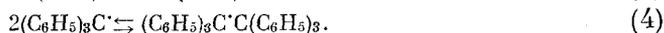
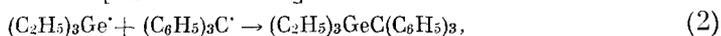
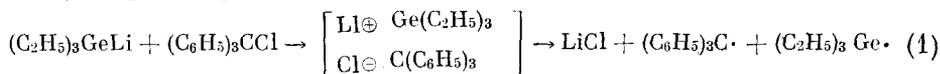


В. Т. БЫЧКОВ, Н. С. ВЯЗАНКИН, Г. А. АБАКУМОВ, О. В. ЛИНЗИНА,  
академик Г. А. РАЗУВАЕВ

**РЕАКЦИИ БИМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА**

Известно, что некоторые металлоорганические соединения, например этиллитий (<sup>1</sup>), фенилмагнийбромид (<sup>2</sup>), дивинилртуть (<sup>3</sup>), а также ряд диарилртутных соединений (<sup>4</sup>), реагируют с тритилхлоридом и родственными соединениями по механизму одноэлектронного переноса. Недавно показано, что реакции *n*-бутиллития и его изомеров с алкилгалогенидами также могут включать акт переноса электрона (<sup>5</sup>).

Для биметаллоорганических соединений такого типа реакции практически не изучены. Нами найдено, что взаимодействие триэтилгермиллития с тритилхлоридом в бензоле при эквимольном соотношении реагентов протекает с образованием LiCl (выход 91%); триэтил-(трифенилметил)-германа (63%) и тритил-радикалов (13%). Кроме того, методом г.ж.х. в реакционной смеси обнаружен гексаэтилдигерман. Такой состав продуктов может быть объяснен или протеканием обычной бимолекулярной реакции конденсации, осложненной процессом обмена галоген — металл, как это постулировалось для взаимодействия R<sub>2</sub>PLi (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) с тритилхлоридом (<sup>6</sup>), или наличием акта переноса электрона от триэтилгермиллития (донор электрона) на тритилхлорид

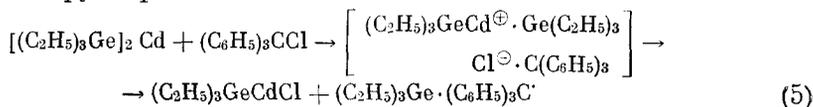


В пользу механизма одноэлектронного переноса свидетельствуют следующие наблюдения. Выход радикалов (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>•</sup> увеличивается (до 33%), если реакцию проводить с добавкой эфира. Аналогичный эффект наблюдался и в других реакциях, протекающих через стадию переноса электрона (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Методом э.п.р. установлено, что триэтилгермиллитий, подобно триметилсилилнатрию (<sup>7</sup>), является донором электрона в реакциях с такими типичными одноэлектронными акцепторами, как тетрацианэтилен (ТЦЭ), *o*- и *n*-хлоранил.

При этом непосредственно после смешения реагентов в тетрагидрофуране (ТГФ) или гексаметилфосфотриамиде (ГМФТ) наблюдаются характерные спектры анион-радикалов ТЦЭ (девяткомпонентный сигнал,  $a_N = 1,6 \text{ э}$ ) или *o*- и *n*-хлоранила (синглетные спектры). Исследования парамагнитного резонанса проводились на серийном радиоспектрометре РЭ-4301. При использовании ГМФТ стабильность образующихся анион-радикалов значительно возрастает по сравнению с ТГФ. Более сложно протекает реакция бис-(триэтилгермил)-кадмия с эквимольным количеством тритилхлорида в среде толуола. Эта реакция двухстадийна, причем первая, экзотермическая стадия характеризуется образованием радикалов (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>•</sup>; идентифицированных методом э.п.р. На второй стадии, завершающейся при ~20° за несколько суток (или при 100° за 2 часа), происходит выделение металлического кадмия (выход 100%).

Кроме того, после завершения этой стадии смесь содержит триэтилхлоргерман (43%), гексаэтилдигерман (48%), триэтил-(трифенилметил)-герман (28%) и тритил-радикалы. Их выход, судя по количеству образовавшейся при окислении перекиси тритила, составляет 46%.

Естественно предположить, что экзотермическая стадия включает акт одноэлектронного переноса и характеризуется селективным расщеплением Ge — Cd — Ge-группировки

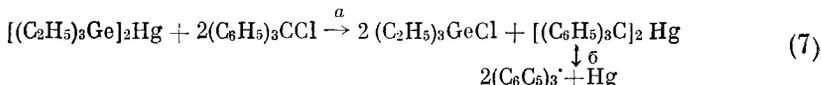


Как и в предыдущей реакции, свободные радикалы рекомбинируют в клетке (образование  $(C_2H_5)_3GeC(C_6H_5)_3$ ) или выходят в объем раствора. На второй стадии происходит распад триэтилгермилкадмийхлорида



Выделить  $(C_2H_5)_2GeCdCl$  в индивидуальном состоянии в данной реакции не удалось. Однако нами показано<sup>(8)</sup>, что при взаимодействии бис-(триэтилгермил)-кадмия с эквимольными количествами этилбромидом, 1,2-дибромэтана, бензилбромидом или аллилиодида в неполярных растворителях имеет место селективное расщепление Ge — Cd — Ge-группировки и образование  $(C_2H_5)_3GeCdX$  (X — галоген) в качестве одного из продуктов реакции. С предлагаемой схемой согласуется и тот факт, что бис-(триэтилгермил)-кадмий, как и бис-(триэтилгермил)-ртути, выступает в роли донора электрона в реакции с ТЦЭ, протекающей с образованием анион-радикалов<sup>(9)</sup>. Сигнал э.п.р. нами обнаружен также при взаимодействии бис-(триэтилгермил)-ртути с *n*-хлоранилом в бензоле. Спектр представляет собой узкий синглет ( $\Delta H = 1,7$  э), принадлежащий анион-радикалу тетрахлор-*n*-бензохинона или его комплексу с катионом  $(C_2H_5)_3Ge^{\oplus}$ . Реакция сопровождается выделением ртути.

Итак, биметаллоорганические соединения способны к одноэлектронному переносу. Вместе с тем реакция бис-(триэтилгермил)-ртути с тритилхлоридом в среде толуола (при соотношении реагентов 1 : 2) протекает, вероятно, по молекулярной схеме (четырёхцентровый механизм) с промежуточным образованием нестойкой бис-(трифенилметил)-ртути



Продуктами реакции являются ртуть (93%), триэтилхлоргерман (68%) и гексафенилэтил (~91%). Гексаэтилдигерман и триэтил-(трифенилметил)-герман в этом случае обнаружить в реакционной смеси не удалось. Отметим, что по аналогичной схеме протекают реакции бис-(триэтилгермил)-ртути с бромбензолом<sup>(10)</sup>,  $\alpha$ -бромнафталином, бензилбромидом и этилбромидом<sup>(11)</sup>, а также реакции бис-(триметилсилил)-ртути с галогенбензолами<sup>(12, 13)</sup>. Однако в этих реакциях образующиеся диарил или диалкилртутные соединения стабильны и стадия типа б) не реализуется.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
11 X 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, ДАН, 123, 870, № 5 (1958). <sup>2</sup> E. V. Mauger, J. Prakt. Chem., (2), 82, 521 (1910). <sup>3</sup> И. П. Белецкая, В. Б. Вольева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1197. <sup>4</sup> И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, О. А. Реутов, ДАН, 195, 360, № 2 (1970). <sup>5</sup> G. A. Russel, D. W. Lamson, J. Am. Chem. Soc., 91, 3967, № 14 (1969). <sup>6</sup> K. Issleib, B. Walther, Ber., 97, 3424, № 12 (1964). <sup>7</sup> H. Sakurai, A. Okada et al., Tetrahedron Letters, № 19, 1511 (1971). <sup>8</sup> N. S. Vyazankin, V. T. Burchkov et al., J. Organomet. Chem., in press. <sup>9</sup> В. Т. Бычков, Г. А. Абакумов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 892. <sup>10</sup> Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН, 151, 1326, № 6 (1963). <sup>11</sup> Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН, 155, 830, № 4 (1964). <sup>12</sup> R. Fields, R. N. Haszeldine, R. E. Nutton, J. Chem. Soc. C, 1967, 2559. <sup>13</sup> N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, J. Organomet. Chem. Rev. A, 3, 323, № 3 (1968).