

УДК 541.49

ОСНОВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ С АПРОТОННЫМИ КИСЛОТАМИ

Б. В. Локшин, А. Г. Гинзбург, Е. Б. Назарова

Рассмотрены данные по взаимодействию комплексов переходных металлов (КПМ) с апротонными кислотами, в которых КПМ играют роль оснований. Обсуждены реакции, в которых центром основности КПМ является атом переходного металла и лиганды. Рассмотрено влияние на основность центрального атома металла его положения в периодической системе и лигандного окружения, а также влияние строения комплекса, природы апротонной кислоты и среды на протекание реакции образования донорно-акцепторных комплексов между КПМ и акцепторами электропров. Систематизированы данные по взаимодействию КПМ с различными классами акцепторов: галогенидами металлов и неметаллов, галогенами, алкилгалогенидами, катионами металлов, π -кислотами, одноэлектронными окислителями.

Библиография — 136 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	223
II. Взаимодействие по атому металла	225
III. Взаимодействие кислот Льюиса с комплексами переходных металлов по лигандам	229
IV. Конкурентная координация	231
V. Реакции комплексов переходных металлов с акцепторами различных типов	234
VI. Заключение	248

I. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что многие комплексы переходных металлов (КПМ) обладают нуклеофильными свойствами и могут играть роль оснований в кислотно-основном взаимодействии. Металл в них находится в низкой степени окисления и может быть атакован различными электрофильными реагентами. Впервые основные свойства КПМ были продемонстрированы в 1955 г., когда было открыто обратимое протонирование π -комплексов по атому переходного металла¹. Работы в этой области получили в дальнейшем значительное развитие, причем решающую роль в изучении протонирования сыграли методы ИК- и ЯМР-спектроскопии²⁻⁶.

Исследование протонирования позволило получить важные данные об основности атома металла в комплексах, так как по легкости протонирования можно качественно судить об основности центрального атома металла. В частности, была установлена зависимость между легкостью протонирования и положением металла в периодической системе элементов. В рядах изоструктурных соединений с одинаковыми лигандами, различающихся только центральным атомом переходного металла, основность последнего возрастает с ростом его атомного номера в пределах одной группы. В этом смысле соединения переходных металлов резко отличаются от оснований, содержащих элементы главных групп периоди-

ческой системы, для которых при переходе к более тяжелым атомам в пределах той же группы основность уменьшается. Причина заключается в различии свойств орбиталей, участвующих в образовании донорно-акцепторных связей. Для элементов главных групп во взаимодействии участвует неподеленная пара n -электронов sp^2 - или sp^3 -гибридизованного гетероатома, т. е. соответствующие соединения являются n -основаниями. Для КПМ верхняя занятая МО является почти чистой d -орбиталью металла и занята d -электронами, т. е. эти комплексы ведут себя как d -основания.

Основные свойства КПМ проявляются не только в реакциях протонирования, но и при взаимодействии с целым рядом аprotонных кислот. Основность КПМ может проявляться в двух аспектах их реакционной способности: а) взаимодействие с подходящим по симметрии и энергии вакантной орбитали акцептором, приводящее к образованию новой химической связи донор — акцептор; б) окисление КПМ — отрыв одного электрона с верхней занятой МО без образования новой химической связи. Такое окисление может происходить как химическим путем при действии подходящего окислителя (Ag^+ , NO^+), так и электрохимически. Изучение этих реакций значительно расширяет возможности исследования основности КПМ. Эти данные важны также для понимания механизма многих реакций КПМ, например превращений в присутствии кислот Льюиса, реакций окислительного присоединения.

В данном обзоре сделана попытка систематизировать имеющийся обширный экспериментальный материал по взаимодействию с аprotонными кислотами с точки зрения основности КПМ. В данном случае под основностью мы понимаем способность КПМ образовывать донорно-акцепторные (D — A) комплексы (аддукты) с акцепторами электронов, причем координационное число (к. ч.) атома-донора увеличивается. Возможность образования аддукта зависит не только от свойств молекул-доноров, но и от типа применяемого акцептора. Прочность связи D — A определяется относительными энергиями и симметрией орбиталей D и A, участвующих в образовании связи, а также стерическими факторами. Поэтому свойства одного и того же КПМ как основания могут быть различными по отношению к разным акцепторам. Рассмотрено взаимодействие КПМ со следующими классами акцепторов электронов: аprotонные кислоты — галогениды металлов и неметаллов; галогены и алкилгалогениды; катионы металлов; π -кислоты; одноэлектронные окислители.

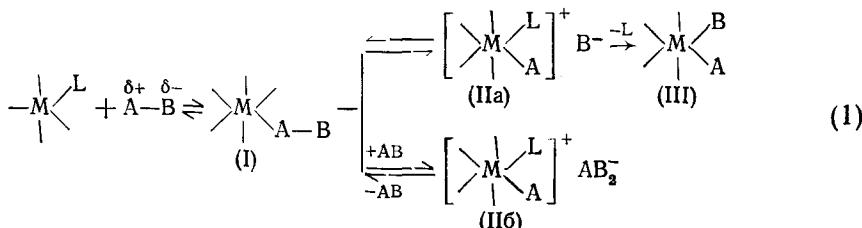
В молекулах рассматриваемых КПМ имеются несколько возможных центров основности, куда может быть направлена атака электрофила: центральный атом металла, атомы O, S или N таких лигандов, как CO, CS, NO, N₂ или CN, галогенные лиганды и, наконец, π -лиганд. Ниже показано, что реакции с аprotонными кислотами могут приводить к образованию аддуктов не только по атому металла, но и по лигандам, причем в зависимости от типа комплекса, аprotонной кислоты, условий проведения реакции, комплексы могут вести себя как d -основания, n -основания или π -основания. Иногда эти возможности осуществляются параллельно.

Уже опубликован ряд обзоров, посвященных основности комплексов переходных металлов. Однако работы^{6, 7} охватывают литературу только до 1970 г., а обзор⁸ касается главным образом основности карбонильных лигантов и является неполным.

Ниже рассмотрены отдельно реакции по центральному атому металла и по лигандам.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПО АТОМУ МЕТАЛЛА

Для 5- и 6-координационных комплексов реакции по атому металла можно представить следующей схемой, где А — В, условно обозначает молекулу кислоты Льюиса:



Акцептор электронов может присоединяться по металлу, давая нейтральный аддукт (I), который далее с разрывом связи А—В может перейти в ионное соединение (II_a) или (II_b). Последние должны быть электропроводны в растворах. Однако в большинстве случаев строение аддукта в растворе точно установить не удается, так как данные по электропроводности не всегда надежны или отсутствуют. Из-за обратимости реакций образования (I) и (II) в растворах устанавливается равновесие, в результате чего получаемые значения электропроводности могут быть заниженными.

Аддукты с двумя или несколькими молекулами кислоты Льюиса часто содержат сложные комплексные анионы (например, SnCl_5^- , HgCl_3^- , Hg_2Cl_5^- и др.). Строение аддукта в растворе и в кристалле может быть различным. Так, полярные растворители способствуют превращению аддуктов типа (I) в соединения типа (II).

Не всегда строение комплексов с кислотами Льюиса установлено достаточно надежно. Для твердых аддуктов в ряде случаев имеются данные рентгеноструктурного анализа, однако чаще выводы о строении сделаны лишь на основании спектральных данных. Еще менее изучено равновесие между аддуктом и исходными соединениями в растворах. При наличии таких данных об относительной основности комплексов можно судить, хотя бы качественно, по положению равновесия. В других случаях относительная основность комплексов в рядах может быть установлена по наличию или отсутствию взаимодействия в одинаковых условиях со стандартной кислотой Льюиса.

При отсутствии структурных данных основным критерием образования аддуктов по металлу служат спектральные изменения. Наиболее широко изучены комплексы, содержащие лиганд CO, поскольку частоты валентных колебаний CO чрезвычайно чувствительны к изменению формального состояния окисления металла. Взаимодействие молекулы акцептора с центральным атомом металла приводит к росту частот валентных колебаний CO-группы. Это связано с уменьшением электронной плотности на атоме металла, что приводит к ослаблению дативных связей $d_{\pi}(M) \rightarrow p_{\pi^*}(CO)$ и к росту порядка связей CO в комплексе $M-C \equiv \overset{+}{O} \leftrightarrow M = C = \overset{-}{O}$. Такой сдвиг частот, так же как и в случае протонирования по металлу, считают характерным признаком участия атома металла в координации с кислотой Льюиса. Как будет показано ниже, другие типы координации акцептора приводят к совсем иным изменениям в спектрах. При этом не всегда с уверенностью можно сказать, какого типа аддукт получен — (I) или (II). Обычно принимается, что при образовании аддуктов типа (II) формальный положительный заряд

на атоме металла возрастает на единицу, и сдвиг частот СО должен быть таким же, как при протонировании ($100\text{--}150\text{ см}^{-1}$).

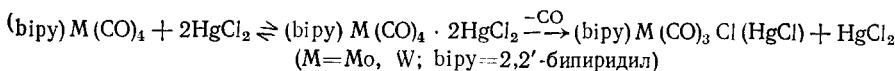
Для аддукта (I) электронная плотность на металле также должна понижаться, но в меньшей степени; следовательно, наблюдаемый высокочастотный сдвиг должен быть меньшим. Так, например, комплексы типа $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ дают с HgCl_2 аддукты состава 1 : 1 или 1 : 2. Для первого типа сдвиг частот ν_{CO} составляет $70\text{--}80\text{ см}^{-1}$, а для второго — $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$. Соответственно этим аддуктам приписано строение $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe}\rightarrow\text{HgCl}_2$ и $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{FeHgCl}]^+\text{HgCl}_3^-$, что подтверждено измерением электропроводности.

Конечный продукт (III) реакции (1) образуется элиминированием молекулы нейтрального лиганда, обычно СО (так называемое окислительное элиминирование). Эта стадия реакции необратима. В настоящем обзоре реакции этого типа подробно рассматриваться не будут (см. обзоры^{10, 11}).

В случае тетракоординационных комплексов реакции могут протекать без отщепления лигандов с расширением координационной сферы и увеличением к.ч. на 2 (реакции окислительного присоединения):



Отметим, что основность центрального атома металла является одним из главных факторов, определяющих протекание таких реакций. Это видно на примере реакции¹²:



При $\text{M}=\text{W}$ можно выделить промежуточный неустойчивый аддукт $(\text{bipy})\text{W}(\text{CO})_4 \cdot 2\text{HgX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), который быстро выделяет СО и дает устойчивое трикарбонильное производное $(\text{bipy})\text{W}(\text{CO})_3\text{X}(\text{HgX})$. В случае соответствующего комплекса Mo промежуточный аддукт настолько неустойчив, что получают сразу трикарбонильное производное $(\text{bipy}) \cdot \cdot \text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}(\text{HgX})$. Реакция со SnCl_4 в обоих случаях дает продукт окислительного присоединения $(\text{bipy})\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{SnCl}_3)$, где M = Mo, W^{12, 13}.

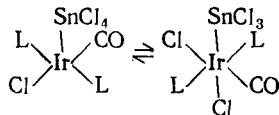
Взаимодействие фосфиновых производных (diphos) $\text{M}(\text{CO})_4$ (diphos = $=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPPh}_2$) с HgCl_2 идет без выделения СО, причем образуются аддукты (diphos) $\text{M}(\text{CO})_4 \cdot \text{HgCl}_2$ ¹². В ИК-спектрах этих аддуктов в растворе присутствуют ν_{CO} исходных комплексов и появляются более высокочастотные полосы, соответствующие повышению окислительного состояния атома металла, т. е. аддукты в растворе находятся в равновесии с исходными веществами. Значения электропроводности Λ_m растворов аддуктов в CH_3NO_2 невелики, однако добавление избытка соли, снижая диссоциацию аддукта, приводит к увеличению Λ_m . На этом основании предполагают, что аддукты имеют строение $[(\text{diphos})\text{M}(\text{CO})_4 \cdot \cdot \text{HgCl}]^+\text{Cl}^-$.

Из приведенных примеров видно, что реакция (1) в зависимости от природы реагентов может давать различные продукты.

Взаимодействие с аprotонными кислотами весьма характерно для плоских квадратных комплексов Rh и Ir. Здесь возможно образование донорно-акцепторного аддукта (к.ч. атома M равно 5) или окислительное присоединение (к.ч. = 6)^{6, 14}. Так, например, $\text{trans-L}_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$

($L = PPh_3$) с HgX_2 дает продукты окислительного присоединения $L_2(CO)ClIr \xrightarrow{X} HgX^{15}$. Тот же комплекс с BF_3 дает в растворе аддукты 1 : 1 и 1 : 2. Аддукт 1 : 1¹⁶ является простым аддуктом с донорно-акцепторной связью $Ir \rightarrow B$ с частотой ν_{CO} , повышенной на 100 cm^{-1} по сравнению с карбонильной частотой исходного комплекса. Для аддукта 1 : 2 ν_{CO} не сильно отличается от ν_{CO} аддукта 1 : 1. Структура аддукта 1 : 2 неясна. Предполагают, что в нем вторая молекула BF_3 не связана с атомом Ir, а соединена с первой посредством мостиковых атомов фтора⁶.

Весьма интересна реакция *транс*- $L_2Ir(CO)Cl$ со $SnCl_4$, приводящая к образованию $L_2(CO)ClIr \cdot SnCl_4^{17}$. Образующийся комплекс мономерен и неэлектропроводен. В ИК-спектре в карбонильной области наблюдаются две полосы — 2080 и 2020 cm^{-1} в твердом состоянии и 2080 и 2041 cm^{-1} в хлороформе. Наличие двух полос ν_{CO} объясняется присутствием изомеров, быстро переходящих друг в друга:



Это необычный случай изомерии — с изменением формального окислительного состояния центрального атома металла. Более высокочастотная полоса соответствует продукту окислительного присоединения, более низкочастотная — донорно-акцепторному аддукту.

Таким образом, кислотно-основное взаимодействие атома металла в комплексе L_nM с апротонной кислотой AB может приводить к нескольким типам соединений: нейтральным аддуктам $L_nM \rightarrow AB$ и солеобразным соединениям — $[L_nM—A]^+B^-$ или $[L_nM—A]^+AB_2^-$. Направление реакции зависит от ряда факторов: природы металла, характера окружающих его лигандов, типа кислоты Льюиса, а также от растворителя. Хотя имеющийся материал разрознен, он позволяет проследить ряд закономерностей.

1. Влияние природы центрального атома металла

Зависимость основности комплекса от природы центрального атома металла можно установить, сопоставляя поведение комплексов, различающихся только центральным атомом, в реакциях с одним и тем же акцептором электронов.

Выше уже отмечалось, что комплекс $L_2Ir(CO)Cl$ ($L = PPh_3$) при действии BF_3 образует аддукты по атому металла со связью $Ir \rightarrow B$ ¹⁶. Аналогичный комплекс родия $L_2Rh(CO)Cl$ не образует аддуктов с BF_3 , что позволяет сделать вывод о более высокой основности атома Ir по сравнению с атомом Rh. Комплекс Ir, в отличие от комплекса Rh, способен также к образованию соединения с O_2 ¹⁴. Таким образом, более основным в данной группе периодической системы оказывается атом с большим атомным номером. Эта закономерность, совпадающая с найденной при изучении протонирования^{3-5, 18-21}, носит весьма общий характер; она соблюдается и в других группах периодической системы.

Так, цикlopентадиенилтрикарбонилмарганец $CpMn(CO)_3$ (ЦТМ) не взаимодействует с $TiCl_4$, тогда как для соответствующего комплекса рения $CpRe(CO)_3$ (ЦТР) в CH_2Cl_2 при добавлении $TiCl_4$ наряду с полоса-

ми ν_{CO} исходного вещества наблюдаются также и полосы аддукта, смещенные в высокочастотную область более чем на 100 см^{-1} ²², что характерно для аддуктов по атому металла.

В ИК-спектре фосфитного производного ЦТМ — $\text{CpMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{P(OPh)}_3$ — при добавлении избытка SnCl_4 в CH_2Cl_2 наблюдаются частоты — ν_{CO} как исходного комплекса, так и аддукта²³. Для $\text{CpRe}(\text{CO})_2 \cdot \text{P(OPh)}_3$ в тех же условиях равновесие практически нацело сдвинуто в сторону образования аддукта²². Эти данные указывают на более сильные выраженные основные свойства рения по сравнению с марганцем.

Ареновые комплексы переходных металлов VI группы ведут себя сходным образом. Так, $\text{MzCr}(\text{CO})_3$ (Mz — мезитилен) в CH_2Cl_2 в присутствии избытка SnCl_4 находится в равновесии с продуктом присоединения. Для соответствующих соединений Mo и W равновесие полностью смещено в сторону аддукта. Анализ имеющихся данных показывает²², что основность металла растет в ряду $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$. Аналогичный вывод сделан для триады $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$ ^{14, 24}.

2. Влияние лигандного окружения на основность металла в комплексе

Основность атома переходного металла в комплексе очень сильно зависит от характера окружающих его лигандов. Замена лигандов на более донорные, например третичные фосфины, приводит к росту основности, и, напротив, введение акцепторных лигандов подавляет основность.

ЦТМ не взаимодействует со SnCl_4 в растворах²³. Однако введение пяти донорных этильных групп в Ср-кольцо приводит к тому, что комплекс $(\text{Et}_5\text{C}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ уже способен образовать аддукт со SnCl_4 в растворе, хотя равновесие в данном случае сильно смещено в сторону исходных веществ. Замещение одной группы CO на более донорные фосфиновые лиганды PR_3 увеличивает основность атома Mn в еще большей степени. При этом основность зависит от донорных свойств радикала R в лиганде PR_3 и резко повышается в ряду $\text{OPh} \ll \text{Ph} < \text{алкил}$, ЦТР, так же как и ЦТМ, не взаимодействует со SnCl_4 , причем и в этом случае замещение CO на RR_3 резко повышает основность и делает комплексы способными к образованию аддуктов; реакция протекает в растворе легко и практически полностью²².

Комплекс $\text{MzCr}(\text{CO})_3$ (Mz — мезитилен) в присутствии избытка SnCl_4 находится в равновесии с молекулами аддукта. Фосфиновое производное $\text{MzCr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ превращается в аддукт в присутствии избытка SnCl_4 практически полностью²².

Замещение двух групп CO в $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ на два фосфиновых лиганда сопровождается еще большим повышением основности атома марганца. Дифосфиновые комплексы типа $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}_2$ [$\text{L}_2 = (\text{PPh}_3)_2$ или бидентатные дифосфины $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-3$)] реагируют в растворах не только со SnCl_4 , но и с более слабыми аprotонными кислотами SbCl_3 , HgCl_2 , GeCl_4 ²³. Во всех случаях при этом единственная частота ν_{CO} повышается на $100-110 \text{ см}^{-1}$, причем в зависимости от соотношения количеств исходных реагентов в спектре имеются полосы обеих форм или только полосы аддуктов. В присутствии избытка SnCl_4 , SbCl_3 или HgCl_2 в ИК-спектре раствора наблюдались только полосы аддуктов. Для GeCl_4 даже при большом его избытке в растворе наблюдались обе полосы, причем соотношение их интенсивностей указывает на сдвиг равновесия в сторону исходного соединения.

3. Зависимость природы взаимодействия от аprotонной кислоты

Направление реакции КПМ во многом зависит от типа молекулы акцептора. Некоторые кислоты Льюиса способны взаимодействовать с комплексами не только по атому металла, но и по лигандам. Эти случаи будут рассмотрены ниже отдельно. В этом разделе рассмотрены только случаи взаимодействия по металлу.

Чем выше основность атома металла в комплексе, тем с большим кругом аprotонных кислот он может взаимодействовать. Так, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ не реагирует с BF_3 , но взаимодействует с BCl_3 и BBr_3 , причем аддукт с BBr_3 наиболее стабилен^{25, 26}, что согласуется с обычным порядком изменения льюисовской кислотности: $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ ²⁷. Комплекс $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ дает аддукты со SnCl_4 , но не реагирует с более слабыми аprotонными кислотами GeCl_4 и SbCl_3 . Комpleксы $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}_2$, где $\text{L}_2 = (\text{Ph}_3\text{P})_2$ или дифосфиновые бидентатные лиганды, образуют аддукты со слабыми кислотами Льюиса, причем по легкости взаимодействия последние могут быть расположены в ряд: $\text{SnCl}_4 \gg \text{SbCl}_3 \sim \text{HgCl}_2 > \text{GeCl}_4$ ²⁸. Для $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{L}$ установлен ряд $\text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4$ ²².

Особое место среди кислот Льюиса занимает AlCl_3 , который способен образовать аддукты как по металлу, так и по лигандам (см. ниже).

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА С КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ЛИГАНДАМ

Другой тип взаимодействия кислот Льюиса с КПМ — образование аддуктов с участием неподеленной пары электронов одного из атомов лиганда. Таким атомом может быть кислород групп CO и NO, сера в CS, азот лигандов N₂ и CN, атом галогена.

Для комплексов, содержащих при атоме переходного металла галогенный или нитрильный лиганд, реакции с кислотами Льюиса, как правило, идут по паре *n*-электронов лиганда. Если в комплексе наряду с галогенными или нитрильными лигандами содержатся карбонильные или нитрозильные, то сдвиг частот колебаний последних может быть признаком образования донорно-акцепторных аддуктов. Координация кислот Льюиса (A) с галогенными или нитрильными лигандами (X)

$$(\text{O}\equiv\text{C}-\overset{\curvearrowright}{\text{M}}-\text{X}: \rightarrow \text{A})$$

приводит к незначительному росту частот ν_{CO} (или ν_{NO}) — на 15—25 cm^{-1} . Такое взаимодействие ведет к ослаблению дативных связей M—CO и, соответственно, в рамках схемы $\text{M}^+ - \text{C}\equiv\text{O}^+ \leftrightarrow \text{M}=\text{C}=\text{O}$, к росту порядка связей CO. Однако это влияние акцептора существенно слабее, чем при прямом взаимодействии с атомом металла $\text{O}\equiv\text{C}-\overset{\curvearrowright}{\text{M}}-\text{A}$ ($\Delta\nu_{\text{CO}} \sim 100-150 \text{ cm}^{-1}$). В качестве примера²⁸ можно привести частоты ν_{CO} (cm^{-1}) в комплексах $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Br}_2$ (2005, 2068), $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Br}(\text{Br} \rightarrow \text{AlCl}_3)$ (2022, 2083) и $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{Br} \rightarrow \text{AlCl}_3)_2$ (2031, 2096).

Донорно-акцепторное взаимодействие кислот Льюиса с CN-группой приводит к повышению частоты валентного колебания последней. Аналогичным образом ведет себя CN-группа в любых нитрилах, не только в комплексах переходных металлов. Считают, что рост частоты ν_{CN} при координации связан с ростом силовой постоянной связи CN и с изменением механики колебаний молекулы при связывании ее в комплекс²⁹⁻³¹.

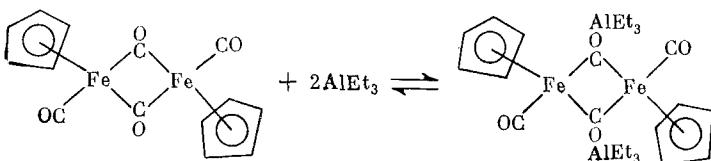
Таблица 1

Частоты валентных колебаний CN и CO в аддуктах
 $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CN})$ с кислотами Льюиса

Комплекс	$\nu_{\text{CN}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CN})$	2120	2055 2007
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CN} \rightarrow \text{AlCl}_3)$	2168	2068 2026
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CN} \rightarrow \text{BF}_3)$	2201	2073 2031

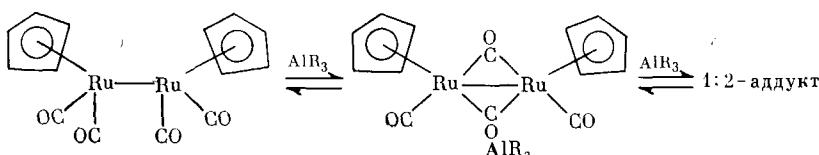
В комплексе $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CN})$ при координации с кислотами Льюиса ER_3 ($\text{E}=\text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R}=\text{Me}, \text{Cl}$) или BX_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$) происходит рост частот валентных колебаний всех трех групп — двух групп CO и CN³². Величины сдвигов частот (см. табл. 1) позволяют сделать вывод о координации акцептора с CN-группой.

Взаимодействие с карбонильным лигандом комплекса характерно для наиболее сильных кислот Льюиса — производных В и Al. Впервые возможность присоединения кислоты Льюиса по кислородному атому карбонильного лиганда в комплексе была обнаружена для мостиковых CO-групп в димерном комплексе $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, который дает аддукт с двумя молекулами AlEt_3 ^{33, 34}:

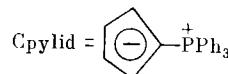


Строение аддукта установлено рентгеноструктурным анализом³³. Его образование приводит к сильному снижению частот ν_{CO} мостиковых групп, участвующих во взаимодействии с Al, и к некоторому повышению частот валентных колебаний концевых карбонильных лигандов. Снижение частот валентных колебаний CO-групп, связанных с Al, вызвано ослаблением связей CO, за счет смещения электронной плотности к молекуле акцептора. При этом происходит усиление дативных связей $\text{M} \rightarrow \text{C}$ для фрагментов $\text{MCO} \rightarrow \text{Al}$ и ослабление их для групп CO, не координированных с Al, что в свою очередь приводит к росту порядка концевых связей CO и повышению частот их колебаний.

Исследование взаимодействия комплексов, содержащих как мостиковые, так и концевые CO-группы, с кислотами Льюиса — производными алюминия, показало, что мостиковые карбонильные группы являются более основными, причем основность атома кислорода групп CO растет в следующем ряду: концевые группы < двукратно-мостиковые < трехкратно-мостиковые⁸. Разница в основности мостиковых и концевых CO-групп может быть использована для смещения равновесия и перевода концевых групп в мостиковые, например^{35, 36}:



Взаимодействие с концевыми лигандами CO, N₂ и NO, как и в случае координации с мостиковыми CO-группами, приводит к существенному снижению частоты валентного колебания координированной группы и некоторому росту частот валентных колебаний лигандов, не связанных с аprotонной кислотой. Например³⁷, частоты ν_{CO} для Cp₂LiMo(CO)₃: 1904, 1808, 1791 cm^{-1} ; для Cp₂LiMo(CO)₂(CO→AlMe₃): 1932, 1845, 1665 cm^{-1}



Один и тот же комплекс переходного металла с различными кислотами Льюиса может реагировать по-разному — либо по атому металла, либо по лигандам (CO, NO). Так, например, Cp₂LiMo(CO)₃ с H⁺, BF₃, TiCl₄, AlCl₃ взаимодействует по атому Mo, а с AlMe₃ — по CO-группе^{19, 22, 37}.

В некоторых случаях наблюдалось одновременное образование в растворе аддуктов как по металлу, так и по концевым группам CO или NO. В гл. IV подробно рассмотрены факторы, влияющие на направление реакции при конкурентной координации.

IV. КОНКУРЕНТНАЯ КООРДИНАЦИЯ

Как показано выше, комплексы переходных металлов могут реагировать с аprotонными кислотами, образуя аддукты как по металлу, так и по лигандам. Направление реакции определяется относительной основностью атома металла и неподеленных пар электронов лигандов, природой акцептора и растворителя. В зависимости от этих факторов один и тот же комплекс может по-разному взаимодействовать с разными кислотами Льюиса, а иногда параллельно образовывать аддукты разных типов.

Это хорошо видно на примере комплексов CpM(CO)₂(NO) и CpM(CO)(NO)(PPh₃) (M=Mo, W)²². Для них имеется три возможности образования аддуктов: по металлу и по атомам кислорода карбонильного или нитрозильного лигандов. Для CpM(CO)₂(NO) наиболее основным центром в молекуле является нитрозильный атом кислорода. Так, описано образование аддуктов по группе NO с комплексами типа Cp₃Ln, где Ln — лантанид³⁸. Соединения TiCl₄ и SnCl₄, которые обычно взаимодействуют с d-основаниями и координируются по атому металла, в этом случае также взаимодействуют с кислородом группы NO²². При этом SnCl₄ не реагирует с CpMo(CO)₂(NO), но дает аддукт с CpW(CO)₂(NO). Более высокая основность нитрозильного кислорода в вольфрамовом производном по сравнению с соединением молибдена вызвана более сильным смещением электронной плотности с атома W (d_{π} — p_{π} -взаимодействие); аналогичный вывод следует из спектроскопических данных³⁹.

Фосфиновые производные CpM(CO)(NO)(PPh₃), в которых основность атома M значительно повышена, образуют с SnCl₄ аддукты по атому металла. Различия в протекании реакций отчетливо прослеживаются по ИК-спектрам. В аддуктах по группе NO частоты ν_{NO} понижены более чем на 200 cm^{-1} по сравнению с исходными комплексами, а ν_{CO} — повышенны на 40—70 cm^{-1} . В аддуктах по металлу как ν_{CO}, так и ν_{NO} смещаются приблизительно на ∼150 cm^{-1} в область высоких частот (см. табл. 2). Рост основности центрального атома металла при введении фос-

ТАБЛИЦА 2

Частоты валентных колебаний групп CO и NO (см^{-1} , в CH_2Cl_2) комплексов $\text{Cp M}(\text{CO})_2\text{NO}$, $\text{Cp M}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3$ ($\text{M}=\text{Mo, W}$) и их аддуктов с кислотами Льюиса²²

Комплекс								
	ν_{NO}	ν_{CO}	ν_{NO}	ν_{CO}	ν_{NO}	ν_{CO}	ν_{NO}	ν_{CO}
$\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{NO}$	1670 с	1942 с 2021 с	—	—	—	—	—	—
$\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{NO}+\text{SnCl}_4$	1670 с	1945 с 2020 с	—	—	—	—	—	—
$\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{NO}+\text{TiCl}_4$	1666 с	1941 с 2020 с	1486 ср	2003 пл 2065 ср	—	—	—	—
$\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{NO}+\text{AlCl}_3$	1670 с	1950 с 2025 о. с.	1450 с	2025 о. с. 2087 о. с.	1710 ср	1735 пл 2065 ср	—	—
$\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}$	1660 с	1929 с 2011 с	—	—	—	—	—	—
$\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}+\text{SnCl}_4$	1658 с	1929 с 2011 о. с.	1481 ср	1981 ср 2051 ср	—	—	—	—
$\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}+\text{AlCl}_3$	1655 с	1930 с 2010 о. с.	1450 с	2010 о. с. 2055 с	—	—	—	—
$\text{CpMo}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3$	1606 с	1941 с	—	—	—	—	—	—
$\text{CpMo}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3+\text{SnCl}_4$	—	—	—	—	—	—	1747 с	2070 с
$\text{CpMo}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3+\text{AlCl}_3$	—	—	1390 с	1991 с	—	—	1722 с	2070 с
$\text{CpW}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3$	1595 с	1900 с	—	—	—	—	—	—
$\text{CpW}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3+\text{SnCl}_4$	—	—	—	—	—	—	1740 с	2050 с
$\text{CpW}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3+\text{AlCl}_3$	1590 ср	1900 ср	1400 с	1975 с	—	—	1713 ср	2070 ср

П р и м е ч а н и е: о. с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, пл — плечо.

финового лиганда делает комплексообразование по атому металла энергетически более выгодным, чем координацию по нитрозильной группе.

Комплекс $\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}$ образует с AlCl_3 в CH_2Cl_2 аддукт по кислороду лиганда NO . Интересно ведет себя по отношению к AlCl_3 молибденовое соединение $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{NO})$. Несколько пониженная по сравнению с соответствующим вольфрамовым комплексом основность нитрозильного кислорода приводит к конкуренции между атомами кислорода карбонильной и нитрозильной групп, хотя и здесь координация по нитрозильной группе преобладает (см. табл. 1).

В трифенилфосфиновых производных $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) основность атома металла повышена, что приводит к конкуренции металла и нитрозильного кислорода при реакции с AlCl_3 . Для вольфрамового комплекса наблюдается образование аддуктов как по нитрозильной группе, так и по атому металла. Если при взаимодействии с SnCl_4 наблюдается координация только по металлу, то в случае AlCl_3 преобладает образование аддукта по кислородному атому нитрозильной группы, на что указывает соотношение интенсивностей соответствующих полос в ИК-спектре (табл. 2). Для молибденового комплекса картина аналогична, но содержание аддукта по металлу повышено по сравнению с комплексом вольфрама, что может быть связано с несколько более низкой основностью нитрозильного кислорода в молибденовом производном.

Таким образом, в зависимости от относительной основности металла, карбонильного и нитрозильного атомов кислорода, а также от природы акцептора для карбонилнитрозильных комплексов может осуществляться донорно-акцепторное взаимодействие разных типов — с участием в качестве центра основности атома переходного металла, с участием кислородного атома карбонильного или нитрозильного лиганда, либо одновременное образование двух типов аддуктов.

Влияние растворителя на характер донорно-акцепторного взаимодействия обнаружено при изучении реакции $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ с AlCl_3 ²⁸. Методом ИК-спектроскопии показано, что в бензоле кислота Льюиса координируется по карбонильной группе, а в CH_2Cl_2 наряду с аддуктом $\text{CpMn}(\text{CO})_2 \cdot (\text{CO} \rightarrow \text{AlCl}_3)$ образуется также аддукт по атому металла $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn} \rightarrow \text{AlCl}_3$. Введение донорных лигандов облегчает взаимодействие по металлу. Комплекс $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ в бензоле дает смесь аддуктов по атому кислорода CO-группы и по атому марганца; в CH_2Cl_2 наблюдалось образование только аддукта по металлу. Аналогичным образом ведут себя в реакциях с AlCl_3 и другие комплексы (см. ниже). Примеры различного протекания реакций в зависимости от акцептора приведены в табл. 3.

С другой стороны, одна и та же кислота Льюиса может по-разному взаимодействовать с комплексом в зависимости от его строения. Так, SnCl_4 координируется по атому металла с комплексами $\text{Ar}^{\text{en}}\text{e} M(\text{CO})_3$ * ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$), $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}, \text{L} = \text{PR}_3$), *транс*- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, Cp_2Ru однако следует отметить, что с $\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}$ координация осуществляется через нитрозильный атом кислорода, а с $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ — через атом хлора. Соединения типа AlR_3 дают аддукты по атому металла с комплексами $\text{CpM}(\text{CO})_n\text{L}_{3-n}$ ($M = \text{Mn}, n = 1-3; M = \text{Re}, n = 2, 3; L = \text{PR}_3$), $\text{Ar}^{\text{en}}\text{e} M(\text{CO})_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, $\text{CpM}(\text{CO})_4$ ($M = \text{V}, \text{Nb}$), $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_{5-n}$ ($n = 3, 4$), CpReH , Cp_2WH . В случае $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и ряда других комплексов с мостиковы-

* Здесь и далее $\text{Ar}^{\text{en}} = \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ и его гомологи (мезитилен, гексаметилензол).

ТАБЛИЦА 3

Зависимость способа координации кислоты Льюиса с комплексом переходного металла от природы кислоты

Комплекс переходного металла (основание)	Акцептор	
	связь с атомом М	связь с лигандом *
$(\text{Ph}_3 \text{P}^+ - \text{C}_5\text{H}_4^-) \text{Mo}(\text{CO})_3$	H^+ , BF_3 , TiCl_4 , AlCl_3	AlMe_3
$\text{CpW}(\text{CO})_3^-$	H^+ , InPh_3	AlPh_3 , MgPy_4^{2+} , $\text{Al}(\text{TGF})_3^{3+}$
$\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ ($M = \text{Mo, W}$)	SnCl_4 , AlCl_3	AlCl_3
$\text{CpRe}(\text{CO})_3$	TiCl_4 , AlCl_3	AlCl_3
$\text{Arene M}(\text{CO})_3$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$)	H^+ , HgCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3	AlCl_3
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	H^+	AlR_3 , BCl_3 , BBr_3

* Py — пиридин.

ми карбонильными лигандами координация идет по кислороду мостиковых групп CO. По концевым группам CO реагируют с AlR₃ соединения CpM(CO)₃ ($M = \text{Mn, Re}$), CpMn(CO)₂PPh₃, Arene M(CO)₃ ($M = \text{Cr, Mo, W}$), CpV(CO)_n(PPh₃)_{4-n} ($n = 3, 4$), Mo(phen)(PPh₃)₂(CO)₂; через кислород лиганда NO координируются CpM(CO)_n(NO)L_{2-n} ($M = \text{Mo, W}$, $n = 1, 2$), через атом галогена CpRe(CO)₂Br₂ и CpCr(NO)₂Cl, через нитрильный атом азота CpFe(CO)₂CN.

V. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АКЦЕПТОРАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

1. Реакции с производными элементов I—V групп

а) Акцепторы — производные элементов I группы (Cu, Ag)

Имеются немногочисленные примеры взаимодействия КПМ с акцепторами — производными элементов I группы. Так $(\text{diphos})_2\text{W}(\text{CO})(\text{CS})$ реагирует с AgBF_4^- , образуя продукт $\{(\text{diphos})_2\text{W}(\text{CO})\text{CS}\}_2\text{Ag}^{+}\text{BF}_4^-$, в котором акцептор координирован с атомом S лиганда CS⁴⁰. Соединение CpCoL₂ взаимодействует с $[\text{L}_2\text{CuCl}]_2$ по атому металла с образованием $\text{CpL}_2\text{Co} \rightarrow \text{CuL}_2\text{Cl}$ ($L = \text{PMe}_3$)⁴¹.

б) Галогениды элементов II группы (Zn, Hg)

Данные по взаимодействию EX₂ (E=Zn, Hg; X — галоген) с различными комплексами приведены в табл. 4. Для производных ртути и цинка отсутствуют примеры координации по неподеленной паре электронов таких лигандов, как CO, NO, N₂, CN или галоген, однако известен случай координации HgX₂ с серой лиганда CS⁴⁰.

Для кислот Льюиса HgX₂ возможно (и весьма характерно) образование аддуктов разного состава (от 1:1 до 1:7). Как отмечалось выше, аддукты 1:1 могут быть либо донорно-акцепторными комплексами со связями M→HgX₂, либо солями [M—HgX]⁺X⁻. Иногда в твердом состоянии дополнительные молекулы акцептора занимают места в кристаллической решетке, не образуя непосредственной связи с молекулой донора, но принимая участие в межмолекулярной координации. Это особенно характерно для аддуктов с HgX₂. Например, в кристаллической решетке $\text{Cp}_2\text{Ru} \cdot 3\text{HgCl}_2$ ⁴² содержатся молекулы $\text{Cp}_2\text{Ru} \rightarrow \text{HgCl}_2$, $[\text{Cp}_2\text{RuHgCl}]^+\text{Cl}^-$ и HgCl_2 .

ТАБЛИЦА 4
Взаимодействие комплексов переходных металлов с галогенидами элементов II группы

Исходные вещества	Состав аддукта	Предполагаемое строение	Ссылки
$(Me_3C_6H_3)Cr(CO)_3 + HgCl_2$	1:2	$(Me_3C_6H_3)Cr(CO)_3 \cdot 2HgCl_2$	12
$(Me_3C_6H_3)Mo(CO)_3 + HgX_2 (X = Cl, Br)$	1:1	$(Me_3C_6H_3)(CO)_3Mo - HgX_2$	12
То же	1:2	$[(Me_3C_6H_3)(CO)_3MoHgX]^+ HgX_3^-$	12
$(1, 3, 5-C_7H_8)Mo(CO)_3 + HgX_2 (X = Cl, Br)$	1:1	$(1, 3, 5-C_7H_8)(CO)_3Mo - HgX_2$	12
$(bipy)W(CO)_4 + HgX_2 (X = Cl, Br, bipy = 2,2'-бипиридин)$	1:2	$bipy(CO)_4W \cdot 2HgCl_2$	12
То же	--	$bipy(CO)_3WX(HgX)$	12
$(bipy)Mo(CO)_4 + HgX_2 (X = Cl, Br)$	--	$bipy(CO)_3MoX(HgX)$	12
$(diphos)M(CO)_4 + HgX_2 (M = Mo, W; X = Cl, Br)$	--	$[(diphos)M(CO)_4HgX]^+ X^-$	12
$(diphos)_2M(CO)_2 + HgX_2 (M = Mo, W; X = Cl, Br, I)$	1:2	$[(diphos)_2(CO)_2M(HgX)]^+ HgX_3^-$	12
$(C_6H_6)Cr(CO)_3 - nL_n (L = PPh_3, n = 0, 1)$	1:2; 1:3	—	51, 52
$CpM(CO)_2L + HgCl_2 (M = Mn, Re; L = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3)$	1:4--5	$Cp(CO)_2LMn \cdot nHgCl_2$	53
$Fe(CO)_5 + HgCl_2$	1:1; 1:2	—	54
То же	--	$Fe(CO)_4(HgCl)_2$	54
$(PPh_3)_2Fe(CO)_3 + HgX (E = P, As, Sb; X = Cl, Br)$	1:2	—	12
$(EPh_3)_2(CO)_3 - HgX_2$	1:1	—	55
$[P(OPh)_3]_2Fe(CO)_3 + HgX_2 (X = Cl, Br)$	1:2	$[P(OPh)_3]_2(CO)_3Fe - HgX_2$	55
$Cp_2Fe + HgX_2 (X = Cl, Br)$	1:7	красный — аддукт, голубой — соль Cp_2Fe^+	45
$(RC_6H_4)Fe(C_6H_4R') + HgX_2$	1:6--7	—	56
$(Ph_2PC_6H_4)_2Fe + HgX_2 (X = Cl, Br)$	1:1; 1:2	—	56
$tранс-(PPh_3)_2M(CO)_3 + HgX_2 (M = Ru, Os; X = Cl, Br, I)$	1:2	$[(PPh_3)_2M(CO)_3(HgX)]^+ HgX_3^-$	57
$Cp_2Ru + HgX_2 (X = Cl, Br)$	1:1*	$Cp_2Ru - HgBr_2$	45
То же	1:3*	$[Cp_2Ru - HgCl_2] [Cp_2Ru - HgCl]^+ Cl^-$	42
$Cp_2Os + HgCl_2$	1:2	$Cp_2Os - HgCl_2$	58
$CpCo(CO)_2 + HgX_2 (X = Cl, Br)$	1:1*	$Cp(CO)_2Co - HgX_2$	43, 44, 46
То же	1:3*	$[CpCo(CO)_2(HgX)]^+ X^- + 2HgX_2$	47
$CpCoL_2 + HgCl_2 (L = PMe_3)$	1:1	$CpL_2Co - HgCl_2$	41
$CpCoL_2 + ZnCl_2 + (L = PMe_3)$	1:1	$CpL_2Co - ZnCl_2$	41
$CpIr(CO)(PPh_3) + HgCl_2$	1:1	$Cp(CO)(PPh_3)Ir - HgCl_2$	59
$CpIr(CO)(PPh_3) + ZnBr_2$	1:1	$Cp(CO)(PPh_3)Ir - ZnBr_2$	59

* Строение продукта реакции установлено рентгеноструктурным анализом.

Рентгеноструктурный анализ комплексов $CpCo(CO)_2 \cdot HgCl_2$ ^{43, 44} и $Cp_2Ru \cdot HgX_2 (X = Cl, Br)$ ⁴⁵ указывает на образование ковалентной связи металл — металл. Длина связи $Co \rightarrow Hg$ в донорно-акцепторном аддукте равна 2,578 Å; образование такого аддукта приводит к повышению ν_{CO} на 75 cm^{-1} ^{44, 46}. Аддукт состава 1:3, согласно рентгеноструктурным данным, имеет связь $Co - Hg$ длиной 2,504 Å, т. е. короче, чем в аддукте 1:1. Кристалл комплекса 1:3 содержит катионы $[CpCo(CO)_2HgCl]^+$, анионы Cl^- и две молекулы $HgCl_2$ ⁴⁷. Образование этого комплекса приводит к большему смещению ν_{CO} (на 90 cm^{-1}). Сдвиги частот согласуются с приведенными выше для аддуктов $L_2Fe(CO)_3 \cdot HgX_2$ ⁹.

В спектрах КР аддуктов $\text{Cp}_2\text{Ru}\cdot\text{HgX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) ⁴⁵ наряду с интенсивной линией $\nu_{\text{Cp}-\text{Ru}}$ (симм.) появляется еще одна интенсивная линия, положение которой не меняется существенно при переходе от аддукта с HgCl_2 к аддукту с HgBr_2 . Эта линия (137 см^{-1} для Cl и 130 см^{-1} для Br) отнесена к колебанию связи $\text{Ru}-\text{Hg}$. Полосы валентных колебаний $\text{Cp}-\text{Ru}-\text{Cp}$ при координации с кислотой Льюиса меняются незначительно (на $+5 \text{ см}^{-1}$). По-видимому, взаимодействие HgX_2 с Cp_2Ru мало сказывается на связях рутения с Cp -кольцами, поскольку в образовании донорно-акцепторной связи с HgX_2 атом рутения использует несвязывающие d -электроны.

В отличие от рутеноцена взаимодействие ферроцена с галогенидами ртути более сложно. В случае сулемы, независимо от соотношения реагентов, получен один и тот же продукт состава $1:7$ ⁴⁵. Первоначально образуется красный осадок, который при стоянии становится голубым. Соединение красного цвета, образующееся с HgBr_2 , не было выделено. Красное соединение $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdot 7\text{HgCl}_2$ при комнатной температуре диамагнитно, голубое — парамагнитно и имеет магнитный момент, близкий к моменту для феррициниевых солей. При нагревании красный продукт переходит в голубой. На основании этих данных предполагают, что красное соединение содержит связь $\text{Fe}-\text{Hg}$ и является аддуктом Cp_2Fe с HgCl_2 , а голубое состоит из CpFe^+ и сложного аниона. В пользу предложенного строения голубого продукта свидетельствует также факт, что при добавлении NH_4PF_6 к его водному раствору образуется $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$ за счет обмена аниона. Таким образом, реакция Cp_2Fe с HgX_2 , ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) в конечном итоге включает процесс окисления ферроцена, в отличие от рутеноцена, который дает аддукты с HgX_2 .

При действии солей HgX_2 на π -комpleксы с ароматическими лигандами может происходить также меркурирование π -лигандов с образованием связи $\text{C}-\text{HgX}$, что характерно для ферроцена⁴⁸ и для $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$)^{49, 50}.

в) Производные элементов III группы EX_3 ($\text{E}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; X — галоген или органический радикал)

Для кислот Льюиса — производных элементов III группы имеются примеры взаимодействия с комплексами переходных металлов как по атому металла, так и по лигандам (мостиковые и концевые CO-группы, N_2 , NO , CN , галогены). Для производных алюминия, больше чем для других кислот Льюиса, характерно взаимодействие с кислородными атомами карбонильных лигандов. Это приводит к интересным особенностям поведения комплексов переходных металлов в реакциях с Al-соединениями, которые рассмотрены ниже.

Изучено большое число реакций комплексов переходных металлов, содержащих мостиковые карбонильные группы, с кислотами Льюиса: $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ с BX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)³⁵; $[\text{CpFe}(\text{CO})]_4$ с AlBr_3 и BX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)³⁵; $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{Co})_8$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с AlBr_3 ^{35, 60}; $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ и $\text{Cp}_3\text{Ni}_5(\text{CO})_2$ с AlR_3 ($\text{R}=\text{Et}$, изо- C_3H_7) и с BF_3 ^{7, 35}. Методом ИК-спектроскопии, а в ряде случаев и рентгеноструктурным методом показано, что в образующихся донорно-акцепторных аддуктах связь осуществляется по мостиковым CO-группам. Значительный вклад в изучение основности мостиковых карбонильных групп внес американский химик Шривер, результаты работ которого обобщены в обзоре⁸.

Следует отметить, что при координации кислот Льюиса с мостиковыми группами CO сдвиги частот валентных колебаний ν_{CO} существенно различны для аддуктов с разными кислотами Льюиса (табл. 5)³⁵. По-

ТАБЛИЦА 5

Частоты валентных колебаний группы CO (ν_{CO} , см⁻¹) аддуктов $[CpFe(CO)_2]_2$ с кислотами Льюиса³⁵

Комплекс	Концевые группы CO	Мостиковые группы CO	
		свободные	координированные
$[CpFe(CO)_2]_2$	1971; 1930	1797; 1765	—
$[CpFe(CO)_2]_2AlEt_3$	1993; 1985	1828	1682
$[CpFe(CO)_2]_2BCl_3$	2038; 2020	1845	1463

видимому, такая разница в сдвигах частот качественно отражает прочность образующейся донорно-акцепторной связи. Чем больше степень переноса заряда и соответственно чем прочнее образующийся комплекс, тем к большим изменениям частот колебаний CO-групп должна приводить координация с кислотой Льюиса.

Однако оценка силы донорно-акцепторного взаимодействия только по смещению частот колебаний не всегда является правомерной. На положение частот колебаний существенное влияние могут оказывать и другие факторы, не имеющие прямого отношения к изменению электронного строения молекул донора в результате переноса заряда при координации. Так, повышение частот колебаний может быть обусловлено и кинематическими причинами. Для карбонильных соединений, где координация осуществляется по кислороду CO-группы, оценка силы донорно-акцепторной связи по сдвигам частот ν_{CO} может являться неплохим приближением, так как валентные колебания карбонильных групп сильно локализованы и изменения частот колебаний преимущественно обусловлены переносом заряда от атома кислорода к молекуле акцептора, т. е. электронными эффектами.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии соединения BX₃ являются более сильными акцепторами, чем AlX₃. Замена галогена в Al-производных на донорные органические радикалы — Me, Et, Ph приводит к ослаблению кислотных свойств. С этим согласуется наблюдающаяся закономерность в величинах сдвигов частот ν_{CO} и ν_{N_2} в комплексах *транс*-ReClL₄X (X=CO или N₂) при координации с производными алюминия, в зависимости от природы R в AlR₃⁶¹:

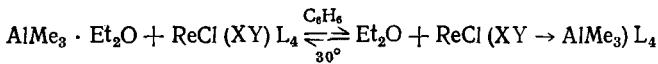
Комплекс	ν_{CO} , см ⁻¹	$\Delta\nu_{CO}$, см ⁻¹
<i>транс</i> -ReCl(CO)(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂	1803	—
<i>транс</i> -ReCl(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ (CO → AlMe ₃)	1677	—126
<i>транс</i> -ReCl(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ (CO → AlPh ₃)	1653	—150
<i>транс</i> -ReCl(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ (CO → AlCl ₃)	1630	—173

Таким образом, величина сдвига растет с ростом акцепторных свойств кислоты Льюиса.

В литературе имеется большое число примеров, указывающих на возможность координации концевых лигандов CO, N₂ и NO в комплексах переходных металлов с производными алюминия: *транс*-ReClL₄X (CO или N₂) с AlR₃ (R=Me, Ph, Cl)⁶¹; ML₄X₂ (X=CO или N₂, M=Mo, W) с AlR₃ (R=Me, Et, Ph) и GaMe₃⁶¹⁻⁶³; OsCl₂L₃(N₂) с AlMe₃⁶¹ (L — фосфиновые, L₂ — хелатные дифосфиновые лиганды); (π -Ph₃P⁺—C₅H₄⁻) Mo(CO)₃ с AlMe₃³⁷; [CpW(CO)₃]⁻Na⁺ с AlPh₃⁶⁴; W(CO)₅L [L=PPh₃, P(OPh)₃, P(*n*-C₄H₉)₃] с AlEtCl₂ в присутствии O₂⁶⁵; CpM(CO)(NO)L (M=Mo, W; L=CO, PPh₃) с AlCl₃²²; CpM(CO)₃ (M=Mn, Re), (π -Аге-

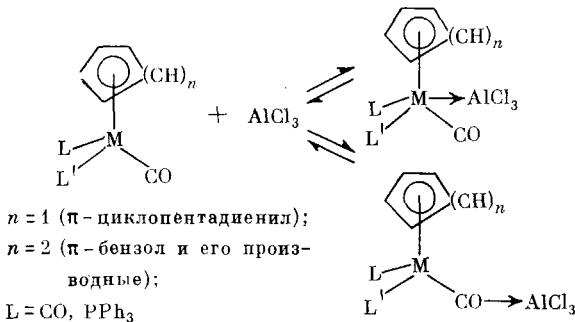
не)M(CO)₃ (M=Cr, Mo, W), CpV(CO)₄ и некоторых их производных с AlCl₃²⁵.

Исследование относительной основности атома Y координированного лиганда XY(CO, N₂) в комплексах *транс*-ReCl(XY)L₄ (L=PMe₂Ph) ⁶¹ по отношению к AlMe₃ в бензольном растворе указывает на то, что N₂-лиганд является более основным, чем CO-лиганд в этих соединениях. Вывод сделан на основе сопоставления величин констант равновесия реакций:



Комплексы CpIr(CO)(PPh₃) с TiCl₃⁵⁹; Cp₂MH₂ (M=Mo, W) с BX₃ (X=F, Cl) и AlR₃ (R=Me, Et, Ph)^{66, 68}, Cp₂ReH с BF₃⁶⁶ и AlMe₃⁶⁷, Cp₂Ti с AlEt₃⁶⁹ дают аддукты состава 1:1, в которых предполагается наличие связей M—M'.

В работе²⁸ впервые систематически исследовано взаимодействие большого количества карбонильных π-комплексов переходных металлов V—VII групп периодической системы с AlCl₃. Изучение серий комплексов одного металла с различными лигандами или однотипных комплексов с различными центральными атомами металла позволило определить влияние природы лигандов и центрального атома металла в комплексе на реакционную способность и направление реакции с AlCl₃. Показано, что в зависимости от природы самого комплекса и от растворителя AlCl₃ может координироваться либо по атому металла, либо по CO-группе, либо одновременно по двум центрам:



Это приводит к совершенно различным изменениям в ИК-спектре (в карбонильной области), поэтому образование аддуктов того или другого типа легко идентифицировать спектрально. Например²⁸, частоты ν_{CO} для CpRe(CO)₃ равны 1931, 2027 см⁻¹, для CpRe(CO)₂ (CO→AlCl₃) — 1740, 1991, 2054 см⁻¹, для Cp(CO)₃Re→AlCl₃ — 2055, 2074, 2130 см⁻¹.

Как отмечалось выше (гл. IV), направление реакции зависит от применяемого растворителя. Проведение реакции в CH₂Cl₂ способствовало координации по атому металла, в бензole — по CO-группе. Так, в CH₂Cl₂ образование аддуктов по CO-группе наблюдалось лишь для CpM(CO)₃ (M=Mn, Re) и производных ЦТМ, замещенных в кольце: (PhCH₂C₅H₄)Mn(CO)₃ и (Et₅C₅)Mn(CO)₃. В бензольном растворе кроме этих комплексов одновременное взаимодействие как по атому кислорода CO-лиганда, так и по атому металла наблюдали также для CpMn(CO)₂PPh₃, (Et₅C₅)Mn(CO)₂PPh₃, (C₆H₆)Cr(CO)₃, (1,3,5-Me₃C₆H₃)·Cr(CO)₃, (Me₆C₆)Cr(CO)₃, (C₆H₆)W(CO)₃, CpV(CO)₄, CpV(CO)₃PPh₃²⁸.

Конкуренция этих двух реакций определяется, вероятно, сравнительной основностью металла и кислорода в комплексе и относительной

ТАБЛИЦА 6
ИК-спектры (в области частот валентных колебаний CO) аддуктов комплексов
***транс*-[RhCl (CO) (EPh₃)₂] с BX₃**

Комплекс	Кислота Льюиса	Состав аддукта	ν_{CO} , см ⁻¹	$\Delta\nu_{CO}$, см ⁻¹
<i>транс</i> -[RhCl (CO) (PPh ₃) ₂] То же	—	—	1968 1991	
	BCl ₃ BBr ₃	1:1 1:1	2098 сл, 1990 с 1969	+23 +130, +22
<i>транс</i> -[RhBr (CO) (PPh ₃) ₂] То же	— BBr ₃	— 1:1	2102 сл, 2049 сп, 1998 сл, 1985 с 1967	— +133, +80, +29, +16
	— BBr ₃	— 1:1	2101 сп, 2047 с	— +130, +80

прочностью образующихся связей, причем величина разницы в энергиях очевидно невелика. Чем меньше выражены основные свойства атома металла в комплексе, тем в большей степени преобладает координация по CO-группе и, наоборот, чем более основен атом металла, тем более характерно взаимодействие по этому центру. Комpleксы, в которых атом металла наиболее основен, не дают аддуктов по лиганду CO ни в CH₂Cl₂, ни в бензоле: CpMn(CO) (diphos), CpRe(CO)₂PPh₃, CpNb(CO)₄, (C₆H₆)Cr(CO)₂PPh₃, Fe(CO)₄PPh₃, Fe(CO)₃(PPh₃)₂²⁸.

В работах^{70, 71} исследовано взаимодействие цианидных комплексов K₄[Fe(CN)₆], K₂[Ni(CN)₄], Fe(phen)₂(CN)₂ (phen — 1,10-фенантролин), Fe(CNR)₄(CN)₂ (R=H, Me, Et) с галогенидами бора. Показано, что образующиеся аддукты содержат цианидные мостики между переходным металлом и BX₃ (например, —Ni—C≡N—BF₃), причем каждая CN-группа соединена с кислотой Льюиса.

При взаимодействии *транс*-RhX(CO)(EPh₃)₂ с BX₃ (X — галоген, E=P, As) наблюдается сложная картина в карбонильной области спектра (табл. 6)^{25, 26}. В этом случае, как упоминалось выше, возможны различные случаи — образование донорно-акцепторного аддукта, окислительное присоединение; нельзя также исключить возможность взаимодействия по галогенному лиганду. Для всех этих случаев изменения спектра в области колебаний группы CO будут различны. Наиболее сильные изменения ν_{CO} будут, по-видимому, происходить при окислительном присоединении, и меньшие — при образовании донорно-акцепторного аддукта. Сдвиги в область высоких частот сигналов при координации с галогеном обычно бывают невелики (15—20 см⁻¹).

Считается, что *транс*-RhCl(CO)(PPh₃)₂ дает с BCl₃ донорно-акцепторный аддукт по атому родия²⁶. Однако значение ν_{CO} в аддукте смешено всего на 23 см⁻¹ (см. табл. 6); при таком малом сдвиге более вероятной кажется координация кислоты с атомом хлора.

Для других аддуктов Rh-комплексов с BX₃ ИК-спектры в области колебаний CO содержат две или больше полос. По-видимому, могут образоваться различные продукты одновременно. Аддукт *транс*-RhBr(CO)₂(PPh₃)₂, судя по ИК-спектрам, может содержать молекулы Rh-комплекса, координированные с кислотой Льюиса по галогенному лиганду (1998, 1985 см⁻¹), донорно-акцепторный аддукт (2049 см⁻¹) и продукт окислительного присоединения (2102 см⁻¹)^{25, 26}.

Соответствующий комплекс иридия *транс*-IrCl(CO)(PPh₃)₂, как упоминалось выше, взаимодействует с BF₃ по атому металла, о чем свидетельствует высокочастотный сдвиг ν_{CO} на 100 см⁻¹ (с 1967 до 2067 см⁻¹)¹⁶. Взаимодействие того же комплекса с AlMe₃ приводит к повышению

частоты валентного колебания CO-группы на 12 см^{-1} . При этом предполагается образование аддукта по атому Iг⁶¹. Однако такое значение $\Delta\nu_{\text{CO}}$ скорее указывает на координацию AlMe₃ по атому хлора. В продуктах взаимодействия того же комплекса со SnCl₄ (см. выше, стр. 227) $\Delta\nu_{\text{CO}}$ составляет 113 см^{-1} для продукта окислительного присоединения и 74 см^{-1} для донорно-акцепторного аддукта¹⁷.

Комплексы, содержащие галогенные лиганды, как правило, с кислотами Льюиса реагируют по атому галогена. Аддукты такого типа получены для следующих комплексов: Mn(CO)₅X, (PMe₃)₂Fe(CO)₂X₂ (X=Cl, Br, I) и (PMe₃)₂Ni(CO)I₂ с AlX₃ (X=Cl, I), FeCl₃, SbCl₅⁷²; RuCl₂(CO)₂(PMe₃)₂ с FeCl₃⁷³; MoCl₂(NO)₂(PMe₃)₂ с FeCl₃⁷³, CpRe(CO)₂·Br₂ с AlCl₃²⁸; CpCr(NO)₂Cl с AlCl₃, SnCl₄²² и с FeCl₃⁷³ CpFe(CO)₂X (X=Cl, Br, I) с широким набором кислот Льюиса⁷³.

В случае CpFe(CO)₂ (X→M'X), на основании величин сдвигов частот ν_{CO} в аддуктах по сравнению с исходным комплексом, изученные кислоты Льюиса располагаются по их электроноакцепторным свойствам в следующий ряд: SbCl₅≈AlCl₃≈FeCl₃>MoCl₅≈GaCl₃≈AlBr₃>FeBr₃≈AlI₃>GaI₃>NbCl₅>SnCl₄>InCl₃≈TiCl₄>HgCl₂≈Cl₂>Br₂⁷³.

г) Галогениды элементов IV группы MX₄ (M=Ti, Ge, Sn)

В литературе описано много реакций комплексов переходных металлов с кислотами Льюиса — производными элементов IV группы, приводящих к образованию продуктов окислительного элиминирования^{12, 13, 74—78}. Однако в настоящем обзоре рассматриваются лишь реакции, в которых исходный комплекс целиком входит в состав аддукта. Данные по обратимому образованию аддуктов КПМ с кислотами Льюиса M'X₄ приведены в табл. 7, 8.

В большинстве исследованных случаев взаимодействие кислот Льюиса M'X₄ с комплексами осуществляется по атому переходного металла, и лишь в немногих случаях наблюдалась координация по неподеленной паре электронов лиганда (см. табл. 7). В работе⁷⁹ при взаимодействии соединений *транс*-(PMe₂Ph)₄ReClL (L=CO или N₂) с TiCl₄ выделены аддукты [(PMe₂Ph)₄ReClL]₂·TiCl₄ или более сложные соединения, содержащие молекулы растворителя, например [ReCl(N₂)(PMe₂Ph)₄]₂·TiCl₄·TGФ, [ReCl(N₂)(PMe₂Ph)₄]₂·TiCl₄·(C₆H₆)_n (n=1—5). Снижение частот валентных колебаний групп CO и N₂ указывает на координацию TiCl₄^{C₆H₆} по этим группам *транс*-(PMe₂Ph)₄ReCl(N₂) + TiCl₄↔*транс*-[(PMe₂Ph)₄·ClRe—N≡N—Ti—N≡N—ReCl(PMe₂Ph)₄]·(C₆H₆)_{1—5}. Частота ν_{N_2} исходного комплекса (1925 см^{-1}) смещается до 1814 см^{-1} в продукте реакции. Это первый пример комплекса, содержащего два азотных мостика.

ТАБЛИЦА 7

Аддукты по лигандам комплексов переходных металлов с кислотами Льюиса типа MX₄

Комплекс	Кислота Льюиса	Аддукт	Ссылки
CpCr (NO) ₂ Cl	SnCl ₄	CpCr (NO) ₂ (Cl → SnCl ₄)	22
CpMo (CO) ₂ (NO)	TiCl ₄	CpMo (CO) ₂ (NO → TiCl ₄)	22
CpW (CO) ₂ (NO)	SnCl ₄	CpW (CO) ₂ (NO → SnCl ₄)	22
<i>транс</i> -(Me ₂ PhP) ₄ ReCl (N ₂)	TiCl ₄	—N≡N—Ti—N≡N— \ / Ti / \	79
<i>транс</i> -(Me ₂ PhP) ₄ ReCl (CO)	TiCl ₄	—C≡O—Ti—O≡C— \ / Ti / \	79

ТАБЛИЦА 8

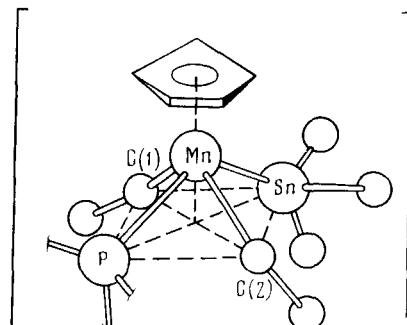
Примеры взаимодействия MX_4 с комплексами по атому переходного металла

Комплекс	Кислота Льюиса	Ссылки
<i>транс</i> -IrCl (CO) (PPh_3) ₂	SnCl_4	17
CpM (CO) (NO) (PPh_3) ($M = \text{Mo, W}$)	SnCl_4	22
(Et_2C_5) Mn (CO) ₃	SnCl_4	23
CpMn (CO) ₂ L ($L = \text{PPh}_3, \text{P(OPh)}_3$ и др.)	SnCl_4	23, 80
CpMn (CO) L ₂ (L ₂ — дифосфиновые лиганды)	$\text{GeCl}_4, \text{SnCl}_4, \text{SnBr}_4, \text{TiCl}_4$	23
CpRe (CO) ₃	TiCl_4	22
CpRe (CO) ₂ L [$L = \text{P(OPh)}_3, \text{P(OEt)}_3, \text{PPh}_3$]	$\text{SnCl}_4, \text{SnBr}_4, \text{TiCl}_4$	22
(1, 3, 5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$) M (CO) ₃ ($M = \text{Cr, Mo, W}$)	$\text{SnCl}_4, \text{TiCl}_4$	22
(C_6H_6) Cr (CO) ₂ PPh ₃	SnCl_4	22
Cp ₂ Ru	$\text{SnCl}_4, \text{SnBr}_4$	56
($\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{C}_6\text{H}_4^-$) M (CO) ₃ ($M = \text{Cr, Mo, W}$)	TiCl_4	22

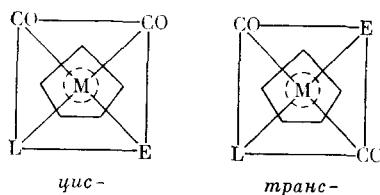
Циклопентадиенильные и ареновые производные карбонилов Mn, Re, Cr, Mo и W[CpM(CO)₃, M=Mn, Re; (Arene)M(CO)₃, M=Cr, Mo, W и различные их производные] в растворах обратимо присоединяют кислоты Льюиса — производные элементов IV группы (SnCl_4 , SnBr_4 , TiCl_4 , GeCl_4) по атому переходного металла^{22, 23}. На примере этих комплексов рассмотрены закономерности влияния природы металла (раздел II.2) и лигандов (раздел II.3) на основность комплексов.

Для серии комплексов CpMn(CO)₂L, где L=PPh₃, триалкилфосфиды, AsPh₃ и SbPh₃ выделены твердые аддукты с SnCl_4 состава 1:2²³. Рентгеноструктурное исследование показало, что при L=PPh₃ аддукт имеет ионное строение $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{SnCl}_3]^+\text{SnCl}_5^-$ и содержит связь Sn—Mn (длиной 2,589 Å). Координационное окружение марганца — искаженная квадратная пирамида с лигандом C₅H₅ в вершине. В основании пирамиды находятся в *транс*-положении друг к другу две группы CO (угол OC—Mn—CO равен 115°), группа SnCl₃ и лиганд PPh₃⁸⁰ (рисунок).

Структура катиона $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3) \cdot (\text{SnCl}_3)]^{+}$ ⁸⁰. Длины связей, Å: Mn—P 2,367, Mn—Sn 2,589, Mn—C (1) 1,82, Mn—C (2) 1,83; валентные углы: C (1)—Mn—P (80,0°, C (2)—Mn—P 79,6°, C (1)—Mn—C (2) 115,1°, C (2)—Mn—Sn 74,4°, C (1)—Mn—Sn 74,9°, P—Mn—Sn 131,1°



Отметим, что присоединение акцептора E к псевдотетраэдрическим комплексам (C_5H_5)M(CO)₂L может давать два изомера с геометрией квадратной пирамиды, которые отличаются *цис*- или *транс*-расположением групп CO (или ядер фосфора, см. ниже) в основании пирамиды:



Методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P показано, в частности, что при протонировании ($\text{E}=\text{H}^+$) комплексов $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}$ и $\text{CpM}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$; L и L_2 — моно- и бидентатные фосфины) образуются как *цикло*-, так и *транс*-изомеры⁸¹⁻⁸³. В ИК-спектрах аддуктов $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{L}) \cdot \cdot \text{SnCl}_3]^+\text{SnCl}_5^-$ в CH_2Cl_2 в области ν_{CO} , как правило, наблюдаются не две, а четыре полосы ν_{CO} ; по-видимому, в растворах присутствует смесь изомеров^{23, 80}.

Для $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{P}(\text{OEt})_3, \text{P}(\text{OPh})_3$) при взаимодействии с SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) в ИК-спектрах растворов появляется по две новые полосы ν_{CO} , т. е. в этом случае образуется один изомер. При этом наблюдается резкое изменение соотношения интенсивностей полос ν_{CO} в аддуктах по сравнению с исходными соединениями; это соответствует значительному увеличению угла между карбонильными группами (от $\sim 100^\circ$ до $\sim 125^\circ$), что возможно только для *транс*-изомера²². Напротив, при реакциях этих же комплексов с TiCl_4 , по-видимому, образуется смесь изомеров (в ИК-спектре наблюдаются четыре полосы ν_{CO})²².

Имеется еще ряд примеров обратимого присоединения кислот Льюиса $\text{M}'\text{X}_4$ к комплексам переходных металлов (см. табл. 8). В частности, $(\text{Cp}^*\text{ylid})\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp}^*\text{ylid}=\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}_5\text{H}_5^-$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) с TiCl_4 ²², *транс*-(PPh_3)₂ $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ со SnCl_4 ¹⁷ и $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) со SnCl_4 ²² взаимодействуют по атому металла.

Изучены реакции ферроцена со SnX_4 и TiX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Предполагают, что при этом образуются солеобразные продукты, содержащие катион феррициния с противоионами Sn_2X_8^- и $\text{Ti}_3\text{X}_{12}^-$ ⁸⁴. Рутеноцен в отличие от Cp_2M ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$) не окисляется под действием SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), а дает желтые продукты состава $2\text{Cp}_2\text{RuX} \times 3\text{SnX}_4$ ⁵⁶, для которых предложена структура $[\text{Cp}_2\text{Ru}-\text{SnX}_2-\text{RuCp}_2]^{2+}(\text{SnX}_5^-)_2$.

2. Реакции с катионами металлов

Роль электрофила по отношению к КПМ могут играть катионы металлов (табл. 9). Характер ИК-спектров в карбонильной области солеобразных комплексов $\text{M}^+[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}]^-$ (IV), $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}; \text{L}=\text{CO}, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3$ ^{84, 85} и $\text{M}^+[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ (V) $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$ в ТГФ указывает на то, что они существуют в виде двух форм, находящихся в равновесии — контактных ионных пар, где катион щелочного металла взаимодействует с кислородным атомом лигандов CO комплекса (IV) или NO комплекса (V), и ионных пар, разделенных растворителем. Для комплексов (IV) существование контактных ионных пар в растворе следует также из данных по электропроводности и кинетических данных по реакциям (IV) с алкилгалогенидами⁸⁶. При добавлении к растворам комплексов в ТГФ реагентов, связывающих катионы щелочных металлов, а именно краун-эфиров или гексаметилфосфорамида полосы ν_{CO} контактных ионных пар ($\text{M}-\text{X}\equiv\text{O}\cdots\cdots\text{M}'$, где $\text{X}=\text{C}, \text{N}$) исчезают, и остаются полосы свободных ионов. Пентакарбонил железа, являющийся слабым основанием, в жидкокомплексе SO_2 реагирует с сильными кислотами — $\text{Cd}(\text{AsF}_6)_2, \text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$ и $\text{Fe}(\text{SbF}_6)_2$ ⁸⁸. На основании данных спектров

ТАБЛИЦА 9
Взаимодействие комплексов переходных металлов с ионами металлов

Комплекс переходного металла	Реагент	Продукт реакции*	Ссылки
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}]^-$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_2, \text{Ph}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3$)	$\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$	$(\text{CO})_3\text{LMn} \rightarrow \text{CO...M}^+$	85,86
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$	$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$	$(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{NO...M}^+$	87
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Cd}(\text{AsF}_6)_2$	$\text{Cd}[(\text{Fe}(\text{CO})_5)_2]^{2+}(\text{AsF}_6^-)_2$	88
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$	$\text{Sn}[(\text{Fe}(\text{CO})_5)_2]^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$	88
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{SbF}_6)_2$	$\text{Fe}[(\text{Fe}(\text{CO})_5)_2]^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$	88
$[\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$	Амальгама Mg в присутствии оснований	$\text{M}'\text{C} = \text{O} \dots (\text{B}_2\text{Mg}) \dots \text{O} = \text{CM}'$	
$[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$		или	
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$		$\text{M}'\text{C} = \text{O} \dots (\text{B}_2\text{Mg}) \dots \text{O} = \text{CM}'$	89,90
$\text{CpFe}(\text{CO})_3$		или	
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$		$\text{M}' - (\text{B}_2\text{Mg}) - \text{M}'$	
$(\text{L} = \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3)$			
$\text{CPW}(\text{CO})_3^-$	Al, амальгама Al в ТГФ	$[\text{CpW}(\text{CO})_3]_3\text{Al}(\text{TGF})_3$	91

* В работах 89, 91 строение продуктов реакции подтверждено данными рентгеноструктурного анализа; M' —металлсодержащий остаток, например $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_4$ в случае $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$.

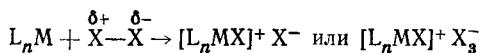
Мессбауэра и ИК-спектров предполагается следующее строение продуктов реакции $[\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Fe} \\ \diagdown \end{array} - \text{M} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Fe} \\ \diagdown \end{array}]^{2+} \cdot 2(\text{ЭF}_6)^-$, где Э=As, Sb; таким образом, кислоты Льюиса взаимодействуют с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ по атому металла.

Димерные комплексы $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{L}]_2$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (L —фосфиновый лиганд) под действием амальгамы магния в присутствии оснований, таких как пиридин, ТГФ, тетраметилэтilenдиамин, подвергаются восстановительному расщеплению с образованием соединений $\text{B}_x\text{Mg}(m)_2$ (B —основание, m —группа, содержащая переходный металл, $x=2$ или 4, в зависимости от нуклеофильности металлокарбонильной группы)^{89, 90}. Для тетракоординационных комплексов ($x=2$) переходный металл может быть связан с ионом Mg^{2+} как через мостиковые группы $\text{CO}(\text{Mg}-\text{O}=\text{C}-\text{M})$, так и непосредственно ($\text{M}-\text{Mg}$). Взаимодействие содержащих переходный металл группировок с ионом Mg^{2+} в гексакоординационных комплексах ($x=4$) всегда осуществляется по кислородным атомам CO-групп⁹⁰.

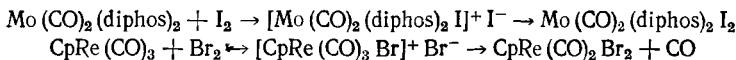
Согласно рентгеноструктурным данным⁸⁹, аддукт $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2 \cdot \text{Mg}(\text{Py})_4$ имеет октаэдрическое строение, причем атом Mg координирован с четырьмя молекулами пиридина в экваториальной плоскости и с атомами кислорода двух металлокарбонильных групп—по одной от каждого остатка $\text{CpMo}(\text{CO})_3$.

3. Реакции с галогенами, SbCl_5 , алкилгалогенидами

При взаимодействии КПМ с галогенами молекулы X_2 поляризуются, причем к атому переходного металла всегда присоединяется положительно заряженный катион X^+ , к. ч. центрального атома увеличивается на 1 и образуются ионные соединения $[\text{L}_n\text{MX}]^+$ по схеме:



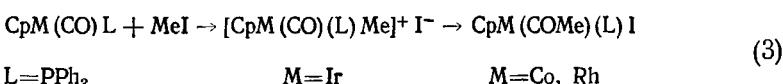
В ряде случаев из этих ионных соединений на второй стадии реакции в результате нуклеофильной атаки аниона X^- образуются продукты окислительного присоединения или окислительного элиминирования, например^{92, 93}:



Реакции с галогенами известны для октаэдрических производных гексакарбонилов Cr, Mo и W типа $\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ (где L — донорные лиганды — амины, фосфины, арсины); ($n=2-4$): $\text{M}(\text{CO})_2(\text{L}_2)_2$ (L_2 — бидентатный фосфин или арсин)^{92, 94, 95}; $(\text{CO})_3\text{M}(\text{L}_2)_3\text{M}(\text{CO})_3$ (L_2 — мостиковый бидентатный фосфин)⁹⁵; $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ⁹⁶, $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (Амин)₃ и $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}$ (Q — тридентатный амин)⁹⁷; $\text{M}(\text{CO})_3\text{Q}'$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; Q' — полидентатные фосфировые лиганды $\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{-O})_2$ или $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{-O})_3$)⁹⁸. Присоединение галогенов описано для следующих π -комплексов: $(\pi\text{-Agene}) \cdot \cdot \text{M}(\text{CO})_3$, ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$, Agene = $\text{Me}_n\text{H}_{6-n}\text{C}_6$)⁹⁹*; $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ¹⁰⁰; $\text{CpIr}(\text{CO}) \cdot \cdot (\text{PPPh}_3)$ ⁵⁹; Cp_2Ru ¹⁰¹*.

При действии SbCl_5 на КПМ, по-видимому, вначале образуется Cl_2 в результате реакции $\text{SbCl}_5 \rightarrow \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$, а далее Cl^+ присоединяется к атому металла в комплексе и Cl^- — ко второй молекуле SbCl_5 . Так, например, взаимодействие $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ со SbCl_5 приводит к образованию $[\text{CpRe}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+\text{SbCl}_6^-$ ¹⁰². К аналогичным продуктам приводит взаимодействие $(\pi\text{-Agene})\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)¹⁰³, Cp_2Ru ⁵⁶, $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ (порфирина)¹⁰⁴* со SbCl_5 . Реакция $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ со SbCl_5 и FeCl_3 ведет к образованию $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3]^+\text{X}^-(\text{X}^- = \text{SbCl}_6^-, \text{FeCl}_4^-)$ ¹⁰⁵.

Положительная частица присоединяется к центральному атому металла также при действии на КПМ алкилгалогенидов или более мощных алкилирующих реагентов — солей триалкилоксония, диалкилсульфатов. Эти реакции идут по схеме $\text{L}_n\text{M} + \text{R}-\text{X} \rightarrow [\text{L}_n\text{M}-\text{R}]^+\text{X}^-$. В зависимости от природы центрального атома M, лигандного окружения и X⁻, на второй стадии реакции может происходить миграция R к CO с одновременной атакой X⁻, например:



На примере этой реакции можно четко проследить влияние различных структурных факторов²⁴. Дикарбонильные комплексы $\text{CpM}(\text{CO})_2$ не взаимодействуют с MeI, так как основность центрального атома в этом случае недостаточна. Скорость бимолекулярной реакции (3) возрастает в ряду $\text{Co} < \text{Rh} \ll \text{Ir}$, причем константы скорости $k \cdot 10^4$ равны соответственно 25,7, 35,0 и 210 л·моль⁻¹·сек⁻¹. Для M=Co и Rh реакция не останавливается на первой стадии, и выделяются сразу нейтральные ацильные комплексы. Однако в случае M=Ir, где основность центрального атома весьма велика, конечным продуктом является ионный комплекс. Скорость реакции сильно зависит от R и L: для $\text{CpCo}(\text{CO})\text{L}$ и MeI относительная скорость возрастает по мере повышения донорных свойств L в ряду $\text{PPh}_3(25,7) < \text{PPh}_2\text{Me}(150) < \text{PPhMe}_2(300)$. Зависимость скорости от растворителя в ряду $\text{TGF} < \text{ацетон} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{MeCN}$ показывает, что в переходном состоянии имеется значительное разделение зарядов.

Можно привести еще ряд примеров подобных реакций комплексов переходных металлов с алкилирующими агентами: $\text{W}(\text{CO})_2(\text{diphos})_2$ с

* Строение продуктов реакции подтверждено рентгеноструктурным анализом.

$[\text{Et}_3\text{O}]^+\text{BF}_4^{-106}$; $\text{CpM}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) с MeI и EtI^{24} , $\text{CpIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ с MeCl , MeBr , $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{59}$; CpCoL_2^{107} и FeL_5^{108} ($\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$) с MeI .

4. Окисление при действии электрофильных реагентов

Когда атом переходного металла в комплексе обладает достаточно высокой основностью (при наличии сильных донорных лигандов), действие некоторых электрофилов может привести к окислению с переносом электрона к акцептору и образованием катион-радикала донора:

$(\text{L}_n\text{M})^0 \xrightarrow{-e} (\text{L}_n\text{M})^+$. При этом возможны два случая: а) нейтральный акцептор А принимает электрон и дает анион-радикал A^- , т. е. продуктом реакции является ион-радикальная пара $(\text{L}_n\text{M}^+)(\text{A}^-)$; б) катионный акцептор A^+ принимает электрон и превращается в нейтральную молекулу А («одноэлектронное окисление»). Образование ион-радикальных пар характерно для наиболее основных комплексов в реакциях с π-кислотами (тетрацианэтап и др.). Эти реакции будут подробно рассмотрены ниже.

В реакциях одноэлектронного окисления окислителями являются обычно NO^+PF_6^- , соли диазония и соли катиона серебра AgPF_6 , AgBF_4 . Они принимают электрон от КПМ с образованием соединений или частиц, которые уходят из сферы реакции, смещаая тем самым равновесие в сторону образования продуктов ($\text{NO}^+\rightarrow\text{NO}$; $\text{Ag}^+\rightarrow\text{Ag}$ (металлич.); соли диазония $\rightarrow\text{Ph}^+ + \text{N}_2$). 18-Электронные комплексы переходных металлов превращаются в 17-электронные парамагнитные катион-радикалы, которые дают хорошо разрешенные спектры ЭПР и обладают магнитным моментом, отвечающим одному неспаренному электрону. Отметим, что кроме химического, возможно также электрохимическое окисление. Измерение потенциала полуволны $E_{1/2}$ позволяет делать предположения относительно возможности химического окисления тех же субстратов.

Переход диамагнитных 18-электронных комплексов в катион-радикалы всегда сопровождается повышением частот ν_{CO} в ИК-спектрах в среднем на $100-140 \text{ см}^{-1}$. Есть данные ¹⁰⁹, что в качестве одноэлектронного окислителя можно использовать катион феррициния, который превращается в ферроцен. Отметим в этой связи, что среди реакций металлоценов с различными акцепторами ферроцен и никелоцен выделяются своей способностью легко отдавать один электрон с образованием солей катионов Cp_2Fe^+ и Cp_2Ni^+ .

При реакциях Cp_2Fe с галогенидами металлов, такими как MX_4 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), VOCl_3 , SbCl_5 , образуются твердые соли $\text{Cp}_2\text{Fe} \cdot 3\text{TiX}_4$, $\text{Cp}_2\text{Fe}2\text{SnX}_4$, $\text{Cp}_2\text{Fe} \cdot \text{VOCl}_3$, $2\text{Cp}_2\text{Fe} \cdot \text{SbCl}_5$, всегда содержащие $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+84}$. Соединение Cp_2Ni окисляется под действием TiCl_4 , давая $\text{Cp}_2\text{Ni}^+\text{TiCl}_4^{84}$. При взаимодействии с сэндвичевым акцептором Cb_2Ni , где $\text{Cb}=(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-84}$, ферроцен дает комплекс с переносом заряда (КПЗ), который постепенно переходит в соль $\text{Cp}_2\text{Fe}^+\text{Cb}_2\text{Ni}^-$. При взаимодействии Cp_2Ni с Cb_2Ni происходит полный перенос электрона и образуется ионное соединение, в котором и катион, и анион — сэндвичевые комплексы с центральным ионом Ni^{3+} .

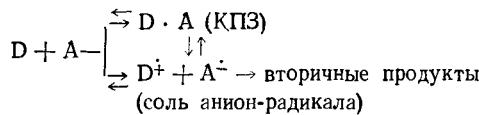
Реакции химического окисления исследованы для следующих комплексов:

$(\text{C}_6\text{Me}_{6-n})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ ($n=0,1$) ¹¹⁰; $\text{CpFe}(\text{diphos})\text{R}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SnMe}_3$) ¹¹¹; $\text{CpFe}(\text{CO})_n\text{L}_{2-n}\text{X}$ ($n=0,1, \text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3, \text{CNPh}$) ¹¹¹; $\text{CpMn} \cdot (\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L}_2=\text{diphos}, (\text{PPh}_3)_2$) ¹¹¹; $\text{CpV}(\text{CO})_2(\text{diphos})$ и $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L}=\text{PPh}_2\text{Me}$) ¹¹²; $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (диен) ($\text{L}=\text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CH}$) ¹¹³; $\text{Fe}(\text{CO})_3$

$\cdot L_2 (L = PPh_3, PPh_2Me, P(OPh)_3, P(NMe_2)_3, L_2 = \text{diphos})^{114}$; $CpMn(CO)_2L$ (L — фосфины)¹¹⁵, $[HCoL_4]^+PF_6^-$ ¹⁰⁹; $Cr(CO)_4(\text{diphos})$ и $[Cr(NO)(MeCN)_3 \cdot (\text{diphos})]^+$ ¹¹⁶.

5. Реакции с π -кислотами

При взаимодействии π -комплексов переходных металлов с π -кислотами возможно образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) и полный перенос электрона от донора к π -кислоте в основном электронном состоянии с образованием солей анион-радикалов



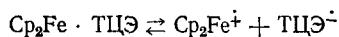
Для слабосвязанных КПЗ в основном электронном состоянии перенос электронной плотности от донора к акцептору мал, а возбужденные состояния представляют собой структуры с полным переносом электрона от D к A (т. е. являются ионными). При поглощении кванта $h\nu_{\text{пз}}$ происходит переход КПЗ из основного состояния в возбужденное, при этом в электронном спектре появляется полоса переноса заряда (ППЗ). Образование КПЗ практически не приводит к изменениям в ИК-спектрах молекул донора и акцептора; это связано с тем, что смещение электронной плотности от донора к акцептору в основном состоянии невелико. Так, в ИК-спектрах КПЗ $(Agene)Cr(CO)_3$ с 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ) не найдено заметного смещения полос поглощения $(Agene)Cr(CO)_3$ и ТНБ¹¹⁷. При полном переносе электрона в основном электронном состоянии наблюдаются существенные изменения в колебательных и электронных спектрах; при этом можно ожидать появления сигнала ЭПР.

Спектральные изменения при взаимодействии π -комплексов переходных металлов с π -кислотами можно проиллюстрировать на примере реакций Mn-комплексов $CpMn(CO)_3$, $(Et_5C_5)Mn(CO)_2(PPh_3)$ и $CpMn(CO) \cdot (\text{diphos})$ с тетрацианэтиленом (ТЦЭ) и тетрацианхинодиметаном (ТЦХД)¹¹⁸. Взаимодействие $CpMn(CO)_3$ и $(Et_5C_5)Mn(CO)_2(PPh_3)$ с ТЦЭ в CH_2Cl_2 не приводит к изменениям в ИК-спектрах ни в карбонильной области (хотя частоты ν_{CO} весьма чувствительны к изменению распределения электронной плотности в молекуле), ни в области колебаний ν_{CN} ТЦЭ; не появляются и сигналы в спектрах ЭПР. В электронных спектрах появляются новые полосы — ППЗ (при 790 и 740 nm соответственно), отсутствующие в спектрах исходных соединений.

При добавлении раствора ТЦХД к раствору $CpMn(CO)(\text{diphos})$ в CH_2Cl_2 наблюдалось резкое изменение окраски от желтой до изумрудно-зеленой и появление сигнала в спектре ЭПР. При $-150^\circ C$ в спектре ЭПР комплекса $CpMn(CO)(\text{diphos})$ ТЦХД (VI) в CH_2Cl_2 наблюдалось два сигнала, налагающихся друг на друга: один широкий, по-видимому, относящийся к $[CpMn(CO)(\text{diphos})]^+$, и другой — узкий, обусловленный присутствием ТЦХД. Электронные спектры раствора (VI) также указывают на присутствие анион-радикала ТЦХД. ИК-спектр (VI) существенно отличается от спектров исходных компонентов: значения ν_{CO} смещаются на $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ в область высоких частот (так же, как и при окислении ионом Ag^+ и другими окислителями), а полосы ν_{CN} ТЦХД — на $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ в низкочастотную область. Из этих данных можно сделать вывод, что $CpMn(CO)(\text{diphos})$ подвергается одноэлектронному окислению под действием ТЦХД.

Какие продукты образуются при реакции π -комплексов переходных металлов с π -кислотами — КПЗ или соли анион-радикалов, зависит от

полярности растворителя, а также от относительной силы донора и π -кислоты, участвующих во взаимодействии. Полярные растворители должны способствовать переносу электрона, а образование КПЗ предпочтительнее в среде с низкой диэлектрической константой. Так, например, существующий в твердом виде и в циклогексановом растворе КПЗ $\text{Cp}_2\text{Fe} \cdot \text{TЦЭ}$ диссоциирует в ацетонитриле^{119, 120}:



Комплексы (*Agene*) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ образуют КПЗ с ТНБ, *n*-бензохиноном, ТЦЭ, хлоранилом (ХА)^{117, 121-123}, причем наиболее стабильные КПЗ получены с ТНБ^{117, 121}. Более сильные π -кислоты, возможно, способствуют полному переносу электрона. В растворе исходные вещества и продукты реакции находятся в равновесии, положение которого зависит от концентрации; в разбавленных растворах равновесие смещается в сторону исходных веществ.

В бензольном растворе для смесей (*Agene*) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ с π -кислотами (ТНБ, ХА, ТЦЭ) сигналы в спектре ЭПР не обнаружены, в то время как в нитрометане наблюдались сигналы радикалов¹²¹. Таким образом, в полярном растворителе происходит окисление хромового комплекса.

Для ряда π -комплексов получены твердые аддукты с π -кислотами. Так, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$, который, подобно ферроцену, весьма легко окисляется до $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$, дает твердые, устойчивые на воздухе, соли состава 1:1 с ТЦЭ, ТНБ, ХА, *n*-хиноном¹²⁴. Окисление $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ π -кислотами убедительно показано различными методами — ЭПР, ИК- и электронной спектроскопии. В спектрах ЭПР для каждого аддукта присутствует по два сигнала, соответствующих $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$ и анион-радикалам π -кислот.

Для Cp_2Co и Cp_2Ni выделены твердые аддукты с ХА⁻ и ТНБ: $\text{Cp}_2\text{Co} \cdot \text{XA}$, $\text{Cp}_2\text{Co} \cdot 2\text{XA}$, $\text{Cp}_2\text{Ni} \cdot 2\text{XA}$ и $\text{Cp}_2\text{Co} \cdot \text{TНБ}$. Аддукты 1:1 являются КПЗ, в отличие от аддуктов 1:2, имеющих солеобразный характер¹²⁵. Приведенные выше аддукты комплексов Cp_2M относительно стабильны на воздухе по сравнению с нестабильными к окислению исходными Cp_2Co или Cp_2Ni . Ферроцен также образует в растворах комплексы с *n*-бензохиноном¹²⁶, ХА¹²⁵, ТЦХД¹²⁶, ТЦЭ^{119, 120, 123}, тетрахлорфталевым ангидридом¹²⁵, ТНБ¹²⁷. Комpleксы Cp_2M ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) в ацетонитриле окисляются ТЦЭ с образованием солей Cp_2M^+ ¹²³.

Из бензольного раствора выделен твердый комплекс $\text{CpMn}(\text{CO}) \cdot (\text{diphos}) \cdot \text{TЦХД}$, который, так же как и в растворах, является солью $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{diphos})]^+ \text{TЦХД}^-$ (ЭПР, ИК-спектры)¹¹⁸.

В некоторых работах обсуждается вопрос об относительной ориентации молекул донора и акцептора в КПЗ. Согласно рентгеноструктурным данным¹²², в аддукте $(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot \text{TНБ}$ молекулы ТНБ расположены в плоскостях, которые приблизительно параллельны плоскостям ареновых колец и плоскостям, проходящим через кислородные атомы CO-группы Cr-комплекса. Расстояние между плоскостями циклического лиганда и молекулы ТНБ равно 3,41 Å, а плоскость кислородных атомов CO-группы отстоит от плоскости другой молекулы акцептора на 2,97 Å. Таким образом, и ареновое кольцо, и CO-группы могли бы участвовать в образовании комплекса. (2,5-Диметилдекаметилен-анса-бензол)трикарбонилхром также дает комплекс с ТНБ¹²³. В этом случае предполагается, что связь молекулы акцептора осуществляется с CO-группами хромового комплекса, так как π -кольцо блокировано мостиком с десятью звеньями CH_2 . Однако этот довод не кажется убедительным, поскольку декаметиленовый мостик, являясь достаточно длинным, может отклониться и уже не будет блокировать бензольное кольцо.

В работе¹²⁸ исследован характер влияния заместителей в ареновом кольце комплексов $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3$ на частоты полос переноса заряда в спектрах КПЗ с ТЦЭ. Наличие удовлетворительной корреляции между положением ППЗ и величиной σ^+ -константы заместителя в ароматическом кольце позволило авторам предположить, что ТЦЭ при образовании КПЗ взаимодействует с ароматическим кольцом аренхромтикарбонильных производных.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На обширном экспериментальном материале показано, что КПМ обладают ярко выраженным свойствами оснований и легко взаимодействуют с широким кругом аprotонных кислот. Взаимодействие может осуществляться как по центральному атому металла, так и по лигандам.

Одним из главных центров, по которому осуществляется кислотно-основное взаимодействие, является атом переходного металла. Проявление основных свойств отмечено практически для всех переходных металлов V—VIII групп периодической системы. Нет данных об основных свойствах комплексов металлов III и IV групп (Sc , Y , лантаниды, Ti и его аналоги), а также комплексов с конфигурацией металла d^{10} , содержащих Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Таким образом, основные свойства наиболее характерны для комплексов металлов с частично заполненными d -орбиталами, содержащими не менее четырех d -электронов.

Учет возможности взаимодействия по атому металла позволяет по-новому подойти к проблеме изучения механизмов реакций КПМ, и, в частности, к реакционной способности π -комплексов, содержащих циклические π -лиганды. Очевидно, нельзя рассматривать реакции этих соединений с электрофилами просто по аналогии с реакциями свободных лигандов без учета роли центрального атома и его лигандного окружения. К числу таких реакций относятся реакции так называемого ароматического замещения (характерные для ферроценов, производных $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CO})_3$ и некоторых других π -комплексов): изотопный обмен водорода с кислотами, ацилирование, алкилирование, меркурирование и др. На протяжении начального периода изучения традиционным было сравнение скорости этих реакций и свойств для π -комплексов и соответствующих производных бензола. Между тем такое сравнение, по-видимому, неправомерно. Хотя многие реакции π -комплексов и ароматических соединений идут в сходных условиях, однако их механизм может быть существенно различным.

Выше на многочисленных примерах было показано, что аprotонные кислоты — галогениды Al , Sn , Fe образуют со многими π -комплексами аддукты по центральному атому или по лигандам. Эти же галогениды являются катализаторами алкилирования и ацилирования по Фриделю — Крафтсу — реакций, характерных для ряда π -комплексов (ферроцен, цимантрен и др.). Поэтому при рассмотрении механизма таких реакций было бы неправильно не учитывать возможности образования аддуктов; несмотря на сходство условий, механизм ацилирования металлогорганических π -комплексов может существенно отличаться от механизма ацилирования бензола и его аналогов. Не будет преувеличением сказать, что по мере накопления данных об основности КПМ получает объяснение предложенная более 20 лет назад Несмеяновым и др. схема «рикошетного» замещения^{129, 130}, согласно которой атака реагента направлена вначале на центральный атом металла, а затем происходит перегруппировка от металла в циклический π -лиганд. В последнее время найдены многие примеры обратимых перегруппировок такого типа с миграцией протона^{131—133}, а также алкильных и других групп^{134, 135}. Схема

рикошетного замещения применена для объяснения механизма кислотного обмена водорода в циклических π-лигандах (циклогептадиенил, бензол) в комплексах Fe, Mn, Cr, Re¹³⁶. Представления об основности комплексов и о важной роли центрального атома металла можно применять для объяснения направленности, кинетики и характера продуктов многих других реакций π-комплексов с электрофильными реагентами, например расщепления σ-связей M—C и связей металла — металл при действии галогеноводородов, галогенов, солей ртути HgX₂.

В заключение отметим, что в настоящее время среди обширного материала по основности КПМ почти нет количественных данных, основанных на изучении кинетики и термодинамики взаимодействия КПМ с различными электрофилами, и весь этот материал носит пока лишь качественный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wilkinson, J. M. Birmingham, J. Am. Chem. Soc., 77, 3421 (1953).
2. A. Davison, W. McFarlane, Z. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1962, 3653.
3. B. V. Lokshin, V. I. Zdanovich, N. K. Baranetskaya, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, J. Organometal. Chem., 37, 331 (1972).
4. D. N. Kursanov, V. N. Setkina, P. V. Petrovsky, V. I. Zdanovich, N. K. Baranetskaya, I. D. Rubin, Там же, 37, 339 (1972).
5. B. V. Lokshin, A. G. Ginzburg, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, I. B. Nemirovskaya, Там же, 37, 347 (1972).
6. J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, Organometal. Chem. Rev. (A), 4, 479 (1969).
7. D. F. Schriver, A. Allich, Coordinat. Chem. Rev., 8, 15 (1972).
8. D. F. Schriver, J. Organometal. Chem., 94, 259 (1975).
9. B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, Там же, 35, 341 (1972).
10. J. P. Collman, W. R. Rooper, Adv. Organometal. Chem., 7, 53 (1968).
11. Z. Vaska, Acc. Chem. Res., 1, 335 (1968).
12. K. Edgar, B. F. G. Johnson, L. Lewis, S. B. Wild, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2851.
13. R. Kummer, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 7, 315 (1968).
14. D. F. Schriver, Acc. Chem. Res., 3, 231 (1970).
15. R. S. Nyholm, K. Vries, J. Chem. Soc., 1965, 5337.
16. R. N. Scott, D. F. Schriver, L. Vaska, J. Am. Chem. Soc., 90, 1079 (1968).
17. C. B. Dammann, L. J. Hughey, D. C. Jocha, T. J. Meyer, P. E. Rahita, T. R. Weaver, Inorg. Chem., 12, 2206 (1973).
18. B. V. Lokshin, A. A. Pasinsky, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, Yu. V. Makarov, J. Organometal. Chem., 55, 315 (1973).
19. J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, Там же, 22, 425 (1970).
20. Б. В. Локшин, Е. Б. Русач, В. С. Каганович, В. В. Кризых, А. Н. Артемов, Н. И. Сироткин, Ж. структ. химии, 16, 592 (1975).
21. D. C. Harris, H. B. Gray, Inorg. Chem., 14, 1215 (1975).
22. B. V. Lokshin, E. B. Rusach, N. E. Kolobova, Yu. V. Makarov, N. A. Ustyynyk, V. I. Zdanovich, A. Zh. Zhakaeva, V. N. Setkina, J. Organometal. Chem., 108, 353 (1976).
23. A. G. Ginzburg, B. V. Lokshin, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, Там же, 55, 357 (1973).
24. A. J. Hart-Davis, E. A. G. Gracham, Inorg. Chem., 9, 2658 (1970).
25. D. F. Schriver, M. P. Jonson, R. N. Scott, J. F. Yackovitz, Proc. Int. Conf. on Coordination Chemistry, Zakopane, 1966, p. 248.
26. P. Powell, H. Nöth, Chem. Commun., 1967, 637.
27. T. D. Coyle, F. G. A. Stone, в кн. Progress in Boron Chemistry, v. 1, ed. H. Steinberg, A. L. McCloskey, The Macmillan Co., N. Y., 1964, 65.
28. B. V. Lokshin, E. B. Rusach, Z. P. Valueva, A. G. Ginzburg, N. E. Kolobova, J. Organometal. Chem., 102, 535 (1975).
29. Ю. А. Харитонов, Х. У. Икрамов, А. В. Бабаева, Ж. неорг. химии, 10, 2424 (1965).
30. Ю. А. Харитонов, Х. У. Икрамов, А. В. Бабаева, ДАН СССР, 158, 1412 (1964).
31. B. Swanson, D. F. Schriver, Inorg. Chem., 9, 1406 (1970).
32. J. S. Kristoff, D. F. Schriver, Там же, 12, 1788 (1973).
33. N. E. Kim, D. F. Schriver, J. Am. Chem. Soc., 91, 5173 (1969).
34. N. E. Kim, N. J. Nelson, D. F. Schriver, Inorg. Chim. Acta, 7, 393 (1973).
35. J. S. Kristoff, D. F. Schriver, Inorg. Chem., 13, 499 (1974).
36. A. Allich, N. J. Nelson, D. F. Schriver, Chem. Commun., 1971, 254.
37. Y. C. Kotz, C. D. Turnipsed, Там же, 1970, 41.
38. A. Crease, P. Legzdins, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1501.

39. Б. В. Локшин, Е. Б. Назарова, Координ. химия, 3, 857 (1977).
40. B. D. Dombek, R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc., 96, 7568 (1974).
41. K. Dey, H. Werner, J. Organometal. Chem., 137, C28 (1977).
42. А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 12, 1121 (1971).
43. J. L. Dawis, R. D. W. Kemmitt, J. Chem. Soc. A, 1967, 1547.
44. J. N. Nowell, D. R. Russell, Chem. Commun., 1967, 817.
45. W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., 11, 2913 (1972).
46. J. N. Nowell, D. R. Russell, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 2393.
47. J. N. Nowell, D. R. Russell, Там же, 1972, 2396.
48. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН СССР, 97, 459 (1954).
49. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, З. П. Валуева, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1683.
50. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Л. И. Барышников, Там же, 1964, 1135.
51. Г. К.-И. Магомедов, В. Г. Сыркин, А. С. Френкель, О. А. Захарченко, Ж. общ. химии, 45, 2530 (1975).
52. Г. К.-И. Магомедов, А. И. Гусев, А. С. Френкель, В. Г. Сыркин, Л. И. Чаплина, С. Н. Гуркова, Координ. химия, 2, 257 (1976).
53. А. Г. Гинзбург, Г. К.-И. Магомедов, А. С. Френкель, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2405.
54. D. M. Adams, D. J. Cook, R. D. W. Kemmitt, Nature, 205, 589 (1965).
55. D. M. Adams, D. J. Cook, R. D. W. Kemmitt, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1067.
56. K. R. Mann, W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., 13, 1181 (1974).
57. J. P. Collman, W. R. Roper, Chem. Commun., 1966, 244.
58. L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, A. A. Bezrukova, S. P. Gubin, J. Organometal. Chem., 81, 207 (1974).
59. A. J. Oliver, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 9, 2653 (1970).
60. J. S. Kristoff, N. J. Nelson, D. F. Schriver, J. Organometal. Chem., 49, C82 (1973).
61. J. Chatt, R. H. Crabtree, E. A. Jeffery, R. L. Richards, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1167.
62. D. F. Schriver, A. Alich, Inorg. Chem., 11, 2985 (1972).
63. M. Aresta, Gazz. Chim. Ital., 102, 781 (1972).
64. J. M. Burlitch, R. B. Petersen, J. Organometal. Chem., 24, C65 (1970).
65. J. Z. Bilhou, J. M. Basset, Там же, 132, 395 (1977).
66. M. P. Johnson, D. F. Schriver, J. Am. Chem. Soc., 88, 301 (1966).
67. H. Brunner, P. C. Wailes, H. D. Kaez, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 125 (1965).
68. A. Storr, B. S. Thomas, Canad. J. Chem., 49, 2504 (1971).
69. P. C. Wailes, H. Weigold, J. Organometal. Chem., 24, 713 (1970).
70. D. F. Schriver, J. Am. Chem. Soc., 85, 1403 (1963).
71. D. Hall, J. H. Slater, B. W. Fritzsimmons, K. Walde, J. Chem. Soc. (A), 1971, 800.
72. M. Pankowski, D. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 35, 155 (1972).
73. M. Pankowski, M. Bigorgne, Там же, 110, 331 (1976).
74. R. Kummer, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 7, 1208 (1968).
75. T. Takano, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 552 (1973).
76. D. J. Patmore, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 7, 771 (1968).
77. A. J. Oliver, W. A. G. Graham, Там же, 10, 1 (1971).
78. J. K. Still, K. S. Y. Lau, Acc. Chem. Res., 10, 434 (1977).
79. R. Robson, Inorg. Chem., 13, 475 (1974).
80. А. Г. Гинзбург, Н. Г. Боки, А. И. Яновский, Ю. Т. Стручков, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, J. Organometal. Chem., 136, 45 (1977).
81. А. Г. Гинзбург, Л. А. Федоров, П. В. Петровский, Е. И. Федин, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Там же, 73, 77 (1974).
82. А. Г. Гинзбург, П. О. Окулевич, В. Н. Сеткина, Г. А. Паносян, Д. Н. Курсанов, Там же, 81, 201 (1974).
83. N. I. Pyshnograeva, V. N. Setkina, G. A. Panosyan, P. V. Petrovsky, Yu. V. Makarov, N. E. Kolobova, D. N. Kursanov, Там же, 108, 85, 209 (1976).
84. I. Klikorka, J. Pavlik, E. Vecernikova, M. Fojtikova, Proc. II Conf. on Coordination Chemistry, Bratislava, 1972, 171.
85. C. D. Pribula, T. Z. Brown, J. Organometal. Chem., 71, 415 (1974).
86. M. Y. Daresbourg, D. I. Daresbourg, D. Burns, D. A. Drew, J. Am. Chem. Soc., 98, 3127 (1976).
87. K. H. Pannell, Yu-Shen Chen, K. L. Belknap, Chem. Commun., 1977, 362.
88. P. A. W. Dean, D. G. Ibbott, G. M. Rancroft, Там же, 1976, 901.
89. S. W. Ulter, P. M. Scarstad, J. M. Burlitch, G. M. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 95, 4469 (1973).
90. G. B. McVicker, Inorg. Chem., 14, 2087 (1975).
91. R. B. Petersen, J. J. Stezowski, C. Wan, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 93, 3532 (1971).

92. M. R. Snow, F. L. Wimmer, *Austral. J. Chem.*, **29**, 2349 (1976).
93. А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова, Ю. В. Макаров, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1826.
94. A. M. Bond, R. Colton, J. J. Jackowski, *Inorg. Chem.*, **14**, 2526 (1975).
95. J. A. Connor, G. K. McEwen, J. Rix, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 589.
96. S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, A. K. Shrimat, *Inorg. Chim. Acta*, **18**, 231 (1976).
97. J. G. Dunn, D. A. Edwards, *J. Organometal. Chem.*, **36**, 153 (1972).
98. I. V. Howell, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 121 (1969).
99. M. R. Snow, P. Pauling, M. H. B. Stiddard, *Austral. J. Chem.*, **22**, 709 (1969).
100. В. В. Корольков, Л. М. Энштейн, Е. В. Шумилина, Т. П. Толстая, *Вестник МГУ*, **18**, 98 (1977).
101. Y. S. Sohn, A. W. Schlueter, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **13**, 301 (1974).
102. R. B. King, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 179 (1967).
103. M. H. B. Stiddard, R. E. Townsend, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2355.
104. S. Kato, M. Tsutsui, D. L. Cullen, E. F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 620 (1977).
105. G. Bouquet, B. Demerseman, M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, **127**, 175 (1977).
106. B. D. Dombek, R. J. Angelichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1261 (1975).
107. H. Werner, H. Neukomm, W. Klani, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 326 (1977).
108. E. L. Muettterties, J. W. Rathke, *Chem. Commun.*, 1974, 850.
109. I. R. Sanders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 2340.
110. N. G. Connelly, G. A. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, **77**, 341 (1974).
111. P. M. Treichel, K. P. Wagner, H. J. Much, *Там же*, **86**, C13 (1975).
112. N. G. Connelly, M. D. Kitchen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 2165.
113. N. G. Connelly, R. L. Kelly, *J. Organometal. Chem.*, **120**, C16 (1976).
114. N. G. Connelly, K. R. Somers, *Там же*, **113**, C39 (1976).
115. N. G. Connelly, M. D. Kitchen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 931.
116. J. A. Connor, P. I. Riley, C. I. Rix, *Там же*, 1977, 1317.
117. G. Huttner, E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 288 (1966).
118. B. V. Lokshin, E. B. Nazarova, Å. G. Ginzburg, *Там же*, **129**, 379 (1977).
119. M. Rosenblum, R. W. Fish, C. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5166 (1964).
120. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *Там же*, **84**, 3678 (1962).
121. J. W. Fith, J. J. Lagowski, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 480 (1966).
122. O. L. Carter, A. T. McPhail, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 822.
123. G. Huttner, E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 299 (1967).
124. J. W. Fith, J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.*, **4**, 864 (1965).
125. J. C. Goan, E. Berg, H. E. Podall, *J. Org. Chem.*, **29**, 975 (1964).
126. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
127. B. Hetnarski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **13**, 563 (1965).
128. А. Н. Егорочкин, В. А. Кузнецов, А. Н. Артемов, Н. И. Сироткин, В. Г. Кириличева, Г. А. Разуваев, *ДАН СССР*, **227**, 878 (1976).
129. A. N. Nesmeyanov, *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, 1229.
130. А. Н. Сорокин, Г. А. Домрачев, Труды по химии и химической технологии, Изд. Горьковского гос. ун-та, 1965, стр. 665.
131. B. F. G. Johnson, L. Lewis, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2084.
132. H. Werner, G. Matmann, A. Salzer, E. Winkler, *J. Organometal. Chem.*, **25**, 461 (1970).
133. J. W. Byrne, H. V. Blaser, I. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3871 (1975).
134. F. W. S. Bernfield, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 1324.
135. W. K. Dean, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **16**, 1061 (1977).
136. V. N. Setkina, N. K. Baranetskaya, A. G. Ginzburg, V. I. Zdanovich, M. N. Nefedova, D. N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, **61**, 287 (1973).

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва