

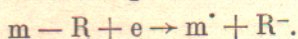
УДК 547.1'13

В. Ц. КАМПЕЛЬ, К. А. БИЛЕВИЧ, О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

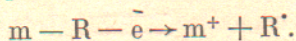
**ВОЗНИКНОВЕНИЕ ИОНОВ КАРБОНΙΑ ПРИ ОКИСЛЕНИИ  
МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ**

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 27 VII 1970)

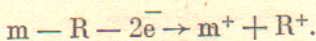
Согласно общепринятой точке зрения, возможны два основных типа разрыва связи металл — углерод: гомолитический ( $m - R \rightleftharpoons m^{\cdot} + R^{\cdot}$ ) и гетеролитический ( $m - R \rightleftharpoons m^{+} + R^{-}$ ). На основании литературных данных<sup>(1)</sup> и собственных работ по изучению реакций одноэлектронного переноса<sup>(1-6)</sup>, мы пришли к выводу, что в действительности в первом акте большинства реакций металлоорганические соединения выступают в роли либо донора, либо акцептора электрона. Восстановление металл-углеродной связи в предельном случае приводит к образованию карбаниона  $R^{-}$ :



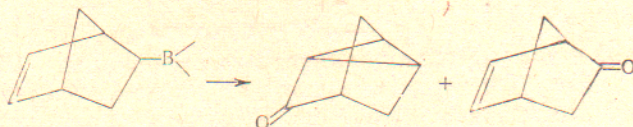
Это происходит, по-видимому, при электрохимическом восстановлении металлоорганических соединений, при их взаимодействии с анион-радикалами, некоторыми анионами и в тех случаях «нуклеофильного содействия», когда реакция протекает по типу  $S_E1$  (см. (7)). Реакции электронного переноса, приводящие к окислению связи металл — углерод, могут протекать различно. Первым следствием переноса одного электрона на молекулу окислителя является одновременное образование радикала  $R$  и катиона  $m^{*}$ :



Хорошо известна, однако, способность свободных радикалов к окислению до соответствующих ионов карбония<sup>(8, 9)</sup>:  $R^{\cdot} - e \rightarrow R^{+}$ . Таким образом, в принципе окисление металлоорганических соединений может приводить к ионам карбония в результате формально двухэлектронного окисления:



По-видимому, реакции такого типа рядом авторов уже наблюдались. Так, при окислении продукта гидроборирования норборнадиена хромовой кислотой образуется смесь двух кетонов, один из которых соответствует перегруппированному иону карбония<sup>(10)</sup>:



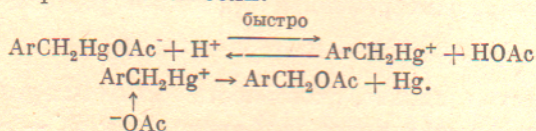
Образование органических галогенидов, простых и сложных эфиров при окислении ртутьорганических соединений солями переходных металлов и двухвалентной ртути<sup>(11-13)</sup> лучше согласуется с промежуточным

\* Образование свободных радикалов не является, таким образом, доказательством «чистого» гомолиза связи, равно как и передача группы в виде карбаниона в общем случае не означает, что в ходе реакции гетеролитическая диссоциация имеет место. Оба случая могут быть следствием одноэлектронного переноса.

образованием ионов карбония, а не свободных радикалов, как это принято считать.

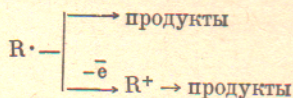
Электрохимическое окисление бутилборной кислоты приводит к смеси изомерных бутенов <sup>(14)</sup>, что, по нашему мнению, можно объяснить лишь изомеризацией бутильного катиона (бутильные радикалы дали бы преимущественно бутан с примесью бутилена и *n*-октана).

В этой связи представляло несомненный интерес изучить взаимодействие различных металлоорганических соединений с сильными окислителями. Мы обнаружили, что при окислении хлористой *n*-пропилртути и ацетатов изобутил- и бензилртути тетраацетатом свинца (избыток 10—15%) в ледяной уксусной кислоте (100—110°) образуются эфиры уксусной кислоты. При окислении ацетата бензилртути бензилацетат является главным продуктом реакции (выход 82%); дибензил при этом не обнаруживается (методом тонкослойной хроматографии). В случае алифатических соединений реакция осложняется образованием соответствующих парафинов и небольших количеств олефинов. Характерно, что окисление алифатических соединений сопровождается изомеризацией алкильных групп. Из *n*-пропилртути получена смесь *n*- и изопропилацетатов (суммарный выход 6,5%) в соотношении 3,4 : 1; изобутилртутиацетат дает смесь изо-, втор.- и трет.-бутилацетатов в соотношении 4,7 : 1 : 1,8 (суммарный выход 10,0%). Как известно (см., например, <sup>(15)</sup>), такая изомеризация типична для реакций, протекающих через промежуточное образование ионов карбония. В специально поставленных опытах было показано, что в условиях реакции ацидолиз взятых ртутноорганических соединений не имеет места. По данным Ишикава и Оучи <sup>(16)</sup>, сольволиз бензилртутиацетата даже в присутствии хлорной кислоты протекает значительно медленнее, чем его окисление ацетатом двухвалентной ртути, приводящее, как и в нашем случае, к образованию бензилацетата. Однако, по мнению авторов, последняя реакция протекает как сопряженное присоединение ионов  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  к ртутноорганической соли:



При окислении трибензилоловохлорида тетраацетатом свинца, наряду с бензилацетатом (47,1%), образуется хлористый бензил (29,9%).

Образование углеводородов при окислении алифатических металлоорганических соединений свидетельствует, по нашему мнению, о ступенчатом характере двухэлектронного окисления; возникающие в первом акте свободные радикалы в зависимости от их активности реагируют по двум направлениям:



Смесь 0,01 г-экв. металлоорганического соединения, 0,011 моля тетраацетата свинца в 50 мл ледяной уксусной кислоты нагревают 1 час при 100—110°, охлаждают, добавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор промывают раствором  $\text{NaHCO}_3$  и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Состав продуктов реакции устанавливался методом газожидкостной хроматографии. В случае окисления бензилртутиацетата и трибензилоловохлорида бензилацетат выделялся перегонкой в вакууме.

Таким образом, показана принципиальная возможность двухэлектронного окисления металл-углеродной связи, приводящего к возникновению ионов карбония.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
16 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., 37, 2162 (1968). <sup>2</sup> К. А. Bilevitch, N. N. Vubnov, O. Yu. Okhlobystin, Tetrahedron Letters, № 31, 3465 (1968). <sup>3</sup> К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, 174, 594 (1967). <sup>4</sup> К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, 191, № 1 (1970). <sup>5</sup> К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, 193, № 3 (1970). <sup>6</sup> К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2112. <sup>7</sup> И. П. Белецкая, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 12, 3 (1967). <sup>8</sup> J. K. Kochi, Science, 155, 445 (1967). <sup>9</sup> Е. Т. Денисов, Усп. хим., 40, № 1 (1971). <sup>10</sup> P. T. Lausbury, E. J. Nieuhouse, Chem. Commun., № 9, 273 (1966). <sup>11</sup> Г. А. Разуваев, М. С. Федотов, Сборн. статей общ. химии, 2, 1517 (1953). <sup>12</sup> J. H. Robson, G. F. Wright, Canad. J. Chem., 38, 1 (1960). <sup>13</sup> В. А. Нефедов, ЖОХ, 36, 122 (1966). <sup>14</sup> A. A. Humffray, L. F. G. Williams, Chem. Commun., № 24, 616 (1965). <sup>15</sup> Современные проблемы органической химии. Сборн. статей, Л., 1969. <sup>16</sup> K. Ichikawa, M. Ouchi, J. Am. Chem. Soc., 82, 3876 (1960).