

Электрохимическая активация реакций с участием металлоорганических соединений

Т.В.Магдесиева, К.П.Бутин

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–5546*

Обобщены данные по электрохимической активации различных реакций с участием металлоорганических соединений. Особое внимание уделено основным типам превращений, которые можно осуществить с помощью электрохимического переноса электрона: редокс-активации 16- и 18-электронных комплексов переходных металлов как первой стадии широкого круга реакций, электрокатализу, медиаторным процессам и электросинтезу соединений, содержащих σ -связь углерод–металл.

Библиография — 188 ссылок.

Оглавление

I. Введение	255
II. Реакции нечетноэлектронных комплексов переходных металлов	256
III. Электрокатализ: сочетание металлокомплексного катализа и электрохимического переноса электрона	260
IV. Реакции образования и расщепления σ -связи углерод–металл	264
V. Электрохимически активируемые реакции с участием «электронных губок»	267

I. Введение

Проблема повышения реакционной способности соединений возникла сразу же, как химики занялись направленным синтезом. К настоящему времени известно множество способов увеличения реакционной способности — от простейших (введение в молекулу подходящего заместителя) до более сложных, ставших классическими (например, катализа) и, наконец, самых современных (в частности, фотохимического или электрохимического переноса электрона). На рис. 1 представлена предложенная Шеноном¹ классификация активационных процессов. Ось диаграммы не имеет ограничений, поскольку с развитием науки неизбежно появятся новые способы решения этой проблемы.

Весьма эффективна активация с помощью переноса электрона. В этом случае удается достигать очень высокой селективности процесса, поскольку имеется возможность

точно задавать потенциал, нужный для генерирования конкретной активной частицы.

Превращение молекулы в реакционноспособный катион-или анион-радикал (схема 1) инициирует широкий круг химических реакций. Это обусловлено следующими факторами: 1) обычно заряженные частицы вступают во взаимодействие с нуклеофилами или электрофилами легче, чем нейтральные молекулы; 2) наличие неспаренного электрона активирует гомолитические пути реакции; 3) возможны также дальнейшие окислительно-восстановительные (редокс) процессы, диспропорционирование и т.п.

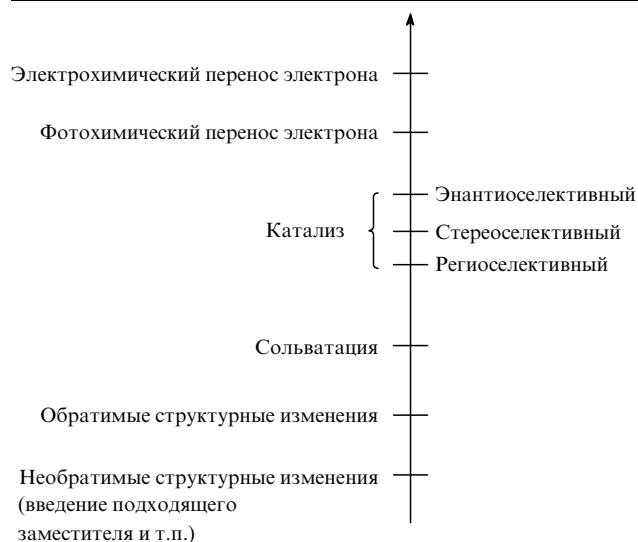


Рис. 1. Многоуровневая диаграмма способов активации реакций.¹

Т.В.Магдесиева. Доктор химических наук, доцент химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. Телефон: (095)939–3065, e-mail: tvm@org.chem.msu.ru

Область научных интересов: электрохимически активируемые реакции с участием металлоорганических соединений; свойства «электронных губок» — комплексов фуллеренов, фталоцианинов и порфиринов; электрокатализ.

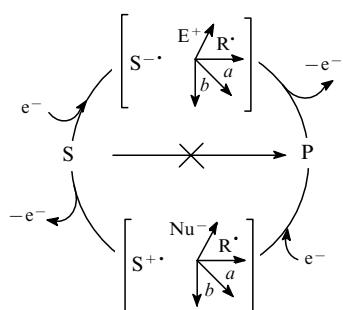
К.П.Бутин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией теории и механизмов органических реакций химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Телефон: (095)939–3065, e-mail: butin@org.chem.msu.ru

Область научных интересов: механизмы органических и неорганических реакций, электрохимия, металлоорганическая химия, металлоферменты.

Дата поступления 26 ноября 2001 г.

Схема 1



S — исходный субстрат, Nu — нуклеофил, E — электрофил, P — продукт; a — окислительно-восстановительная реакция; b — диссоциация и др.

Впервые активация реакций посредством переноса электрона была применена Таубе,² а также Басоло и Пирсоном^{3–6} для неорганических систем. В органической химии стимулом для развития этого направления послужило открытие Корнблюном^{7,8} радикального нуклеофильного замещения ($S_{RN}1$), детальный механизм которого был позднее изучен Беннеттом⁹ и Расселом.^{10,11} Электрохимический перенос электрона впервые был использован для активации органических реакций Савьяном,¹² и с тех пор исследования французской электрохимической школы занимают ведущее место в этой области. Известно множество примеров активации различных органических реакций посредством электрохимического переноса электрона (см., например, работы^{1,13}).

В реакциях с участием металлоорганических соединений электрохимический перенос электрона стали интенсивно использовать примерно с начала 1980-х годов. Большинство π -комплексов переходных металлов способны претерпевать обратимые электрохимические редокс-переходы с образованием активных частиц с нечетным числом электронов, поэтому электрохимический перенос электрона может быть эффективно использован для облегчения протекания реакций лигандного обмена, изомеризации, внедрения и др.^{14–19}

Представляет интерес сравнение поведения моноядерных металлокомплексов и супрамолекулярных частиц, содержащих такие комплексы в качестве структурных единиц.²⁰ Подобные системы способны претерпевать электрохимически индуцируемые обратимые изменения структуры, и их можно рассматривать как прототип «молекулярных машин». В этом случае перенос электрона, происходящий с участием одного структурного элемента, вызывает изменения во всей супрамолекулярной системе (например, электроиндукционное разделение заряда, перемещение структурных фрагментов и т.п.).²⁰

Относительно новой областью применения электрохимического переноса электрона для изменения реакционной способности комплексов переходных металлов является конструирование редокс-переключаемых лигандов. Введение в лиганд ферrocенильных, кобальтоценильных, антрахиноновых или других групп, склонных к обратимым редокс-переходам, позволяет создавать комплексы с «переключающейся» реакционной способностью.²¹ При изменении редокс-состояния «переключателя» меняются электронные свойства лиганда и, следовательно, характер связи металл–лиганд. Это облегчает протекание различных типов реакций, например лигандного обмена. Такой подход представляется очень перспективным для создания «редокс-переключаемых» катализаторов; хиальные металлокомп-

лексы с «редокс-переключаемыми» лигандами можно применять в асимметрическом синтезе, для разделения энантиомеров и т.п.²¹

Еще одним обширным направлением использования электрохимического переноса электрона в реакциях с участием металлоорганических соединений является электрохимическое генерирование лабильных комплексов переходных металлов в низкой степени окисления и введение их в дальнейшие химические превращения *in situ*, главным образом в качестве катализаторов. Сочетание металлокомплексного катализа и электрохимического переноса электрона открыло практически неисчерпаемые возможности для осуществления различных медиаторных процессов (см., например, работы^{22–24}).

К настоящему времени в литературе имеется множество примеров реакций, активируемых электрохимическим переносом электрона. Поскольку охватить их все в рамках одного обзора не представляется возможным, мы постарались прежде всего показать, какие основные типы превращений могут быть осуществлены с помощью электрохимического переноса электрона и как использование электрохимических методов позволяет расширить синтетические возможности химика-металлоорганика. При этом особое внимание мы уделяли работам, появившимся в последнее десятилетие и не вошедшим в более ранние обзоры.

II. Реакции нечетноэлектронных комплексов переходных металлов

Переход от относительно устойчивых 16- и 18-электронных к 17- и 19-электронным конфигурациям комплексов переходных металлов можно осуществить посредством их электрохимического окисления и восстановления. Образующиеся нечетноэлектронные комплексы обладают гораздо большей реакционной способностью, поэтому их можно вовлечь в реакции, которые в случае комплексов с 16- и 18-электронной конфигурацией либо вообще не идут, либо протекают слишком медленно. Исследованию химических превращений нечетноэлектронных комплексов посвящено множество работ (см., например, обзоры^{15,18,22}). Если их классифицировать по типам реакций, то в качестве основных можно выделить лигандный обмен, изомеризацию, внедрение и экструзию, а также хелатирование/дехелатирование и димеризацию.

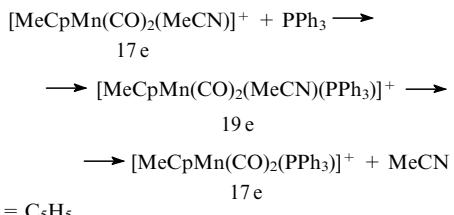
1. Реакции лигандного обмена

Реакции лигандного обмена могут быть инициированы как окислением, так и восстановлением моно- или полиядерных металлокомплексов.

Инициирование окислением	Инициирование восстановлением
$ML - e^- \rightarrow ML^+$ 18 e	$ML + e^- \rightarrow ML^-$ 18 e
$ML^{+·} + L' \rightarrow M(L')^{+·} + L$ 17 e	$ML^{-·} + L' \rightarrow M(L')^{-·} + L$ 19 e
$M(L')^{+·} + ML \rightarrow ML' + ML^{+·}$ 17 e	$M(L')^{-·} + ML \rightarrow ML' + ML^{-·}$ 19 e

При восстановительной активации электрон переходит на незанятую орбиталь, что сопровождается ослаблением связи M—L. При окислении, по-существу, происходит похо-

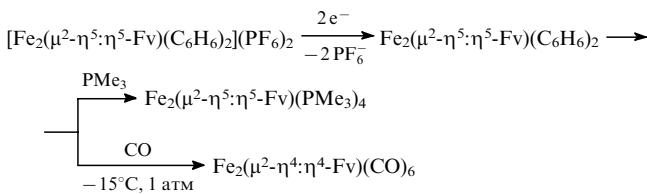
жая реакция, поскольку в работах Коши^{23,25} для 17-электронных комплексов доказан ассоциативный механизм лигандного обмена, включающий образование промежуточного 19-электронного комплекса с дополнительным лигандом.



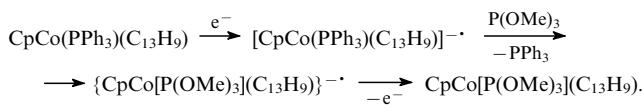
Находящийся в растворе второй лиганд координируется с 17-электронным комплексом, образуя 19-электронный интермедиат (как и в случае восстановительной активации), в котором облегчается разрыв связи M—L.

Известно много примеров электрохимически активируемых реакций лигандного обмена (см., например, обзоры^{15–18,26} и монографии^{27,28}). Остановимся лишь на некоторых работах, появившихся в последние три–четыре года.

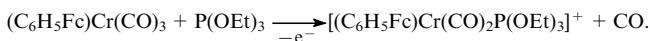
Описан²⁹ интересный пример замещения аренового лиганда в биядерных фульваленовых (Fv) комплексах железа. Дважды восстановленный 38-электронный комплекс легко реагирует с CO или различными фосфиновыми лигандами.



Препартивный электролиз флуоренильного комплекса кобальта (при потенциале -2.56 В относительно Fc/Fc^+ , где Fc — ферроцен) в присутствии различных фосфиновых или фосфитных лигандов также приводит к лигандному обмену.³⁰

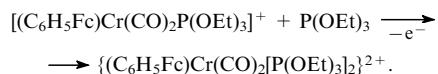


Необычная реакция лигандного обмена в координационной сфере металла, осуществляемого с помощью «редокс-переключателя», который соединен с реакционным центром молекулы, описана в работе³¹. В качестве «редокс-переключателя» выступает ферроценовый фрагмент, ковалентно связанный с ареновым лигандом хромтрикарбонильного комплекса. Поскольку сначала окисляется ферроценовый фрагмент, реакция протекает при гораздо меньшем анодном перенапряжении, чем требуется для окисления хромтрикарбонильной группы. Это позволяет избежать частичной деструкции комплекса и повышает селективность процесса. Хотя атом хрома при этом формально имеет 18-электронную конфигурацию, появление рядом сильного акцептора электронов приводит к тому, что карбонильная группа легко замещается на фосфорсодержащий лиганд.

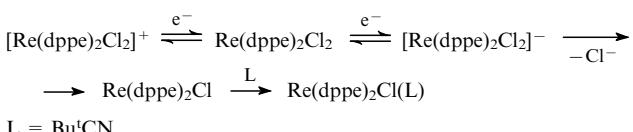


В результате последующего переноса электрона от атома Cr к атому Fe происходит выключение «редокс-переключателя». При дальнейшем смещении потенциала в анодную область «редокс-переключатель» срабатывает опять, атом

Cr активируется снова, и образуется комплекс пурпурного цвета, который удалось выделить.

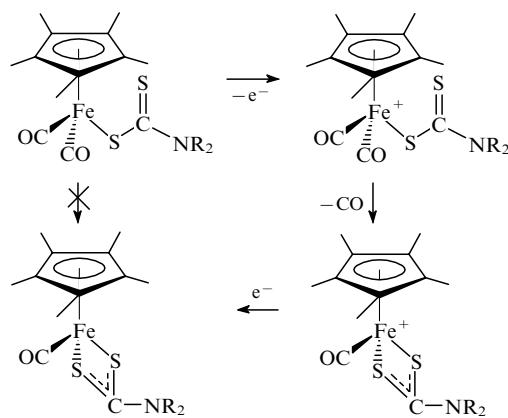


Электрохимическое расщепление ковалентной связи металл–галоген с последующей заменой атома галогена на другой лиганд подробно изучено в работе³². При одноэлектронном восстановлении комплекса рения с дифенилфосфиноэтаном (dppe) $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2]^+$ (переход $\text{Re}(d^4) \rightarrow \text{Re}(d^5)$) длина связи Re—Cl увеличивается на 0.1 \AA , перенос еще одного электрона приводит к расщеплению этой связи и вхождению в координационную сферу металла другого содержащегося в растворе лиганда.



В результате окисления центрального атома металла в комплексе происходит упрочнение связи с лигандами σ -донорного типа (аммиак, амины, пиридин и т.п.) и ослабление связи с π -акцепторными лигандами (CO, нитрилы, цианиды и т.д.), что определяет выбор типа электрохимической активации (катодная или анодная) в каждом конкретном случае.

По существу, к лигандному обмену можно также отнести реакции хелатирования/дехелатирования. Некоторые органические группы, например дитиокарбаматная, в координационной сфере ненасыщенных комплексов выступают как хелатирующие лиганды. Однако они могут входить в координационную сферу металла и как монодентатные лиганды. Показано,³³ что при окислительной активации монодентатный дитиокарбаматный лиганд легко превратить в хелатирующий:



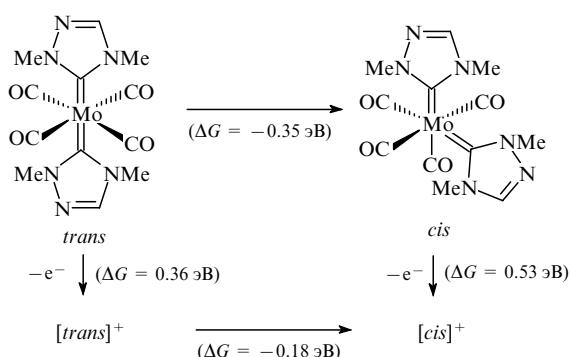
В принципе, при необходимости можно решить и обратную задачу. Если нужно электрохимически изменить степень окисления центрального атома металла в комплексе и при этом избежать обмена или координации дополнительных лигандов, то целесообразно использовать так называемый лиганд-клетку.²⁰ Например, комплексы Cu(I) с 1,10-фенантролином окисляются необратимо, поскольку при этом происходит их перестройка с образованием характерной для комплексов Cu(II) октаэдрической структуры, которая сопровождается координацией молекул растворителя с атомом меди. Если вместо 1,10-фенантролина в качестве лиганда использовать 2,9-диметил-1,10-фенантролин, то окисле-

ние комплекса Cu(I) будет полностью обратимым, поскольку наличие заместителей в α -положении к атомам азота препятствует координации атома меди с растворителем и, следовательно, изменению геометрии.³⁴

2. Реакции изомеризации

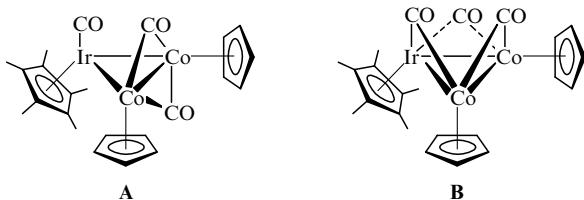
При рассмотрении процессов электрохимически активируемой изомеризации комплексов переходных металлов можно выделить три основных наиболее часто встречающихся типа превращений: *цис–транс*-изомеризация, изменение гапто-координации ароматических π -лигандов с металлом в различных сэндвичевых и полусэндвичевых структурах и миграция металла в комплексах с полидентатными ароматическими лигандами.

Первый пример электрохимически активируемой *цис–транс*-изомеризации описан в работе³⁵. Реакция протекает по следующей схеме:



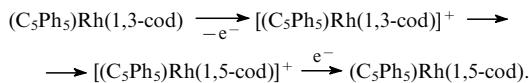
С тех пор описано много примеров *цис–транс*-изомеризации — как катодно-, так и анодно-активируемой.²⁷ В частности, авторами работы³⁶ по данным циклической вольтамперометрии рассчитаны константы скорости анодной изомеризации тиолят-изоцианидных комплексов *cis*-[M(SC₆H₂Pt³⁺_{2,4,6})₂(NCR)₄] (M = Mo, W; R = Me, Bu^t).

Изомеризация может сопровождаться изменением типа связывания металла с лигандом: терминальный лиганд становится мостиковым и наоборот. Например, 48-электронный кластер Cp^{*}IrCp₂Co₂(CO)₃ (Cp^{*} = C₅Me₅) может существовать в виде двух изомеров: с одной терминальной и двумя мостиковыми карбонильными группами (**A**) или с тремя мостиковыми лигандами CO (**B**), причем второй изомер термодинамически более устойчив.



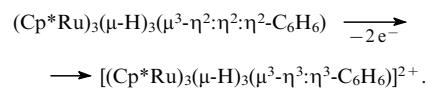
Скорость изомеризации очень сильно зависит от числа электронов в кластере³⁷ и изменяется в следующем ряду: 48 е \ll 49 е < 47 е (отношение соответствующих констант скорости 1 : 104 : 108). Таким образом, анодная активация является наиболее эффективной.

Известна анодно-активируемая изомеризация диеновых лигандов, например циклооктадиена (cod).³⁸



Триметаллические карбонильные кластеры состава M₃(CO)₇(dppm)(tolan) (M = Os, Ru; dppm — дифенилфосфинометан; tolan — дифенилацетилен) также могут существовать в виде двух изомеров, которые различаются расположением алкинового лиганда по отношению к «треугольнику», образованному атомами металла.³⁹ Переходы между двумя изомерами можно осуществить с помощью электрохимической окислительно-восстановительной изомеризации, так как один из них более устойчив в восстановленной форме, а другой — в окисленной.

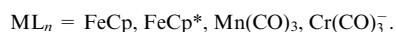
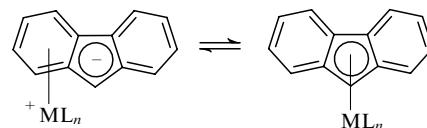
Известно много примеров изменения типа гапто-координации π -лиганда с атомом металла под действием электрохимического переноса электрона. Например, двухэлектронное окисление трехъядерного комплекса рутения вызывает гаптотропную изомеризацию, при этом реализуется необычная $\mu^3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$ -координация бензольного кольца.^{40,41}



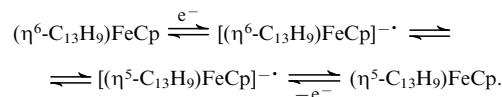
Строение полученного комплекса подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

Описано также изменение гапто-координации при электрохимической окислительной или восстановительной активации для инденильных, циклопентадиенильных и некоторых других ароматических лигандов⁴¹ (см. также обзор²⁶ и цитируемую в нем литературу).

Особый интерес представляют редокс-индукционные реакции комплексов с полидентатными лигандами, имеющими по крайней мере два возможных места координации с металлом. В этом случае наблюдали «редокс-переключение» металла с одного координационного положения на другое.²⁶



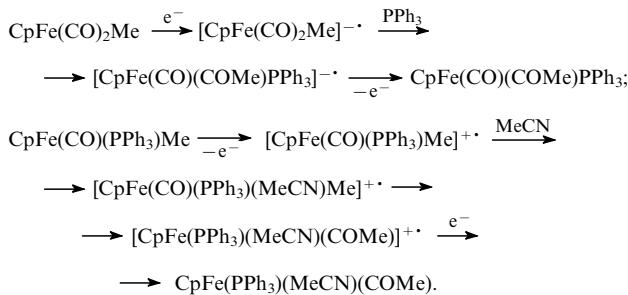
Реакции межкольцевой гаптотропной изомеризации 18-электронных флуоренильных комплексов с d^6 -конфигурацией металла протекают очень медленно даже при высоких температурах, и равновесие сдвинуто в сторону η^5 -изомера. Для 19-электронных комплексов изомеризация проходит очень быстро при -80°C , при этом равновесие смещено в сторону η^6 -изомера:



Подробный анализ механизма процессов межкольцевой гаптотропной тautомерии и обзор имеющихся в литературе примеров сделан в работе²⁶.

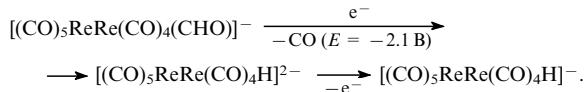
3. Реакции внедрения и экструзии

Реакции электрохимического миграционного внедрения карбонильной группы по связи Fe—C(sp^3) могут служить методом синтеза соответствующих ацильных комплексов; их проводят в условиях как восстановительной,⁴² так и окислительной⁴³ активации.



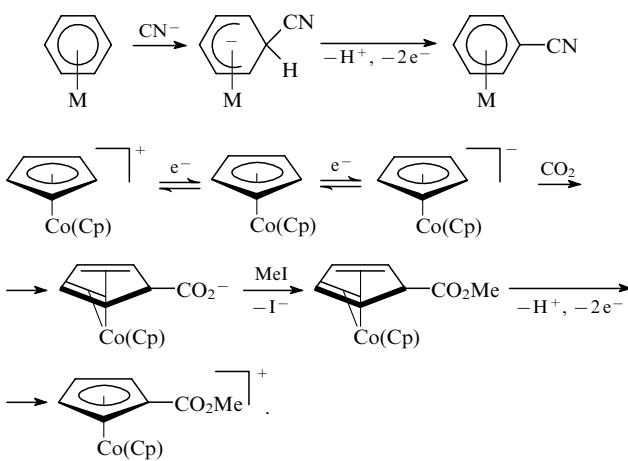
Если возможна и анодная, и катодная активация реакции, то выбор следует делать в пользу того способа, для которого на циклической вольтамперограмме продукта соотношение токов обратного и прямого электрохимических процессов ($I_{\text{обр}}/I_{\text{пр}}$) ближе к единице, т.е. предпочтительным является классический электрохимически обратимый процесс.¹⁵

С использованием катодной активации Коши удалось осуществить обратную реакцию — экструзию CO из формильных металлокомплексов.⁴⁴

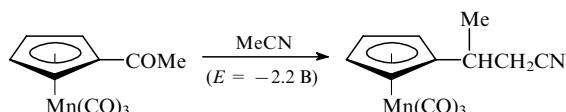


4. Электрохимически активируемые реакции в лигандной сфере металла

Для комплексов переходных металлов характерны реакции, в ходе которых происходит электрохимическая активация π -связанных лигандов, приводящая к их модификации. Примером является активация связей C—H и замещение в π -связанных ароматических лигандах.⁴⁵

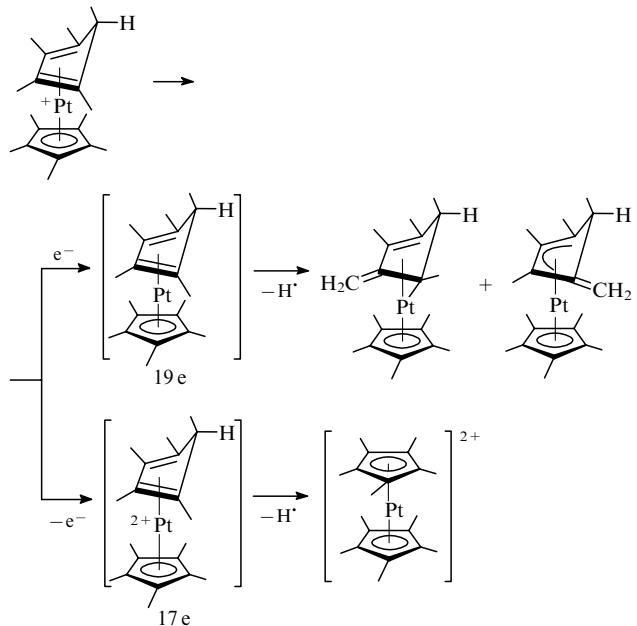


Примеры реакций подобного типа приведены также в работе²⁸. Предложен⁴⁶ удобный метод удлинения боковой углеводородной цепи в ходе электрохимического восстановления ацетильных производных ферроцена, цимантрена и бензолхромтрикарбонила.

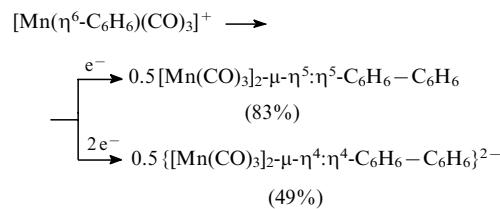


Из появившихся в последнее время публикаций по этой тематике следует упомянуть работу⁴⁷. В ней выявлены

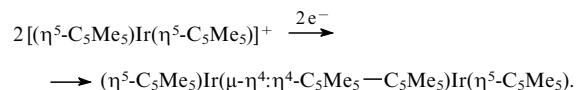
основные закономерности процессов редокс-индуцируемой активации связей C—H в η^4 -пентаметилциклопентадиено-вых комплексах Pd и Pt. Одноэлектронное окисление этих соединений протекает селективно как гомолиз связи C—H у sp^3 -гибридизованного атома углерода Ср-кольца, тогда как одноэлектронное восстановление приводит к активации связей C—H метильных групп.



К реакциям в лигандной сфере металла можно отнести также димеризацию металлоорганических радикалов по типу «лиганд–лиганд». Примером может служить восстановительная димеризация катионного комплекса $[\text{Mn}(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]^+$, приводящая к образованию новой связи C—C.⁴⁸



Димеризацию с образованием новой связи C—C в лигандной сфере металла наблюдали при двухэлектронном восстановлении сэндвичевых комплексов ирида.⁴⁹



Аналогичный подход использован для синтеза «молекулярных проводов», состоящих из полилиновых цепочек с ферроценильными и рутеноценильными группами на концах.⁵⁰

19-Электронные аренцикlopентадиенильные рутениевые радикалы в растворе либо димеризуются по шестичленному циклу (схема 2, путь b), либо захватывают атом водорода из реакционной среды (схема 2, путь a). Найдено, что уменьшение электронодонорной способности лигандов и увеличение их объема приводят к повышению устойчивости радикалов и процесс димеризации становится предпочтительным по сравнению с реакцией присоединения атома водорода.^{51, 52}

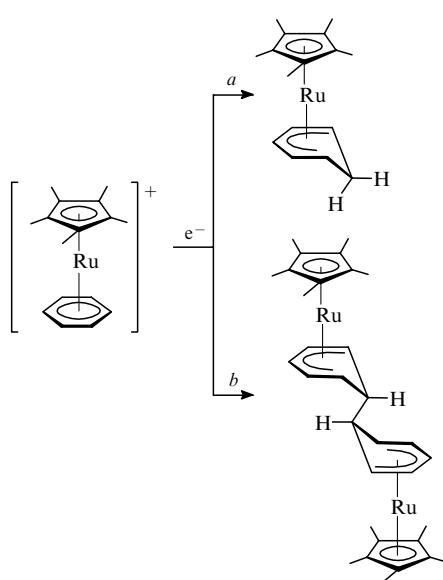


Схема 2

правило, по внешнесферному механизму, т.е. связь между комплексом металла и органическим субстратом не образуется. В результате медиаторного переноса электрона образуется активная форма органического субстрата (восстановленная или окисленная), которая затем превращается в продукт (P); при этом медиатор (A) регенерируется.

Восстановление	Окисление
$A + e^- \rightarrow A^-$	$A - e^- \rightarrow A^+$
$A^- + S \rightarrow A + S^-$	$A^+ + S \rightarrow A + S^+$
$S^- \rightarrow P^-$	$S^+ \rightarrow P^+$
$P^- - e^- \rightarrow P$	$P^+ + e^- \rightarrow P$

В процессах второго типа перенос электрона от катализатора (Cat) на органический субстрат происходит внутрисферно, т.е. через стадию образования промежуточного активированного комплекса, распад которого и последующие превращения приводят к продукту P.

Восстановление	Окисление
$Cat + e^- \rightarrow Cat^-$	$Cat - e^- \rightarrow Cat^+$
$Cat^- + S \rightarrow CatS^-$	$Cat^+ + S \rightarrow CatS^+$
$CatS^- \rightarrow P^- + Cat$	$CatS^+ \rightarrow P^+ + Cat$
$P^- - e^- \rightarrow P$	$P^+ + e^- \rightarrow P$
либо	либо
$P^- + Cat \rightarrow P + Cat^-$	$P^+ + Cat \rightarrow P + Cat^+$

Преимуществом медиаторных процессов⁵⁴ является снижение кинетического барьера электрохимического процесса, причем величина потенциала приближается к термодинамическому значению. Это справедливо для процессов, включающих быструю химическую стадию $S^{+(-)} \rightarrow P^{+(-)}$. Требования к медиатору, участвующему в таких реакциях, следующие: 1) способность к обратимому окислению или восстановлению; 2) $|E_m| \ll |E_s|$ (E_m и E_s — потенциалы медиатора и субстрата соответственно), при этом оптимальная разность потенциалов составляет, как правило, 0.3–0.5 В; 3) структурное соответствие между медиатором и субстратом, обеспечивающее перенос электрона. Медиатор может находиться в растворе или быть химически связанным с электродом (химически модифицированный электрод).

Внутрисферный перенос электрона имеет ряд преимуществ по сравнению с внешнесферным.²⁷

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

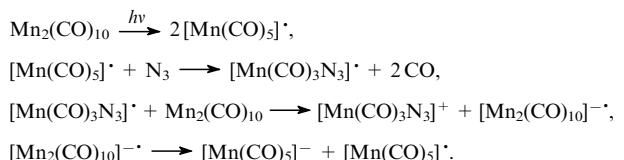
2. Внутрисферный перенос имеет меньший активационный барьер.

3. При внешнесферном процессе возможен перенос только одного электрона, а по внутрисферному механизму можно передавать два и более электронов. (Это особенно важно в биоэлектрокатализе и при активации малых молекул.)

В реальных процессах потребление электричества определяется относительным вкладом различных конкурентных реакций с участием катион- или анион-радикалов катализатора. Кроме того, помимо классических случаев, когда внутрисферный или внешнесферный механизм передачи электрона считается доказанным, существует еще множество промежуточных процессов, для которых трудно сделать вывод о природе переходного состояния. В случае металлокомплексов при внутрисферном или близком к нему меха-

5. Реакции диспропорционирования

Реакции диспропорционирования также могут идти с промежуточным образованием 19-электронных комплексов. Например, димерный комплекс $Mn_2(CO)_{10}$ способен диспропорционировать в присутствии сильноэлектронодонорных азотсодержащих тридентатных лигандов; при этом возможно как электрохимическое, так и фотохимическое инициирование реакции:⁵³



Суммарное уравнение реакции выглядит так:



III. Электрокатализ: сочетание металлокомплексного катализа и электрохимического переноса электрона

Важной областью применения электрохимического переноса электрона в реакциях с участием комплексов металлов, протекающих с образованием металлоорганических интермедиатов, является электрокатализ. Это направление очень бурно развивается в последние 15 лет и сочетает в себе достоинства металлокомплексного катализа и активации с помощью электрохимического переноса электрона. При проведении реакции на электроде для переноса электрона не требуется дополнительных окислителей или восстановителей и процесс протекает с высокой селективностью. Модификация поверхности электрода с помощью металлокомплексов (или добавление их в раствор в качестве медиаторов) дает возможность проводить электрохимически активируемую реакцию при гораздо меньших перенапряжениях.

Процессы, сочетающие катализ комплексами металлов с электрохимическим переносом электрона, можно условно разделить на два типа. К первому относятся так называемые медиаторные процессы, в которых комплекс сначала обратимо восстанавливается (или окисляется) на электроде, а потом передает свой электрон органическому субстрату (S) (или забирает у него электрон в случае окислительной активации). При этом перенос электрона осуществляется, как

низме переноса электрона активируемая молекула входит в координационную сферу металла, что приводит к возрастанию ее реакционной способности.

Известно много примеров электрокаталитических процессов с участием комплексов переходных металлов.^{55–61} Наибольшее число работ посвящено активации малых молекул и различным реакциям образования связей C–C (гомо- и кросс-сочетание, карбоксилирование и карбонилирование, присоединение к кратным связям).

1. Электрокаталитическое восстановление малых молекул

Ряд обзоров и статей (см., например, работы^{22, 56–61}) посвящен электрокаталитическому восстановлению азота и его оксидов, оксидов углерода, а также молекул или ионов с тройными связями (ацетилен, цианид-ион). Все перечисленные соединения объединяют то, что они электрохимически неактивны и содержат очень прочные связи, которые достаточно трудно поддаются расщеплению. Поэтому активация таких молекул посредством введения их в координационную сферу металла с последующим (или предшествующим) электрохимическим переносом электрона является наиболее перспективным способом вовлечения этих соединений в различные химические превращения. Кроме того, большое внимание к электрокаталитическим процессам с участием металлокомплексов обусловлено стремлением использовать огромные запасы N₂, CO₂ и O₂, находящиеся в биосфере, в качестве дешевого и доступного сырья для различных химических превращений.

Из-за невозможности охватить огромный массив литературы, посвященной различным процессам этого типа, в настоящем обзоре рассмотрены только примеры электрокаталитического связывания CO₂. Эти данные, во-первых, позволяют получить представление об основных принципах и особенностях электрокаталитических реакций, а во-вторых, весьма важны с точки зрения практики.

Прямое электровосстановление CO₂ на металлическом катоде, например из ртути, требует высокого перенапряжения: $E_{CO_2/CO_2^-} = -2.21$ В относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) в ДМФА.⁶² Другие металлические катоды, например из меди или золота, способны восстанавливать CO₂ в водном растворе при несколько менее катодных потенциалах (от –1.3 до –1.7 В относительно н.к.э.), но и эти значения оказались слишком велики для того, чтобы данный процесс получил практическое применение,^{63, 64} поскольку при таких потенциалах происходит и восстановление воды (выделение водорода). Этого можно избежать, используя неводные растворители,^{65–71} однако из-за больших затрат энергии и нежелательного восстановления присутствующих в растворе компонентов такой процесс невыгоден.

В литературе представлено множество данных о применении комплексов различных переходных металлов для электрокаталитического восстановления CO₂ (см., например, работы^{7, 58, 72, 73}). Как правило, это комплексы с азотсодержащими макроциклическими лигандами, такими как порфирины и их аналоги, хорошо известные как биокатализаторы. По своей каталитической активности синтетические металлокомплексы с азотсодержащими макроциклическими лигандами, например фталоцианинами (Pc) или производными 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана — циклама (cyclam), часто не уступают ферментам.

Катализаторами восстановления CO₂ могут служить металлофталоцианины^{3, 8–11, 15, 74–84} и металлопорфирины^{2, 12, 13, 19, 58, 73, 85–87} комплексы Ni(II) с производными циклама,^{88–94} бис- и полипиридинильные комплексы Rh(II),⁹⁵ Re(I),⁹⁶ Cu(II),⁹⁷ Co(II), Fe(II) и Ni(II),^{76, 84, 98–101} комплексы

железа и кобальта с 4,5-дигидроксибензо-1,3-дисульфонатными и 2-гидрокси-1-нитрозонафталин-3,6-дисульфонатными лигандами^{102, 103} и др.

Важным преимуществом использования комплексов металлов в качестве катализаторов для восстановления CO₂ является возможность изменения их реакционной способности модификацией макроциклического лиганда с помощью введения донорных или акцепторных заместителей либо варьированием центрального атома металла.¹⁰⁴ Так, например, комплекс Ni(II) с аналогом циклама 3,10-диметил-1,3,5,8,10,12-гексаазациклотетрадеканом проявляет гораздо большую каталитическую активность, чем незамещенный комплекс Ni(II)(cyclam).¹⁰⁵ Удивительно, но при введении в азотсодержащее кольцо σ-акцепторных заместителей, например фтора, также увеличивается каталитическая активность и селективность образования CO (по сравнению с выделением водорода). При этом наиболее эффективным оказался комплекс Ni(II) с 3,3,10,10-тетрафторцикламом. Дальнейшее увеличение числа атомов фтора в макроцикле приводит к снижению каталитической активности.¹⁰⁶

Исследовано влияние природы центрального атома металла на каталитическую эффективность электровосстановления CO₂. В случае металлокомплексов *мезо*-тетрафенилпорфирина максимальный выход CO по току наблюдался для комплексов Co, Fe, Zn, а каталитическая активность производных Ni, Cu, Mg, Mn оказалась весьма незначительной.¹⁹

Широкий набор монофталоцианиновых комплексов различных металлов исследован в реакции электрокаталитического восстановления CO₂ на газодиффузионном электроде в водном растворе.^{3, 15} Продуктами электровосстановления углекислого газа являются CO, HCOOH и CH₄, причем их соотношение и выходы по току сильно зависят от свойств центрального атома металла фталоцианинового комплекса. При использовании переходных металлов VIII группы, таких как Co, Ni, Fe и Pd, в качестве основного продукта реакции обычно получается CO. Электролиз CO₂ в присутствии фталоцианиновых комплексов Sn, Pb, In и Al приводит главным образом к HCOOH, а в случае Zn-фталоцианина примерно в одинаковых количествах образуются HCOOH и CO. Под действием фталоцианиновых комплексов элементов III и IVB групп — In и Sn — с максимальной селективностью образуется муравьиная кислота, а в случае Cu, Ga и Ti — метан, хотя и с низким выходом. Безметалльный фталоцианин оказался очень малоэффективным при восстановлении CO₂. Таким образом, важна координация CO₂ с атомом металла в комплексе. Данные об использовании металлофталоцианинов в реакциях восстановления CO₂ (см.^{3, 15}) представлены в табл. 1.

Интересно, что катодная электрокаталитическая активность комплексов кобальта с макроциклическими лигандами увеличивается, если атом Co связан с аксиальным электронодонорным лигандом, например пиридином или имидазолом.^{107–109} Так, электровосстановление CO₂ в воде на стеклоуглеродном электроде, покрытом Co-тетрафенилпорфирином с аксиальным пиридиновым лигандом, протекает с высокой селективностью.¹⁰⁷

Недавно¹¹⁰ начато исследование дифталоцианиновых комплексов в качестве катализаторов электровосстановления диоксида углерода в протонных средах. Оказалось, что основными продуктами реакции являются CO и HCOOH (или метилформиат, если электровосстановление проводят в метаноле).

Следует отметить, что практически во всех работах, посвященных каталитическому связыванию CO₂ с помощью комплексов переходных металлов,^{3, 9, 109–114} в качестве ключевой стадии постулируется образование комплекса металл–CO₂. В большинстве случаев в пользу этого свиде-

Таблица 1. Результаты катодного восстановления CO_2 в воде в присутствии фталоцианиновых комплексов переходных металлов (PcM).^{3,15}

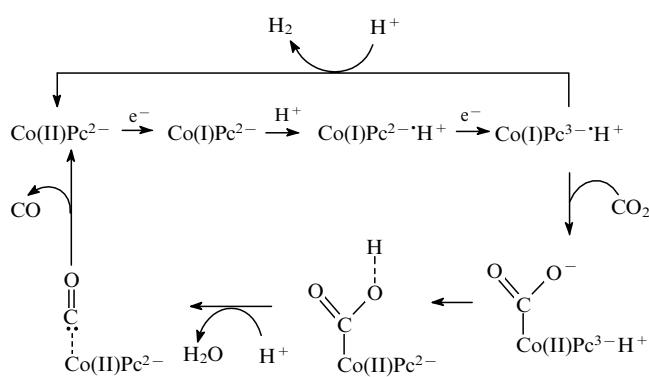
M	$E, \text{ В (относительно н.к.э.)}$	Выход по току, %			
		CO	CH_4	HCOOH	H_2
Ti	-1.98	15.8	28.1	5.0	40.4
In	-1.96	10.0	0.8	26.8	47.7
Zn	-1.94	33.0	0	27.0	40.0
Sn	-1.93	10.0	0	71.0	20.0
Mn	-1.90	7.0	2.0	3.0	88.0
Al	-1.90	6.2	0.2	16.9	69.9
Cd	-1.84	46.0	4.2	4.8	45.5
Ni	-1.75	100.0	1.3	0.4	2.0
Mo	-1.72	0	0	2.0	98.0
Cr	-1.68	5.0	0	5.0	90.2
Pb	-1.64	5.0	0	65.0	30.0
Cu	-1.63	14.0	28.0	3.5	49.2
Pt	-1.59	4.0	0	0	95.6
Pd	-1.50	81.4	0	1.0	9.5
Co	-1.30	98.0	0	0.4	3.0
Fe	-1.21	47.0	0.3	5.0	47.3

тельствуют лишь данные ИК-спектроскопии или спектроскопии ЯМР, поскольку, во-первых, время жизни таких интермедиатов мало, а во-вторых, присутствие молекул растворителя, также способного к координации, затрудняет детальный анализ структуры комплекса.

Выполнен ряд расчетов для безлигандных комплексов MCO_2 (M — щелочной или переходный металл) (см.¹¹⁵ и цитируемую в этой работе литературу). Первое систематическое исследование геометрии, конфигурационных взаимодействий и распределения электронной плотности для широкого набора комплексов MCO_2 (M — металл 3-го периода: Ca–Mn, Cu, Zn) показало наличие переноса электрона от атома металла на группу CO_2 , причем основная электронная плотность локализована на атоме углерода и связь M–C близка к ионной. Перенос электрона от металла к CO_2 сопровождается перераспределением электронов на внутренних уровнях и приводит к повышению электронной плотности и на атоме кислорода. Таким образом, координация с металлом увеличивает основность атомов кислорода в группе CO_2 .

Механизм электрокатализитического восстановления CO_2 предложен в немногих работах (см.^{79, 109}). В них изучено восстановление CO_2 в водном растворе на графитовом электроде, на который нанесен PcCo , связанный с поли-4-винилпиримидином (PVP) в качестве донорного аксиального лиганда (схема 3).

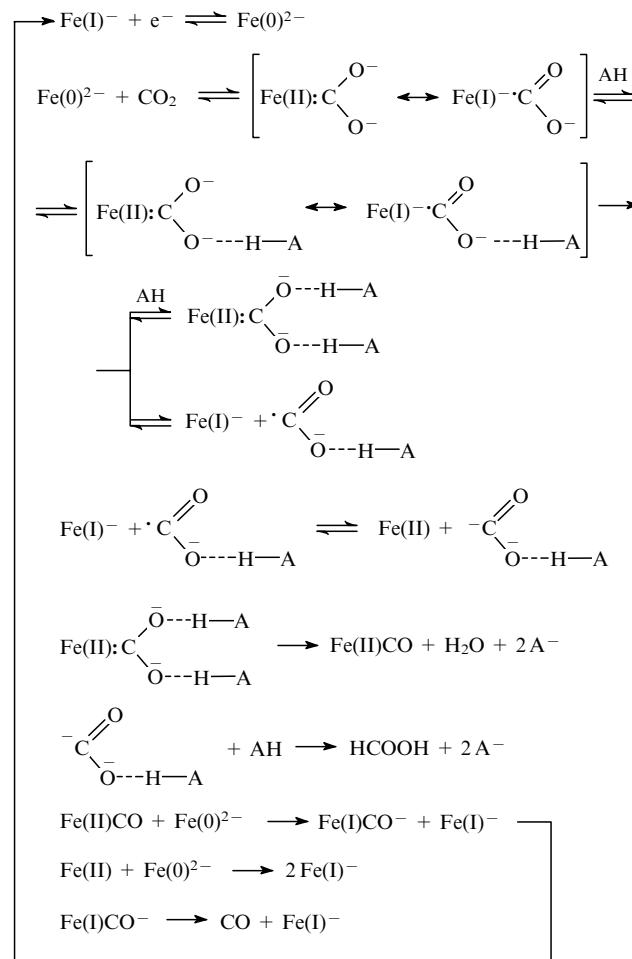
Схема 3



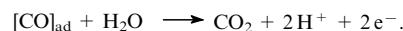
Из схемы 3 видно, что каталитический процесс начинается только на второй стадии восстановления PcCo , поскольку за первой реакцией восстановления следует быстрое присоединение H^+ по одному из периферических атомов азота фталоцианинового цикла, и лишь на второй стадии генерируется активная частица, способная восстанавливать как H^+ , так и CO_2 с образованием H_2 и CO соответственно. Тем не менее авторам работ^{79, 83}, в которых рассмотрен электрокатализ адсорбированным на графите чистым PcCo , не удалось непосредственно наблюдать аддукт $\text{PcCo}-\text{CO}_2$.

Предложена^{112, 113} интересная схема последовательных стадий восстановления CO_2 , катализируемого железопорфиринаами, которая подтверждена кинетическими данными. Ключевой стадией этого процесса является образование связи Fe–C (схема 4, порфириновые лиганды опущены, AH — кислота Бренстеда).

Схема 4



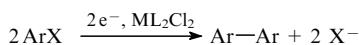
Недавно показано,¹¹⁶ что вращающийся дисковый электрод с кольцом, где в качестве дискового электрода выступает графит, покрытый N,N',N'',N''' -тетраметилтетра-3,4-пиридопорфиразином кобальта(II) и защищенный полимерной пленкой (Nafion), а кольцевым электродом является платина, может быть использован для количественного определения CO_2 в водных растворах (диапазон концентраций 10^{-4} – $3.2 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹). Идея метода состоит в том, что CO_2 количественно восстанавливается на диске до CO (при -1.15 В относительно н.к.э.), а последний фиксируется по характерному пику окисления на платиновом кольце (0.4 В относительно н.к.э.):



2. Реакции электровосстановительного сочетания, присоединения, карбоксилирования и карбонилирования

Реакции электровосстановительного сочетания очень широко применяют в синтезе. В качестве катализаторов наиболее часто используют фосфиновые, тетраазамакропищеские и полипиридильные комплексы переходных металлов (в основном Ni, Pd, Pt). Роль электрохимического переноса электрона в таких реакциях может быть различной: электрон или непосредственно участвует в катализическом цикле, или(и) происходит электрохимическое генерирование лабильных комплексов переходных металлов в низкой степени окисления, которые вводятся в реакцию *in situ*.

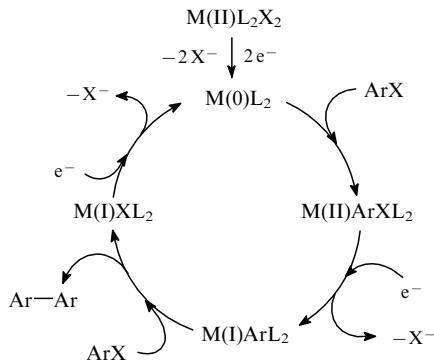
Общую схему реакции электровосстановительного сочленения можно представить следующим образом:^{27, 55, 117, 118}



X = I, Br, Cl, OTf; M = Ni, Pd;

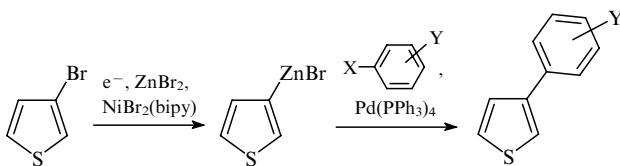
L = PPh₃, dppe, бипиридил (bipy) и др.

Показано,^{119, 120} что активность комплексов Ni(0) и Pd(0) в реакциях сочетания галогенорганических соединений определяется рядом факторов: величиной электрохимической щели, прочностью связи металл — лиганд, электронными и стерическими эффектами лигандов. Первой стадией катализического цикла является окислительное присоединение органического субстрата к комплексу нульвалентного металла, приводящее к образованию σ -арилникелевого или σ -арилпальладиевого интермедиата.



M = Ni, Pd.

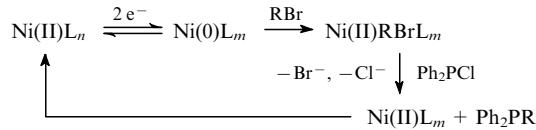
К настоящему времени описано много реакций подобного типа (см. монографию²⁷ и работы^{55, 118, 121, 122}). Среди них следует упомянуть электрохимический синтез замещенных 3-фенилтиофенов.¹²³ При восстановлении смеси 3-бромтиофена и ZnBr₂ в присутствии бипиридильного комплекса Ni образуется 3-тиенилцинкбромид, который вступает в реакцию кросс-сочетания с различными арилгалогенидами (PhI, *p*-NCC₆H₄Br, *o*-MeOC₆H₄Br, *p*-MeOC₆H₄Br).



Описан¹²⁴ синтез оптически активных 1,3-диенов, содержащих хиральные заместители, из алкенилстаннанов с помощью электрохимического окисления и гомосочетания с участием CuCl₂.

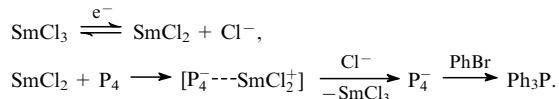
Фосфиновые и бипиридильные комплексы Ni служат катализаторами реакции электровосстановительного сочетания арил- и гетарилгалогенидов сmono- и дихлорфосфинами,

которая позволяет с высокими выходами получать третичные фосфины.^{125, 126}

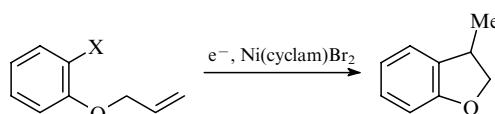


L = PPh₃.

Под действием электрохимически генерированных соединений Ni(0) или Sm(II) происходит арилирование белого фосфора.¹²⁷

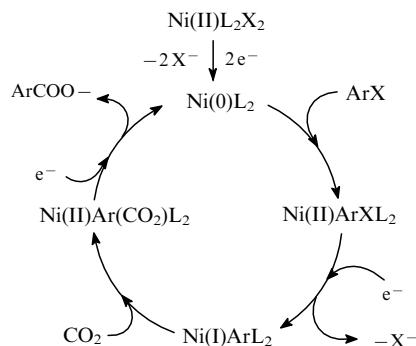


Реакция внутримолекулярного восстановительного соединения аллил-2-галогенфениловых эфиров, катализируемая комплексом Ni(cyclam)Br₂, позволяет синтезировать 3-метиллигидробензофuran с выходом 90%.¹²⁸

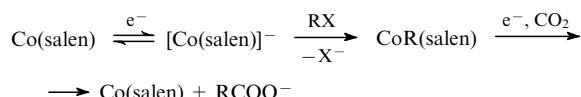


X = Cl, Br, I.

Если в реакционную смесь, содержащую органический галогенид и электрохимически генерируемый комплекс Ni(0), ввести CO_2 или CO, то вместо продуктов гомосочетания можно получить кислоты или карбонильные соединения соответственно.



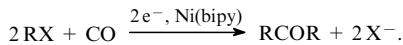
Углекислый газ присоединяется к Ni(I)ArL_2 примерно в 2 раза быстрее, чем ArX , поэтому побочная реакция образования биарилов практически не протекает.^{129–133} Арил- и винилтрифлаты в присутствии CO_2 и катализитических количеств электрохимически генерированного комплекса $\text{Pd}(0)$ дают ароматические и α,β -ненасыщенные карбоновые кислоты соответственно.¹³⁴ Карбоновые кислоты можно также получать из аллил- и бензилгалогенидов, используя в качестве катализатора комплексы Co .¹³⁵



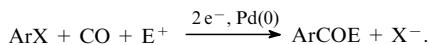
R = PhCH₂, Ph(Me)CH, MeCH=CHCH₂;
salen — бис(са лицилиден)этилендиамин

Недавно¹³⁶ осуществлен катализируемый бипиридинильным комплексом Ni(0) электросинтез кетонов из органических галогенидов и CO. Изучение механизма процесса

показало, что реакция протекает через промежуточное образование ацильного комплекса никеля.



Использование электрохимического переноса электрона позволяет «инвертировать» полярность ароилгалогенидов ArCOX и вводить их в реакции с электрофилами.¹³⁷



Процесс включает образование комплекса PdArX , последующее внедрение CO , приводящее к промежуточному комплексу PdArCOX , который восстанавливается легче, чем исходный арилгалогенид, и после активации с помощью электрохимического переноса электрона способен реагировать с электрофилом, например с H^+ .

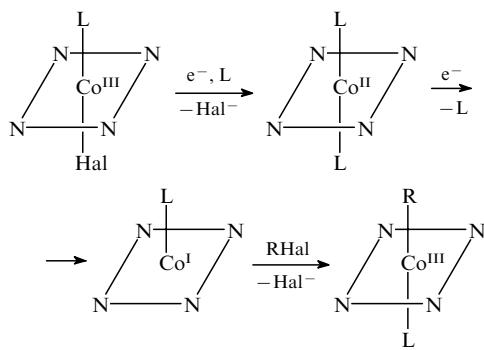
Описано электрокатализическое арилирование олефинов. Хотя механизм процесса до конца не ясен, предполагается, что в этом случае координационно ненасыщенные комплексы $\text{Ni}(0)$ служат основой для пространственного сближения галогенбензолов и олефинов, а в результате последующей обработки основанием образуются арилалканы.¹³⁸

IV. Реакции образования и расщепления σ -связи углерод – металл

Реакции, приводящие к образованию σ -связи углерод – металл, имеют большое теоретическое и практическое значение, поскольку позволяют получать новые металлоорганические соединения с различными полезными свойствами. Рассмотрим два основных типа подобных реакций: электрохимическое алкилирование и электрохимическое арилирование металлокомплексов нуклеофилов.

1. Электрохимическое алкилирование

Наиболее широко используемым способом введения алкильных групп являются S_N2 -реакции различных органических соединений с металлокомплексами нуклеофилами. Последние удобно синтезировать электрохимически с помощью восстановительной активации, в результате которой получаются комплексы металлов в низких степенях окисления. Таким путем были синтезированы алкильные производные Co ,¹³⁹ Fe - (см.¹⁴⁰) и Rh -порфиринов,^{141,142} а также комплексы с другими азотсодержащими макроциклическими лигандами, в частности диметилглиоксаматными¹⁴³ и фталоцианиновыми.¹⁴⁴



L — основание Льюиса.

Проведено сравнительное исследование алкилирования электрохимически генерированных нуклеофильных комплексов Co , Rh , Ir , Ni и Pd с различными азот- и серосодержа-

щими лигандами под действием бутилбромида.¹⁴³ Известны также электрохимически активируемые реакции переноса метильной группы от диметилглиоксаматных комплексов метилкобальта на комплексы Au(I) ,¹⁴⁵ Ni(I) ,¹⁴⁶ а также на соли ртути¹⁴⁷ и германия.¹⁴⁸

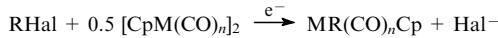
2. Электрохимическое арилирование и винилирование

Описанный выше подход позволяет вводить в координационную сферу металла лишь алкильные фрагменты. Введение арильных и винильных заместителей требует не только электрохимической активации металлокомплекса нуклеофилом, но и дополнительной активации связи $\text{C}(sp^2)-\text{Hal}$ ($\text{SRN}1$ -реакции). Теоретическое исследование электрохимически активируемых реакций $\text{SRN}1$ -типа было начато группой Савьянья.^{12, 149–157} Изучены устойчивость первоначально образующихся анион-радикалов, относительные скорости каждой стадии $\text{SRN}1$ -процесса, а также основные конкурирующие реакции и различные способы обрыва цепи. Разработан ряд методик промышленного электросинтеза различных органических соединений, основу которых составили $\text{SRN}1$ -процессы.^{153, 158–160}

Однако до последнего времени авторы лишь двух работ^{161, 162} описали примеры электрохимически активируемых $\text{SRN}1$ -реакций с участием металлоорганических соединений — синтез арильных и винильных производных железопорфирина,¹⁶¹ а также взаимодействие анионов $[\text{CpM}(\text{CO})_n]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с иоднитробензолом.¹⁶²

По-видимому, это связано с тем, что двойная электрохимическая активация обоих реагентов требует поддержания строго заданного потенциала проведения реакции. Это создает определенные трудности при осуществлении таких процессов, поскольку полученный продукт может затем разрушиться (соединения, содержащие σ -связь углерод – металл, как правило, окисляются и восстанавливаются необратимо с разрывом этой связи). В работе¹⁶¹ продукт — производное железопорфирина — восстанавливается при более катодных потенциалах, чем потенциал начала реакции (потенциал активации исходных реагентов). Это позволяет избежать его деструкции на электроде. Систематическое исследование электрохимически активируемых реакций арилирования, в которых продукт реакции восстанавливается необратимо и при потенциалах менее катодных, чем потенциал активации реагентов, было начато авторами работ^{163–167} на примере электрохимического арилирования и винилирования анионных карбонильных комплексов железа, молибдена и вольфрама.

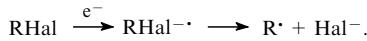
Общая схема реакции выглядит следующим образом:



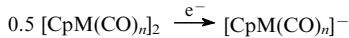
$\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{W}.$

Электрохимический перенос электрона позволяет активировать органический галогенид, превращая его в реакционноспособный радикал, а также генерировать металлокомплексы нуклеофилы в результате расщепления связи $\text{M}-\text{M}$ в димере. Возникающие активные частицы реагируют друг с другом *in situ*, образуя σ -металлоорганическое соединение.

Активация первого реагента:



Активация второго реагента:



$\text{M} = \text{Fe}, n = 2; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}, n = 3.$

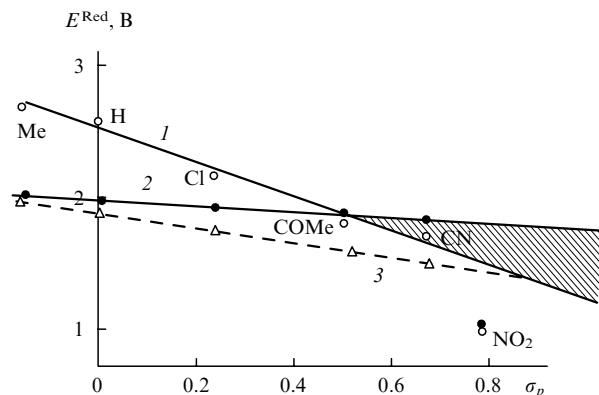
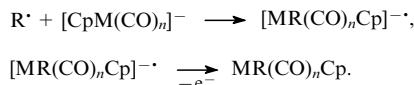


Рис. 2. Зависимость потенциалов восстановления (E^{Red}) (Pt-катод) арилиодидов $p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{X}$ (1) и продуктов $p\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ (2) от σ_p -констант Гамметта заместителей. Потенциалы восстановления исходных арилиодидов на Hg-электроде (3). Заштрихована зона возможной электрохимической активации реакции.¹⁶³

Образование σ -металлоорганического соединения:



В этих реакциях использовали как арилгалогениды ($p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Hal}$: X = H, Me, Cl, I, COMe, CN, NO₂; Hal = I, Br; C₆F₅X: X = H, F, Cl, Br; C₅F₅N), так и винилгалогениды (Z-, E-PhCH=CHHal: X = H, Ph; Hal = I, Br; Z-, E-PhCF=CFHal, Z-, E-Bu^tCF=CFHal; Hal = F, Cl, Br).

Прямая электрохимическая активация данной реакции возможна только для тех арилгалогенидов, которые восстанавливаются легче, чем продукт реакции — производное циклопентадиенилжелезодикарбонила. Это обусловлено тем, что электрохимическое восстановление σ -металлоорганических соединений данного типа протекает необратимо и сопровождается разрывом связи C—M. Для всех остальных соединений электрохимическая активация приводит к тому, что продукт образуется и тут же распадается на электроде. Как видно из рис. 2, ширина зоны возможной электрохимической активации реакции мала. Для ее увеличения необходимо снизить потенциал начала реакции, т.е. потенциал, при котором генерируются активные частицы.

Для этого было предложено три подхода. Первый — быстрое циклирование потенциала в мене катодную сторону и обратно, с тем чтобы хотя бы часть образовавшегося на электроде продукта успевала прониффундировать в раствор.¹⁶⁴

Второй подход¹⁶³ заключается в замене материала рабочего электрода с Pt на Hg, что позволяет резко снизить потенциал начала реакции, поскольку при этом облегчается восстановление арил- и винилгалогенидов (см. рис. 2, пунктирная линия). В данном случае прямую электрохимическую активацию можно использовать для иодбензола, *n*-бромбензонитрила и других арилгалогенидов (см. рис. 2), восстановление которых на ртути попадает в необходимую область потенциалов, в то время как их электрохимическая активация на платине невозможна. Для исследованных в работе¹⁶³ винилгалогенидов, за исключением β -иодстирола, простой замены материала электрода недостаточно, чтобы осуществить электрохимическую активацию нуклеофильного винильного замещения, так как даже на ртути σ -винильные производные η^5 -циклопентадиенилжелезодикарбонила восстанавливаются легче, чем исходные субстраты.

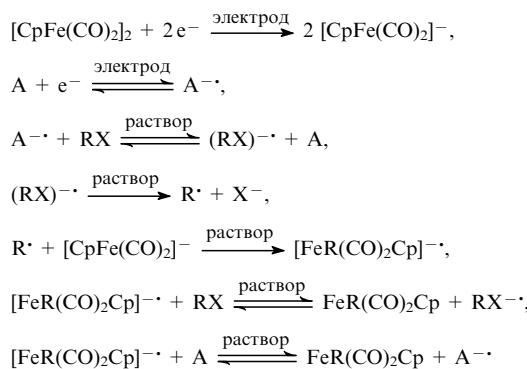
Третий подход¹⁶⁵ предусматривает использование гомогенного редокс-катализа, когда снижение (по абсолютной

Таблица 2. Выходы продуктов прямого и медиаторного препаративного электролиза^a арил- и винилгалогенидов в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$.^{163–165}

Субстрат	Потенциал проведения электролиза, В	Продукт	Препаративный выход, %
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ I	−1.95	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Fp ^b	0–1
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ I	Циклирование от −1.95 до −1.55	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Fp	2–3
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ I в присутствии <i>o</i> -NCC ₆ H ₄ CN ^c	−1.80	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Fp	43.0
PhI	−1.90	C ₆ H ₅ Fp	5.0
PhI	Циклирование от −1.90 до −1.55	C ₆ H ₅ Fp	15.0
PhI в присутствии <i>o</i> -NCC ₆ H ₄ CN ^c	−1.75	C ₆ H ₅ Fp	45.0
PhCH=CHI	−1.55	PhCH=CHFp	12.5
PhCH=CHI	Циклирование от −1.90 до −1.55	PhCH=CHFp	19.0
PhCH=CHI в присутствии <i>o</i> -NCC ₆ H ₄ CN ^c	−1.75	PhCH=CHFp	28.0

^a Условия проведения электролиза: Hg, Bu₄NBF₄ (0.25 моль·л^{−1}), MeCN, Ag⁺/AgCl/KCl, 20°C. ^b Fp = CpFe(CO)₂. ^c Концентрация фталонитрила — 5·10^{−4} моль·л^{−1}.

величине) потенциала начала реакции достигается за счет введения в систему подходящей обратимой редокс-пары A/A^{•−} — медиатора,[†] осуществляющего перенос электрона от электрода на арил- или винилгалогенид.



R — арил, винил.

Гомогенный редокс-катализ позволяет вовлечь в реакцию и такие субстраты, для которых замены материала электрода оказывается недостаточно для достижения положительного значения величины $\Delta E = E_{\text{RHal}}^{\text{Red}} - E_{\text{FeR}(\text{CO})_2\text{Cp}}^{\text{Red}}$ (например, *n*-иодтолуол, а также бромстиролы и Z-бромстильбен). Кроме того, при использовании данного подхода удается увеличить выход продуктов нуклеофильного замещения для субстратов, которые формально попадают в зону возможной активации реакции при замене материала электрода, но значение ΔE для них остается слишком мало, — например, для иодбензола (табл. 2).

[†] Исследование широкого круга потенциальных медиаторов показало, что для обсуждаемой реакции оптимальным является фталонитрил.¹⁶⁵

Таблица 3. Результаты препаративного электролиза^a смеси винилгалогенидов RCF=CFX и биядерного комплекса [CpFe(CO)₂]₂.¹⁶⁷

R	X	Конфигурация субстрата	Продукт нуклеофильного замещения	Конфигурация продукта	Препаративный выход, %
(CF ₃) ₃ C	F		(CF ₃) ₃ CCF=CFFp	Z	40
				E	Следы
(CF ₃) ₃ C	Cl	Z	(CF ₃) ₃ CCF=CFFp	Z	15
				E	Следы
(CF ₃) ₃ C	Br	Z	(CF ₃) ₃ CCF=CFFp	Z	14
				E	Следы
Ph	F		PhCF=CFFp	Z	42
				E	5
Ph	Cl	Z	PhCF=CFFp	Z	32
				E	3
Ph	Cl	E	PhCF=CFFp	Z	10
				E	5

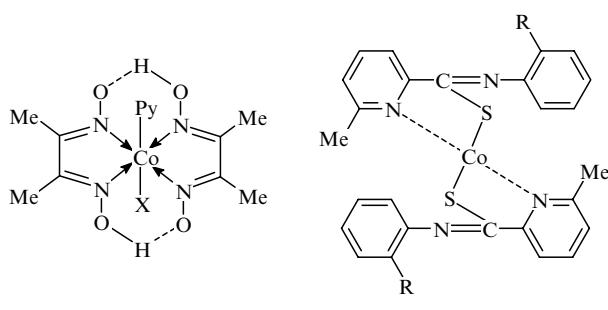
^a Условия проведения электролиза: Hg, Bu₄NBF₄ (0.25 моль·л⁻¹), MeCN, Ag⁺/AgCl/KCl, 20°C.

Таким образом, в работе¹⁶⁵ впервые экспериментально показано, что применение гомогенного редокс-катализа позволяет осуществлять электрохимически активируемые реакции металлоорганических соединений в условиях, когда продукты оказываются редокс-неустойчивыми при прямой электрохимической активации. Это значительно расширило границы применимости электрохимической активации, в первую очередь для синтеза σ-металлоорганических соединений.

Разработанный подход позволил осуществить препаративный синтез около двадцати различных арильных и винильных производных CpFe(CO)₂, содержащих σ-связь C(sp²)—металл, причем особенно высокие выходы продуктов достигаются при использовании гомогенного редокс-катализа.

Изучение стереохимии продуктов реакции (табл. 3) показало, что независимо от конфигурации исходного винилгалогенида всегда значительно преобладает продукт с транс-расположением металлоорганической группы и органического радикала. Это объясняется тем, что на стадии генерирования анион-радикала происходит изомеризация с образованием наиболее устойчивой конфигурации (схема 5).

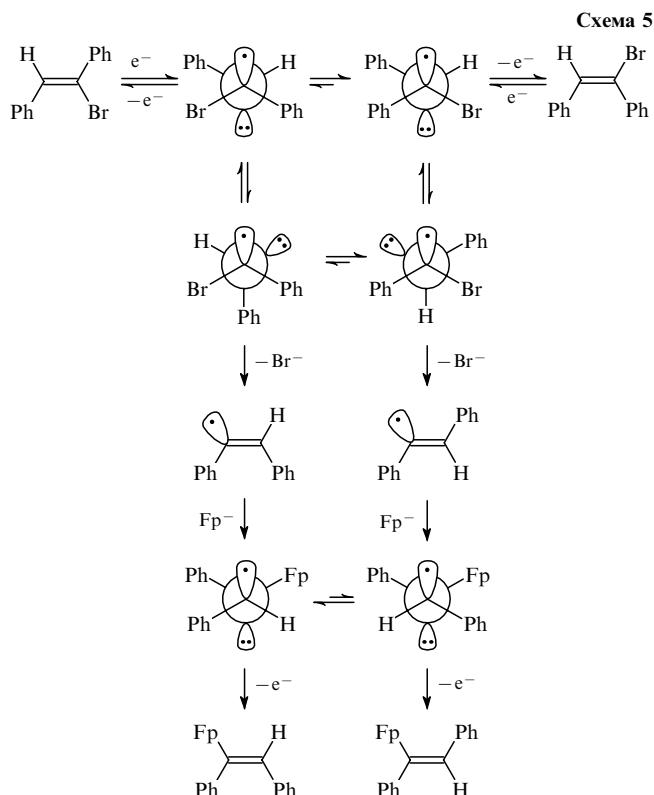
С использованием электрохимической активации можно арилировать¹⁶⁸ комплексы Co(II) и Co(III) с хелатирующими лигандами, содержащими атомы азота и серы, например:



X = Py, Hal.

R = Me, OMe.

Суть предложенного в работе¹⁶⁸ «иодониевого метода» состоит в том, что в качестве арилирующих агентов приме-

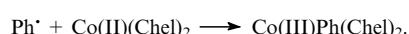
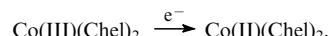
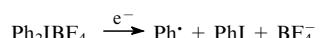


няют соли дифенилиодония, в том числе содержащие различные заместители в бензольном кольце.



Chel — хелатирующий лиганд.

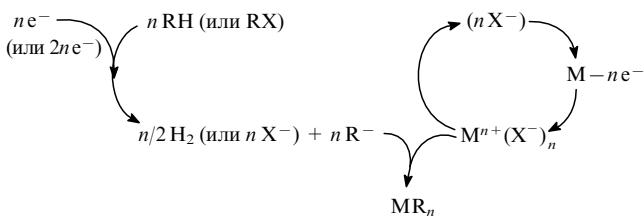
В реакцию арилирования можно вводить не только комплексы Co(II), но и комплексы Co(III), которые, как правило, более устойчивы и доступны. Но в этом случае необходима электрохимическая активация обоих реагентов.



Следует отметить, что применение дифенилиодониевых солей в качестве арилирующих агентов имеет несомненное преимущество по сравнению с традиционно используемыми в S_nRNI-реакциях галогенбензолами, так как первые позволяют получать фенильные радикалы в результате электрохимической активации при гораздо меньших катодных перенапряжениях.

3. Электросинтез с использованием растворимых электродов

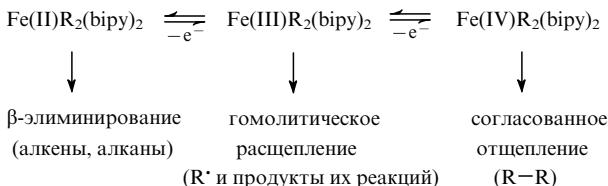
Еще один распространенный электрохимический подход к синтезу металлоорганических соединений заключается в использовании растворимых (или, как их иногда называют, «жертвенных») анодов. В ячейке с неразделенным анодным и катодным пространствами на аноде происходит растворение металла, а на катоде восстанавливаются органический субстрат и образуются анионы, которые должны быть достаточно стабильны во избежание побочной реакции с растворителем.^{28, 169–171}



Известны примеры синтезов с использованием анодов из Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Pb, Sn и различных лигандов.^{172–175}

В работе¹⁷⁶ сопоставлены традиционный химический и электрохимический методы синтеза комплексов переходных металлов с азотсодержащими лигандами. Показано, что преимуществом использования «жертвенных» анодов является возможность получения комплексов Cu, Ni, Co, Pd, Zn и Cd в одну стадию и с высокими выходами.

Электрохимическое расщепление σ -связи углерод–металл в большинстве случаев приводит к образованию органических радикалов, дальнейшие превращения которых определяются¹⁷⁷ значением прикладываемого потенциала и составом раствора.



V. Электрохимически активируемые реакции с участием «электронных губок»

Рассматривая электрохимическую активацию реакций с участием металлоорганических соединений, можно выделить два основных типа процессов:

1) электрохимическая активация связей различных типов (C–Hal, C–M, M–Hal, M–M и др.), приводящая к их разрыву и образованию активных реакционноспособных частиц (катионов, анионов, радикалов);

2) активация посредством переноса одного или нескольких электронов, сопровождающаяся изменением электронной структуры молекулы и, следовательно, ее свойств, но протекающая без разрыва связей.

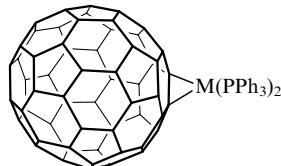
В рассмотренных выше реакциях осуществлялась активация первого типа. Приведем некоторые примеры процессов второго типа.

Системы, способные обратимо последовательно принимать или отдавать несколько (три и более) электронов, называются «электронные губки». Перенос электрона на такие системы вызывает активацию всей молекулы и изменение ее свойств (например, каталитических, спектральных и т.д.), но не приводит к разрыву какой-либо связи. Описано довольно много подобных систем,^{178, 179} однако в настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением двух — фталоцианиновых комплексов и производных фуллеренов, для которых известны электрохимически активируемые реакции с участием металлоорганических соединений.

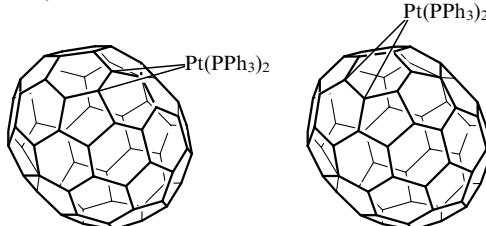
1. Электросинтез экзоэдрагальных металлокомплексов C₆₀ и C₇₀

Фуллерены и их производные обладают уникальной способностью обратимо последовательно принимать до шести электронов, что делает их весьма перспективными участни-

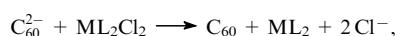
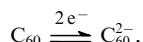
ками окислительно-восстановительных процессов. Недавно^{180, 181} нами предложен электрохимический метод синтеза экзоэдрагальных комплексов C₆₀ и C₇₀ состава C₆₀ML₂ (M = Pd, Pt; L₂ = (Ph₃P)₂, бис(дифенилфосфино)ферроцен (dppf), дифенилфосфиноциамантрен) и C₇₀Pt(PPh₃)₂ (смесь двух изомеров) из простых и устойчивых неорганических солей (MCl₂) или комплексов двухвалентных металлов платиновой группы (ML₂Cl₂).



M = Pd, Pt.

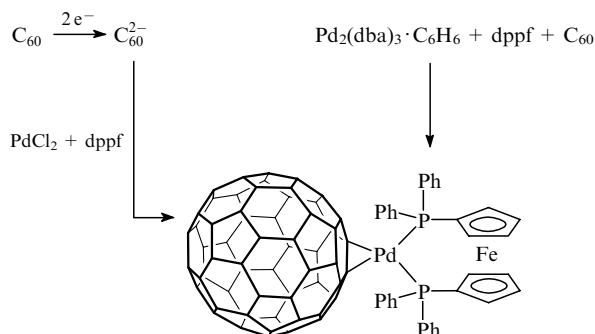


При этом реакционноспособные, чувствительные к кислороду воздуха комплексы нульвалентных металлов можно генерировать *in situ*, используя в качестве восстанавливающего агента полученные электрохимически дианионы C₆₀²⁻ или C₇₀²⁻. Здесь фуллерен выполняет двойственную роль: он одновременно является и переносчиком электронов (медиатором), и одним из структурообразующих реагентов.

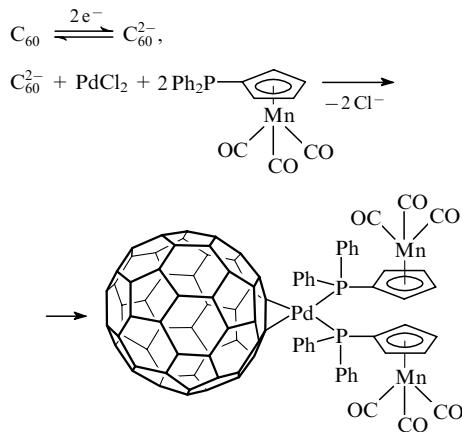


Одно из преимуществ метода — возможность синтеза чистого монометаллического комплекса без примеси полиметаллизированных фуллеренов. Это связано с тем, что за переносом электрона следует быстрая реакция C₆₀ с образовавшимся *in situ* соединением ML₂, а последние получаются в строго эквимольном соотношении.

С использованием данного подхода были синтезированы также новые экзоэдрагальные гетерополиметаллические комплексы [60]-фуллерена, содержащие атомы Pd, Fe и Mn.^{182, 183}

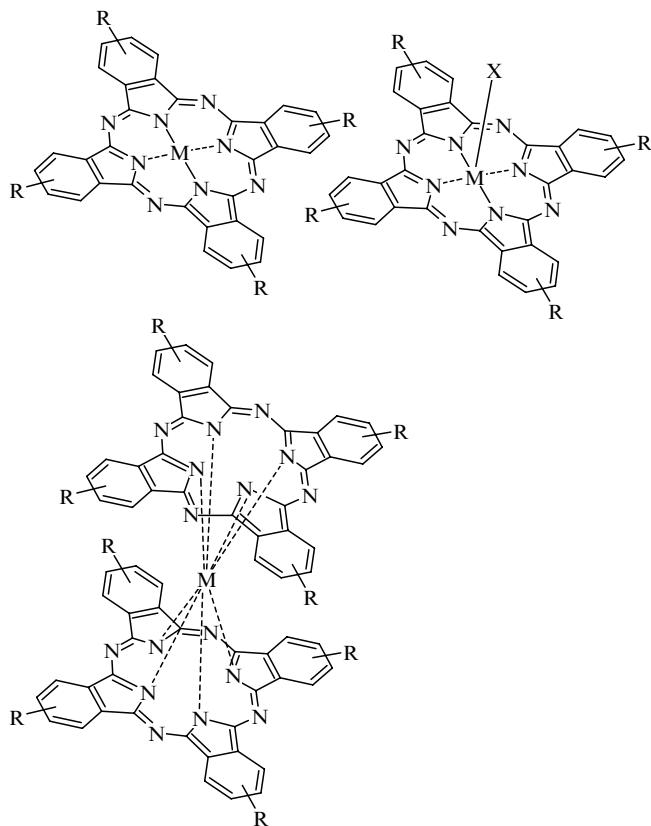


dba — дibenзилиденациетон;



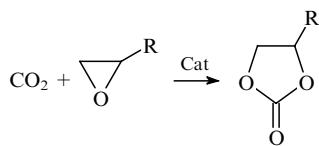
2. Электрохимически активируемые реакции фталоцианинов

Типичные представители класса «электронных губок» — моно- и дифталоцианиновые комплексы металлов.



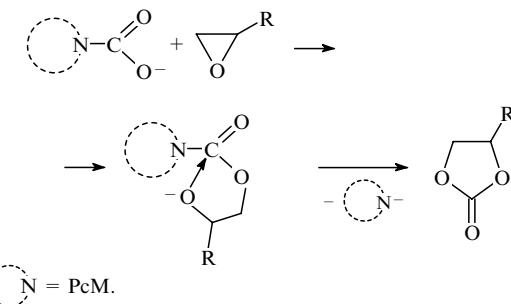
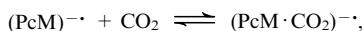
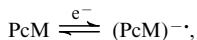
Недавно показано,¹⁸⁴ что некоторые дифталоцианиновые комплексы способны претерпевать восемь обратимых и квазиобратимых редокс-переходов в анодной и катодной областях. Благодаря этому свойству они являются весьма перспективными участниками различных окислительно-восстановительных процессов, в частности электроакаталитических. В разделе III.1 приведены примеры электроакаталитического восстановления CO_2 с помощью различных комплексов с макроциклическими азотсодержащими лигандами, в том числе фталоцианиновыми. Рассмотрим еще один пример электрохимически активируемой реакции фталоцианинов, в которой электрохимический перенос электрона используется для активации катализатора.

Известно,¹⁸⁵ что реакция связывания CO_2 эпоксидами, приводящая к образованию алкиленкарбонатов, катализируется металлофталоцианинами. Однако она протекает в жестких условиях: автоклав, высокие температура и давление. Оказалось,⁷⁴ что при использовании в качестве катализаторов электрохимически восстановленных форм металлофталоцианинов эта реакция идет при 20°C и атмосферном давлении в соответствии со схемой



R = Me, CH_2Cl .

Электрохимическая активация катализатора и последующая нуклеофильная атака происходят так:



$\text{N} = \text{PcM}$.

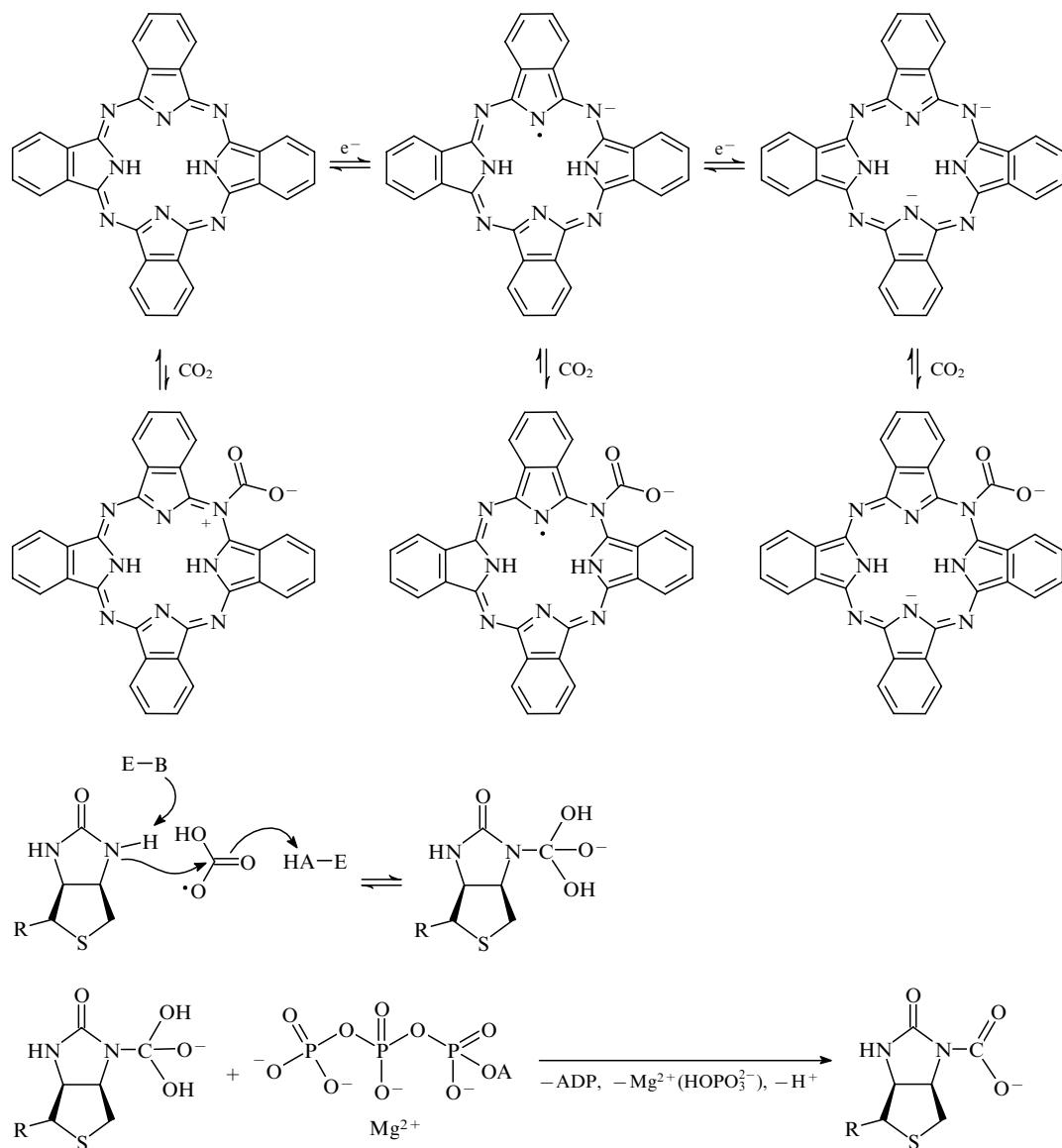
Таким образом, электрохимически восстановленные формы металлофталоцианинов проявляют гораздо большую катализическую активность, чем нейтральные формы. В качестве катализаторов данной реакции могут быть использованы как моно-, так и дифталоцианиновые комплексы, однако преимуществом последних является то, что они позволяют осуществлять электрохимически активируемую реакцию связывания CO_2 при малой катодной поляризации (потенциалы первых волн восстановления для Pc_2M составляют от $+0.01$ до -0.65 В относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$).^{74, 104, 186}

Исследование влияния способа иммобилизации катализатора на эффективность катализитического процесса показало, что она максимальна в случае аминозамещенных моно- и дифталоцианиновых комплексов (${}^{\text{NH}_2}\text{PcM}$ и ${}^{\text{NH}_2}\text{Pc}_2\text{M}$ соответственно), электрополимеризованных на гладких электродах. Число оборотов такого катализатора достигает 10^4 – 10^5 , что близко к эффективности природных ферментов.¹⁸⁷

Мономер	NH_2PcCu	NH_2PcCo	NH_2PcPd	$\text{NH}_2\text{Pc}_2\text{Lu}$	$\text{NH}_2\text{Pc}_2\text{Er}$
Число оборотов Cat за 75 мин	$2.65 \cdot 10^5$	$4.7 \cdot 10^3$	$1.05 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^4$	$7.0 \cdot 10^3$

Интересно отметить, что карбоксилсодержащие аддукты, образующиеся под действием фталоцианиновых комплексов и биотина (кофермента, с помощью которого в живых организмах происходит связывание CO_2 и перенос его на органические молекулы), структурно близки: в обоих случаях в них присутствует фрагмент, аналогичный карбаминовой кислоте (схема 6).

Схема 6



ADP — аденоцидифосфат, А — аденоzin; R = $(CH_2)_4COOH$.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что моделирование действия активных центров ферментов, работающих по механизму переноса протона, процессами, происходящими по редокс-механизму, возможно, но только на уровне «один и тот же интермедиат (в данном случае — резонансно-стабилизированный плоский N-анион) — один и тот же продукт».¹⁸⁸

* * *

Из представленного материала видно, что, хотя в литературе имеется много работ по электрохимически активируемым реакциям с участием металлоорганических соединений, перечень типов реакций достаточно ограничен. Подавляющее большинство публикаций посвящено превращениям в координационной сфере комплексов переходных металлов и электрокатализу. Поэтому разработка новых электрохимических подходов к синтезу металлоорганических соединений и проведению реакций с их участием является по-прежнему весьма актуальной задачей. В данном обзоре мы попытались продемонстрировать всю широту возможностей органи-

ческой электрохимии и тем самым способствовать внедрению электрохимических методов в повседневную практику химиков-металлооргаников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-33147 и № 00-03-32888) и научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры».

Литература

1. M.Chanon. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 209 (1985)
2. R.L.Rich, H.Taube. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2608 (1954)
3. F.Basolo, M.L.Morris, R.G.Pearson. *Discuss. Faraday Soc.*, **29**, 80 (1960)
4. F.Basolo, P.H.Wilks, R.G.Pearson, R.G.Wilkins. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 161 (1958)
5. F.Basolo, A.F.Messing, P.H.Wilks, R.G.Wilkins, R.G.Pearson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 203 (1958)
6. F.Basolo, R.G.Pearson. *Mechanisms of Inorganic Reactions*. Wiley, New York, 1967

7. N.Kornblum, R.E.Michel, R.C.Kerber. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5662 (1966)
8. N.Kornblum. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 734 (1975)
9. J.F.Bunnell. *Acc. Chem. Res.*, **11**, 413 (1978)
10. G.A.Russel, W.C.Danen. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5663 (1966)
11. G.A.Russel. *Spec. Publ. Chem. Soc.*, **24**, 271 (1970)
12. J.M.Saveant. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 323 (1980)
13. M.Julliard, M.Chanon. *Chem. Rev.*, **83**, 425 (1983)
14. A.J.L.Pombeiro. *New J. Chem.*, **21**, 649 (1997)
15. D.Astruc. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 643 (1988)
16. D.Astruc. *Chem. Rev.*, **88**, 1189 (1988)
17. D.Astruc. *L'Acta Chim.*, **7**, 69 (1996)
18. M.C.Baird. *Chem. Rev.*, **88**, 1217 (1988)
19. F.Battaglini, E.J.Calvo, F.Doctorovich. *J. Organomet. Chem.*, **547**, 1 (1997)
20. M.Venturi, A.Credi, V.Balzani. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 233 (1999)
21. A.M.Allgeier, C.A.Mirkin. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 894 (1998)
22. О.Н.Ефимов, В.В.Стрелец. *Успехи химии*, **57**, 228 (1988)
23. J.K.Kochi. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*. Academic Press, New York, 1978
24. *Topics in Organic Electrochemistry*. Plenum, New York; London, 1986
25. J.W.Hershberger, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 212 (1982)
26. B.B.Стрелец. *Электрохимия*, **32**, 6 (1996)
27. D.Astruc. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry*. VCH, New York, 1995
28. L.Walder. In *Organic Electrochemistry*. (Eds H.Lund, M.M.Baizer). Marcel Dekker, New York; Basel; Hong Kong, 1991. P. 809
29. M.Lacoste, M.H.Delville-Desbois, N.Ardoine, D.Astruc. *Organometallics*, **16**, 2343 (1997)
30. B.T.Donovan-Merkert, P.H.Rieger, W.E.Geiger. *Organometallics*, **18**, 3194 (1999)
31. L.K.Yeung, J.E.Kim, Y.K.Chung, P.H.Rieger, D.A.Sweigart. *Organometallics*, **15**, 3891 (1996)
32. T.Al Salih, M.T.Duarte, J.J.R.Frausto de Silva, A.M.Galvao, M.F.C.Guedes da Silva, P.B.Hitchcock, D.L.Hughes, C.J.Pickett, A.J.L.Pombeiro, R.L.Richards. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3015 (1993)
33. C.Amatore, J.-N.Verpeaux, A.Madonik, M.-H.Desbois, D.Astruc. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 200 (1988)
34. P.Federlin, J.-M.Kern, A.Rastegar, P.A.Marnot, J.P.Savage. *New J. Chem.*, **14**, 9 (1990)
35. R.D.Rieke, H.Kojima, K.Ofele. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6735 (1976)
36. M.F.C.Guedes da Silva, P.B.Hitchcock, D.L.Hughes, K.Marjani, A.J.L.Pombeiro, R.L.Richards. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3725 (1997)
37. W.E.Geiger, M.J.Shaw, M.Wünsch, C.E.Barnes, F.H.Foersterling. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2804 (1997)
38. M.J.Shaw, W.E.Geiger, J.Hyde, C.White. *Organometallics*, **17**, 5486 (1998)
39. L.Pospisil, J.Fiedler, D.Osella, C.Nervi. *J. Electroanal. Chem.*, **412**, 147 (1996)
40. A.Inagaki, Y.Takaya, T.Takemori, H.Suzuki, M.Tanaka, M.Haga. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 625 (1997)
41. C.Amatore, A.Ceccon, S.Santi, J.-N.Verpeaux. *Chem. Eur. J.*, **3**, 279 (1997)
42. R.H.Magnuson, R.Meirowitz, S.J.Zulu, W.P.Giering. *Organometallics*, **2**, 460 (1983)
43. D.Miholová, A.A.Vlček. *J. Organomet. Chem.*, **240**, 413 (1982)
44. B.A.Narayanan, C.Amatore, C.P Casey, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6351 (1983)
45. W.E.Silverthorn. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 842 (1980)
46. М.Г.Петерлейтнер, Л.И.Денисович, Д.Н.Кравцов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 442 (1988)
47. O.V.Gusev, L.N.Morozova, T.A.Peganova, M.G.Peterleitner, S.M.Peregudova, L.I.Denisovich, P.V.Petrovskii, Yu.F.Oprunenko, N.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **493**, 181 (1995)
48. S.Lee, S.R.Lovelace, D.J.Arford, S.J.Geib, S.G.Weber, N.J.Cooper. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4190 (1996)
49. O.V.Gusev, M.G.Peterleitner, M.A.Ievlev, A.M.Kal'sin, P.V.Petrovskii, L.I.Denisovich, N.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **531**, 95 (1997)
50. Y.Hayashi, M.Osawa, Y.Wakatsuki. In *First International Forum on Hyper-Molecular Structure*. Amsterdam, 1996. P. 35
51. O.V.Gusev, M.A.Ievlev, M.G.Peterleitner, S.M.Peregudova, L.I.Denisovich, P.V.Petrovskii, N.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **534**, 57 (1997)
52. О.В.Гусев, М.А.Иевлев, М.Г.Петерлейтнер, С.М.Перегудова, Л.И.Денисович, П.В.Петровский, Н.А.Устинюк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1691 (1996)
53. A.E.Stiegman, A.S.Goldman, C.E.Philbin, D.R.Tyler. *Inorg. Chem.*, **25**, 2976 (1986)
54. Ю.Г.Будникова, Г.К.Будников. *Журн. общ. химии*, **65**, 1517 (1995)
55. M.C.Chakravorti, R.Subramanian. *Coord. Chem. Rev.*, **135**, 65 (1994)
56. A.E.Shilov, G.B.Shul'pin. *Chem. Rev.*, **97**, 2879 (1997)
57. J.Costamagna, G.Ferraudi, B.Matsuhino, M.Campos-Valette, J.Canales, M.Villagran, J.Vargas, M.F.Aquirre. *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 125 (2000)
58. P.Vasudevan, N.Phougat, A.K.Shukla. *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 591 (1996)
59. T.A.Bazhenova, A.E.Shilov. *Coord. Chem. Rev.*, **144**, 69 (1995)
60. H.B.Mark Jr., J.F.Rubinson, J.Krotine, W.Vaughn, M.Goldshmidt. *Electrochim. Acta*, **45**, 4309 (2000)
61. M.Shibata, K.Murase, N.Furuja. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 1121 (1998)
62. E.Lamy, L.Nadjo, J.-M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 403 (1977)
63. H.Noda, S.Ikeda, Y.Oda, K.Imai, M.Maeda, K.Ito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2459 (1990)
64. Y.Hori, K.Kikuchi, A.Murata, S.Suzuki. *Chem. Lett.*, 897 (1986)
65. T.R.O'Toole, B.P.Sullivan, M.R.M.Bruce, L.D.Margerum, R.W.Murray, T.J.Meyer. *J. Electroanal. Chem.*, **259**, 217 (1989)
66. A.Gennaro, A.A.Isse, E.Vianello. *J. Electroanal. Chem.*, **289**, 203 (1990)
67. E.Fujita, B.S.Brunschwig, T.Ogata, S.Yanagida. *Coord. Chem. Rev.*, **132**, 195 (1994)
68. J.-P.Collin, J.-P.Sauvage. *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 245 (1989)
69. P.Christensen, A.Hamnett, A.V.G.Muir, J.A.Timney. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1455 (1992)
70. P.Christensen, A.Hamnett, A.V.G.Muir, J.A.Timney, S.Higgins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 459 (1994)
71. W.I.Albery, P.Barron. *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 79 (1982)
72. *Electrochemical and Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide*. Elsevier, Amsterdam, 1993
73. J.Costamagna, G.Ferraudi, J.Canales, J.Vargas. *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 221 (1996)
74. Т.В.Магдесиева, С.В.Милованов, Б.В.Локшин, С.С.Клеменкова, Л.Г.Томилова, К.П.Бутин, Н.С.Зефиров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2205 (1998)
75. 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
76. T.Yoshida, T.Iida, T.Shirasaji, R.Lin, M.Kaneko. *J. Electroanal. Chem.*, **344**, 355 (1993)
77. H.Tanabe, K.Ohno. *Electrochim. Acta*, **32**, 1121 (1987)
78. E.R.Savinova, S.A.Yashnik, E.N.Savinov, V.N.Parmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 249 (1992)
79. T.Yoshida, K.Kamato, M.Tsukamoto, T.Iida, D.Schlettwein, D.Wöhrle, M.Koneko. *J. Electroanal. Chem.*, **385**, 209 (1995)
80. S.Meshitsuka, M.Ichikawa, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 158 (1974)
81. D.Masheder, K.P.J.Williams. *J. Raman Spectrosc.*, **18**, 391 (1987)
82. M.N.Mahmood, D.Masheder, C.J.Harty. *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 1223 (1987)
83. C.M.Lieber, N.S.Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5033 (1984)

84. P.Christensen, S.Higgins. *J. Electroanal. Chem.*, **387**, 127 (1995)
85. M.Tezuka, M.Iwasaki. *Chem. Lett.*, 241 (1993)
86. M.Hammouche, D.Lexa, J.-M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 347 (1988)
87. N.Furuya, S.Koide. *Electrochim. Acta*, **36**, 1309 (1991)
88. M.Fujihira, Y.Hirata, K.Suga. *J. Electroanal. Chem.*, **292**, 199 (1990)
89. C.de Alwis, J.A.Crayston, T.Cromie, T.Eisenblätter, R.W.Hay, Y.D.Lampeka, L.V.Tsymbal. *Electrochim. Acta*, **45**, 2061 (2000)
90. J.-P.Collin, A.Jouaiti, J.-P.Sauvage. *Inorg. Chem.*, **27**, 1986 (1988)
91. M.Beley, J.-P.Collin, R.Ruppert, J.-P.Sauvage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1315 (1984)
92. M.Beley, J.-P.Collin, R.Ruppert, J.-P.Sauvage. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7461 (1986)
93. C.B.Balasz, F.C.Anson. *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 325 (1992)
94. F.Abba, G.De Santis, L.Fabbrizzi, M.Licchelli, A.M.M.Lanfredi, P.Pallavicini, A.Poggi, F.Ugozzoli. *Inorg. Chem.*, **33**, 1366 (1994)
95. M.N.C.D.Sauthier, A.Deronzier, R.Ziessell. *Inorg. Chem.*, **33**, 2961 (1994)
96. S.C.Rasmussen, M.M.Richter, E.Yi, H.Place, K.J.Brewer. *Inorg. Chem.*, **29**, 3926 (1990)
97. R.J.Haines, R.E.Wittrig, C.P.Kubiak. *Inorg. Chem.*, **33**, 4723 (1994)
98. J.A.R.Sende, C.R.Arana, L.Hernandez, K.T.Potts, M.Keshavarz-K, H.D.Abruña. *Inorg. Chem.*, **34**, 3339 (1995)
99. H.C.Hurrell, A.-L.Mogstad, D.A.Usifer, K.T.Potts, H.D.Abruña. *Inorg. Chem.*, **28**, 1080 (1989)
100. C.Arana, S.Yan, M.Keshavarz-K, K.T.Potts, H.D.Abruña. *Inorg. Chem.*, **31**, 3680 (1992)
101. C.Arana, M.Keshavarz-K, K.T.Potts, H.D.Abruña. *Inorg. Chim. Acta*, **225**, 285 (1994)
102. K.Ogura, M.Higasa, J.Yano, N.Endo. *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 373 (1994)
103. K.Ogura, H.Sugihara, J.Yano, M.Higasa. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 419 (1994)
104. Т.В.Магдесиева, И.В.Жуков, Л.Г.Томилова, О.В.Коренченко, И.П.Калашникова, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 379 (2001)
105. C.I.Smith, J.A.Crayston, R.W.Hay. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3267 (1993)
106. M.Shionoya, E.Kimura, Y.Iitaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9237 (1990)
107. T.Atouchi, A.Aramata, A.Kazusaka, M.Enyo. *J. Electroanal. Chem.*, **318**, 309 (1991)
108. Z.Y.Zeng, S.I.Gupta, H.Huang, E.B.Yeager. *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 973 (1991)
109. T.Abe, H.Imaya, T.Yoshida, S.Tokita, D.Schlettwein, D.Wöhrle, M.Koneko. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 315 (1997)
110. Т.В.Магдесиева, И.В.Жуков, Д.Н.Кравчук, О.А.Семенихин, Л.Г.Томилова, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, (2002) (в печати)
111. K.Koga, N.Morohuma. *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 330 (1993)
112. I.Bhugun, D.Lexa, J.-M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5015 (1994)
113. I.Bhugun, D.Lexa, J.-M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1769 (1996)
114. K.P.Butin, Yu.M.Kiselev, T.V.Magdesieva, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **235**, 127 (1982)
115. M.Maggini, A.Karlsson, G.Scorrano, G.Sandonà, G.Farnia, M.Prato. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1994)
116. J.Zhang, W.J.Pietro, A.B.P.Lever. *J. Electroanal. Chem.*, **403**, 93 (1996)
117. A.Jutand, A.Mosleh. *J. Org. Chem.*, **62**, 261 (1997)
118. P.W.Jennings, D.G.Pilsbury, J.L.Hall, V.T.Brice. *J. Org. Chem.*, **41**, 719 (1976)
119. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **65**, 1536 (1995)
120. Ю.Г.Будникова, Д.Г.Яхваров, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **68**, 1123 (1998)
121. C.Amatore, A.Jutand. *Organometallics*, **7**, 2203 (1988)
122. *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. Kodansha, Tokyo, 1995
123. C.Gosmini, J.Y.Nedelec, J.Perichon. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1941 (1997)
124. I.Toshiyuki, E.Sachie, K.Michiyo, O.Hiroyuki, T.Hideo, T.Shigeru. *Electrochim. Acta*, **42**, 2133 (1997)
125. Yu.G.Budnikova, Yu.M.Kargin, J.-Y.Nedelec, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **575**, 63 (1999)
126. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **65**, 1660 (1995)
127. Ю.Г.Будникова, Д.Г.Яхваров, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **68**, 603 (1998)
128. S.Olivero, J.-P.Rolland, E.Duñach. *Organometallics*, **17**, 3747 (1998)
129. C.Amatore, A.Jutand. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 755 (1990)
130. C.Amatore, A.Jutand. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2819 (1991)
131. J.F.Fauvarque, C.Chevrot, A.Jutand, M.François, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **264**, 273 (1984)
132. L.Garnier, Y.Rollin, J.Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **367**, 347 (1989)
133. J.Y.Nedelec, J.Perichon, M.Troupel. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 150 (1991)
134. A.Jutand, S.Negri. *Eur. J. Org. Chem.*, 1811 (1998)
135. J.-G.Folest, J.-M.Duprilot, J.Perichon. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2633 (1985)
136. M.Oçafrain, E.Dolhem, J.Y.Nedelec, M.Troupel. *J. Organomet. Chem.*, **571**, 37 (1998)
137. C.Amatore, E.Carre, A.Jutand, H.Tanaka, S.Torii, I.Ciarotto, I.Carelli. *Electrochim. Acta*, **42**, 2143 (1997)
138. M.Troupel, J.Robin, G.Meyer, J.Perichon. *Nouv. J. Chim.*, **9**, 480 (1985)
139. D.Lexa, J.-M.Saveant, J.P.Saufflet. *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 159 (1979)
140. D.Lexa, J.-M.Saveant, D.L.Wang. *Organometallics*, **5**, 1428 (1986)
141. J.E.Anderson, C.-L.Yao, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **25**, 718 (1986)
142. Y.Aogama, T.Yoshida, K.Sakurai, H.Ogoshi. *Organometallics*, **5**, 168 (1986)
143. К.П.Бутин, Р.Д.Рахимов, И.Г.Ильина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 71 (1999)
144. R.Taube, H.Drevs, D.Steinborn. *Z. Chem.*, **12**, 425 (1978)
145. Р.Д.Рахимов, К.И.Грандберг, К.П.Бутин. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **40**, 1 (1999)
146. Р.Д.Рахимов, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 55 (2000)
147. Р.Д.Рахимов, Е.Р.Милаева, О.В.Полякова, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 309 (1994)
148. Р.Д.Рахимов, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2157 (1997)
149. J.-M.Saveant, M.-G.Severin, A.A.Isse. *J. Electroanal. Chem.*, **402**, 195 (1996)
150. J.-M.Saveant, M.-G.Severin, A.A.Isse. *J. Electroanal. Chem.*, **399**, 157 (1995)
151. J.-M.Saveant. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 455 (1993)
152. J.-M.Saveant. *Tetrahedron*, **50**, 10117 (1994)
153. C.P.Andrieux, C.Blocman, J.M.Dumas-Bouchiat, J.-M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3431 (1979)
154. C.Amatore, J.-M.Saveant, A.Thiebault. *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 303 (1979)
155. C.Amatore, J.Pinson, J.-M.Saveant, A.Thiebault. *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 59 (1980)
156. C.Amatore, J.Pinson, J.-M.Saveant, A.Thiebault. *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 75 (1980)
157. C.P.Andrieux, J.M.Dumas-Bouchiat, J.-M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **113**, 1 (1980)
158. C.Amatore, C.Combellas, N.-E.Lebar, A.Thiebault, J.-N.Verpeaux. *J. Org. Chem.*, **60**, 18 (1995)
159. C.Degrard, R.Prest. *J. Org. Chem.*, **55**, 5242 (1990)
160. C.Degrard. *Tetrahedron*, **46**, 5237 (1990)
161. D.Lexa, J.-M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3503 (1982)
162. Л.И.Денисович, Н.А.Устинюк, М.Г.Петерлейтер, В.Н.Виноградова, Д.Н.Кравцов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2635 (1987)
163. T.V.Magdesieva, I.I.Kukhareva, G.A.Artamkina, K.P.Butin, I.P.Beletskaya. *J. Organomet. Chem.*, **468**, 213 (1994)
164. T.V.Magdesieva, I.I.Kukhareva, G.A.Artamkina, I.P.Beletskaya, K.P.Butin. *J. Organomet. Chem.*, **487**, 163 (1995)

165. T.V.Magdesieva, I.I.Kukhareva, E.N.Shaposhnikova, G.A.Artamkina, I.P.Beletskaya, K.P.Butin. *J. Organomet. Chem.*, **526**, 51 (1996)
166. Т.В.Магдесиева, И.И.Кухарева, Г.А.Артамкина, К.П.Бутин, И.П.Белецкая. *Журн. орг. химии*, **30**, 591 (1994)
167. И.И.Кухарева, Т.В.Магдесиева, Г.А.Артамкина, И.П.Белецкая, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1523 (1996)
168. Т.В.Магдесиева, Д.Н.Кравчук, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, (2002) (в печати)
169. J.Grobe. *Comments Inorg. Chem.*, **9**, 149 (1990)
170. F.F.Said, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **58**, 1673 (1980)
171. D.G.Tuck. In *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioorganic and Organometallic Compounds*. (Eds A.J.L.Pombeiro, J.A.McCleverty). Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1993. P. 15
172. J.J.Habeeb, D.G.Tuck, F.H.Walters. *J. Coord. Chem.*, **8**, 27 (1978)
173. D.G.Tuck. *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2005 (1979)
174. А.П.Томилов, И.Н.Черных, Ю.М.Каргин. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I—III групп. Наука, Москва, 1985
175. А.П.Томилов, Ю.М.Каргин, И.Н.Черных. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы IV, V, VI групп. Наука, Москва, 1986
176. B.I.Kharisov, L.M.Blanco, A.D.Garnovskii, A.S.Burlov, L.I.Kuznetsova, L.V.Korovina, D.A.Garnovskii, T.Dieck. *Polyhedron*, **17**, 381 (1997)
177. W.Lau, J.C.Huffman, J.K.Kochi. *Organometallics*, **1**, 155 (1982)
178. D.Astruc. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 287 (2000)
179. M.-H.Delville. *Inorg. Chim. Acta*, **291**, 1 (1999)
180. T.V.Magdesieva, V.V.Bashilov, D.N.Kravchuk, P.V.Petrovskii, V.I.Sokolov, K.P.Butin. In *Fullerenes: Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 6*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998. P. 1322
181. Т.В.Магдесиева, В.В.Башилов, Д.Н.Кравчук, В.И.Соколов, К.П.Бутин. Электрохимия, **35**, 1125 (1999)
182. Т.В.Магдесиева, В.В.Башилов, Д.Н.Кравчук, В.И.Соколов, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, (2002) (в печати)
183. V.V.Bashilov, T.V.Magdesieva, D.N.Kravchuk, P.V.Petrovskii, A.G.Ginzburg, K.P.Butin, V.I.Sokolov. *J. Organomet. Chem.*, **599**, 37 (2000)
184. Т.В.Магдесиева, И.В.Жуков, Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2149 (1997)
185. Пат. 2 100 355 РФ; *Бюл. изобр.*, (36) (1997)
186. Пат. 2 141 470 РФ; *Бюл. изобр.*, (32) (1999)
187. Пат. 2 154 052 РФ; *Бюл. изобр.*, (22) (2000)
188. К.П.Бутин, Т.В.Магдесиева. *Росс. хим. журн.*, **44**, 77 (2000)

ELECTROCHEMICAL ACTIVATION OF REACTIONS INVOLVING ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

T.V.Magdesieva, K.P.Butin

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–5546*

Data on the electrochemical activation of various reactions involving organometallic compounds are generalised. Primary attention is devoted to the main types of transformation that can be performed by electrochemical electron transfer: redox activation of 16- and 18-electron complexes of transition metals as the first step of a broad range of reactions, electrocatalysis, mediator processes, and electrosynthesis of compounds containing carbon – metal σ -bonds.

Bibliography — 188 references.

Received 26th November 2001