

УДК 547.13:54.138

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА АЛКИЛЬНОЙ ГРУППЫ ОТ АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(III) К КОМПЛЕКСАМ Au(I)

Р. Д. Рахимов, К. И. Грандберг, К. П. Бутин

(кафедра органической химии)

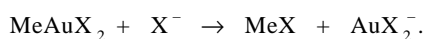
Методом циклической вольтамперометрии изучена возможность алкилирования комплексов Au(I) в ацетонитриле бис-диметилглиоксиматом метилкобальта(III). Реакция с комплексом метилкобальта катализируется анодной активацией (окислением комплекса метилкобальта).

Одним из способов получения алкильных производных металлов являются реакции переалкилирования (алкильно-го обмена) с участием алкилпроизводных какого-либо другого металла [1]. Часто для получения алкильных соединений тяжелых металлов применяют реакцию переноса алкильной группы от комплексов алкилкобальта(III), примером которых являются метилкобаламин (MeB_{12}), метилкобалоксим ($(\text{dmgH})_2\text{Co-Me}$) и др. [2, 3]. С помощью таких реагентов удается получить σ -алкильные производные Hg, Sn, Pb и других тяжелых металлов [4]. Однако для некоторых металлов реакции переалкилирования в обычных условиях, т. е. при действии Alk[Co] на M^{n+} , не происходят. Это может быть связано как с термодинамической нестабильностью алкилметалла $\text{AlkM}^{(n-1)+}$, так и с кинетическими затруднениями в процессе переалкилирования. Для преодоления кинетических затруднений обычно применяют различные каталитические методы, в том числе электрохимические.

В предыдущем сообщении [5] мы показали, что алкилирование германия в молекуле GeI_2 при действии $(\text{dmgH})_2\text{Co-Me}$, очень трудно осуществляющееся в обычных условиях [6], может быть легко проведено как при катодной активации GeI_2 (когда GeI_2 переходит в анион-радикал GeI_2^-), так и путем анодной активации $(\text{dmgH})_2\text{Co-Me}$ (когда генерируется катион-радикал $[\text{Me-Co}]^+$).

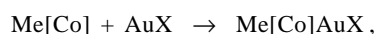
В настоящей работе мы изучили возможность применения электрохимической активации к алкилированию солей Au(I) с помощью $(\text{dmgH})_2\text{Co-Me}$. Из литературы известно [7], что соли Au(I) не реагируют в водных растворах с MeB_{12} , тогда как соли Au(III) (например, NaAuCl_4) в этих условиях медленно алкилируются, но продукт замещения далее вступает в быструю реакцию нуклеофильного замещения с отщеплением Au(I).

С х е м а 1



Соли Au(I) удается проалкилировать при добавлении в реакционную среду какого-либо окислителя, например Fe(CN)_6^{3-} или соли Au(III).

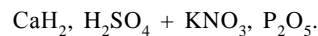
С х е м а 2



Экспериментальная часть

$(\text{AuPPh}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ был получен по известной методике [8], BrAuPPh_3^- по методике [9]. Комплексы кобальта $(\text{dmgH})_2\text{Co(Py)}$ и $(\text{dmgH})_2\text{Co(Py)Me}$ были синтезированы по методикам [10, 11].

Ацетонитрил очищали последовательной обработкой



Для электрохимических исследований был использован потенциостат ПИ-50-1.1. Рабочий электрод – платиновый диск (диаметр 3.5 мм), фоновый электролит – 0.05 М Bu_4NBF_4 , электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl (нас). Все измерения проводили в атмосфере аргона.

Результаты и их обсуждение

Изучение алкилирования солей Au(I) проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

В качестве основного объекта исследований была выбрана оксониевая соль $(\text{AuPPh}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (1), широко используемая для синтеза различных органических соединений золота. Эта соль электрохимически не окисляется в доступном интервале потенциалов (до +2.4 В) в условиях наших экспериментов и восстанавливается при значительных катодных потенциалах (-1.55 В), что облегчает анализ полученных нами кривых ЦВА.

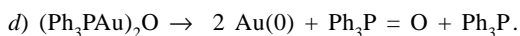
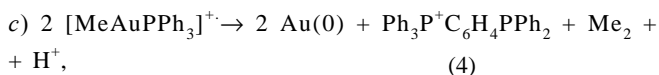
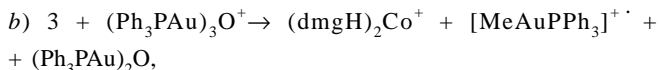
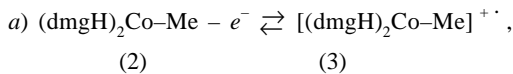
В качестве метилирующего агента использовался комплекс $(\text{dmgH})_2\text{Co(Py)Me}$ (2), ранее примененный нами для метилирования ртути [12] и германия [5].

Комплекс 2 окисляется в одноэлектронную обратимую стадию ($E^0 = 0.93$ В), за которой следует необратимый перенос электрона ($E_{p2}^{\text{Ox}} = 1.58$ В), а восстанавливается необратимо с переносом одного электрона ($E_p^{\text{Red}} = -1.72$ В).

Кривые ЦВА, полученные для эквимольной смеси соединений 1 и 2 (оба в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М), в MeCN показывают очень сложную картину, приведенную на

рисунке (эти кривые были получены при сканировании потенциала сначала в анодную область от 0.0 до 1.50 В, а затем, после изменения направления поляризации, в далекую катодную область до -1.90 В. Скорость развертки потенциала 0.2 В/с). Наблюдаемую картину можно объяснить, если предположить следующую схему процессов, протекающих в электрохимической ячейке.

С х е м а 3



Цепочка реакций начинается с электрохимического окисления комплекса 2, которое приводит к образованию достаточно стабильного катион-радикала 3 (реакция *a*). Затем следуют три химические реакции, обозначенные на схеме как *b*, *c*, *d*. В реакции *b* катион-радикал 3, как мы предполагаем, реагирует с оксониевой солью 1, превращаясь в катион $(\text{dmgH})_2\text{Co}^+$, т.е. катион-радикал 3 является донором метильного радикала. Метильный радикал в составе катион-радикала 3 вызывает реакцию радикального замещения у одного из атомов Au соединения 1, в результате которой образуются катион-радикал $[\text{MeAuPPh}_3]^{+\cdot}$ и соединение $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{O}$, в котором

два атома золота связаны кислородным мостиком.

Катион-радикал, содержащий связь Me-Au , неустойчив и, согласно предположению, сделанному в нашей предыдущей работе [13], разлагается с образованием металлического золота, фосфониевой соли 4, этана и протона (реакция *c*). Отметим, что выделение металлического золота наблюдалось недавно при электроокислении аниона $\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ [14].

Соединения Au(I) с лигандами, координированными через кислород, как известно, часто отличаются низкой термической устойчивостью и легко разлагаются с выделением металлического золота [15]. Поэтому можно предположить, что $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{O}$ будет разлагаться с образованием Au(0), трифенилфосфиноксида и трифенилфосфина (реакция *d*).

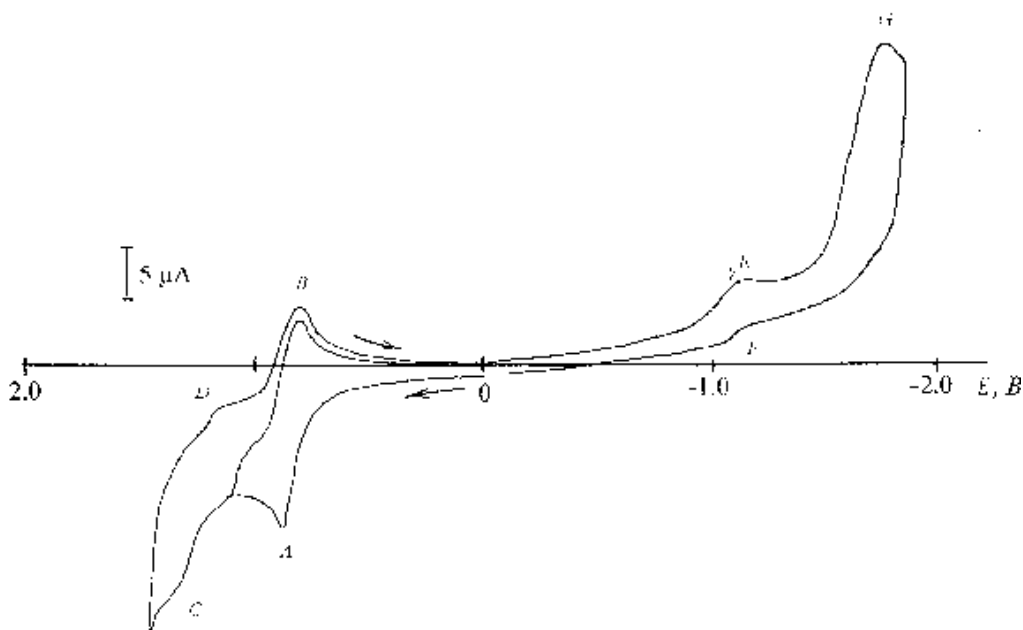
Теперь на основании схемы 3 попытаемся объяснить природу пиков, наблюдаемых на кривой ЦВА эквимольной смеси соединений 1 и 2, представленной на рисунке.

Пики *A/B* на кривой соответствуют обратимой паре $(\text{dmgH})_2\text{Co-Me}/[(\text{dmgH})_2\text{Co-Me}]^{+\cdot}$. Пик *C* мы относим к окислению PPh_3 , образующегося в реакции *d*.

Пик *D* соответствует восстановлению $(\text{dmgH})_2\text{Co}^+$, образующегося в реакции *b*, до нейтрального комплекса $(\text{dmgH})_2\text{Co(II)}$.

Пики *E/F* на кривой относятся к обратимой паре $(\text{dmgH})_2\text{Co(II)}/[(\text{dmgH})_2\text{Co(I)}]^-$. Все эти отнесения основаны на независимом исследовании соответствующих чистых соединений.

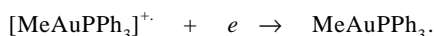
Большой по току пик *G*, вероятно, имеет сложную природу. Этот пик наблюдается при потенциале -1.71 В. В этом районе потенциалов восстанавливаются



Циклическая вольтамперограмма смеси $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{dmgH})_2\text{Co}^{\text{III}}-\text{Me}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{AuPPh}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ в CH_3CN (0.05 М Bu_4NBF_4)

(dmgH)₂Co-Me (-1.72 В для чистого соединения), оксониевая соль 1 (-1.55 В) и MeAuPPh₃ (-1.63 В). Возможно, что в условиях эксперимента эти пики не разделяются.

Следует отметить, что в обсуждаемом эксперименте изменение направления потенциала на обратное (в катодную сторону) осуществлялось в точке, соответствующей потенциалу +1.5 В (рисунок). При этом потенциале катион-радикалы [MeAuPPh₃]⁺ не образуются или образуются в малой степени, поскольку ранее нами было показано, что потенциал пика окисления MeAuPPh₃ равен +1.59 В. Поэтому не исключено, что эти катион-радикалы, образующиеся, по нашему предположению, в химической реакции (b), помимо разложения по реакции (c), могут восстанавливаться на электроде до соответствующего нейтрального стабильного соединения:



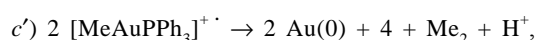
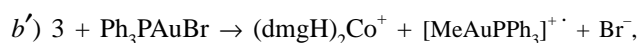
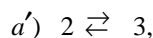
Конкуренция между разложением катион-радикала по реакции c и его восстановлением зависит от того, насколько далеко от поверхности электрода происходит химическое разложение. Чем больше реакция c «отодвинута» в раствор, тем меньшая доля катион-радикалов будет восстанавливаться и наоборот, чем больше реакция «продвинута» к электроду, тем в большей степени будет проявляться конкуренция процесса восстановления. К сожалению, мы не можем оценить количество образующегося метилированного соединения MeAuPPh₃, поскольку, как было сказано выше, если оно образуется, то не дает отдельного пика, так как этот пик входит в состав комплексного пика G. Как видно из схемы 3, в изучаемой нами реакции должно выделяться в виде металлического золота по крайней мере два из трех атомов золота, входящих в состав оксониевой соли 1 (если пренебречь реакцией c и считать, что катион-радикал [MeAuPPh₃]⁺ полностью восстанавливается). То, что в реакции выделяется много зо-

лота, можно наблюдать визуально. При сканировании потенциала от 0 до +1.50 В в течение 20–30 мин стенки электрохимической ячейки, электроды, электролитический мост покрываются пленкой металлического золота.

Если провести аналогичную реакцию, взяв не соединение 1, содержащее три атома золота, а PPh₃AuBr, в котором всего один атом золота, визуально наблюдается выделение гораздо меньшего количества золота. Кривая ЦВА в этом случае в общем аналогична кривой, наблюдаемой для смеси соединений 1 и 2. Поэтому можно предположить, что и схемы реакций для обоих соединений аналогичны.

Для бромидного комплекса последовательность протекающих реакций описывается схемой 4 с учетом всех замечаний, сделанных при обсуждении схемы 3. Единственное отличие состоит в том, что пик C в опытах с PPh₃AuBr следует отнести не только к окислению свободного трифенилфосфина, но и к окислению PPh₃AuBr (потенциал окисления чистого соединения +1.27 В [13]).

С х е м а 4



Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что перенос алкильной группы от Co(III) к Au(I) при электрохимической анодной активации возможен. Так же как и в случае GeI₂, предварительное электрохимическое окисление комплекса (dmgH)₂Co-Me катализирует реакцию переноса метильной группы от кобальта к золоту.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект 97-03-32920а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kochi J. K. / Organometallics Mechanisms and Catalysis. N.Y., 1978.
2. Craig P. J. / Organometallic Compounds in the Environment / Ed. P. J. Craig, Harlow, 1986.
3. The Biological Alkylation of Heavy Elements / Eds. P. J. Craig, F. G. Glockling. L., 1988.
4. Craig P. J. Comprehensive Organometallic Chemistry. N.Y., 1988.
5. Рахимов Р. Д., Бутин К. П. // Изв. РАН. 1997. С. 2157.
6. Mayer H. P., Rapsomaniris S. // Appl. Organometal. Chem. 1992. 6. P. 173.
7. Agnes G., Bendle S., Hill H. A. O., Williams F. R. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1971. P. 850.
8. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Дядченко В. П., Грандберг К. И. // Изв. АН. Сер. хим. 1974. С. 1661.
9. Kowala C., Swan J. // Aust. J. Chem. 1966. 19. P. 547.
10. Dodd D., Johnson M.D. // J. Organomet. Chem. 1973. 52. P. 1.
11. Schrauzer G. N., Windgassen R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. 88. P. 3738.
12. Рахимов Р. Д., Милаева Е. Р., Полякова О. В., Бутин К. П. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. С. 309.
13. Бутин К. П., Рахимов Р. Д., Дядченко В. П., Енюкова О. А. // Металлоорганическая химия. 1989. 2. С. 1401.
14. Schlueter J. A., Geiser U., Hau Wang H., VanZile M. L., Fox S. B., Laguna A., Laguna M., Naumann D. // Roy. Inorg. Chem. 1997. 36. P. 4265.
15. Паддерфет Р. Химия золота. М., 1982. С. 62.

Поступила в редакцию 08.10.98