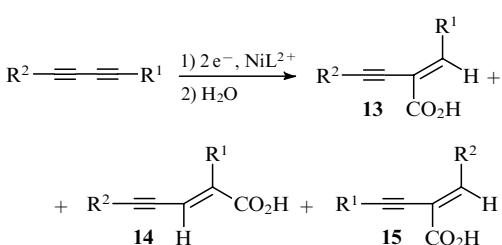
Для построения полициклических соединений используют диацетилены. Так, в присутствии CO₂ и стехиометрического количества комплекса Ni(0) методом электрохимического карбоксилирования получены бициклические пироны.²³⁵ Этим же методом из несопряженных диацетиленов синтезированы линейные или циклические монокарбоноевые кислоты.^{236, 237} Состав продуктов реакции зависит от природы лиганда: образование циклических соединений **11** происходит при использовании комплекса никеля с бипиридилом при нормальном давлении CO₂; при использовании в качестве лиганда пентаметилдиэтилентриамина (PMDTA) и повышенном давлении CO₂ (5 атм) получаются линейные аддукты **12**.



| L | Выход, % | Соотношение 11:12 |
|-------|----------|-------------------|
| bipy | 35 | 59:45 |
| PMDTA | 30 | 9:45 |

Диацетилены, имеющие как концевую, так и внутреннюю тройную связь, образуют продукт присоединения CO_2 в основном в положение 2.

Электрохимическое карбоксилирование 1,3-диацетиленов в присутствии катализатора Ni(PMDTA) проходит регио- и стереоселективно и приводит в основном к (*E*)-2-алкилиденалк-3-иновым кислотам **13** (иногда с примесью изомерных продуктов **14** и **15**)^{237, 238}

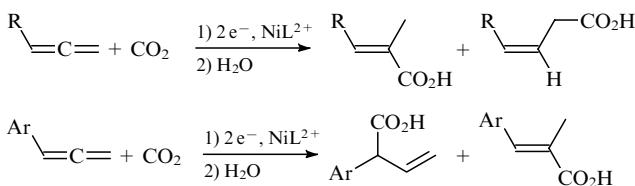


$$L = PMDTA.$$

| R ¹ | R ² | Выход (%) | | |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------|----|----|
| | | 13 | 14 | 15 |
| n-C ₅ H ₁₁ | n-C ₅ H ₁₁ | 58 | 25 | — |
| Ph | Ph | 40 | 0 | — |
| MeOCH ₂ | MeOCH ₂ | 60 | 1 | — |
| Ph | Bu ⁿ | 37 | 16 | 3 |
| MeOCH ₂ | Ph | 50 | 0 | 11 |

Обнаружено, что двойные связи в этом процессе менее реакционноспособны, чем тройные.²³⁹ В несопряженных, а также в сопряженных алкенинах карбоксилируется только тройная связь с регио- и стереоселективностью, аналогичной, что наблюдается для ацетиленов.²⁴⁰

Этим методом из 1,2-диенов получены монокарбоновые кислоты с хорошими выходами.²⁴¹ Присоединение CO₂ происходит для алкил- и циклоалкилалленов главным образом по атому C(2), а для арилалленов — по атому C(3).



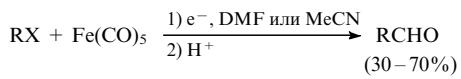
$\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, cyclo-C₆H₁₁; $\text{Ar} = \text{Ph}$, 4-MeOC₆H₄;
 $\text{L} = \text{PMDTA}$; $p_{\text{CO}_2} = 5$ атм.

Описаны некоторые другие примеры гомогенной электрохимической активации CO₂, например, синтез лактонов теломеризацией бутадиена и CO₂,²⁴² синтез бициклических лактонов с участием комплексов никеля и кобальта,²⁴³ реакции перекарбоксилирования²⁴⁴ и включения CO₂ в эпоксиды при катализе Ni(cyclam)Br₂.²⁴⁵

IX. Карбонилирование органических субстратов

Карбонилирование органических субстратов остается сложной проблемой, так как присутствие CO приводит к дезактивации каталитической системы. Монооксид углерода и переходные металлы в низких степенях окисления дают различные карбонилы металлов, которые из-за сильной координации с CO обладают невысокой реакционной способностью по отношению к связям углерод—галоген.

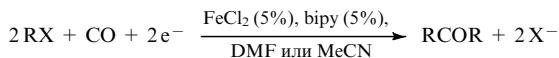
Некоторые карбонилы металлов можно активировать путем электрохимического восстановления с генерацией активных анионных частиц. Так, синтез альдегидов можно осуществить электролизом стехиометрической смеси алкилгалогенидов и пентакарбонила железа.^{246, 247}



$\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Et, Bn; X = I, Br.

В качестве источника CO может быть использован диоксид углерода. Хорошо известно, что комплексы переходных металлов в низких степенях окисления катализируют химическое или электрохимическое восстановление CO₂ в CO. Этот подход был применен для генерирования смешанного комплекса Ni(0)bipy(CO)₂ при электрохимическом восстановлении Ni(bipy)²⁺ в N-метилпирролидоне или ДМФА в присутствии CO₂.^{248, 249} Полученный комплекс может реагировать с алкил-, бензил- и аллилгалогенидами с образованием симметричных кетонов и регенерацией Ni(bipy)²⁺. Предложенный двухстадийный метод синтеза кетонов включает электрохвостовование и химическое сочетание.

Показано,²⁵⁰ что реакции карбонилирования можно также осуществлять электролизом в атмосфере CO раствора органического галогенида, содержащего каталитическое количество bipy, в неразделенной ячейке с анодом из нержавеющей стали. При этом образуются симметричные кетоны с хорошими выходами.

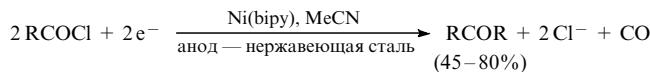


| RX | Выход, % |
|--|----------|
| BnCl | 80 |
| 2-MeC ₆ H ₄ CH ₂ Br | 70 |
| 4-MeC ₆ H ₄ CH ₂ Br | 62 |
| 2-ClC ₆ H ₄ CH ₂ Cl | 75 |
| MeCH=CHCH ₂ Cl | 65 |
| Me(CH ₂) ₅ Br | 62 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br | 50 |

Анодная реакция дает комплексы Ni(II)(bipy) и Fe(II)(bipy), которые восстанавливаются на катоде до интермедиатов, катализирующих синтез кетонов. Реакционноспособными частицами являются комплексы никеля, связанные как с bipy, так и с CO; комплексы железа, вероятно, обладают синергетическим действием.

Кетоны были успешно получены электрохвостовительным сочетанием органических галогенидов с CO с участием комплекса Ni(bipy)²⁺ в качестве катализатора. Карбонильная группа вводится либо из CO, поступающего в раствор,^{250–252} либо из карбонила металла.²⁵³ Электрохвостовование CO₂ протекает под действием не только Ni(0)(bipy),^{248, 249} но и порфиринатов железа в присутствии анодно генерируемых ионов Mg²⁺ (см. 254).

К кетонам приводят не только реакции электрохимического карбонилирования органических галогенидов, но и некоторые другие, также катализируемые комплексами никеля. Так, несимметричные кетоны образуются при электрохвостовительном сочетании ацилхлоридов с алкилгалогенидами, катализируемом NiBr₂(bipy).²⁵⁵ Хлорангидриды превращаются в симметричные кетоны в неразделенной ячейке, снабженной анодом из никеля или нержавеющей стали.



$\text{R} = \text{Bn, Ph, 3-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4,$
 $, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3, 1\text{-нафтил}.$

Полагают, что первой стадией реакции является образование алкилникелевых интермедиатов в результате окислительно-присоединения хлорангидрида к электрохвостовительному нестабильному комплексу низковалентного Ni. Бисацилникелевый комплекс получается при регенерации двухвалентного Ni. Восстановительное элиминирование Ni, связанного с одной молекулой CO, из бисацильного комплекса, дает кетон.²⁵⁶

Арилцинковые соединения, электрохимически генерированные из арилгалогенидов и солей цинка, в присутствии комплекса Ni(bipy) реагируют с (CF₃CO)₂O с образованием соответствующих арилтрифторметилкетонов.⁷⁹

Реакций, описывающих электрохвостовительное образование связи углерод—гетероатом в условиях катализа переходными металлами, очень немного. Так, можно отметить электрохимическое силилирование аллилacetатов в присутствии системы Pd—PPh₃,²⁵⁷ электрохимический синтез арилтиоэфиров из тиофенола и арилгалогенидов.²⁵⁸

На основе электрохимической активации солей и комплексов некоторых переходных металлов разработаны каталитические системы для карбонилирования метанола в диметилкарбонат.²⁵⁹ Реакцию проводят при пропускании CO в метанольную суспензию или раствор комплекса при атмосферном давлении и 20°C в разделенной ячейке с ионообменной мембраной. Металлокомплексы катализируют окислительное карбонилирование метанола.



Анодный процесс регенерирует металл в его более высокой степени окисления.



В качестве катализаторов испытывали редокс-пары, активные в химической реакции карбонилирования, промотируемой кислородом, — Cu(I)/Cu(II), Pd(0)/Pd(II) и Co(II)/Co(III), однако электрохимические условия оказались

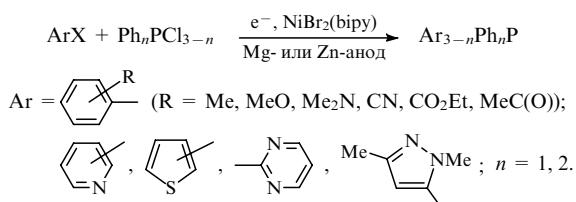
более мягкими, чем в обычных химических реакциях. В ряде случаев комплексы проявили большую катализитическую активность. В качестве лигандов использовали bipy, salen, 2,4-пентадионат (acac) и PPh_3 . Наибольшие фарадеевские выходы (%) диметилкарбоната были получены для комплексов $\text{CuCl}(\text{bipy})$ (84.8), $\text{PdCl}_2(\text{bipy})$ (64.0), CoCl_2 (26.0), RhCl_3 (25.0), $\text{AgBF}_4(\text{bipy})$ (10.2). Соединения VCl_3 , $\text{Mn}(\text{salen})$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{ReCl}_3(\text{bipy})$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{NiCl}_2(\text{bipy})$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ оказались либо малоактивными, либо неактивными. Только в присутствии комплекса $\text{PdCl}_2(\text{bipy})$ протекает более одного редокс-цикла.

Известно, что многие переходные металлы катализируют окисление CO в CO_2 в воде, и именно они наиболее активны при окислительном карбонилировании спиртов в диалкилкарбонаты. Механизм этой реакции включает образование метоксикарбонилметаллических интермедиатов (MCO_2Me , где $\text{M} = \text{Cu, Co, Pd}$), стабильность и реакционная способность которых сильно зависят от электронной структуры комплекса и от природы лигандов.^{260, 261} Так, CuCl проявляет активность только при 70°C , а в присутствии bipy он активен уже при 20°C . Электроактивация CuCl , PdCl_2 , PtCl_2 и AgBF_4 происходит только в присутствии bipy. Напротив, добавление bipy, а также acac, salen и PPh_3 к CoCl_2 , NiCl_2 и AuCl_3 ухудшает эффективность процесса.

X. Электрохимический синтез фосфорорганических соединений из хлорфосфинов или белого фосфора

Одна из важных задач в препаративной химии фосфорорганических соединений — это развитие синтетических подходов к получению соединений со связями Р—С на основе белого фосфора или хлоридов фосфора. Особое внимание уделяют синтезу третичных фосфинов, широко применяемых в металлоорганической и координационной химии.

Описан^{262–266} перспективный способ, в котором третичные фосфины получают катализируемым комплексом никеля с bipy электрохимическим сочетанием моно- или дихлорфосфинов с ароматическими и гетероарomaticкими галогенидами в неразделенной ячейке с растворимым магниевым или цинковым анодом (табл. 11).



В качестве субстратов в электрохимическом синтезе третичных фосфинов пригодны арилгалогениды как с акцепторными, так и с донорными заместителями в цикле, а также гетероарилгалогениды. В реакциях арилгалогенидов, содержащих донорные заместители в цикле, следует использовать анод из Mg, а акцепторные — анод из Zn. Предложена общая схема циклической регенерации катализатора, которая будет обсуждена ниже.^{262–266}

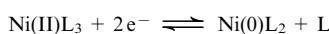
Проблема селективного раскрытия тетраэдра белого фосфора P_4 и его непосредственной функционализации приобретает все большее значение в связи с поиском новых экологически чистых путей синтеза фосфорорганических соединений. Под действием электрохимически генерированных катализаторов — комплексов $\text{Ni}(0)(\text{bipy})$ — и органических галогенидов удается превратить белый фосфор в соединения

Таблица 11. Электрохимическое сочетание арил- или гетарилгалогенидов и хлорфосфинов, катализируемое $\text{NiBr}_2(\text{bipy})$.^{262–266}

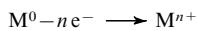
| ArX | Продукт | Выход, % (см. ^a) |
|---|---|------------------------------|
| PhBr | Ph_3P | 87 ^b |
| 2-BrC ₆ H ₄ Me | $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{Me}-2$ | 54 ^b |
| 4-BrC ₆ H ₄ Me | $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ | 56 ^b |
| 4-MeOC ₆ H ₄ Br | $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$ | 52 ^b |
| 4-Me ₂ NC ₆ H ₄ Br | $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4$ | 70 ^b |
| 4-EtO ₂ C ₆ H ₄ Br | $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}-4$ | 63 ^c |
| 3-EtO ₂ C ₆ H ₄ Br | $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}-3$ | 66 ^c |
| 2-ClC ₅ H ₄ N | $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{N}-2$ | 80 ^b |
| 3-ClC ₅ H ₄ N | $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{N}-3$ | 63 ^b |
| 2-ClC ₄ H ₃ S | $\text{Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_3\text{S}-2$ | 65 ^b |
| 2-Cl-6-MeOC ₅ H ₃ N | $\text{Ph}_2\text{P}(6\text{-MeO-2-C}_5\text{H}_3\text{N})$ | 66 ^b |
| 2-ClC ₄ H ₃ N ₂ | $\text{Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_3\text{N}_2-2$ | 50 ^b |
| 3-NCC ₆ H ₄ Br | $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CN}-3$ | 45 ^c |
| 5-Cl-1,3-Me ₂ C ₃ HN ₂ | $\text{Ph}_2\text{P}(5\text{-C}_3\text{H}_2\text{N}_2-1,3\text{-Me}_2)$ | 25 ^b |

^a Приведен препаративный выход в расчете на хлорфосфин;
^b Mg-анод; ^c Zn-анод.

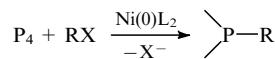
со связями Р—С (фосфины и фосфиноксиды).^{267–269} При этом на катоде $\text{Ni}(\text{II})$ восстанавливается до $\text{Ni}(0)$.



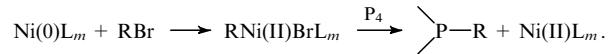
L = bipy.



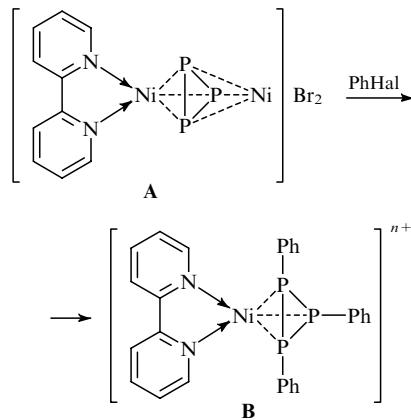
M = Mn, Zn, Al.



Ключевой стадией является взаимодействие никельорганического соединения $\text{RNi}(\text{II})\text{BrL}_m$ с белым фосфором по следующей схеме:



При раскрытии тетраэдра P_4 и разрыве остальных связей Р—Р под действием комплексов $\text{Ni}(0)$ образуется биядерный комплекс **A**, который быстро реагирует с органическими галогенидами, превращаясь в моноядерный комплекс **B** с лигандом Ph_3P_3 .

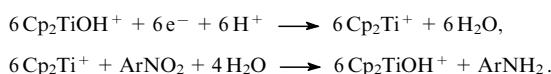


Этот путь образования связей Р—Ph конкурирует с взаимодействием σ -комплекса PhNiBr с P_4 . Таким способом удается осуществить функционализацию белого фосфора с образованием соединений со связями Р—С в мягких условиях.

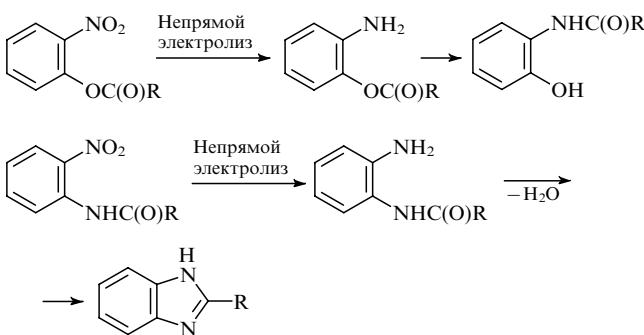
Так, электрохимическим методом получены Ph_3P и Ph_3PO с выходами 70 и 59% соответственно (ДМФА, анод из Mg или Zn), а также $(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3\text{PO}$ с выходом 47% (MeCN, анод из Al).^{265–269}

XI. Другие примеры электрохимического синтеза при катализе металлокомплексами

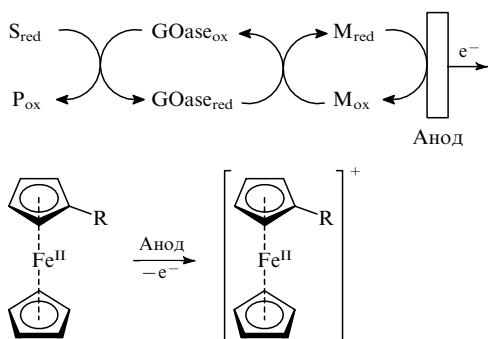
Селективное восстановление нитросоединений в аминопроизводные осуществлено с медиатором — комплексом Cp_2Ti^+ — в CH_2Cl_2 в присутствии разбавленной серной кислоты.²⁷⁰ Непрямой электролиз различных производных нитробензола, содержащих в *ортого*-положении сложноэфирную, карбонатную, амидную группы, проводили в дихлорметане.



На второй стадии катализатор регенерируется, возобновляя катализический цикл. Перегруппировка анилинов, содержащих в *ортого*-положении сложноэфирную или карбонатную группы, в *N*-ацилированные *o*-аминофенолы протекает *in situ*. *N*-Ацилированные *o*-фенилендиамины при кипячении в уксусной кислоте превращаются в 2-замещенные бензimidазолы.



В последние годы был разработан принцип непрямой анаэробной электрохимической регенерации галактозооксидазы (GOase).²⁷¹ Этот фермент окисляет первичную спиртовую группу D-галактозы в соответствующий альдегид. Синтетическое применение GOase интересно в связи с ее высокой чувствительностью к природе субстрата и способностью к селективному окислению первичных гидроксильных групп в полиолах. Так, ксилит окисляется в L-ксилозу. В качестве медиаторов использовали замещенные ферrocены, которые проявили высокую катализическую активность. Комpleксы железа(II) и рутения(II) с фенантролиновыми лигандами оказались менее эффективными. Оптималь-



S — субстрат, P — продукт, M — медиатор (производное ферrocена).

ной средой для проведения процесса являются фосфатные буферы с pH 10.8. Электрохимическая регенерация GOase позволяет предотвратить нежелательное образование ингибитора фермента — пероксида водорода, который генерируется в аэробных условиях в реакциях с участием GOase.

XII. Закономерности и механизмы реакций, катализируемых комплексами никеля и палладия

1. Кинетические закономерности

Использование электрохимического подхода для генерации комплексов Ni(0) и других металлов в низких степенях окисления дает возможность применять катализическое количество комплекса, который регенерируется на электроде. Кроме того, с помощью электрохимического подхода можно провести количественную оценку скорости катализической реакции, а в ряде случаев удается расчленить суммарный процесс на отдельные стадии и оценить реакционную способность интермедиатов и устойчивость различных форм металлокомплекса.

По внешним морфологическим признакам можно выделить три качественно различные катализитические волны в системе $\text{Ni}(\text{II})\text{L}_n - \text{Ni}(0)\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, bipy) (рис. 1).^{24, 33, 272–274} Это, во-первых, прирост тока восстановления исходного комплекса $\text{Ni}(\text{II})\text{L}_n$ (см. рис. 1,*a*), во-вторых, волна, отвечающая восстановлению более сложного комплекса, который включает субстрат как лиганд (см. рис. 1,*b*), и, в-третьих, волна катализитического восстановления металлоорганического соединения — продукта взаимодействия восстановленной формы исходного комплекса с субстратом (см. рис. 1,*c*). Наблюдаемую картину можно с некоторыми допущениями во всех этих случаях считать классической и использовать прирост тока (отношение катализического тока к диффузионному — $i_{\text{к}}/i_{\text{д}}$) для расчета константы скорости регенерации катализатора ($k_{\text{р}}q$), которая описывает суммарный процесс.³³

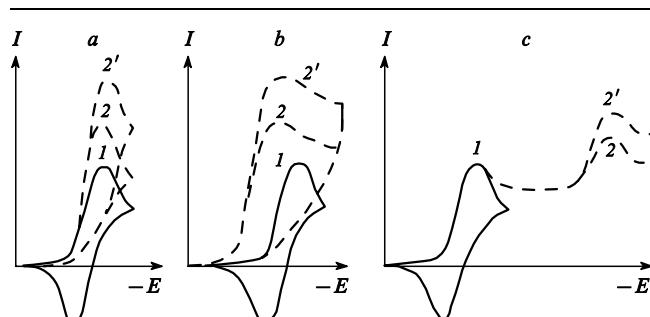
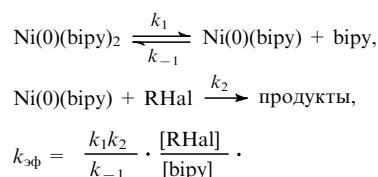


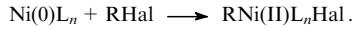
Рис. 1. Морфология катализитических волн в системе $\text{Ni}(\text{II})\text{L}_n - \text{Ni}(0)\text{L}_n$.²⁴
a — прирост тока восстановления исходного комплекса, *b* — волна, отвечающая восстановлению комплекса с субстратом, *c* — волна катализитического восстановления металлоорганического соединения; 1 — комплекс $\text{Ni}(\text{II})\text{L}$, 2 и 2' — комплекс $\text{Ni}(\text{II})\text{L}$ в присутствии увеличивающихся количеств органических галогенидов.

Чем ниже донорное число растворителя, тем эффективнее катализитический процесс.³³

Комплекс никеля с bipy оказался наиболее активным и универсальным катализатором: значительный катализитический эффект наблюдался с различными субстратами, содержащими связи C—Hal, P—Cl и Si—Cl.^{24, 33}

2. Связь электрохимических редокс-свойств комплексов никеля с их реакционной способностью в реакциях дегалогенирования

Редокс-потенциалы комплексов использованы в качестве исходных характеристик для прогнозирования реакционной способности и механизмов реакций металлоорганических соединений.^{24, 26, 32, 33, 275} Экспериментально оценены значения электрохимической щели $G = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$, электрохимической отрицательности $\chi = (E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})/2$ и степени переноса заряда $\Delta N = \Delta\chi/\Sigma G$ для ряда комплексов Ni(II) и Ni(0).^{24, 26, 32, 33} Параметры G , χ и ΔN можно использовать для оценки реакционной способности комплекса в реакциях окислительного присоединения к органическим галогенидам.



Эти параметры пригодны также для оценки взаимодействий между комплексом и различными лигандами и субстратами, для получения информации о комплексообразующих свойствах, донорно-акцепторных взаимодействиях комплекс—субстрат. Это особенно важно в случае фосфороганических субстратов, проявляющих при взаимодействии с переходными металлами и σ -донорные, и π -акцепторные свойства. Наибольшее значение электрохимической щели, характеризующей степень «жесткости» комплекса, имеет Ni(II)Br₂.^{24, 25, 32, 33} Для фосфиновых и фосфитных комплексов Ni(II) величина G заметно меньше. В случае комплексов Ni(0), наоборот, наименьшее значение электрохимической щели, а следовательно, наибольшая донорная способность и поляризумость характерны для комплексов Ni(0) с bipy (0.60 В), затем следует Ni(0) с phen (0.72 В) и с Ph₃P (1.04 В). На основании этих характеристик рассчитаны значения степени переноса заряда между комплексами и субстратами, исходя из предположения, что комплекс Ni(II) или Ni(0) — донор, а субстрат — акцептор электронов.^{24, 25, 32, 33} Степень переноса заряда в случае комплексов Ni(II) невелика, а в случае комплексов Ni(0) — на порядок больше. Предполагают, что в последнем случае протекают реакции окислительного присоединения. Знак степени переноса заряда показывает, что комплекс Ni(0) со всеми субстратами проявляет ярко выраженные донорные свойства ($\Delta N \gg 0$).

Для объяснения реакционной способности комплексов никеля в катализитических процессах использованы данные вольтамперометрических измерений, квантово-химические расчеты и оценка значений G , χ и ΔN .^{24, 25, 32, 33} Реакционная способность комплексов Ni(0) в реакциях восстановления галогенорганических соединений определяется рядом факторов — величиной электрохимической щели G , степенью переноса заряда ΔN , прочностью связи Ni—P, электронными и стерическими эффектами лигандов, наличием или отсутствием последующих окислительно-восстановительных процессов. В ряду медиаторов-восстановителей — Ni(0)L, Ni(0)L⁺, L^{·-} (L = bipy, phen) наблюдается уменьшение энергии стабилизации переходного состояния при переходе от внутри- к внешнесферному процессу восстановления, сопровождающееся соответствующим уменьшением скорости реакции, по сравнению с внутрисферным медиатором с той же движущей силой процесса.³⁰

В работах^{26, 276–278} предложен механизм двухэлектронного восстановления комплекса с учетом конкурирующих гомогенных окислительно-восстановительных реакций; при-

веденены доказательства отдельных стадий и определены лимитирующие процессы.

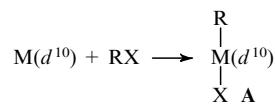
При восстановлении комплекса никеля(II) с bipy лимитирующей стадией является перенос второго электрона, $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ \approx -60 \div -70$ мВ (E_1° и E_2° — стандартные потенциалы переноса первого и второго электрона соответственно), а конкурирующие редокс-реакции отсутствуют. При восстановлении комплекса никеля(II) с phen лимитирующей стадией является перенос первого электрона и $\Delta E^\circ \approx -30 \div -60$ мВ; конкурирующие редокс-реакции также не наблюдались. Восстановление комплекса Ni(II) с PPh₃ и фосфитами (PrⁱO)₃P, PhP(OBu)₂, (PhO)₃P лимитируется стадией переноса первого электрона и сопровождается химическими реакциями компропорционирования (PPh₃, $\Delta E^\circ \approx 90$ мВ) и диспропорционирования (фосфиты, $\Delta E^\circ < 0$).

Окислительно-восстановительные реакции диспропорционирования и компропорционирования характерны для фосфиновых и фосфитных комплексов Ni(II) с большой поляризумостью («мягкостью») за счет небольших значений электрохимической щели. Протекание конкурирующих процессов приводит к уменьшению катализитической активности этих комплексов в реакциях дегалогенирования, поскольку концентрация активной формы катализатора в реакционной зоне падает, и тем быстрее, чем выше их скорость. Действительно, было показано, что наибольшей катализитической активностью среди изучаемых комплексов обладает комплекс Ni с bipy, при восстановлении которого конкурирующие окислительно-восстановительные реакции не протекают. Это обстоятельство несомненно повышает эффективность комплекса Ni с phen, однако она ниже, чем у комплекса с bipy, т.е. необходимо учитывать и другие факторы. В ряду фосфиновых и фосфитных комплексов никеля катализическую активность определяет соотношение скоростей стадий, приводящих к конечному продукту, и конкурирующих реакций.²⁶

3. Механизмы реакций, катализируемых комплексами никеля и палладия

Синтез органических соединений в условиях гомогенного катализа комплексами переходных металлов протекает по крайней мере через один окислительно-восстановительный процесс, при котором происходит активация одного из реагентов.^{279, 280} Окислительное присоединение играет ключевую роль в конверсии органического субстрата в высоко-реакционноспособный интермедиат во многих процессах, катализируемых металлокомплексами.²⁸⁰ Механизмы этих реакций описаны в многочисленных статьях и монографиях (см., например, работы^{280–284}).

При функционализации органических производных (RX) в процессе окислительного присоединения к нульвалентному металлокомплексу (M(d^{10})) происходит образование металлоорганического производного A.



Предложены два основных механизма этого процесса. Первый включает как трехцентровое присоединение,²⁸⁵ так и замещение S_N2-типа,²⁸⁶ второй — многостадийный процесс, протекающий с образованием парамагнитных интермедиатов.²⁸⁷ Так, наблюдаемая селективность в реакциях полигалогенидов²⁸⁸ свидетельствует о том, что их механизм аналогичен хорошо известному нуклеофильному ароматическому замещению.^{289, 290} Однако образование парамагнитных комплексов никеля(I) и продуктов, получившихся из

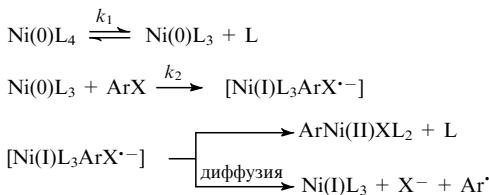
радикальных интермедиатов в реакциях некоторых арилгалогенидов с комплексами Ni(0), допускает возможность механизма второго типа.

Для стехиометрической реакции арилгалогенидов с комплексами нульвалентного никеля Цау и Коци²⁹¹ предложили радикально-цепной механизм, включающий промежуточные парамагнитные никелевые комплексы, для того чтобы объяснить образование частиц диарилникеля(III) в катализическом цикле. Они показали, что окислительное присоединение арилгалогенидов к трифенилfosфинникею(0) приводит к галогениду *транс*-арилникеля(II) А. В качестве побочного продукта получается парамагнитный галогенид никеля(I) В.



L = PEt₃, PPh₃; X = Cl, Br, I.

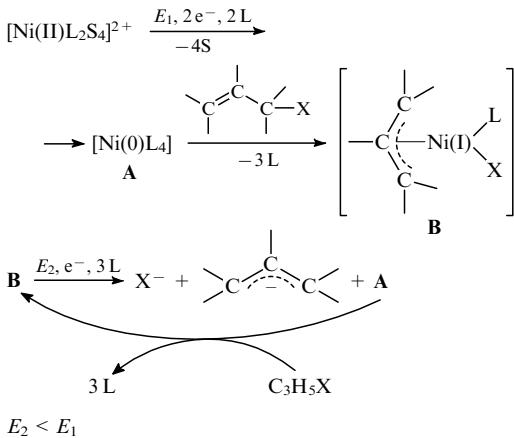
При этом соотношение продуктов А и В зависит от природы галогенид-аниона (увеличивается в ряду I < Br < Cl), нуклеофильности заместителей и полярности растворителя. Данна общая схема окислительного присоединения.



Однако предложенный механизм не дает точного представления о последовательности стадий, приводящих к образованию комплекса диарилникеля(III) из ArNi(II)XL_n в условиях катализического цикла, т.е. в присутствии восстановленного металла.

Использование электроаналитических методов исследования совместно с препаративным электросинтезом в работах Аматоре с соавт.,^{78, 215, 292–295} Бонтемпелли с соавт.,^{296–299} школы Перишона^{300–302} и Каргина с соавт.^{166, 303, 304} позволило во многих случаях определить ключевые стадии электроактивных реакций.

Одним из первых был исследован катализический процесс сочетания аллильных галогенидов, который протекает с весьма высокой скоростью по следующей схеме:²⁹⁸



L = PPh₃, S — растворитель.

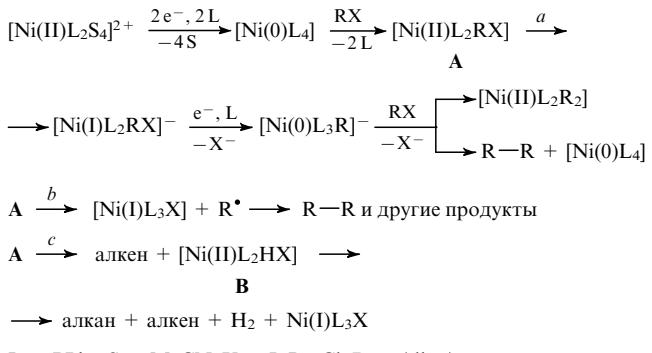
В данном случае катализатор — реакционноспособный комплекс никеля(0) с трифенилфосфином А — генерируется *in situ* при электроактивном восстановлении соответствующего комплекса Ni(II), который стабилен и может быть приготов-

лен специально анодным окислением никеля в присутствии PPh₃.^{48, 297–299} Комплекс Ni(0)(PPh₃)₄ (А) вступает в реакцию окислительного присоединения с аллилгалогенидом, что приводит к функционализации связи C—Hal с образованием π-комплекса аллилникеля В. Аддукт В восстанавливается при потенциале E_2 , более отрицательном, чем потенциал восстановления самого комплекса (E_1), но более положительном, чем потенциал восстановления аллилгалогенида (~ -1.8 В относительно н.к.э.). При этом происходит разрыв связи Ni—C. Дальнейшее превращение аллильного фрагмента приводит к продукту сочетания — гекса-1,5-диену. Комплекс нульвалентного никеля регенерируется и начинает новый катализический цикл. Предложенный механизм был подтвержден экспериментально.

Подобный электрокатализический цикл предложен для синтеза гекса-1,5-диена из аллилбромида в присутствии комплексов никеля с 2,2'-бипиридином,²⁹⁸ а также из аллилхлорида под действием электроактивно генерируемого комплекса кобальта с 2,2'-бипиридином.³⁰⁵ Однако в этих случаях не удалось получить большого числа катализических циклов из-за быстрого разложения катализатора.

Попытка обобщить представления о механизмах реакций органических галогенидов в условиях гомогенного катализа комплексами Ni(0) с фосфиновыми лигандами была сделана в работе⁴⁸. Эффективный электроактивный процесс в этом случае происходит за счет понижения энергии активации восстановления RX и циклической регенерации катализатора. Снижение энергии активации и восстановление RX при менее отрицательных потенциалах ($|E_{RX}| > |E_{\text{Ni(II)L}}|$) изменяет путь реакции по сравнению с некатализитическим, поскольку гетерогенное восстановление RX протекает при значительном перенапряжении и высоких катодных потенциалах. Вследствие этого радикал, образующийся при переносе первого электрона, восстанавливается до карбаниона и соответствующего углеводорода RH и не дает продуктов сочетания.

Показано,⁴⁸ что во всех случаях восстановление может протекать через ряд простых стадий, среди которых ключевыми являются электроактивное восстановление комплекса никеля(II) до Ni(0), активация органического галогенида через его окислительное присоединение к комплексу Ni(0), восстановительное элиминирование с расщеплением связи металл—углерод (либо термическое разложение, либо дальнейшее катодное восстановление).



L = PPh₃; S = MeCN; X = I, Br, Cl; R = Alk, Ar.

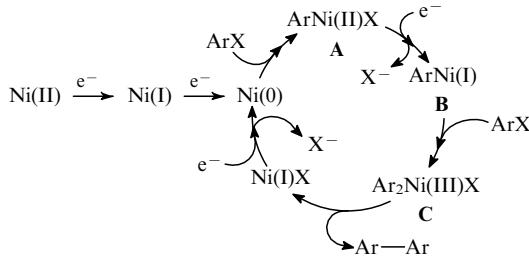
Следует отметить, что зафиксировать или выделить интермедиаты катализического цикла авторам работы⁴⁸ не удалось.

Путь *a* реализуется, когда σ-органионикелевый комплекс А достаточно стабилен, как в случае PhBr и BnCl при низких температурах. Для осуществления катализического процесса с участием этих галогенидов необходимо восстановление комплексов А. Как было показано позднее,^{87, 301, 302, 306} в качестве восстановителя выступает комплекс Ni(0) и катали-

тический процесс реализуется при $E_{\text{Ni(II)/Ni(0)}}$. Путь *b* характерен для неопентилбромида и бензилиодида при 25°C, и продукт сочетания образуется путем димеризации радикалов, генерируемых при гомолитическом расщеплении связи никель–углерод в комплексе А. Путь *c* реализуется для бутилбромида. В этом случае термическое разложение никельорганического интермедиата осуществляется по реакции β-эlimинирования, включающей гидридный комплекс никеля В в качестве промежуточного продукта. Для гомосочетания необходимо направить реакцию по пути *a*, выбрав более отрицательный рабочий потенциал, а состав продуктов будет определяться соотношением путей *a* и *c*.

Наиболее медленной стадией является окислительное присоединение органического галогенида к комплексу Ni(0). Прирост каталитического тока позволяет сравнить скорости этих реакций для различных галогенипроизводных. Оказалось, что реакционная способность уменьшается в ряду $\text{Bu}^n\text{I} > \text{Bu}^i\text{CH}_2\text{I} > \text{BnCl} > \text{PhBr}$ и совпадает с рядом изменения дипольных моментов.

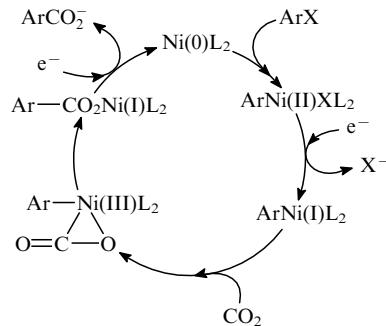
Электроаналитические методы позволяют получить информацию о механизмах реакций сочетания арилгалогенидов. В общем случае на катоде образуется комплекс нульвалентного никеля или палладия, когда в качестве лиганда выступают PPh_3 , dppe или bipy. Первой стадией каталитического цикла является окислительное присоединение арилгалогенида к комплексу Ni(0) или Pd(0), приводящее к σ-арилникелевому или σ-арилпалладиевому интермедиату. Оказалось, что координационно насыщенные комплексы типа Ni(0)(bipy)^{272} , Ni(0)(dppe) (см.²⁹²) или $\text{Pd(0)(PPh}_3)_2$ (см.²⁹⁵) намного более реакционноспособны, чем соответствующие координационно насыщенные. Реакционная способность частиц Ni(0) или Pd(0) зависит также от природы и концентрации галогенид-ионов, связанных с исходным комплексом или добавленных в реакционную среду.^{218, 238} Детальное исследование образования бифенила из бромбензола, катализируемого Ni(dppe), позволило предложить^{292, 293} каталитический цикл, в котором σ-арилникелевый интермедиат А сначала восстанавливается в соответствующий комплекс Ni(I) В, а затем трансформируется в комплекс диарилникеля(III) С.



Комплекс С подвергается восстановительному элиминированию, образуя соответствующий продукт и комплекс Ni(I), из которого затем регенерируется Ni(0).^{292, 293} Таким образом, реакция гомосочетания протекает через промежуточное образование парамагнитных (Ni(I) и Ni(III)) и диамагнитных (Ni(0) и Ni(II)) частиц. Продемонстрировано существование порогового потенциала (-2 В относительно н.к.э.), необходимого для образования бифенила. При менее катодном потенциале продуктом реакции является фенилникелевое производное $\text{PhNi(II)(dppe)}\text{Br}$, которое необходимо восстановить для реализации циклического процесса. Следует отметить, что схема, предложенная на основании вольтамперограмм,^{292, 293} не была подтверждена экспериментально, так как ни один из постулируемых интермедиатов не был выделен или зафиксирован. Выведены уравнения, описывающие кинетические закономерности предложенной последовательности реакций, и рассчитаны значения кон-

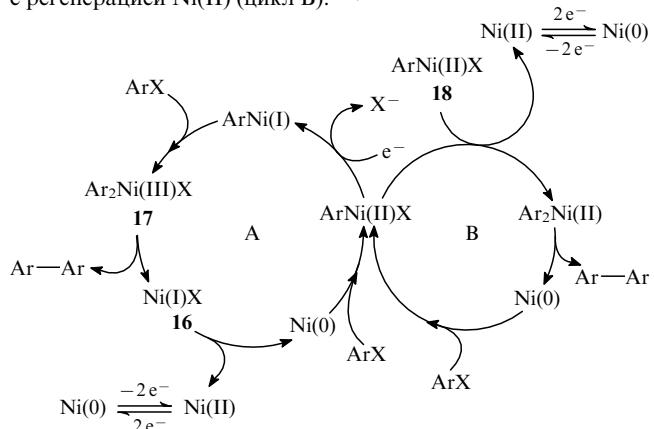
стант скоростей различных стадий. Полагают, что лимитирующей является последняя стадия восстановительного элиминирования.

При введении в реакционную систему CO_2 реакция образования бифенила полностью подавляется. Возникает новый каталитический цикл, приводящий к продуктам карбоксилирования.



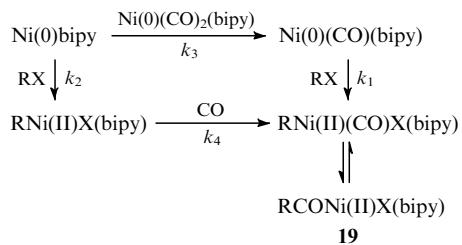
На основании изучения продуктов реакции, вольтамперометрического поведения исходных комплексов в присутствии субстрата, а также поведения интермедиатов и кинетических расчетов отдельных стадий процесса предложен механизм реакции. Присоединение CO_2 к ArNi(I)L_2 ($k = 1-2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$) происходит примерно в 100–200 раз быстрее, чем присоединение ArX , поэтому образование биарилов в присутствии стехиометрических количеств CO_2 полностью исключается.^{215, 294, 307}

По аналогии с реакциями, катализируемыми Ni(dppe) , для реакций в присутствии комплекса Ni(bipy) предложены два гипотетических цикла, включающих образование σ-арилникелевого интермедиата. В цикле А комплекс Ni(I)X (16), который образуется на стадии восстановительного элиминирования из комплекса Ni(III) (17), диспропорционирует на Ni(0) и Ni(II). Далее следует восстановление Ni(II).³⁰⁵ Альтернативный механизм предполагает образование биарила в ходе метатезиса σ-арилникелевого(II) комплекса 18 с регенерацией Ni(II) (цикл B).^{164, 230}



Электроаналитические методы позволили изучить реакционную способность комплекса никеля(0) с bipy по отношению к монооксиду углерода и органическим галогенидам в условиях конкурентных реакций и предложить новый метод синтеза кетонов.^{251, 252} Восстановление Ni(bipy)^{2+} в присутствии избытка CO приводит к быстрому образованию нереакционноспособного комплекса $\text{Ni(0)(CO)}_2(\text{bipy})$. Отмечено, что RX не реагирует, когда при электролизе в реакционную смесь барботируют CO, т.е. раствор насыщен CO. Эффективная конверсия органических галогенидов в кетоны происходит, когда концентрация CO ограничена и имеется возможность генерирования смеси $\text{Ni(0)(CO)}_2(\text{bipy})$ и

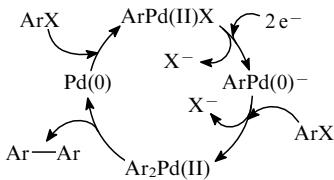
$\text{Ni}(0)(\text{bipy})$. На основании кинетических данных были предложены два пути образования ацилникелевого комплекса **19**.



Первый путь включает окислительное присоединение RX к $\text{Ni}(0)(\text{CO})(\text{bipy})$ (с константой скорости k_1); второй путь — окислительное присоединение RX к $\text{Ni}(0)\text{bipy}$ (с константой скорости k_2), затем присоединение CO из смешанных комплексов $\text{Ni}(0)(\text{CO})_2(\text{bipy})$ или $\text{Ni}(0)(\text{CO})(\text{bipy})$ или из растворенного CO (с константой скорости k_4). Очень реакционноспособные органические галогениды, такие как арилиодиды, для которых $k_2 > k_3$, реагируют по второму пути. Напротив, бензилхлориды, арилбромиды, алкилгалогениды имеют среднюю реакционную способность по отношению к $\text{Ni}(0)\text{bipy}$ ($k_2 \ll k_3$) и реагируют по первому пути.

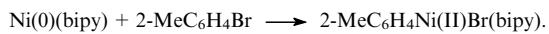
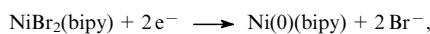
Препаративный синтез кетонов проводили также в отсутствии катализитических количеств $\text{Ni}(\text{bipy})^{2+}$ (5% от RX).²⁵⁰ В этих условиях k_2 и k_3 близки и два пути образования ацилникелевого комплекса **19** конкурируют.²²⁸

Система $\text{Pd}-\text{PPh}_3$ характеризуется двухэлектронным восстановлением σ -арилпallадиевого интермедиата⁷⁷ аналогично восстановлению соответствующего интермедиата в ранее изученной системе $\text{Ni}-\text{PPh}_3-\text{ArX}$.^{48,231} Образование биарила в присутствии системы $\text{Pd}-\text{PPh}_3$, вероятно, протекает по схеме восстановительного элиминирования из диарилпallадия(II) с последующей регенерацией $\text{Pd}(0)$.



Многие ключевые стадии механизмов реакций, катализируемых комплексами $\text{Ni}(0)$, были предложены без достаточных доказательств. В некоторых случаях³⁰¹ сделана неверная интерпретация каталитических волн на вольтамперограммах, и расчеты скоростей отдельных стадий оказались ошибочными.

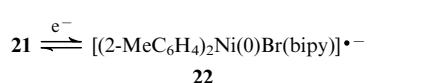
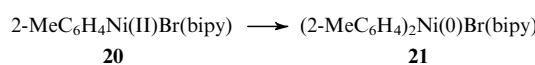
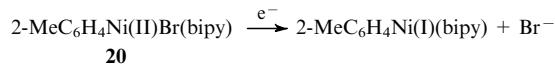
Изучен³⁰³ механизм реакции сочетания органических галогенидов под действием электрохимически генерируемых комплексов $\text{Ni}(0)\text{bipy}$. В качестве модельного арилгалогенида был выбран *o*-бромтолуол, который при взаимодействии с $\text{Ni}(0)\text{bipy}$ в результате окислительного присоединения образует устойчивый σ -комплекс $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Ni}(\text{II})\text{Br}(\text{bipy})$ (**20**).



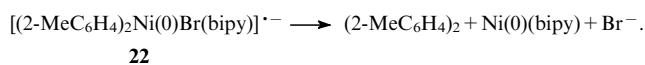
20

При восстановлении комплекса **20** образуется новый комплекс — $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{Ni}(0)\text{Br}(\text{bipy})$ (**21**), который был выделен и охарактеризован. Устойчивость арилникелевых σ -комплексов, имеющих в *ortho*-положении ароматического ядра метильную группу, объясняется стерическими факторами, препятствующими вращению вокруг σ -связи $\text{Ar}-\text{Ni}$ и аксиальной атаке реагентов на атом никеля.^{53,308} Комплекс

21 обратимо восстанавливается до анион-радикального интермедиата **22**.

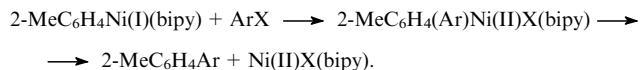


В качестве внешнесферного переносчика электронов комплекс **22** может восстанавливать 2-бромтолуол до толуола, что подтверждается хроматографическим анализом. Конкурентной реакцией является медленное разложение $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{Ni}(0)\text{Br}(\text{bipy})]^{+ -}$ (**22**) в растворе с образованием производного бифенила. Это реакция восстановительного элиминирования, индуцированная переносом электрона.



22

При рассмотрении механизма катализируемых $\text{Ni}(0)\text{bipy}$ реакций кросс-сочетания арил- и гетарилгалогенидов были использованы представления о механизме гомосочетания, изложенные в работе³⁰³. Показано, что при кросс-сочетании активной формой является комплекс $\text{Ni}(\text{I})$.



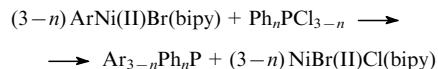
Один и тот же комплекс может быть эффективным катализатором реакции гомосочетания органических галогенидов и малоактивным или совсем неактивным в реакции кросс-сочетания двух различных RX . В общем случае эффективность катализатора определяют перечисленные ниже факторы.

1. Возможность быстрой регенерации катализатора, т.е. цикличность процесса.

2. Скорость реакции восстановительного присоединения арилникелевого интермедиата к арилгалогениду должна быть больше скорости конкурентных реакций его распада, протонирования и т.п.

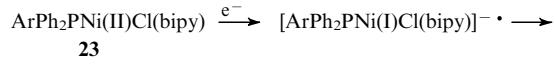
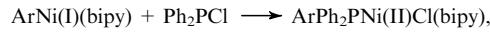
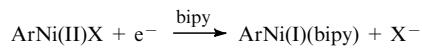
3. Скорость реакции восстановительного элиминирования комплекса $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{NiX}$ должна быть достаточно высокой для успешной регенерации катализатора (возможно, промотируемой переносом электрона).

Электрохимически синтезированный устойчивый σ -комплекс $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Ni}(\text{II})\text{Br}(\text{bipy})$ (**20**) оказался удачной моделью при изучении механизма образования третичных фосфинов.^{304–306} Так, было показано, что продукт кросс-сочетания со связью $\text{P}-\text{C}$ образуется по реакции замещения

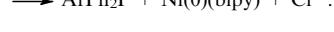


$n = 0-3$.

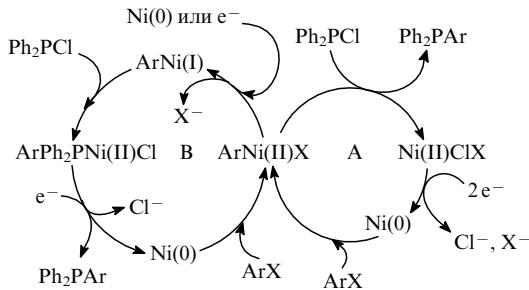
Конкурентный путь через фосфины никеля не реализуется. Основное количество фосфинов образуется в результате последовательности реакций



23



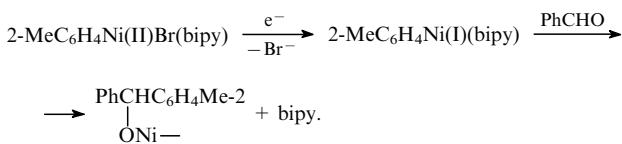
К целевым соединениям приводит восстановительное элиминирование никельтириарилфосфинового комплекса $\text{ArPh}_2\text{PNi(II)Cl(bipy)}$ (23).



$X = \text{Cl}, \text{Br}$.

На начальных этапах электролиза продукты образуются по реакциям каталитического цикла А, а по мере расходования катализатора начинают преобладать реакции каталитического цикла В.

Использование комплекса 20 в качестве модельного соединения позволило проследить путь образования вторичных спиртов в реакциях электровосстановительного сочетания органических галогенидов и альдегидов, катализируемых комплексом никеля с 2,2'-бипиридилом.¹⁶⁶ Обнаружено, что выход продукта пропорционален концентрации $\text{NiBr}_2(\text{bipy})$ в растворе. Сделано предположение, что ионы никеля связываются в соответствующий алкоголят никеля и выводятся из цикла. Кроме того, показано, что при потенциале восстановления Ni(II)/Ni(0) , равном -1.2 В относительно н.к.э., спирт не образуется. Процесс сочетания идет только при более катодных потенциалах, соответствующих дальнейшему восстановлению σ -комплекса $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Ni(II)Br}$ (-1.35 В).



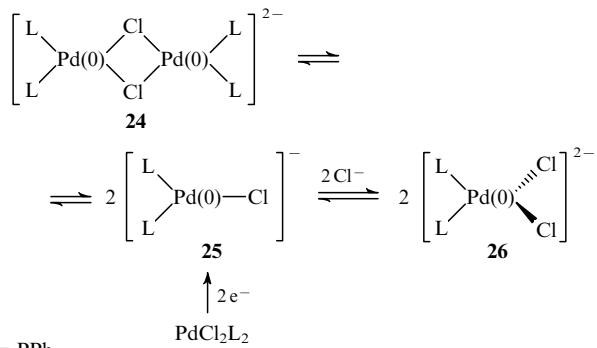
4. Механизмы и кинетика реакций в присутствии палладиевых катализитических систем

Палладий является наиболее универсальным катализатором, так как он эффективен при образовании связей C–C, C–H, C–N, C–O, C–P, C–S и C–C(O)–C в реакциях арил- и винилгалогенидов (трифлатов), аллильных производных с нуклеофилами (реакции кросс-сочетания, реакции Стилла, Судзуки, Хека, Цудзи–Троста).³⁰⁹ В присутствии источника электронов взаимодействие этих субстратов с электрофилами позволяет образовывать связи C–C, C–H и C–CO₂.^{310,311}

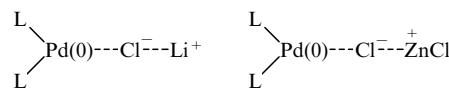
Эффективность палладия определяется его способностью в нульвалентном состоянии активировать связи C–X ($X = \text{I},^{312,313} \text{Br},^{313} \text{Cl},^{313} \text{O}$ (см.³¹⁴)) путем окислительного присоединения, которое приводит к образованию комплекса органопалладия(II), способного реагировать с нуклеофилами.^{315–318} В результате нуклеофильной реакции получается новый комплекс органопалладия(II), из которого в одну или несколько стадий образуется конечный продукт.³⁰⁹

Недавно появились работы (см. обзор³⁰⁸ и цитируемую там литературу), которые позволили пересмотреть устоявшиеся представления о механизмах палладий-катализируемых реакций. Оказалось, что реакционная способность низкоординированного 14-электронного комплекса $\text{Pd}(0)\text{L}_2$, который является активной частицей, инициирующей ката-

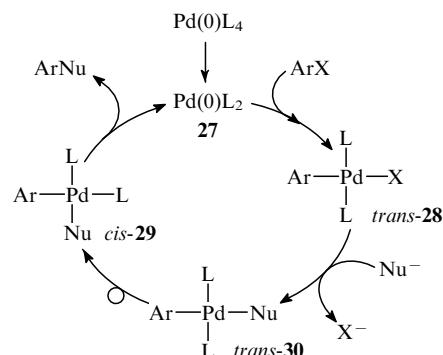
литический цикл, зависит не только от природы лиганда при атоме Pd, но и от предшественника комплекса Pd(0). Для того чтобы понять причины этой специфичности, были исследованы структура и реакционная способность различных комплексов Pd(0), полученных в результате окислительного присоединения. Обнаружено, что окислительное присоединение к арилгалогенидам приводит к разнообразным комплексам арилпалладия(II): нейтральным, анионным или катионным.³⁰⁹ Так, окислительное присоединение арилтрифлатов к $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$ дает катионные комплексы $\text{ArPd(II)(PPh}_3)_2^+$; нейтральные комплексы $\text{ArPd(II)Cl(PPh}_3)_2$ образуются в присутствии хлорид-ионов. Эти комплексы могут быть связаны динамическим равновесием. Структура комплексов арилпалладия(II) сильно зависит от структуры эффективного комплекса Pd(0), участвующего в окислительном присоединении, и от анионов, связанных с Pd(0). Ранее предполагалось,^{299, 309, 312, 313} что двухэлектронное восстановление $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ приводит к комплексу $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$. Однако спектр ЯМР ³¹P этого комплекса после исчерпывающего электролиза характеризуется тремя сигналами,²⁹⁵ относящимися к трем различным анионным комплексам (24–26), которые находятся в динамическом равновесии.



Димер 24 является наиболее реакционноспособной частицей. Таким образом, комплекс $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$ не существует в растворе: когда он генерируется в присутствии галогенидов, образуются анионные комплексы Pd(0). Окислительное присоединение происходит быстрее в присутствии катионов ($\text{Li}^+, \text{Zn}^{2+}$).³⁰⁹ Взаимодействие катиона с хлорид-ионом, связанным с палладием(0), приводит к образованию ионной пары и повышает реакционную способность комплекса.

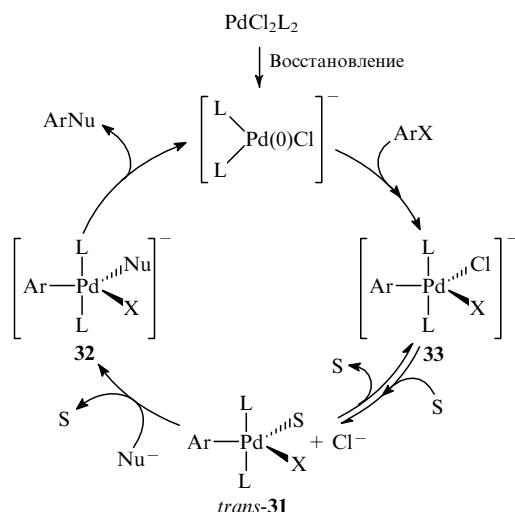


Для малореакционноспособных арилбромидов стадией, определяющей скорость, является, вероятно, окислительное присоединение арилбромида к комплексу нульвалентного палладия 27.^{315–317} Для более реакционноспособных арилга-



логенидов в качестве стадии, определяющей скорость, рассматривается переметаллирование (нуклеофильная атака на *trans*-ArPdXL₂ (**28**)).^{318, 319} Восстановительное элиминирование из *cis*-ArPdNuL₂ (**29**), получившегося в результате перегруппировки комплексов *trans*-ArPdNuL₂ (**30**), также может быть стадией, определяющей скорость.^{318, 320, 321}

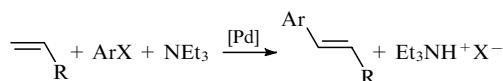
В работе³²² удалось убедительно показать, что комплекс палладия(0), генерируемый при восстановлении PdCl₂(PPh₃)₂, является анионным комплексом Pd(0)(PPh₃)₂Cl⁻, и окислительное присоединение приводит к анионному пентакоординированному комплексу арилпалладия(II) ArPdXCl(PPh₃)₂⁻, который медленно переходит в *trans*-ArPdX(PPh₃)₂.³²² Поскольку в этих условиях анион Cl⁻ был наилучшим нуклеофилом и в то же время наилучшей уходящей группой, это быстрое равновесие представляет собой вырожденное нуклеофильное замещение, протекающее по механизму S_N1. На основании этих результатов был предложен новый катализитический цикл.



L = PPh₃; S — растворитель.

Нуклеофил атакует промежуточный пентакоординированный нейтральный комплекс арилпалладия(II) (**31**), давая анионный пентакоординированный комплекс $[\text{ArPd(II)XNuL}_2]^-$ (**32**), в котором арильная группа и нуклеофил находятся в положении, обеспечивающем быстрое восстановительное элиминирование. Таким образом, в условиях катализа PdCl₂(PPh₃)₂ комплекс *trans*-ArPdXL₂ (**28**) можно не рассматривать в качестве интермедиата в реакции кросс-сочетания. Показано, что в отсутствие любых нуклеофилов образование *trans*-PhPdI(PPh₃)₂ ускоряется катионами,³²² поскольку равновесие **31** \rightleftharpoons **33** сдвигается в сторону комплекса **31**. Если нуклеофил достаточно сильный, то реакция будет протекать по этой схеме. Очевидно, что ее механизм может меняться в катализитическом цикле при изменении условий.

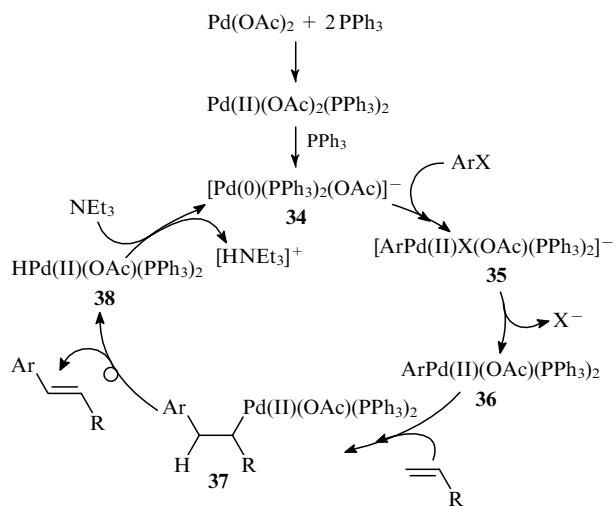
Реакция алkenов с арилгалогенидами, катализируемая комплексами палладия, была открыта в 1968 г. Хеком (см. обзор³²³). В присутствии хиральных лигандов могут быть проведены энантиоселективные реакции.^{323, 324}



[Pd] = Pd(OAc)₂ + nL.

Реакцию Хека проводят в присутствии основания и, как правило, в ДМФА. Среди катализитических систем, эмпирически подобранных для реакции Хека, наиболее эффективны

смеси Pd(OAc)₂ и фосфинов. Предложен катализитический цикл³⁰⁹ для реакции Хека, отличающийся от постулированного ранее^{315–317} наличием стадии восстановления Pd(II) до Pd(0) под действием фосфина,^{325–327} а также генерируемых *in situ* анионных комплексов Pd(0)(PPh₃)₂(OAc)⁻ (**34**), которые подвергаются окислительному присоединению к арилгалогенидам, давая короткоживущий пентакоординированный комплекс арилпалладия(II) (**35**). Затем происходит нуклеофильная атака олефина на комплекс ArPd(II)(OAc)(PPh₃)₂ (**36**). Восстановительное элиминирование комплекса **37** приводит к образованию продукта реакции и гидридного комплекса **38**, из которого катализатор **34** регенерируется под действием триэтиламина.



Эти исследования свидетельствуют о ключевой роли анионных комплексов, образующихся из предшественников комплексов нульвалентного палладия, и дают объяснение эмпирическим сведениям, касающимся специфики катализитических палладиевых систем.^{328–333}

XIII. Заключение

Таким образом, за последние 15 лет появилось много интересных синтетических приложений, комбинирующих электровосстановление и катализ переходными металлами. Поскольку электрохимическое оборудование и методики проведения электросинтеза становятся все более простыми, многие из электрохимических методов реально конкурируют с обычными химическими. Некоторые реакции, ранее описанные как катализитические процессы, например карбоксилирование органических галогенидов или гомосочетание алкилгалогенидов, в настоящее время могут быть осуществлены путем прямого электровосстановительного сочетания в присутствии растворимого анода. Однако электрохимический катализ переходными металлами часто является более селективным. В последних исследованиях большое внимание уделено изучению синергизма между переходным металлом катализатора и ионами металлов, полученными при растворении анода.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-33210 и № 01-15-99353) и INTAS (грант N 00-0018).

Литература

- D. Degner. *Top. Curr. Chem.*, **148**, 3 (1988)
- A. Abbott. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, iii (1997)
- J. Utley. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 157 (1997)
- S. Torii. *Synthesis*, 873 (1986)

5. P.M.Bersier, L.Carlsson, J.Bersier. *Top. Curr. Chem.*, **170**, 113 (1994)
6. H.Lemkuhl. *Synthesis*, 377 (1973)
7. В.Г.Майрановский. В кн. Электросинтез мономеров. (Под ред. Л.Г.Феоктистова). Наука, Москва, 1980. С. 244
8. J.-M.Saveant. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 455 (1993)
9. H.Wendt. *Electrochim. Acta*, **29**, 1513 (1984)
10. H.Lund. *J. Mol. Catal.*, **38**, 203 (1986)
11. Z.Oniciu, M.Jitaru, J.A.Silberg. *Rev. Roum. Chem.*, **34**, 537 (1989)
12. D.K.Kyriacou, C.Iannakoudakis. *Electrocatalysis for Organic Synthesis*. Wiley, New York, 1986
13. О.Н.Ефимов, В.В.Стрелец. Успехи химии, **57**, 228 (1988)
14. Г.Хенриди-Оливэ, С.Оливэ. Координация и катализ. Мир, Москва, 1980
15. Органическая электрохимия. (Под ред. М.Байзера, Х.Лунда). Химия, Москва, 1988
16. M.Troupel. *Ann. Chim.*, **76**, 151 (1986)
17. D.Astruc. *Angew. Chem.*, **100**, 662 (1988)
18. T.Shono. *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*. Springer-Verlag, Berlin, 1984. Р. 115
19. Ю.Г.Будникова, Г.К.Будников. Журн. общ. химии, **65**, 1517 (1995)
20. К.Мастерс. Гомогенный катализ переходными металлами. Мир, Москва, 1983
21. J.Chassard, J.C.Folest, J.Y.Nedelec, J.Perichon, S.Sibille, M.Troupel. *Synthesis*, 369 (1990)
22. А.П.Томилов. Электрохимия, **32**, 30 (1996)
23. L.Walder. In *Organic Electrochemistry*. (Eds H.Lund, M.M.Baizer). Marcel Dekker, New York; Basel; Hong Kong, 1991. Р. 809
24. Yu.H.Budnikova, Yu.M.Kargin. *J. Organomet. Chem.*, **536–537**, 265 (1997)
25. Ю.Г.Будникова, О.Е.Петрухина, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **66**, 610 (1996)
26. Ю.Г.Будникова, О.Е.Петрухина, Н.Н.Гудина, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **66**, 605 (1996)
27. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **65**, 1655 (1995)
28. Ю.Г.Будникова, О.Е.Петрухина, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **67**, 275 (1997)
29. Ю.Г.Будникова, Д.Г.Яхваров, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **68**, 1123 (1998)
30. Ю.Г.Будникова, О.Е.Петрухина, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **66**, 1876 (1996)
31. Ю.Г.Будникова, О.Е.Петрухина, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **66**, 1688 (1996)
32. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **65**, 1536 (1995)
33. Ю.Г.Будникова, А.М.Юсупов, Ю.М.Каргин. Журн. общ. химии, **64**, 1153 (1994)
34. P.W.Jennings, D.G.Pilsbury, J.L.Hall, V.T.Brice. *J. Org. Chem.*, **41**, 719 (1976)
35. W.H.Smith, Y.-M.Kuo. *J. Electroanal. Chem.*, **188**, 189 (1985)
36. S.Mabrouk, S.Pellegrini, J.-C.Folest, Y.Rollin, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **301**, 391 (1986)
37. G.N.Kamu, J.F.Rusling. *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 217 (1988)
38. J.F.Rusling. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 75 (1991)
39. S.Ozaki, Y.Urano, H.Ohmori. *Electrochim. Acta*, **42**, 2153 (1997)
40. A.J.Fry, P.F.Fry. *J. Org. Chem.*, **58**, 3496 (1993)
41. A.J.Fry, U.N.Sirisoma. *J. Org. Chem.*, **58**, 4919 (1993)
42. A.J.Fry, U.N.Sirisoma, A.N.Singh, A.Uglior, A.Lee, S.Kaufman, T.Phaniiphand. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. Р. 83
43. M.S.Mubarak, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 195 (1995)
44. D.G.Peters, C.E.Dahm, D.Bhattacharya, A.L.Butler, M.S.Mubarak. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. Р. 67
45. J.-Y.Nedelec, J.C.Folest, J.Perichon. *J. Chem. Res. (S)*, 394 (1989)
46. M.Troupel, Y.Rollin, S.Sibille, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **202**, 435 (1980)
47. M.Mori, Y.Hashimoto, Y.Ban. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 631 (1980)
48. G.Shiavon, G.Bontempelli, B.Corain. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1074 (1981)
49. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, В.В.Янилкин. Изв. АН. Сер. хим., 1674 (1992)
50. O.Sock, M.Troupel, J.Perichon, C.Chevrot, A.Jutand. *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 237 (1985)
51. M.A.Fox, D.A.Chandler, C.Lee. *J. Org. Chem.*, **56**, 3246 (1991)
52. Y.Rollin, M.Troupel, D.G.Tuck, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **303**, 131 (1986)
53. G.Meyer, Y.Rollin, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **333**, 263 (1987)
54. V.Courtois, R.Barhdadi, M.Troupel, J.Perichon. *Tetrahedron*, **53**, 11569 (1997)
55. V.Courtois, R.Barhdadi, S.Condon, M.Troupel. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5993 (1999)
56. S.Torii, H.Tanaka, K.Morisaki. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1655 (1985)
57. A.Jutand, S.Negri, A.Mosleh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1729 (1992)
58. A.Jutand, A.Mosleh, S.Negri. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. Р. 217
59. D.Bhattacharya, M.J.Samide, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 103 (1998)
60. M.Kijima, K.Nakazato, T.Sato. *Chem. Lett.*, 347 (1994)
61. J.F.Fauvarque, M.A.Petit, F.Pfluger, A.Jutand, C.Chevrot, M.Troupel. *Makromol. Chem.*, **4**, 455 (1983)
62. A.Aboulkassim, C.Chevrot. *Polymer*, **34**, 401 (1993)
63. R.Tomat, S.Zecchin, G.Schiavon, G.Zotti. *J. Electroanal. Chem.*, **252**, 215 (1988)
64. C.Chevrot, T.Benazzi, M.Barj. *Polymer*, **36**, 631 (1995)
65. A.Siove, D.Adès, E.N'Gblo, C.Chevrot. *Synth. Met.*, **38**, 331 (1990)
66. G.Helary, C.Chevrot, G.Sauvet, A.Siove. *Polym. Bull.*, **26**, 131 (1991)
67. A.Aboulkassim, K.Faid, A.Siove. *Makromol. Chem.*, **194**, 29 (1993)
68. G.Schiavon, G.Zotti, G.Bontempelli, F.Lo Coco. *Synth. Met.*, **25**, 365 (1988)
69. G.Schiavon, G.Zotti, G.Bontempelli, F.Lo Coco. *J. Electroanal. Chem.*, **242**, 131 (1988)
70. G.Zotti, G.Schiavon, N.Comisso, A.Berlin, G.Pagani. *Synth. Met.*, **36**, 337 (1990)
71. A.Aboulkassim, K.Faid, C.Chevrot. *J. Appl. Polym.*, **52**, 1569 (1994)
72. K.Faid, D.Adès, A.Siove, C.Chevrot. *Synth. Met.*, **63**, 89 (1994)
73. A.Siove, A.Aboulkassim, K.Faid, D.Adès. *Polym. Int.*, **37**, 171 (1995)
74. C.E.Dahm, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **406**, 119 (1996)
75. E.Leonel, E.Dolem, M.Devaud, P.Paugam, J.-Y.Nedelec. *Electrochim. Acta*, **42**, 2125 (1997)
76. G.Meyer, M.Troupel, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **393**, 137 (1990)
77. C.Amatore. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. Р. 227
78. C.Amatore, E.Carre, A.Jutand, H.Tanaka, S.Torii, I.Ciarotto, I.Carelli. *Electrochim. Acta*, **42**, 2143 (1997)
79. S.Sibille, V.Ratovelomanana, J.Perichon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 283 (1992)
80. S.Sibille, V.Ratovelomanana, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *Synlett*, 425 (1993)
81. J.C.Folest, J.Perichon, J.F.Fauvarque, A.Jutand. *J. Organomet. Chem.*, **342**, 259 (1988)
82. A.Conan, S.Sibille, E.D'Icar, J.Perichon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 48 (1990)
83. M.Durandetti, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. Р. 209
84. M.Durandetti, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *J. Org. Chem.*, **61**, 1748 (1996)
85. M.Durandetti, S.Sibille, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *Synth. Commun.*, **24**, 145 (1994)
86. M.Durandetti, J.Perichon, J.-Y.Nedelec. *J. Org. Chem.*, **62**, 7914 (1997)

87. C.Gosmini, S.Lasry, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *Tetrahedron*, **54**, 1289 (1998)
88. M.Durandetti, J.Perichon, J.-Y.Nedelec. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8683 (1997)
89. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, О.Г.Синяшин. *Журн. общ. химии*, **70**, 123 (2000)
90. R.J.Craig. In *Organometallic Compounds in the Environment. Ch. 8.* (Ed. P.J.Craig). Longman, Harlow, 1986
91. Д.Р.Рахимов, Е.Р.Милаева, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 289 (1998)
92. J.Kwiatek. In *Catalysis Reviews. Vol. 1.* (Ed. H.Heinemann). Marcel Dekker, New York, 1968. P. 37
93. R.Scheffold, G.Rytz, L.Walder. In *Modern Synthetic Methods. Vol. 3.* (Ed. R.Scheffold). Wiley, New York, 1983. P. 355
94. D.Lexa, J.-M.Saveant. *Acc. Chem. Res.*, **16**, 235 (1983)
95. G.N.Schrauzer, E.Deutsch, R.J.Windgassen. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2441 (1968)
96. G.N.Schrauzer, E.Deutsch. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3341 (1969)
97. G.N.Schrauzer, J.W.Sibert, R.J.Windgassen. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6681 (1968)
98. T.F.Connors, J.V.Arena, J.F.Rusling. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2810 (1988)
99. D.-L.Zhou, J.Gao, J.F.Rusling. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1127 (1995)
100. D.-L.Zhou, H.Carrero, J.F.Rusling. *Langmuir*, **12**, 3067 (1996)
101. G.Costa, A.Puxeddu, E.Reisenhofer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1519 (1972)
102. G.Costa, A.Puxeddu, E.Reisenhofer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2034 (1973)
103. A.Puxeddu, G.Costa, J.Marsich. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1489 (1980)
104. K.S.Alleman, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **451**, 121 (1998)
105. K.S.Alleman, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 207 (1999)
106. D.Pletcher, H.Tompson. *J. Electroanal. Chem.*, **464**, 168 (1999)
107. Р.Д.Рахимов, Е.В.Милаева, О.В.Полякова, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 309 (1994)
108. J.H.Weber, G.H.J.Schrauser. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 726 (1979)
109. K.M.Kadish. In *Redox Chemistry and Interfacial Behaviour of Biological Molecules.* (Eds G.Dryhurst, K.Niki). Plenum, New York, 1988. P. 27
110. D.Lexa, J.-M.Saveant, D.Li Wang. *Organometallics*, **5**, 1428 (1986)
111. A.B.P.Lever, E.R.Milaeva, G.Speier. In *Phthalocyanines. Properties and Applications.* (Eds A.B.P.Lever, C.C.Leznoff). VCH, New York, 1993. P. 1
112. T.Ohno, Y.Nishioka, Y.Murakami. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **308**, 207 (1994)
113. B.T.Golding, D.N.Rao. In *Enzyme Mechanisms.* (Eds M.I.Page, A.Williams). The Royal Society of Chemistry, London, 1987. P. 404
114. J.M.Pratt. In *B₁₂. Vol. 1.* (Ed. D.Dolphin). Wiley, New York, 1982. P. 325
115. Y.Murakami, Y.Hisaeda, A.Kajihara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3642 (1983)
116. Y.Murakami, Y.Hisaeda, A.Kajihara, T.Ohno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 405 (1984)
117. Y.Murakami, Y.Hisaeda, T.Ohno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2091 (1984)
118. Y.Murakami, Y.Hisaeda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2652 (1985)
119. Y.Murakami, Y.Hisaeda. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1363 (1988)
120. Y.Murakami, Y.Hisaeda, T.Tashiro, Y.Matsuda. *Chem. Lett.*, 1813 (1985)
121. Y.Murakami, Y.Hisaeda, T.Tashiro, Y.Matsuda. *Chem. Lett.*, 555 (1986)
122. Y.Murakami, Y.Hisaeda, T.Ozaki, T.Tashiro, T.Ohno, Y.Tani, Y.Matsuda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 311 (1987)
123. P.Dowd, S.-C.Chi. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3493 (1987)
124. Y.Xiang, De-L.Zhou, J.F.Rusling. *J. Electroanal. Chem.*, **424**, 1 (1997)
125. Ю.Г.Будникова, А.Г.Кафиятуллина, Ю.М.Каргин, О.Г.Синяшин. *Журн. общ. химии*, **70**, 1538 (2000)
126. Ю.Г.Будникова, А.Г.Кафиятуллина, Ю.М.Каргин, О.Г.Синяшин. *Журн. общ. химии*, **71**, 258 (2001)
127. R.Scheffold, S.Abrecht, R.Orlinski, H.R.Ruf, P.Stamouli, O.Tinembart, L.Walder, C.Weymuth. *Pure Appl. Chem.*, **59**, 363 (1987)
128. R.Scheffold. In *Electroorganic Synthesis.* (Ed. M.M.Baizer). Marcel Dekker, New York, 1991. P. 317
129. G.Gosden, D.Pletcher. *J. Organomet. Chem.*, **186**, 401 (1980)
130. L.J.Beckwith, T.Kawrence, A.K.Serelis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 484 (1980)
131. L.Walder, R.Orlinski. *Organometallics*, **6**, 1606 (1987)
132. S.Torii, T.Inokuchi, T.Yukawa. *J. Org. Chem.*, **50**, 5875 (1985)
133. T.Inokuchi, H.Kawafuchi, K.Aoki, A.Yoshida, S.Torii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 595 (1994)
134. T.Inokuchi. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis.* (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. P. 223
135. B.Giese, P.Erdmann, T.Göbel, R.Springer. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4545 (1992)
136. S.Ozaki, H.Matsushita, H.Ohmori. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1120 (1992)
137. S.Ozaki, H.Matsushita, H.Ohmori. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2339 (1993)
138. S.Ozaki, I.Horiguchi, H.Matsushita, H.Ohmori. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 725 (1994)
139. S.Olivier, E.Dunach. *Synlett*, 531 (1994)
140. M.S.Mubarak, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **332**, 127 (1992)
141. S.Ozaki, S.Mitoh, Y.Urano, H.Ohmori. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis.* (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. P. 185
142. S.Olivier, J.C.Clinet, E.Dunach. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4429 (1995)
143. J.C.Clinet, E.Dunach. *J. Organomet. Chem.*, **503**, C48 (1995)
144. H.Tanaka, O.Ren, S.Torii. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis.* (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. P. 195
145. J.F.Rusling, C.L.Miaw, E.C.Couture. *Inorg. Chem.*, **29**, 2025 (1990)
146. L.Auer, C.Weymuth, R.Scheffold. *Helv. Chim. Acta*, **76**, 810 (1993)
147. S.Busato, O.Tinembart, Z.-da Zhang, R.Scheffold. *Tetrahedron*, **46**, 3155 (1990)
148. S.Busato, R.Scheffold. *Helv. Chim. Acta*, **77**, 92 (1994)
149. R.Orlinski, T.Stankiewicz. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1601 (1988)
150. P.Erdmann, J.Schäfer, R.Springer, H.G.Zeitz, B.Giese. *Helv. Chim. Acta*, **75**, 639 (1992)
151. K.P.Healy, D.Pletcher. *J. Organomet. Chem.*, **161**, 109 (1978)
152. S.Ozaki, H.Matsushita, H.Ohmori. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 649 (1993)
153. S.Condon-Gueugnot, E.Leonel, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *J. Org. Chem.*, **60**, 7684 (1995)
154. S.Ozaki, T.Nakanishi, M.Sugiyama, C.Miyamoto, H.Ohmori. *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 31 (1991)
155. S.Condon-Gueugnot, D.Dupré, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *Synthesis*, 1457 (1997)
156. P.Gomes, C.Gosmini, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3385 (2000)
157. W.Qiu, Z.Wang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 356 (1989)
158. P.Zhang, W.Zhang, T.Zhang, Z.Wang, W.Zhou. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 491 (1991)
159. S.Sibile, E.d'Ican, L.Leport, M.-C.Massebiau, J.Perichon. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 55 (1987)
160. S.Durandetti, S.Sibile, J.Perichon. *J. Org. Chem.*, **54**, 2198 (1989)
161. S.Sibile, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. In *Electroorganic Synthesis.* (Eds M.M.Baizer, N.L.Weinberg). Marcel Dekker, New York, 1989. P. 361
162. A.Conan, S.Sibile, J.Perichon. *J. Org. Chem.*, **56**, 2018 (1990)
163. S.Mcharek, S.Sibile, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **401**, 211 (1991)
164. T.Inokuchi, M.Tsuji, H.Kawafuchi, S.Torii. *J. Org. Chem.*, **56**, 5945 (1991)
165. Y.Hisaeda, J.Takenaka, Y.Murakami. *Electrochim. Acta*, **42**, 2165 (1997)
166. Ю.Г.Будникова, Т.Д.Кешнер, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **71**, 490 (2001)
167. S.Olivier, E.Dunach. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6193 (1997)
168. D.Franco, S.Olivier, E.Dunach. *Electrochim. Acta*, **42**, 2159 (1997)
169. D.Franco, E.Dunach. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2951 (1999)

170. D.Franco, E.Dunach. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 7333 (2000)
171. P.Vasudevan, N.Phougat, A.K.Shukla. *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 591 (1996)
172. B.Kraeutler. *Chimia*, **41**, 277 (1987)
173. N.Furuya, K.Matsui. *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 181 (1989)
174. C.M.Lieber, N.S.Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5033 (1984)
175. S.Kapusta, N.Hacherman. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1511 (1984)
176. H.Tanabe, K.Oohno. *Electrochim. Acta*, **32**, 1121 (1987)
177. M.N.Mahmood, D.Masheder, C.J.Harty. *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 1233 (1987)
178. E.R.Savinova, S.A.Yashnik, E.N.Savinov, V.N.Parmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 249 (1992)
179. D.Masheder, K.P.J.Williams. *J. Raman Spectrosc.*, **18**, 391 (1987)
180. P.Christensen, A.Hamnett, A.V.G.Muir. *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 361 (1988)
181. S.Meshitsuka, M.Ichikawa, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 158 (1974)
182. J.H.Zagal. *Coord. Chem. Rev.*, **119**, 85 (1992)
183. К.А.Радюшкина, М.В.Меренкова, М.Р.Тарасевич, М.Г.Гальперин, С.В.Кудревич, И.Г.Новожилова. *Электрохимия*, **28**, 1033 (1992)
184. T.Yoshida, K.Kamato, M.Tsukamoto, T.Iida, D.Schhlettwein, D.Woerle, M.Kaneko. *J. Electroanal. Chem.*, **385**, 209 (1995)
185. K.Hiratsuka, K.Takahashi, H.Sasaki, S.Toshima. *Chem Lett.*, 1137 (1977)
186. M.Beley, J.-P.Collin, R.Ruppert, J.-P.Sauvage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1315 (1984)
187. M.Beley, J.-P.Collin, R.Ruppert, J.-P.Sauvage. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7461 (1986)
188. J.P.Collin, A.Jouaiti, J.-P.Sauvage. *Inorg. Chem.*, **27**, 1986 (1988)
189. M.Fujihira, Y.Hirata, K.Suga. *J. Electroanal. Chem.*, **292**, 199 (1990)
190. C.Balasz, F.C.Anson. *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 325 (1992)
191. F.Abba, G.De Santis, L.Fabbrizzi, M.Licchelli, A.M.M.Lanfredi, P.Pallavicini, A.Poggi, P.Ugozzoli. *Inorg. Chem.*, **33**, 1366 (1994)
192. M.N.C.D.Sauthier, A.Deronzier, R.Ziessl. *Inorg. Chem.*, **33**, 2961 (1994)
193. S.C.Rasmussen, M.M.Richter, E.Yi, H.Place, K.J.Brewer. *Inorg. Chem.*, **29**, 3926 (1990)
194. R.J.Haines, R.E.Wittrig, C.P.Kubiak. *Inorg. Chem.*, **33**, 4723 (1994)
195. T.Yoshida, T.Iida, T.Shirasaji, R.Lin, M.Kaneko. *J. Electroanal. Chem.*, **344**, 355 (1993)
196. C.Arana, S.Yan, M.Keshavarz-K, K.T.Potts, H.D.Abruna. *Inorg. Chem.*, **31**, 3680 (1992)
197. C.Arana, M.Keshavarz-K, K.T.Potts, H.D.Abruna. *Inorg. Chim. Acta*, **225**, 285 (1994)
198. P.Christensen, S.Higgins. *J. Electroanal. Chem.*, **387**, 127 (1995)
199. J.A.R.Sende, C.Arana, L.Hernandez, K.T.Potts, K.M.Keshavarz, H.D.Abruna. *Inorg. Chem.*, **34**, 3339 (1995)
200. K.Ogura, H.Sugihara, J.Yano, M.Higasa. *J. Electrochim. Soc.*, **141**, 419 (1994)
201. K.Ogura, M.Higasa, J.Yano, N.Endo. *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 343 (1994)
202. K.Kusuda, R.Ishihara, H.Yamaguchi. *Electrochim. Acta*, **31**, 657 (1986)
203. H.Sakaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2055 (1992)
204. C.Balasz, F.C.Anson. *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 149 (1993)
205. C.I.Smith, J.A.Craystone, R.W.Hay. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3267 (1993)
206. M.Shionoya, E.Kimura, Y.Iitaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9237 (1990)
207. T.Atoguchi, A.Aramata, A.Kazusaka, M.Enyo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 156 (1991)
208. J.Costamagna, G.Ferraudi, J.Canales, J.Vargas. *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 221 (1996)
209. J.Liu, W.Weppner. *Appl. Phys. A*, **55**, 250 (1992)
210. T.Atoguchi, A.Aramata, A.Kazusaka, M.Enyo. *J. Electroanal. Chem.*, **318**, 309 (1991)
211. J.Zagal, M.Paez, C.Fierro. In *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*. (Eds S.Srinivasan, S.Wagner, H.Wrobloba). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1987. P. 198
212. M.Troupel, Y.Rollin, J.Perichon, J.F.Fauvarque. *Nouv. J. Chim.*, **5**, 621 (1981)
213. J.F.Fauvarque, C.Chevrot, A.Jutand, M.François, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **264**, 273 (1984)
214. C.Amatore, A.Jutand. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2819 (1991)
215. C.Amatore, A.Jutand, L.Mottier. *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 141 (1991)
216. S.Torii, H.Tanaka, T.Hamatami, K.Morisaki, A.Jutand, F.Pflüger, J.-F.Fauvarque. *Chem. Lett.*, 169 (1986)
217. C.Amatore, A.Jutand, F.Khalil, M.F.Nielsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7076 (1992)
218. J.F.Fauvarque, A.Jutand, M.François. *Nouv. J. Chim.*, **10**, 119 (1986)
219. J.F.Fauvarque, A.Jutand, M.François. *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 109 (1988)
220. G.Silvestri, S.Gambino, G.Filardo, A.Gulotta. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 979 (1984)
221. J.Gal, J.C.Folest, M.Troupel, M.O.Moingeon, J.Chaussard. *Nouv. J. Chim.*, **19**, 401 (1995)
222. K.Bujno, R.Bilewicz, L.Siegfried, T.Kaden. *Electrochim. Acta*, **42**, 1201 (1997)
223. R.E.Wittrig, G.M.Ferrence, J.Washington, C.P.Kubiak. *Inorg. Chim. Acta*, **270**, 111 (1998)
224. M.M.Baizer. *Tetrahedron*, **40**, 944 (1984)
225. S.Wawzonek, D.Wearring. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2067 (1959)
226. E.Dunach, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **352**, 239 (1988)
227. E.Dunach, S.Derien, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **364**, C33 (1989)
228. E.Dunach, J.Perichon. *Synlett*, 143 (1990)
229. E.Labbe, E.Dunach, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **353**, C51 (1988)
230. T.Yamamoto, S.Wakabayashi, K.Osakada. *J. Organomet. Chem.*, **428**, 223 (1992)
231. M.Troupel, Y.Rollin, S.Sibile, J.F.Fauvarque, J.Perichon. *J. Chem. Res. (S)*, 24 (1980)
232. H.Hoberg, D.Schaefer, G.Burkhart, C.Krüger, M.J.Romao. *J. Organomet. Chem.*, **266**, 203 (1984)
233. H.Hoberg, D.Bärhausen. *J. Organomet. Chem.*, **379**, C7 (1989)
234. S.Derien, E.Dunach, J.Perichon. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8447 (1991)
235. T.Tsuda, S.Morikawa, N.Hasegawa, T.Saegusa. *J. Org. Chem.*, **55**, 2978 (1990)
236. S.Derien, E.Dunach, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **385**, C43 (1990)
237. S.Derien, J.-C.Clinet, E.Dunach, J.Perichon. *J. Org. Chem.*, **58**, 2578 (1993)
238. S.Derien, J.C.Clinet, E.Dunach, J.Perichon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 549 (1991)
239. S.Derien, J.-C.Clinet, E.Dunach, J.Perichon. *Tetrahedron*, **48**, 5235 (1992)
240. S.Derien, J.-C.Clinet, E.Dunach, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **424**, 213 (1992)
241. S.Derien, J.-C.Clinet, E.Dunach, J.Perichon. *Synlett*, 361 (1990)
242. P.Braunstein, D.Matt, D.Nobel. *Chem. Rev.*, **88**, 747 (1988)
243. P.Tascedda, E.Dunach. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 43 (1995)
244. H.Kamekawa, H.Semboku, M.Tokuda. *Electrochim. Acta*, **42**, 2117 (1997)
245. D.Walther. *Coord. Chem. Rev.*, **79**, 135 (1987)
246. D.Vanhoye, F.Bedioui, A.Mortreux, F.Petit. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6441 (1988)
247. K.Yoshida, E.Kunugita, M.Kobayashi, S.Amano. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6371 (1989)
248. L.Garnier, Y.Rollin, J.Perichon. *New J. Chem.*, **13**, 53 (1989)
249. L.Garnier, Y.Rollin, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **367**, 347 (1989)
250. M.Oçafrain, M.Devaud, M.Troupel, J.Perichon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 2331 (1995)

251. M.Oçafrain, E.Dolhem, J.-Y.Nedelec, M.Troupel. *J. Organomet. Chem.*, **571**, 37 (1998)
252. M.Oçafrain, M.Devaud, J.-Y.Nedelec, M.Troupel. *J. Organomet. Chem.*, **560**, 103 (1998)
253. E.Dolhem, M.Oçafrain, J.-Y.Nedelec, M.Troupel. *Tetrahedron Lett.*, **53**, 17089 (1997)
254. M.Hammouche, D.Lexa, M.Momenteau, J.-M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8455 (1991)
255. H.Marzouk, Y.Rollin, J.-C.Folest, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **369**, C47 (1989)
256. J.-C.Folest, E.Pereira-Martins, M.Troupel, J.Perichon. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7571 (1993)
257. S.Torii, H.Tanaka, T.Katoh, K.Morisaki. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3207 (1984)
258. G.Meyer, M.Troupel. *J. Organomet. Chem.*, **354**, 249 (1988)
259. G.Filardo, A.Galia, F.Rivetti, C.Scialdone, G.Silvestri. *Electrochim Acta*, **42**, 1961 (1997)
260. K.Otsuka, T.Yagi, I.Yamanaka. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 130 (1994)
261. K.Otsuka, T.Yagi, I.Yamanaka. *Electrochim. Acta*, **39**, 2019 (1994)
262. Yu.Budnikova, Yu.Kargin, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **575**, 63 (1999)
263. Yu.H.Budnikova, Yu.M.Kargin, O.G.Sinyashin. *Mendeleev Commun.*, 143 (1999)
264. Yu.H.Budnikova, J.Perichon, J.-Y.Nedelec, Yu.M.Kargin. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **144–146**, 881 (1999)
265. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, О.Г.Синяшин. *Журн. общ. химии*, **70**, 562 (2000)
266. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **65**, 1660 (1995)
267. Yu.H.Budnikova, D.G.Yakhvarov, Yu.M.Kargin. *Mendeleev Commun.*, 67 (1997)
268. Yu.H.Budnikova, Yu.M.Kargin, O.G.Sinyashin. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **144–146**, 565 (1999)
269. Ю.М.Каргин, Ю.Г.Будникова. *Журн. общ. химии*, **71**, 1472 (2001)
270. T.Jan, D.Flener, C.Moinet. *Electrochim. Acta*, **42**, 2073 (1997)
271. A.Petersen, E.Stekhan. *Bioorg. Med. Chem.*, **7**, 2203 (1999)
272. M.Troupel, Y.Rollin, O.Sock, G.Meyer, J.Perichon. *Nouv. J. Chim.*, **10**, 593 (1986)
273. К.П.Бутин, Т.В.Магдесиева, О.А.Реутов. *Металлоорг. химия*, **3**, 534 (1990)
274. А.Поздеева, Н.Р.Пополько, Г.А.Толстиков, С.И.Жданов, Г.С.Игошкина, У.М.Джемилев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1547 (1980)
275. К.П.Бутин, В.В.Стрелец, О.А.Реутов. *Металлоорг. химия*, **3**, 814 (1990)
276. S.Daniele, G.Bontempelli, F.Magno, M.Fiorani. *Ann. Chim.*, **78**, 363 (1988)
277. S.Daniele, P.Ugo, G.Bontempelli, F.Magno. *Ann. Chim.*, **78**, 555 (1988)
278. G.Bontempelli, F.Magno, G.Schiavon, B.Corain. *Inorg. Chem.*, **20**, 2579 (1981)
279. P.W.Jolly, G.Wilke. In *Organic Synthesis. Vol. 2. Pt. 2*. Academic Press, New York, 1975. P. 416
280. J.K.Kochi. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*. Academic Press, New York, 1978. P. 623
281. D.R.Fahey, J.E.Mahan. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2501 (1977)
282. M.Foa, L.Cassar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2572 (1975)
283. M.Hidai, T.Kashiwagi, T.Ikeuchi, Y.Uchida. *J. Organomet. Chem.*, **30**, 279 (1971)
284. D.R.Fahey, J.E.Mahan. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4499 (1976)
285. J.F.Harrod, C.A.Smith, K.A.Than. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8321 (1972)
286. J.P.Collman, M.R.MacLaury. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3019 (1974)
287. A.V.Kramer, J.A.Osborn. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7832 (1974)
288. D.R.Fahey. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 402 (1970)
289. P.Fitton, E.A.Rick. *J. Organomet. Chem.*, **28**, 287 (1991)
290. M.F.Semmelhack, L.Ryono. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2967 (1973)
291. T.T.Tsou, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6319 (1979)
292. C.Amatore, A.Jutand. *Organometallics*, **7**, 2203 (1988)
293. C.Amatore, A.Jutand, L.Mottier. *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 125 (1991)
294. C.Amatore, A.Jutand. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 755 (1990)
295. C.Amatore, M.Azzabi, A.Jutand. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8375 (1991)
296. G.Schiavon, G.Bontempelli, M.De Nobili, B.Corain. *Inorg. Chim. Acta*, **42**, 211 (1980)
297. G.Bontempelli, S.Daniele, M.Fiorani. *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 249 (1984)
298. G.Bontempelli, S.Daniele, M.Fiorani. *Ann. Chim.*, **75**, 19 (1985)
299. G.Bontempelli, F.Magno, B.Corain, G.Schiavon. *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 243 (1979)
300. J.-Y.Nedelec, J.Perichon, M.Troupel. *Top. Curr. Chem.*, **185**, 141 (1997)
301. M.Durandetti, M.Devaud, J.Perichon. *New. J. Chem.*, **20**, 659 (1996)
302. C.Cannes, E.Labbe, M.Durandetti, M.Devaud, J.-Y.Nedelec. *J. Electroanal. Chem.*, **412**, 85 (1996)
303. Y.H.Budnikova, J.Perichon, D.G.Yakhvarov, Y.M.Kargin, O.G.Sinyashin. *J. Organomet. Chem.*, **630**, 185 (2001)
304. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **71**, 140 (2001)
305. S.Margel, F.C.Anson. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1232 (1978)
306. J.F.Fauvarque, Y.De Zelicourt, C.Amatore, A.Jutand. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 338 (1990)
307. J.-Y.Nedelec, J.Perichon, M.Troupel. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 150 (1990)
308. D.R.Fahey, B.A.Baldwin. *Inorg. Chim. Acta*, **36**, 269 (1979)
309. C.Amatore, A.Jutand. *J. Organomet. Chem.*, **576**, 254 (1999)
310. A.Jutand, A.Mosleh. *J. Org. Chem.*, **62**, 261 (1997)
311. A.Jutand, S.Negri. *Eur. J. Org. Chem.*, 1811 (1998)
312. P.Fitton, M.P.Johnson, J.E.McKeon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 6 (1968)
313. P.Fitton, E.A.Rick. *J. Organomet. Chem.*, **28**, 287 (1971)
314. A.Jutand, A.Mosleh. *Organometallics*, **14**, 1810 (1995)
315. J.-F.Fauvarque, A.Jutand. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 765 (1976)
316. J.-F.Fauvarque, A.Jutand. *J. Organomet. Chem.*, **132**, C17 (1977)
317. J.-F.Fauvarque, A.Jutand. *J. Organomet. Chem.*, **177**, 273 (1979)
318. A.Gillie, J.K.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4933 (1980)
319. E.-i.Negishi, T.Takahashi, S.Baba, D.E.van Horn, N.Okukado. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2393 (1987)
320. M.K.Loar, J.K.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4174 (1981)
321. K.Tatsumi, Y.Nakamura, S.Komiya, A.Yamamoto, T.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8181 (1984)
322. C.Amatore, A.Jutand, A.Suarez. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9531 (1993)
323. A.de Meijere, F.E.Meyer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2379 (1994)
324. F.Ozawa, A.Kubo, Y.Matsumoto, T.Hayashi, E.Nishioka, K.Yanagi, K.-i.Moriguchi. *Organometallics*, **12**, 4188 (1993)
325. C.Amatore, A.Jutand, M.A.M'Barki. *Organometallics*, **11**, 3009 (1992)
326. C.Amatore, E.Carre, A.Jutand, M.A.M'Barki, G.Meyer. *Organometallics*, **14**, 5605 (1995)
327. C.Amatore, E.Carre, A.Jutand, M.A.M'Barki. *Organometallics*, **14**, 1818 (1995)
328. C.Amatore, A.Jutand, M.J.Medeiros. *New J. Chem.*, **20**, 1143 (1996)
329. C.Amatore, E.Blart, J.P.Genet, A.Jutand, S.Lemaire-Audoire, M.Savignac. *J. Org. Chem.*, **60**, 6829 (1995)
330. C.Amatore, A.Jutand, G.Meyer. *Inorg. Chim. Acta*, **273**, 76 (1998)
331. C.Amatore, A.Jutand, G.Meyer, H.Atmani, F.Khalil, F.O.Chahdi. *Organometallics*, **17**, 2958 (1998)
332. C.Amatore, G.Broeker, A.Jutand, F.Khalil. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5176 (1997)
333. C.Amatore, E.Carre, A.Jutand. *Acta Chem. Scand.*, **52**, 100 (1998)

METAL COMPLEX CATALYSIS IN ORGANIC ELECTROSYNTHESIS**Yu.H.Budnikova**

*A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences
8, Ul. Akad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)275–2253*

The data on the use of electrochemically generated metal complex catalysts in the organic synthesis are analysed, systematised and generalised. The large potential of organic electrochemistry is shown and advantages of some electrochemical methods of synthesis of compounds the preparation of which by conventional chemical ways is impossible or experimentally difficult, or has environmental limitations are demonstrated. The special attention is devoted to mechanisms of electrocatalytic reactions.

Bibliography — 333 references.

Received 4th October 2001