

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.422.27 : 546.881.4

ПАРАМАГНИТНЫЕ d^1 -КОМПЛЕКСЫ бис-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛВАНАДИЯ

Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Черкасев В. К.

Обобщены данные по спектроскопии электронного парамагнитного резонанса d^1 -комплексов Cr_2V . Обсуждена зависимость параметров спектров ЭПР этих комплексов от их молекулярного и электронного строения. Рассмотрены примеры использования метода ЭПР для определения строения лабильных d^1 -комплексов Cr_2V , образующихся как интермедиаты в различных реакциях.

Библиография — 59 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1235
II. Спектры ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V	1236
III. Параметры спектров ЭПР и строение d^1 -комплексов Cr_2V	1244
IV. Исследование d^1 -комплексов Cr_2V в растворе методом ЭПР	1250

I. ВВЕДЕНИЕ

Метод электронного парамагнитного резонанса широко используется для решения различных вопросов химии металлорганических соединений (МОС), в том числе для определения их молекулярного и электронного строения. Именно этот аспект применения метода ЭПР в химии МОС представляет нам наиболее важным и интересным. К сожалению, зачастую исследование парамагнитных МОС методом ЭПР подчинено утилитарной задаче получения спектральной характеристики данного конкретного соединения. По этой причине большая часть информации, получаемой в химии МОС с помощью метода ЭПР, носит частный, разрозненный характер и оказывается малоприменимой для решения задач, связанных с определением электронного и молекулярного строения МОС, поскольку успех в такого рода исследованиях невозможен без выяснения влияния лигандного окружения на параметры спектров ЭПР.

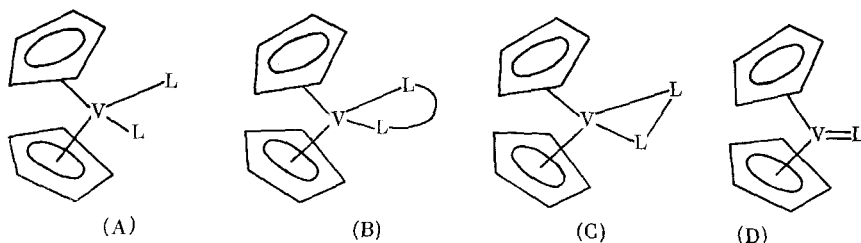
В предлагаемом обзоре предпринята попытка обобщения полученных к настоящему времени данных по спектроскопии ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V : спектральные параметры сопоставлены с имеющимися сведениями о молекулярном и электронном строении этих комплексов; обсуждены некоторые закономерности изменения параметров спектров ЭПР в зависимости от природы дополнительных лигандов, присоединенных к Cr_2V ; выявленные взаимосвязи между параметрами спектров ЭПР и строением использованы для определения строения лабильных d^1 -комплексов Cr_2V , образующихся как интермедиаты в различных реакциях с участием Cr_2V и его производных.

II. СПЕКТРЫ ЭПР d^1 -КОМПЛЕКСОВ Cr_2V

1. Типология d^1 -комплексов Cr_2V .

Общие сведения о молекулярном и электронном строении

Парамагнитный 17-электронный d^1 -комплекс ванадия Cr_2V формально может быть образован из 15-электронного комплекса Cr_2V путем присоединения к нему либо двух одноэлектронных лигандов, либо одного двухэлектронного лиганда. Первый вариант может быть реализован только одним способом — образованием двух σ -связей между Cr_2V и двумя одноэлектронными лигандами (А).



Двухэлектронные лиганды в зависимости от своей природы (строения) могут быть связаны с ванадием тремя различными способами. Бидентатные хелатные лиганды (формально η^2 -лиганды), в которых атомы, непосредственно связанные с ванадием, не связаны друг с другом, образуют комплексы типа (В), которые мало отличаются от комплексов типа (А) (по характеру связи $\text{V}-\text{L}$) и могут рассматриваться как d^1 -комплексы с двумя одноэлектронными η^1 -лигандами. Бидентатные лиганды, в которых атомы, связанные с ванадием, связаны непосредственно между собой, образуют при присоединении к Cr_2V трехчленный металлоцикл. В получающемся d^1 -комплексе с Cr_2V связан двухэлектронный η^2 -лиганд (С). Третий, «концевой» тип связывания двухэлектронного лиганда с Cr_2V приводит к d^1 -комплексам с двухэлектронным η^1 -лигандом (D).

Большинство известных d^1 -комплексов Cr_2V принадлежит к первым двум типам (А) и (В). Одноэлектронные η^1 -лиганды, входящие в состав комплексов типа (А), могут быть самой различной природы: галогены (Cl , Br , I), псевдогалогены (CN , OCN , SCN , SeCN , N_3), карбоксилы (OCOPh), алкилы (Me , Et , CH_2Ph , CH_2SiMe_3), водород, элементсодержащие группировки (SiR_3 , GeR_3 , SnR_3 , SR) и др. При этом в комплексе могут содержаться как два одинаковых, так и два различных дополнительных лиганда. В комплексах типа (В) лигандами, связанными с ванадием, могут быть различные хелатные лиганды, образующие 4-, 5- и 6-членные циклы; координирующими атомами в них могут быть атомы C , O , N , S .

Двухэлектронные лиганды в основном образуют с Cr_2V комплексы типа (С) (η^2 -лиганд). Известно достаточно большое число таких комплексов, в которых лигандами служат координированные на Cr_2V алкены ($\text{EtOC}(\text{O})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OEt}$, $\text{F}_3\text{CFC}=\text{CFCF}_3$), алкины ($\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$ и др.), диазены ($\text{PhN}=\text{NPh}$), гетерокумулены ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$). Из комплексов типа (D), описанных в литературе, можно назвать соединения с окисью углерода, изонитрилами и нитренами.

Вопрос об отнесении комплексов типа (С) и (D) к d^1 -комплексам пока остается дискуссионным. Так, авторы обзора [1] рассматривают комплексы Cr_2V с такими лигандами как d^3 -комплексы, полагая, что лиганды в них нейтральны, а формальная степень окисления ванадия в комплексах равна +2. Эта точка зрения подтверждается результатами квантовохимических расчетов, из которых следует, что высшая плотность занятая молекулярная орбиталь в таких комплексах имеет большой вклад d -орбиталей металла [2]. В то же время результаты расче-

тов свидетельствуют о значительном понижении энергии этой орбитали по сравнению с исходным d^3 -комплексом (Cr_2V), т. е. о превращении этой орбитали из несвязывающей в связывающую. Известные данные о молекулярной структуре некоторых d^1 -комплексов с η^3 -лигандами [3—5] также показывают, что координированные на Cr_2V молекулы алкенов и алкинов испытывают значительные деформации, приближаясь по своему виду к алканам и алкенам соответственно. Длины связей $\text{V}-\text{C}$ в таких комплексах сравнимы с длинами нормальных σ -связей $\text{V}-\text{C}$. Таким образом, связывание ванадия с атомами углерода в комплексах типа (С) мало отличается по своему характеру от σ -связывания в комплексах типа (А) и (В). В данном обзоре с целью сопоставления свойств различных 17-электронных комплексов Cr_2V соединения типа (С) и (D) будут рассматриваться вместе с соединениями типа (А) и (В) и классифицироваться как d^1 -комплексы.

Общие черты молекулярной структуры и электронного строения d^1 -комплексов Cr_2V известны хорошо. Правда, это утверждение в большей мере относится к комплексам типа (А) (с двумя одноэлектронными лигандами), для которых проведены достаточно надежные квантовохимические расчеты [6, 7], результаты которых хорошо согласуются с экспериментом по ЭПР диамагнитно разбавленных монокристаллов [8, 9]. Что касается комплексов трех других типов, то об их электронном строении можно судить, основываясь на качественной модели строения «угловых сэндвичей» [2], а также на известных данных о молекулярной структуре таких комплексов. При этом, разумеется, следует учитывать сходство и различие в строении комплексов различного типа и характер связи дополнительных лигандов с Cr_2V .

В соответствии с известными данными общие черты строения d^1 -комплексов Cr_2V таковы. Геометрия их молекул идеализированно описывается C_{2v} -симметрией с осью симметрии второго порядка, совпадающей с осью X (при расположении осей координат, показанном на рис. 1). При наличии разных дополнительных лигандов симметрия комплекса понижается до C_2 [2]. При показанном на рис. 1 расположении осей координат линии, связывающие ванадий с центрами Cr -лигандов, находятся в плоскости xy , а связывание с дополнительными лигандами L происходит в плоскости xz . Неспаренный электрон в этом случае расположен на молекулярной орбитали симметрии a_1 . Эта орбиталь по своему характеру является несвязывающей, с преимущественным вкладом d_{z^2} -орбитали ванадия. С учетом вклада лигандов выражение для молекулярной орбитали электрона (MO_e) может быть записано в виде

$$\varphi_{a_1}^e = \alpha(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) + (1 - \alpha)^{1/2}\varphi_L \quad (1)$$

где α и $(1-\alpha)^{1/2}$ — коэффициенты при орбиталях, входящих в состав MO_e ; φ_L — комбинированная орбиталь лигандов симметрии a_1 .

Согласно данным квантовохимических расчетов [6, 7], вклад орбиталей ванадия (d -орбиталей) в зависимости от природы дополнительных лигандов составляет от 58 до 72%, вклад орбиталей лигандов (p_π -орбитали) — 23÷37%, вклад орбиталей Cr -лигандов не превышает 5%. Характерно, что MO_e практически не имеет вклада s -орбиталей лигандов ($<1\%$). Интересной особенностью d^1 -комплексов Cr_2V является зависимость относительного вклада d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ванадия от природы дополнительных лигандов. Эта зависимость очень отчетливо проявляется в анизотропных спектрах ЭПР и подробно будет обсуждаться при их рассмотрении.

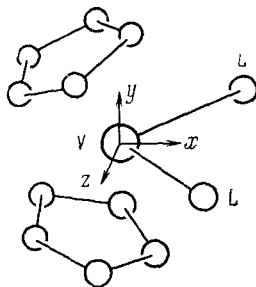


Рис. 1. Геометрия молекулы и расположение осей координат в d^1 -комплексах Cr_2V [20]

Параметры изотропных спектров ЭПР d^1 -комплексов Cp_2V

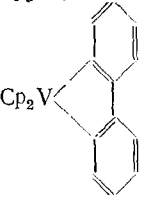
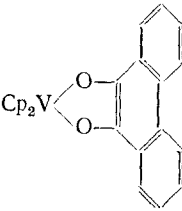
№№ пп	Комплекс	g_i	$-A$ (Гс), Э	Ссылки
1	Cp_2VCl_2	1,9876	74,2	[9]
	Cp_2VCl_2	1,9880	74,3	[10]
2	Cp_2VBr_2	1,999	67,0	[11]
	Cp_2VBr_2	2,0212	65,3	[12]
3	Cp_2VClBr	—	—	[12]
4	Cp_2VI_2	1,998	59,4	[11]
5	Cp_2VBrI	1,990	64,0	[11]
6	Cp_2VClI	1,989	66,0	[11]
7	$\text{Cp}_2\text{V(OCN)}_2$	1,985	76,1	[10]
8	$\text{Cp}_2\text{V(NCS)}_2$	1,991	73,0	[10]
	$\text{Cp}_2\text{V(NCS)}_2$	1,982	73,4	[13]
9	$\text{Cp}_2\text{V(NCSe)}_2$	1,990	73,6	[10]
	$\text{Cp}_2\text{V(NCSe)}_2$	1,981	73,0	[13]
10	$\text{Cp}_2\text{V(N}_3)_2$	1,985	72,0	[10]
11	$\text{Cp}_2\text{V(CN)}_2$	1,999	60,3	[10]
12	$\text{Cp}_2\text{V(CN)(NCS)}$	1,981	59,4	[13]
13	$\text{Cp}_2\text{V(CN)(NCSe)}$	1,983	57,5	[13]
14	$\text{Cp}_2\text{V(NO)(Cl)}$	1,993	72,0	[14]
15	$\text{Cp}_2\text{V(NO)(Br)}$	1,991	66,0	[14]
16	$\text{Cp}_2\text{V(OCOPh)}_2$	1,967	80,0	[15]
17	$\text{Cp}_2\text{V(Me)}_2$	1,9915	63,0; 4,8 (6H)	[16]
18	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{Me)}_2$	1,995	62,4	[17]
	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{Me)}_2$	1,9920	62,7	[16]
19	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{Ph)}_2$	1,9910	64,0	[16]
20	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	1,990	64,5; 3,0 (4H)	[17]
	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	1,9916	64,3	[18]
21	$\text{Cp}_2\text{V(Me)(CH}_2\text{SiMe}_3)$	1,9926	63,7; 3,9 (3H)	[18]
22	$\text{Cp}_2\text{V(Me)Cl}$	1,9900	69,2; 3,6 (3H)	[19]
23	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$	1,9900	70,0	[18]
24	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Br}$	2,0223	64,5	[20]
25	$\text{Cp}_2\text{V(SPh)}_2$	2,00	62,6	[21]
26	$\text{Cp}_2\text{V(SiEt}_3)_2$	2,0047	53,4	[20]
27	$\text{Cp}_2\text{V(GeEt}_3)_2$	2,0025	55,2	[22]
28	$\text{Cp}_2\text{(SnEt}_3)_2$	2,0032	50,7; 154 (2Sn)	[23]
29	$\text{Cp}_2\text{V(SiCl}_2\text{Me)Cl}$	1,9954	62,6	[20]
30	$\text{Cp}_2\text{V(Cl)GeEt}_3$	1,9956	66,8	[22]
31	$\text{Cp}_2\text{V(Br)GeEt}_3$	2,0167	61,7	[22]
32	$\text{Cp}_2\text{V(Cl)Ge(C}_6\text{F}_5)_3$	1,9936	64,7	[24]
33	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{Me)Ge(C}_6\text{F}_5)_3$	1,9936	60,0	[24]
34	$\text{Cp}_2\text{V(Cl)Ge(C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$	1,9946	64,4	[20]
35	$\text{Cp}_2\text{V(H)SnEt}_3$	2,0007	41,6; 14,6 (1H); 143 (1Sn)	[23]
36	$\text{Cp}_2\text{V(Cl)SnEt}_3$	1,9946	62,0; 188 (1Sn)	[23]
37	$\text{Cp}_2\text{V(Br)SnEt}_3$	2,0170	61,5; 145 (1Sn)	[23]
38	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{Me)SnEt}_3$	1,9964	60,8; 143 (1Sn)	[23]
39	$\text{Cp}_2\text{V(CH}_2\text{SiMe}_3)\text{SnEt}_3$	1,9964	60,8; 5,2 (2H); 143 (1Sn)	[23]
40	$\text{Cp}_2\text{VGe(C}_6\text{F}_5)_3\text{HgGe(C}_6\text{F}_5)_3$	1,978	52,6; 116 (1Hg)	[24]
41	Cp_2VS_5	2,00	61,4	[25]
	Cp_2VS_5	—	64,8	[8]
42	Cp_2V 	2,00	47	[26]
43	Cp_2V 	1,9795	70,0	[27]

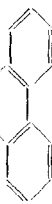
Таблица 1 (продолжение)

№№ пп	Комплекс	ε_i	$-A$ ($^{\circ}V$), Э	Ссылки
44		1,9760	71,7	[27]
45		1,9797	70,2	[28]
46		1,9812	68,9	[28]
47		1,983	65,9	[10]
48		1,985	74,6	[10]
49		1,982	60,5	[29]
50		1,985	59,4	[29]
51		1,985	65,7; 40,3 (1As)	[29]
52		1,98	63,6; 44,5 (1P)	[30]
53		1,990	60,5	[29]
54		1,990	60,5	[29]
55		1,985—1,990	60,5—62,5	[31]

R = Me, Et, Pr.

изо-Pr. цикло - C₆H₁₁

Таблица 1 (продолжение)

№№ пп	Комплекс	g_i	$-A(^{51}\text{V}), \text{Э}$	Ссылки
56	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{CPh} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CPh} \end{array}$	1,9968 1,9970	43,1 42,6	[5] [28]
57	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{CPh} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$	1,9968 1,9966	44,8 42,9	[5] [28]
58	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{CCF}_3 \\ \parallel \\ \diagdown \text{CCF}_3 \end{array}$	1,9968 1,9971	44,6 46,0	[5] [52]
59	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{CC}_6\text{F}_5 \\ \parallel \\ \diagdown \text{CC}_6\text{F}_5 \end{array}$	1,9983	44,6	[3]
60	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{CC(O)OMe} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CC(O)OMe} \end{array}$	1,9976 1,9968	44,0 43,3	[32] [5]
61	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{C(F)CF}_3 \\ \\ \diagdown \text{C(F)CF}_3 \end{array}$	1,9968	45,0	[5]
62	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{NPh} \\ \\ \diagdown \text{NPh} \end{array}$	1,9968 1,9970	45,2 45,4	[5] [28]
63	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \\ \diagdown \text{C=S} \end{array}$	2,0009	43,6	[33]
64	$\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \\ \diagdown \text{C=CPh}_2 \end{array}$	1,9976	45,5	[34]
65	$\left[\text{Cp}_2\text{V} \begin{array}{l} \diagup \text{CPh} \\ \\ \diagdown \text{C} \end{array} \right]_2$	1,9961	43,7	[28]
66	$\text{Cp}_2\text{V}[\text{N}_2\text{C}(\text{HC}(\text{O})\text{OEt})_2]$	1,9942	41	[35]
67	$\text{Cp}_2\text{V}(\text{N}_2\text{CPh}_2)$	1,9918	23	[35]
68	$\text{Cp}_2\text{VN}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{ } \\ \diagdown \text{ } \end{array} \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array}$ 	1,9953	41	[35]
69	Cp_2VCO	2,0015	27,7	[28]
70	$\text{Cp}_2\text{V}(\text{CN}-\text{трет-Бу})$	2,0022	27,0	[20]
71	$\text{Cp}_2\text{V}(\text{CN}-\text{цикло-C}_6\text{H}_{11})$	2,0019	27,3	[20]

2. Изотропные спектры ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V

Изотропные параметры спектров ЭПР d^1 -комплексов различных типов приведены в табл. 1. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что в зависимости от природы дополнительных лигандов, связанных с ванадием, изотропные параметры изменяются в широких пределах. Константа сверхтонного взаимодействия с ядром ^{51}V (99,9%; $J=7/2$; $\mu=5,1392$) A_i (V) изменяется от -23 до -80 Э, значения g_i от 1,965 до 2,025. Сравнительный анализ изотропных параметров спектров d^1 -комплексов Cr_2V позволяет выявить некоторые закономерности в их изменении в зависимости от свойств дополнительных лигандов. Наглядно эти закономерности иллюстрирует «поле» значений g_i и $A_i(^{51}\text{V})$, на котором представлено большинство известных d^1 -комплексов Cr_2V (рис. 2).

Практически все d^1 -комплексы типа (A) (два одноэлектронных лиганда) укладываются на прямую (линейная корреляция между g_i и A_i),

составляя одну группу. Аналогичную зависимость обнаруживают d^1 -комплексы типа (B) (хелатные двухэлектронные лиганды); прямая, объединяющая эти комплексы, имеет приблизительно тот же угол наклона, но отличается линейным членом. Для комплексов типа (C) (двухэлектронный η^2 -лиганд) константа сверхтонкого взаимодействия A_i очень незначительно изменяется с изменением L, оставаясь практически постоянной. Аналогичная тенденция намечается у комплексов типа (D) (двухэлектронный η^1 -лиганд), однако примеров комплексов этого типа мало. Комплексы Cr_2V с углеродсодержащими дополнительными лигандами, в которых координирующими являются атомы углерода (диалкильные производные типа (A), алкеновые и алкиновые комплексы типа (C), карбонильный и изонитрильный комплексы типа (D), составляют

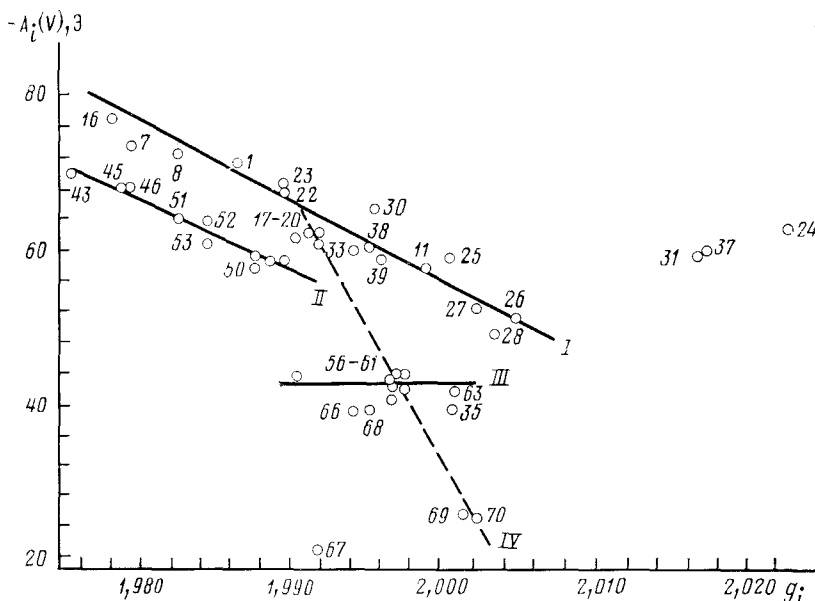


Рис. 2. Значения $A_i(V)$ и g_i для d^1 -комплексов Cr_2V [20]; номера точек соответствуют порядковым номерам комплексов в табл. 1

еще одну группу d^1 -комплексов с собственной линейной зависимостью между изотропными параметрами. Перечисленные группы включают практически все d^1 -комплексы Cr_2V , для которых известны параметры изотропных спектров ЭПР.

Показательно, что состав групп, объединяющих комплексы по изотропным параметрам спектров ЭПР, соответствует формальной типологии этих комплексов, основанной на природе связывания дополнительных лигандов с Cr_2V (см. гл. I). Это свидетельствует, с одной стороны, о сходстве молекулярного и электронного строения однотипных комплексов внутри каждой группы, и, с другой стороны, о различиях между комплексами разных групп (разных типов). Существование корреляции между параметрами углеродсодержащих d^1 -комплексов разных типов подчеркивает наличие общих черт в электронном строении всех d^1 -комплексов Cr_2V . Наиболее отчетливо взаимосвязь спектральных параметров с молекулярной и электронной структурой d^1 -комплексов Cr_2V проявляется при анализе анизотропных спектров ЭПР.

3. Анизотропные спектры ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V

Анизотропные спектры ЭПР исследованы для гораздо меньшего числа d^1 -комплексов Cr_2V , чем изотропные, хотя сведения, полученные именно при анализе анизотропных спектров ЭПР, позволяют понять некоторые важные детали электронного и молекулярного строения этих

Параметры анизотропных спектров ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V

Комплекс	g_x	g_y	g_z	$T_x\text{Э}$	$T_y\text{Э}$	$T_z\text{Э}$	Ссылки
Cr_2VCl_2	—	—	—	—80,1	—127,2	—28,6	[37]
Cr_2VCl_2	1,986	1,971	2,000	—79,2	—125,2	—16,3	[6]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{VCl}_2$	1,9802	1,9895	2,0013	—80,6	—125,5	—20,5	[9]
Cr_2VS_5	1,9964	1,9997	1,9889	—66,6	—111,3	—23,5	[8]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{SCN})_2$	1,988	1,958	2,000	—76,2	—123,3	—20,5	[6]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{OCN})_2$	1,985	1,957	2,000	—78,5	—127,7	—19,9	[6]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CN})_2$	1,994	1,986	2,000	—62,8	—106,0	—11,8	[6]
Cr_2VMe_2	1,986	2,005	1,984	—66	—111	—12	[28]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{Et})_2$	1,977	2,000	1,993	—67,0	—108,0	—13,9	[17]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	1,997	1,999	1,999	—66,0	—114,5	—12,06	[17]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Me}$	1,985	1,992	1,992	—73	—121	—14	[28]
$\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{Ph} \end{array}$	1,982	1,964	1,982	—82	—118	—15	[28]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$	1,984	2,009	2,006	—70	—58	+4	[20]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CH})(\text{NCSe})$	1,982	1,970	2,000	—64,0	—109,8	—11,9	[13]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{NCS})_2$	1,985	1,957	2,000	—74,0	—114,6	—33,6	[13]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{NCS})_2$	1,988	1,958	2,000	—75,8	—123,0	—20,4	[13]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CN})(\text{NCS})$	1,988	1,958	2,000	—62,0	—108,2	—12,9	[13]
$\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{c} \diagup \text{N}-\text{Ph} \\ \diagdown \text{N}-\text{Ph} \end{array}$	1,978	2,000	1,995	—80	—64	+8	[28]
$\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{Ph} \\ \diagdown \text{C}-\text{Ph} \end{array}$	1,9815	2,0000	2,0020	—77,5	—65,5	—2	[5]
$\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{Ph} \\ \diagdown \text{C}-\text{Ph} \end{array}$	1,978	2,018	1,995	—80	—58	+10	[28]
$\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{CO}_2\text{Me} \\ \diagdown \text{C}-\text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	1,9815	2,0130	2,0020	—77	—58,5	—2,0	[5]
$\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{CF}_3 \\ \diagdown \text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$	1,9810	2,0090	2,0020	—77,5	—62,5	—2,0	[5]
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CO})$	1,984	2,027	1,995	—72	—27	+16	[28]

комплексов (состав молекулярной орбитали неспаренного электрона, относительную энергию нижних заполненных и вакантных МО, геометрию комплекса). В табл. 2 приведены параметры анизотропных спектров ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V . Большинство приведенных данных найдены при исследовании «застеклованных» растворов, и только сведения, касающиеся Cr_2VCl_2 и Cr_2VS_5 , получены в экспериментах с диамагнитно разбавленными монокристаллами [8, 9].

Из табл. 2 следует, что для всех d^1 -комплексов \bar{g} - и \bar{T} -тензоры имеют ромбическую симметрию (главные компоненты тензоров \bar{g} и \bar{T} не равны). Интерпретация анизотропных спектров ЭПР ряда d^1 -комплексов Cr_2V в работах [29, 31, 36], основанная на предположении об аксиальной симметрии \bar{g} - и \bar{T} -тензоров, была проведена некорректно, так как авторы не учитывали z -компонент обоих тензоров.

Интерпретация анизотропных спектров ЭПР на примере Cr_2VCl_2 с использованием квантовохимической модели впервые была выполнена в работе [37], авторы которой установили, что в Cr_2VCl_2 неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали симметрии a_1 , состоящей из $3d_{z^2}$ - и $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей атома металла. Однако, поскольку кристаллическая структура матрицы (Cr_2TiCl_2) к тому времени была неизвестна, не удалось определить правильную ориентацию осей \bar{g} - и \bar{T} -тензоров по отношению к кристаллу. Несколько позднее был проведен полный анализ анизотропных спектров ЭПР ряда d^1 -комплексов Cr_2V и Cr_2Nb , полученных в застеклованных растворах [6]. Несмотря на то, что и в этой работе исходная ориентация осей \bar{g} - и \bar{T} -тензоров была

выбрана некорректно (ось z совпадала с осью симметрии C_{2v}); полученные авторами данные относительно состава орбитали неспаренного электрона и других деталей электронного строения мало отличаются от полученных позднее более точных результатов [8, 9], основанных на сопоставлении параметров анизотропных спектров ЭПР диамагнитно разбавленного монокристалла Cr_2VCl_2 с квантовохимическими расчетами этого комплекса по методу Фенске-Халла [7]. Несколько упрощенная модель, основанная на выводах перечисленных выше работ, а также работы [2], посвященной качественному рассмотрению связывания лигандов различного типа в «угловых сэндвичах», будет использована в данном обзоре для интерпретации анизотропных спектров ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V с различными лигандами.

Если воспользоваться выражением (1) для МО неспаренного электрона, то, применяя приближение поля лигандов и полагая вклад орбиталей и дополнительных лигандов в основное состояние малым, значения главных компонент \bar{g} - и \bar{T} -тензоров для d^1 -комплексов Cr_2V с симметрией C_{2v} можно выразить в следующем виде [6, 7]:

$$g_x = g_0 - 2\lambda(a \cdot 3^{1/2} + b)^2 \left[\frac{P_{b_1}^*}{\Delta E(\varphi_{b_1}^* \leftarrow \varphi_{a_1}^e)} - \frac{1 - P_{b_1}^*}{\Delta E(\varphi_{a_1}^e \leftarrow \varphi_{b_1}^*)} \right] \quad (2a)$$

$$g_y = g_0 - 2\lambda(a \cdot 3^{1/2} - b)^2 \left[\frac{P_{b_2}^*}{\Delta E(\varphi_{b_2}^* \leftarrow \varphi_{a_1}^e)} - \frac{1 - P_{b_2}^*}{\Delta E(\varphi_{a_1}^e \leftarrow \varphi_{b_2}^*)} \right] \quad (2b)$$

$$g_z = g_0 \quad (2b)$$

$$T_x = -K + P \left[-\frac{2}{7}(a^2 - b^2) + \frac{4 \cdot 3^{1/2}}{7} ab \right] \quad (3a)$$

$$T_y = -K + P \left[-\frac{2}{7}(a^2 - b^2) + \frac{4 \cdot 3^{1/2}}{7} ab \right] \quad (3b)$$

$$T_z = -K + P \left[\frac{4}{7}(a^2 - b^2) \right] \quad (3b)$$

Здесь $P = g_0 q_N^{51} \beta \beta_N (r^{-3})$ — дипольный, $K = -g_0 g_N^{51} \beta \beta_N \cdot 2/3 \chi$ — контактный вклады в СТВ с ядром ^{51}V ; λ — константа спин-орбитального взаимодействия для ^{51}V ; $g_0 = 2,0023$ — значение g -фактора для свободного электрона; $\varphi_{a_1}^e$ — МО неспаренного электрона, φ_{b_1} и φ_{b_2} — высшие полностью занятые орбитали симметрии b_1 и b_2 ; $\varphi_{b_1}^*$ и $\varphi_{b_2}^*$ — низшие вакантные орбитали той же симметрии; a и b — коэффициенты при d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях ванадия. Вид уравнений (3a) — (3b) для главных значений компонент \bar{T} -тензора упрощен по сравнению с их более полным выражением [7] за счет членов малой величины, вклад которых в T_x , T_y , T_z меньше 1%. Напротив, в выражения для g_x , g_y введены дополнительные члены, учитывающие спин-орбитальное взаимодействие между $\varphi_{a_1}^e$ и высшими полностью занятыми орбиталями φ_{b_1} и φ_{b_2} , как это сделано в работе [6]. Из последующего обсуждения будет понятна важность этих членов при объяснении значений \bar{g} -тензора, особенно в случае d^1 -комплексов Cr_2V с нейтральными η^1 и η^2 -лигандами.

В соответствии с выражением (2b), значение g_z -компоненты для d^1 -комплексов Cr_2V должно быть близким к $g_0 = 2,0023$, а величина T_z -компоненты должна быть наибольшей, если учесть, что знак для всех величин T_x , T_y , T_z и A_i отрицателен. Ввиду этих особенностей z -компонент \bar{g} - и \bar{T} -тензоров, их отнесение в экспериментально наблюдаемых спектрах не представляет больших затруднений. Отнесение двух других компонент, основанное только на данных ЭПР, невозможно, так как из эксперимента ЭПР не определяются знаки коэффициентов a и b для d -орбиталей металла, входящих в $\varphi_{a_1}^e$. Квантовохимические расчеты [6, 7] для d^1 -комплексов Cr_2V типов (A) и (B) дают для a и b противоположные знаки, т. е. для комплексов этих типов $T_x > T_y$. Относительные значения g_x и g_y определяются не только знаками коэффициентов a и b ,

но также и относительной величиной членов, выражающих спин-орбитальное взаимодействие $\Phi_{a_1}^e$ с низшими вакантными и высшими полнотью занятыми МО ($\Phi_{b_1}^*$, $\Phi_{b_2}^*$, Φ_{b_1} , Φ_{b_2}).

III. ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЭПР И СТРОЕНИЕ d^1 -КОМПЛЕКСОВ Cr_2V

1. Зависимость компонент \bar{g} - и \bar{T} -тензоров от строения d^1 -комплексов Cr_2V

Если воспользоваться качественной схемой, предложенной в работе [2] для описания связывания фрагмента Cr_2M с дополнительными лигандами в «угловых сэндвичах», то при сравнении молекулярных диаграмм комплексов типов (А), (С) и (D) (рис. 3) можно заметить существенные различия, определяющие электронное строение этих комплексов, а следовательно, и параметры их анизотропных спектров ЭПР.

1) В соответствии с молекулярной симметрией C_{2v} (при выборе осей координат, показанном на рис. 1), высшая полностью занятая МО в комплексах всех трех типов представляет собой орбиталь симметрии b_2 , состоящую в основном из вкладов d_{xz} -орбитали ванадия и b_2 -орбитали

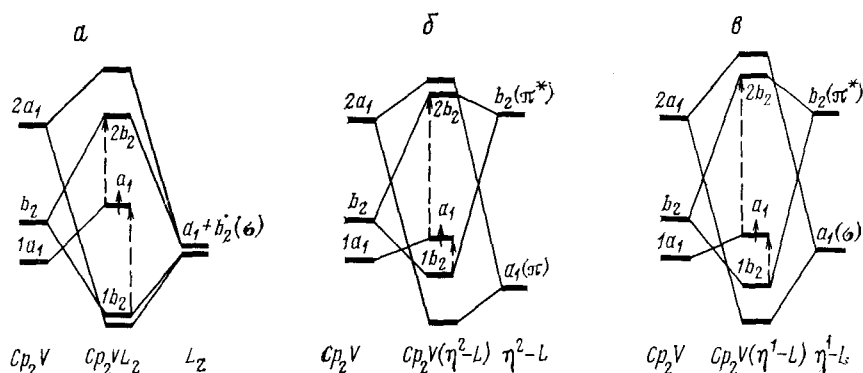


Рис. 3. Качественная диаграмма уровней энергии молекулярных орбиталей симметрии a_1 и b_2 в d^1 -комплексах Cr_2V : а — типа (А), б — типа (С), в — типа (D) [20, 28]

лиганда (или лигандов) и практически не имеющую вклада Cr -лигандов.

2) Высшая полностью занятая и низшая вакантная МО симметрии b_1 состоят преимущественно из d_{yz} -орбитали атома ванадия и групповых b_1 -орбиталей Cr -лигандов и практически не содержат вклада орбиталей дополнительных лигандов.

3) В отличие от комплексов типа (А), у которых b_2 -орбиталь лигандов представляет собой групповую b_2 -орбиталь, состоящую из σ -орбиталей (p или s) лигандов, в комплексах типа (С) и (D) b_2 -орбиталь лиганда является антисвязывающей орбиталью нейтрального лиганда. Вследствие этого как ее энергия, так и энергия образованной из нее при связывании b_2 -орбитали комплекса существенно выше энергии исходных σ -орбиталей одноэлектронных лигандов и МО той же симметрии в комплексах типа (А).

Отмеченные обстоятельства влекут за собой два вывода, касающихся свойств главных компонент \bar{g} -тензора d^1 -комплексов Cr_2V . Во-первых, g_x -компонента \bar{g} -тензора должна быть очень мало чувствительна к природе дополнительных лигандов, так как вследствие спин-орбитального взаимодействия a_1 -орбиталь неспаренного электрона в этом случае смешивается с МО симметрии b_1 , которая не включает вклада дополнительных лигандов и поэтому мало изменяется как по энергии, так и по составу при их замене. Наоборот, g_y -компонента должна быть сильно чувствительной к изменению свойств дополнительных лигандов, поскольку

оператор углового момента L_y смешивает a_1 -орбиталь неспаренного электрона с b_2 -орбиталью, энергия и состав которой определяются взаимодействием d_{xz} -орбитали ванадия с b_2 -орбиталью лиганда (или лигандов). Во-вторых, g_y -компонента может превосходить по величине $g_0 = 2,0023$, так как значительное различие в энергиях исходных b_2 -орбиталей лигандов должно приводить к существенному различию в энергиях МО симметрии b_2 (φ_{b_2} и $\varphi_{b_2}^*$) в зависимости от типа лигандов.

В комплексах типа (А) энергия исходной групповой b_2 -орбитали лигандов ниже энергии d_{xz} -орбитали комплекса Cr_2V (см. рис. 3), в результате чего разность энергий ΔE между $\varphi_{a_1}^e$ и φ_{b_2} больше, чем между $\varphi_{a_1}^e$ и $\varphi_{b_2}^*$, т. е. электронные переходы преобладают при спин-орбитальном взаимодействии над «дырочными». Иная ситуация складывается в комплексах типов (С) и (D). Высокая энергия антисвязывающих b_2 -орбиталей в нейтральных лигандах алкенов, алкинов, СО обуславливает такое перемещение МО b_2 и b_2^* по энергии относительно МО неспаренного электрона, что ΔE между $\varphi_{a_1}^e$ и $\varphi_{b_2}^*$ становится больше, чем между $\varphi_{a_1}^e$ и φ_{b_2} , вследствие чего «дырочные» переходы вносят больший вклад в g_y , чем электронные.

К сожалению, в литературе нет данных по фотоэлектронным спектрам d^1 -комплексов Cr_2V различных типов, однако для аналогичных комплексов Cr_2Mo такие сведения есть. Как следует из данных работы [38], разность энергий ΔE между МО симметрии a_1 , занятой в данном случае парой электронов, и орбиталью симметрии b_2 (в оригинальной работе из-за иной индексации осей координат данная орбиталь отнесена к симметрии b_1), в комплексах $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{CO})$ и $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ составляет 0,9 эВ, а в комплексах Cr_2MoMe_2 и Cr_2MoNH_2 — соответственно 2,5 и 2,2 эВ. В то же время, например, длинноволновый переход в электронном спектре Cr_2VCl_2 , соответствующий возбуждению неспаренного электрона с a_1 -орбитали на b_2^* -орбиталь, характеризуется промежуточной по величине энергией $\approx 1,5$ эВ [9].

Исходя из рассмотренной модели связывания дополнительных лигандов в d^1 -комплексах Cr_2V , компоненту \tilde{g} -тензора, имеющую значение больше g_0 , следует определять как g_y -компоненту. Этот факт учтен при составлении табл. 2, в которой, в отличие от оригинальной работы [5], компоненты g_x и g_y отнесены в соответствии с описанной выше моделью. При этом, естественно, соответствующие компоненты \tilde{T} -тензора также меняют свою индексацию таким образом, что $|T_x| > |T_y|$, в отличие от $|T_x| < |T_y|$ для d^1 -комплексов Cr_2V типа (А). Относительные величины компонент T_x и T_y , как это следует из уравнений (3а), (3б), зависят только от относительных знаков коэффициентов a и b , определяющих вклад d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ванадия в МО неспаренного электрона.

Квантовохимические расчеты d^1 -комплексов Cr_2V типов (С) и (D) не проводились. Для комплексов типа (А) из расчетов, как это уже отмечалось ранее, следует вывод о противоположных знаках a и b , что и обуславливает соотношение $|T_x| < |T_y|$. Авторы работы [5], посвященной анализу анизотропных спектров ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V с алкенами, алкинами и азобензолом, принимают, что и для комплексов этого типа коэффициенты a и b имеют противоположные знаки, откуда следует соотношение $|T_x| < |T_y|$. Однако корректного объяснения соотношению $g_x > g_y$, следующему из предыдущего, авторы [5] не дают.

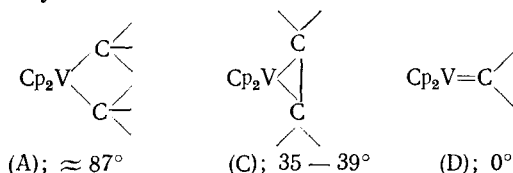
Как было показано выше, наилучшим образом с электронным строением d^1 -комплексов типа (С) и (D) согласуется следующее соотношение между компонентами \tilde{g} -тензора: $g_y > g_0 > g_x$. Для объяснения связанного с ним соотношения $|T_x| > |T_y|$ следует предположить, что в комплексах этих типов знаки коэффициентов a и b одинаковы. Это предположение хорошо согласуется с известной для «угловых сдвигов» зависимостью валентного угла L—V—L от заселенности МО симметрии a_1 .

Изменение относительных знаков коэффициентов a и b имеет простой физический смысл изменения пространственного распределения электронной плотности на a_1 -МО. Как справедливо отмечают авторы

работы [8], при $a < 0$ и $b > 0$ малый положительный вклад $d_{x^2-y^2}$ -орбитали отвечает увеличению электронной плотности внутри угла $L-V-L$ (вдоль оси x) и соответствующему уменьшению ее в направлении нормали к плоскости $L-V-L$ (вдоль оси y) по сравнению с «чистой» d_{z^2} -орбиталью (см. рис. 1). Для d^0 -, d^1 -, d^2 -комплексов Cr_2M установлена зависимость валентного угла $L-M-L$ от заселенности МО симметрии a_1 : с ростом ее угол $L-M-L$ уменьшается, т. е. в данном случае электронный фактор (заселенность несвязывающей орбитали) оказывает влияние на параметр молекулярной структуры (валентный угол). Естественно ожидать, что такое влияние должно быть взаимным, т. е. что при изменении валентного угла должно происходить перераспределение пространственной электронной плотности на a_1 -МО.

Авторы работ [7—9] показали, что для d^1 -комплексов переходных металлов, в частности для Cr_2V , простым критерием пространственного распределения электронной плотности на этой орбитали может служить величина a^2/b^2 , определяемая из анизотропных параметров спектров ЭПР. Для ряда d^1 -комплексов Cr_2V типа (А) эти величины были рассчитаны [7]. Их значения, изменяющиеся в интервале $7,7 \div 20$, свидетельствовали о преимущественном вкладе d_{z^2} -орбитали с небольшой примесью $d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Позднее [5, 28] при анализе спектров ЭПР, зарегистрированных в «застеклованном» толуоле, было установлено, что для комплексов типа (С) с двухэлектронными η^2 -лигандами вклад $d_{x^2-y^2}$ -орбитали существенно падает ($a^2/b^2 = 70 \div 250$), т. е. МО неспаренного электрона является почти чистой d_{z^2} -орбиталью.

Сопоставление с известными рентгеноструктурными данными о строении комплексов обоих типов позволило авторам работ [5, 28] сформулировать вывод о влиянии молекулярной структуры комплекса (валентного угла $L-V-L$) на его электронное строение (пространственное распределение электронной плотности на a_1 -МО). Однако для комплексов типа (D) (например, Cr_2VCO , Cr_2VCNR) в рамках этой простой зависимости наблюдается несоответствие между значениями a^2/b^2 и угла $L-V-L$. Действительно, комплексы типа (D) можно рассматривать как предельные в ряду, составленном в соответствии с уменьшающимся валентным углом $C-V-C$:



Для комплексов типа (D), в которых η -лиганд расположен на оси x , валентный угол $C-V-C$ можно считать равным нулю, откуда следует, что $a^2/b^2 \rightarrow \infty$, в противоречии с экспериментом (например, для $Cr_2V(CO)$ получено $a^2/b^2 = 13,4$ [28]).

Противоречие легко устраняется, если в соответствии с моделью связывания лигандов в комплексах типа (C) и (D) принять знаки a и b одинаковыми. При этом, несмотря на одинаковые величины a^2/b^2 для комплексов типа (A) и (D), пространственное распределение электронной плотности на МО неспаренного электрона будет существенно различным. Положительный вклад $d_{x^2-y^2}$ -орбитали будет отвечать тогда уменьшению электронной плотности вдоль оси x и соответствующему увеличению ее вдоль оси y , как это и должно быть при предельном уменьшении валентного угла $L-V-L$.

2. Зависимость изотропной константы СТВ $A_I(V)$ от природы лигандов

Как уже отмечалось, d^1 -комплексы Cr_2V типов (A) и (B) отличаются от комплексов типа (C) и (D) наличием зависимости константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) от природы дополнительных одноэлект-

ронных лигандов. Изменение величины $A_i(M)$ в комплексах переходных металлов, когда неспаренный электрон находится на d -орбитали, связывают в теории ЭПР с возможным действием двух механизмов: 1) спиновой поляризации внутренних s -орбиталей и 2) смешивания MO_e с подходящей по симметрии MO комплекса, имеющей большой вклад s -орбитали металла. В тех случаях, когда доминирует спиновая поляризация, наблюдается корреляция между изменением эффективного заряда на центральном атоме (или изменением ковалентности связей металл — лиганд) и величиной A_i [39], причем с ростом ковалентности связей положительный вклад в A_i для переходных элементов первого ряда увеличивается. Для ^{51}V , учитывая отрицательный знак A_i , это должно приводить к уменьшению $|A_i(V)|$. Наличие такой линейной

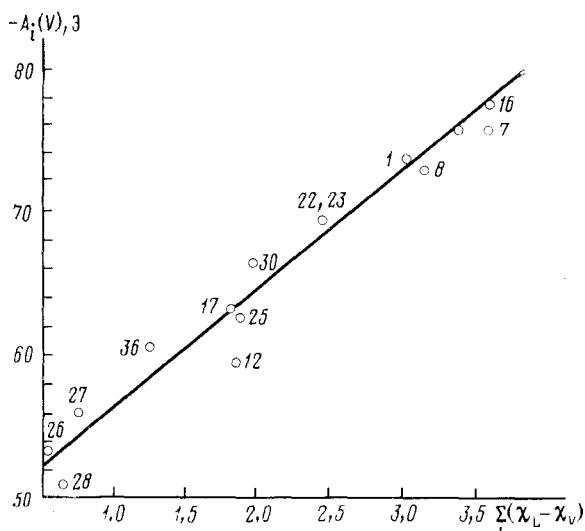


Рис. 4. Зависимость величины константы $A_i(V)$ для d^1 -комплексов Cr_2V от электроотрицательности лигандов χ_L (χ — электроотрицательность по Полингу) [20] (номера точек — см. в табл. 1)

зависимости отмечалось ранее для комплексов титана, ванадия и др. [1]. В рассматриваемых d^1 -комплексах Cr_2V типа (А) этот механизм также является основным, так как для этих комплексов наблюдается линейная корреляция между $|A_i(V)|$ и суммой $\sum_L (\chi_V - \chi_L)$ (рис. 4), кото-

рая характеризует степень ионности (ковалентности) связей $V-L$. Следует отметить, что обсуждаемая корреляция наблюдается при использовании грубого приближения: в качестве χ_L взяты значения χ для атомов лигандов, непосредственно связанных с ванадием.

Из существующей линейной зависимости между $\sum_L (\chi_V - \chi_L)$ и $|A_i|$ в серии изоструктурных (в пределах ближайшего координационного окружения атома ванадия) d^1 -комплексов типа (А) можно сделать вывод об аддитивности констант СТВ $A_i(V)$. Это, в свою очередь, позволяет идентифицировать лиганды, связанные с ванадием в комплексе, по его спектру ЭПР. Для иллюстрации в табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные значения $A_i(V)$ для некоторых смешанных комплексов типа $Cr_2VL_1L_2$; эти значения хорошо согласуются между собой. В качестве примера использования правила аддитивности $A_i(V)$ для идентификации d^1 -комплексов Cr_2V можно рассматривать комплекс $Cr_2V(CN)(NCS)$, описанный в работе [13]. Авторы предполагали, что полученный комплекс имеет строение, отвечающее наличию изороданидного лиганда со связью $V-N$. Однако значение $|A_i(V)| = 59,43$ для это-

Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные* в соответствии с правилом аддитивности изотропные параметры спектров ЭПР некоторых d^1 -комплексов Cr_2V [20]

Комплекс	$g_i^{\text{э}}$	$ A_i(^5\text{V}) ^{\text{э}}$	$g_i^{\text{р}}$	$ A_i(^5\text{V}) ^{\text{р}}$
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Me}$	1,9900	69,2	1,9898	68,7
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1,9900	70,0	1,9896	69,4
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{SnEt}_3$	1,9946	62,0	1,9954	62,2
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{GeEt}_3$	1,9956	66,8	1,9950	64,9
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CN})(\text{NCS})$	1,9810	59,4	1,9900	66,7
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CN})(\text{SCN})$	—	—	1,9970	61,4
$\text{Cr}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{SnEt}_3$	1,9964	60,8	1,9979	57,5

* Экспериментальные и рассчитанные значения параметров обозначены индексами «э» и «р» соответственно.

го комплекса гораздо лучше соответствует роданидному комплексу $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CN})\text{SCN}$ со связью $\text{V}-\text{S}$.

Правило аддитивности соблюдается также для значений g_i для d^1 -комплексов типа (А), но с меньшей точностью. Это объясняется тем, что на величину g_i , помимо влияния эффективного заряда на ванадии, изменяющего константу спин-орбитального взаимодействия, оказывают воздействие по меньшей мере еще два фактора: вклад в g_i спин-орбитального взаимодействия. Оба эти фактора также изменяются при переходе от одного лиганда к другому и, хотя общая тенденция изменения g_i сохраняется (см. рис. 2), суммарное действие трех перечисленных выше факторов усложняет характер зависимости g_i от $\sum_L (\chi_V - \chi_L)$.

При переходе от комплексов типа (А) к комплексам типов (С) и (D) величина $A_i(^5\text{V})$ последовательно возрастает, также последовательно возрастает и значение g_i [20]. Особенно наглядны эти изменения в углеродсодержащих d^1 -комплексах $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Alk})_2$, $\text{Cr}_2\text{V}(\text{en})$, $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CO})$. Учитывая отрицательный знак $A_i(\text{V})$, ее увеличение можно объяснить или понижением спиновой плотности на внутренних s -орбиталях ванадия, или увеличением положительного по знаку вклада $4s$ -орбитали в $A_i(\text{V})$.

Изменение степени ионности (ковалентности) связей $\text{V}-\text{L}$ при замене двух одноэлектронных лигандов на один двухэлектронный с тем же координирующим атомом (углерод) может иметь место, но оценить это изменение простым способом, как это было сделано для комплексов типа (А), не представляется возможным. Следует только отметить, что приближение, основанное на использовании значений электроотрицательности координирующихся атомов, в данном случае не имеет смысла.

Наиболее вероятной причиной уменьшения $|A_i(^5\text{V})|$ при переходе от комплексов типа (А) к комплексам типа (С) и далее к (D) может служить увеличение вклада $4s$ -орбитали в MO_e вследствие смешивания последней с MO -орбиталью той же симметрии, имеющей большой вклад $4s$ -орбитали. В d^1 -комплексах Cr_2V имеются орбитали симметрии a_1 , принимающие участие в связывании лигандов L с Cr_2V и по энергии близкие к MO_e . Эффективность их смешивания с MO_e зависит от разности энергии орбиталей $\varphi_{a_1}^e$ и φ_{a_1} , которая должна изменяться при замене лигандов. Если принять во внимание, что по данным квантовохимических расчетов [7] для комплекса Cr_2VCl_2 , вклад $4s$ -орбитали ванадия в MO_e меньше 1%, то наблюдаемое изменение A_i для комплексов типа (С) будет обусловлено увеличением этого вклада до 2%, а для комплексов типа (D) — до 4%. (Для расчета величины примеси $4s$ -орбитали использовано значение A_i для случая одного неспаренного электрона на $4s$ -орбитали ^5V , приведенное в работе [1].)

3. Сверхтонкое взаимодействие с магнитными ядрами лигандов в d^1 -комплексах Cr_2V

Представление о переносе спиновой плотности на лиганды в парамагнитных комплексах переходных металлов давно принято в координационной химии. В немалой степени развитию этого представления способствовало то, что методом ЭПР было обнаружено СТБ с магнитными ядрами лигандов. Для d^1 -комплексов Cr_2V квантовохимические расчеты дают высокие значения вклада лигандов в MO_e . Для p_π -орбиталей Cl и SH в Cr_2VCl_2 и в $\text{Cr}_2\text{V}(\text{SH})_2$ они составляют $\approx 22\%$. [7]. Но СТБ с магнитными ядрами ^{35}Cl , ^{37}Cl в спектре ЭПР Cr_2VCl_2 , как и с ядрами ^{79}Br , ^{81}Br в спектре Cr_2VBr_2 , не наблюдается [9—12].

Однако в целом ряде других комплексов, в которых $\text{L}=\text{H}$, Me, Et, CH_2SiMe_3 , SnEt_3 , $\text{HgGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (табл. 1), наличие спиновой плотности на лигандах экспериментально подтверждается присутствием сигнала, СТБ с магнитными ядрами ^1H , ^{117}Sn , ^{119}Sn , ^{199}Hg , ^{201}Hg в спектрах ЭПР. В работах [29, 30] авторы наблюдали СТБ с ядрами ^{31}P , ^{75}As в комплексах типа (B), где лигандами служили диалкилдитиофосфаты и диалкилдитиоарсенаты. Для комплексов типа (C) и (D) наличия СТБ с магнитными ядрами лигандов не наблюдали. Следует отметить, что дополнительное СТБ с магнитными ядрами лигандов позволяет с высокой степенью надежности идентифицировать d^1 -комплексы Cr_2V по их изотропным спектрам ЭПР вследствие высокой характеристичности последних. В качестве примера на рис. 5 приведены изотропные спектры ЭПР некоторых d^1 -комплексов Cr_2V .

Вычисленные, исходя из экспериментальных значений констант СТБ, величины спиновой плотности на s -орбиталях лигандов составляют 2,9% (H), 2,7% (Me), 1,9÷2,5% (SnEt_3). Таким образом, суммарная спиновая плотность при наличии двух таких лигандов у атома ванадия не должна превышать 6%. По данным квантовохимических расчетов, выполненных рядом авторов [6, 7] для d^1 -комплексов Cr_2Ti , Cr_2V , Cr_2Cr , Cr_2Mo , вклад s - и p -орбиталей лигандов в MO_e очень незначителен. Если взять эти данные за отправную точку, то можно заключить, что главным механизмом переноса спиновой плотности на α -атомы σ -связанных лигандов является спиновая поляризация σ -связей $\text{V}-\text{L}$ под влиянием неспаренного электрона, находящегося на d -орбиталях (d_{z^2} -орбиталь) ванадия.

В тех случаях, когда α -атомы лигандов имеют p_π -орбитали, подходящие по симметрии для взаимодействия с MO_e , спиновая плотность на ядре атома лиганда должна появляться также за счет прямого взаимодействия орбиталей лигандов с d_{z^2} -орбиталью металла. Так как в этом случае связывание с металлом осуществляется также за счет p_σ -орбиталей, величина изотропной константы СТБ с магнитными ядрами лигандов будет определяться суммарной спиновой плотностью на двух различных p -орбиталях лиганда: p_π и p_σ . Знаки каждого из этих двух вкладов противоположны, поскольку прямая делокализация неспаренного электрона на лиганд приводит к появлению положительной спиновой

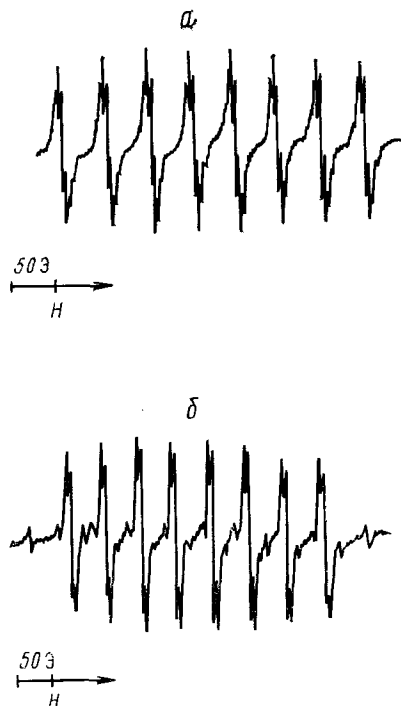


Рис. 5. Изотропные спектры ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V : а — Cr_2VMe_2 , б — $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{SnEt}_3$ (толуол, 25°C) [23]

плотности на p_π -орбитали, а спиновая поляризация индуцирует отрицательную спиновую плотность на p_σ -орбитали. В комплексах Cr_2VCl_2 и Cr_2VBr_2 [9—12] отсутствует заметное СТВ с ядрами ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br , что свидетельствует о малой величине суммарной спиновой плотности на p -орбиталях этих лигандов, т. е. о приблизительно равном вкладе каждого из механизмов. Если допустить (это допущение представляется достаточно корректным), что спиновая поляризация σ -связей независимо от вида участвующих в связывании орбиталей (s или p) индуцирует на них примерно одинаковую спиновую плотность, то из равенства $\rho_{p\pi} = \rho_{p\sigma}$ следует, что суммарный вклад p_π -орбиталей лигандов в MO_e для d^1 -комплексов Cr_2V не должен превышать 6%. Эта величина существенно отличается от расчетных данных для Cr_2VCl_2 (22%) и Cr_2VS_2 (21%), полученных в работе [7], но согласуется с расчетными данными для серии d^1 -комплексов Cr_2V , приведенными в [6].

Следует отметить, что в спектрах ЭПР изоэлектронных катионных комплексов Cr_2Mo^+ и Cr_2W^+ сверхтонкое взаимодействие с магнитными ядрами Cl и Br наблюдается экспериментально и имеет заметную величину: $A(\text{Cl}) = 3,1$; $A(\text{Br}) = 15,0$ и $21,9$ Э [40]. Спин-поляризационный вклад не должен измениться существенным образом при переходе от комплексов Cr_2V к Cr_2Mo^+ и Cr_2W^+ и, таким образом, увеличение $A(\text{Cl})$ и $A(\text{Br})$ следует отнести к увеличению прямого вклада p_π -орбиталей галогенов в MO_e . Этот вывод согласуется с результатами расчета [7], свидетельствующими об увеличении вклада p_π -орбиталей лигандов в MO_e для Cr_2MoCl_2 по сравнению с Cr_2VCl_2 .

На β -атомы лигандов (протоны метильных и метиленовых групп в алкильных лигандах) спиновая плотность с центрального атома может переноситься за счет механизма, подобного механизму сверхсопряжения в органических π -радикалах [41]. На это указывают значения $A(\text{H}_\beta)$, сравнимые по величине с $A(\text{H}_\alpha)$ в гидридном комплексе; в случае механизма спиновой поляризации значения $A(\text{H}_\beta)$ должны были бы быть значительно меньше, поскольку спиновая поляризация быстро затухает с ростом числа «спин-поляризованных» σ -связей.

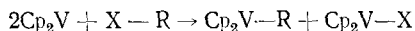
IV. ИССЛЕДОВАНИЕ d^1 -КОМПЛЕКСОВ Cr_2V В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ЭПР

Приведенные выше данные показывают, что между параметрами спектров ЭПР и строением d^1 -комплексов Cr_2V существует тесная связь, которая в некоторых случаях имеет простой смысл. Это дает возможность использовать метод ЭПР для идентификации малостабильных d^1 -комплексов Cr_2V , образующихся в качестве интермедиатов в различных реакциях, а также для определения их строения.

1. Реакции окислительного присоединения к Cr_2V ($d^3 \rightarrow d^1$ -реакции)

Окислительное присоединение является наиболее типичной для Cr_2V реакцией. Самые разнообразные реагенты — соли металлов переменной валентности, алкилгалогениды, халькогениды, органические дисульфиды, алкины, алкены и многие другие соединения взаимодействуют с Cr_2V , образуя d^1 - (иногда d^2)-комплексы. Отметим, что большое число d^1 -комплексов Cr_2V с гетерокумуленами синтезировано и исследовано в течение последних 10 лет Флориани с сотрудниками (см., например, [42]).

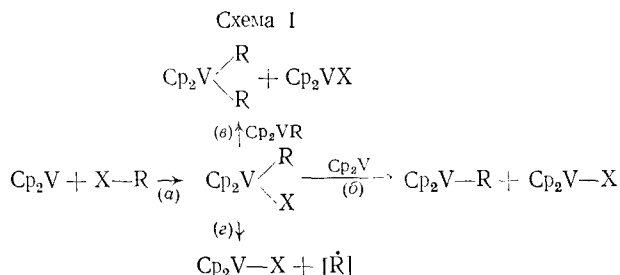
Одной из первых среди реакций окислительного присоединения к Cr_2V была исследована его реакция с алкилгалогенидами. В работе [43] при исследовании взаимодействия Cr_2V с MeI , EtBr , PhCH_2Cl был сделан вывод, что реакция происходит в соответствии с уравнением



возможно, через промежуточное образование крайне нестабильного комплекса $\text{Cr}_2\text{V} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{X} \end{smallmatrix}$. Действие избытка $\text{R}-\text{X}$ на $\text{Cr}_2\text{V}-\text{R}$ в течение

продолжительного времени приводило к появлению Cr_2VX и $\text{R}-\text{R}$. Авторы не использовали в своей работе метод ЭПР, что, по-видимому, задержало более чем на десять лет получение диалкильных и алкилгалогенидных d^1 -комплексов Cr_2V . В значительной степени результаты работы [43] также способствовали утверждению концепции о высокой лабильности таких производных Cr_2V из-за стерических напряжений у центрального атома [44].

В действительности, как это удалось показать [45], контролируя реакцию Cr_2V с RX методом ЭПР, она протекает сложнее (схема 1).



Первой стадией реакции является синхронное окислительное присоединение молекулы RX и Cr_2V с образованием алкилгалогенидного d^1 -комплекса $\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{X} \end{array}$, который представляет собой устойчивое соединение.

Трудность его обнаружения в растворе традиционными способами обусловлена не его повышенной лабильностью, а условиями реакции. Наличие в растворе Cr_2V , с которым $\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{X} \end{array}$ реагирует очень быстро, давая Cr_2VR и Cr_2VX служит главной причиной чрезвычайно малой стационарной концентрации $\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{X} \end{array}$ [45]. В специально подобранных

условиях все стадии реакции могут быть реализованы в отдельности. Так медленное, по каплям, добавление при пониженных температурах ($-30 \div -50^\circ$) раствора Cr_2V к раствору RX , взятому в большом избытке (более 100-кратного), дает возможность существенно понизить скорость второй стадии (б) и способствует устойчивому обнаружению

$\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{X} \end{array}$ в растворе методом ЭПР.

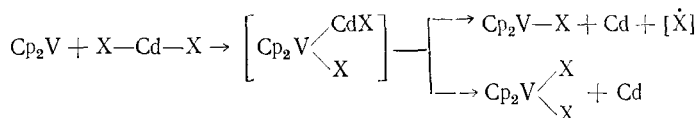
Отметим, что в обычных условиях при использовании иодакилов (MeI , $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{I}$) взаимодействие Cr_2V с RX в стехиометрическом соотношении приводит к образованию заметных количеств диалкильного комплекса Cr_2VR_2 , однозначно идентифицируемого по спектру ЭПР. Его образование, как удалось установить также с помощью метода ЭПР, происходит за счет взаимодействия $\text{Cr}_2\text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{X} \end{array}$ с Cr_2VR (стадия (в)),

который накапливается в растворе по ходу реакции. Обнаружение этой реакции позволило разработать новый метод синтеза ранее труднодоступных диалкильных d^1 -комплексов Cr_2V с использованием в качестве исходных реагентов Cr_2V и алкилгалогенида [45].

Еще одним примером реакций окислительного присоединения к Cr_2V , понимание детального механизма которого было бы невозможно без использования метода ЭПР, служит взаимодействие Cr_2V с органическими и элементоорганическими производными кадмия и ртути. Еще в 1975 г. было показано [46], что реакция Cr_2V с $\text{Cd}(\text{GeR}_3)_2$ приводит к получению Cr_2VGeR_3 . Механизм реакции трактовался как внедрение Cr_2V по связи $\text{Cd}-\text{Ge}$ (что равносильно окислительному присоединению к Cr_2V) с последующим элиминированием металлического кадмия и GeR_3 . Позднее [16], при исследовании взаимодействия Cr_2V с CdMe_2 , CdEt_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ и CdPh_2 методом ЭПР было зарегистрировано обра-

зование d^1 -комплексов Cr_2V типа Cr_2VR_2 . Один из комплексов, диметилванадоцен Cr_2VMe_2 , был выделен в кристаллическом виде и оказался, таким образом, первым достоверно установленным диалкильным d^1 -комплексом Cr_2V . В совокупности с данными работы [46] результаты этого исследования привели к установлению схемы взаимодействия Cr_2V с органическими и элементоорганическими производными кадмия (схема 2).

Схема 2



Первичный продукт — d^1 -комплекс со связью $\text{V}-\text{Cd}$ — и в этой схеме остается только предполагаемым интермедиатом. Окончательное доказательство механизма, представленного на схеме 2, было получено недавно [24] при изучении реакции Cr_2V с $\text{Hg}(\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2$. Как и в случае с Cr_2VGeR_3 , конечным продуктом здесь является d^2 -комплекс

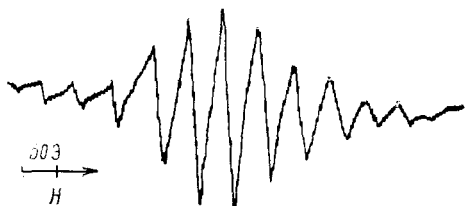


Рис. 6

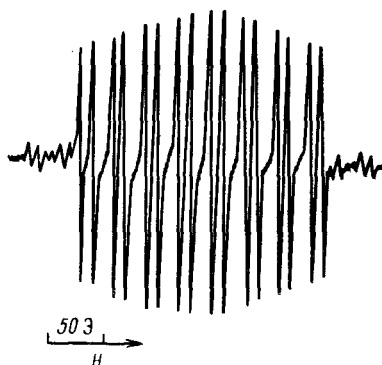


Рис. 7

Рис. 6. Изотропный спектр ЭПР $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2\text{HgGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (толуол, 10°C) [24]

Рис. 7. Изотропный спектр ЭПР $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$ (толуол, 25°C) [23]

$\text{Cr}_2\text{VGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Но по ходу реакции методом ЭПР был зарегистрирован d^1 -комплекс, представляющий собой продукт окислительного присоединения биметаллорганического производного к Cr_2V . Наличие ртути-содержащего заместителя в этом комплексе однозначно следует из анализа сверхтонкой структуры спектра ЭПР, который содержит «сателлитные» компоненты, обусловленные взаимодействием неспаренного электрона с магнитными изотопами Hg (рис. 6).

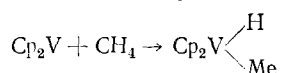
С помощью метода ЭПР был обнаружен первый гидридный d^1 -комплекс $\text{Cr}_2\text{V}-\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$, получающийся как интермедиат при взаимодействии Cr_2V с HSnEt_3 [23]. Параметры наблюдаемого спектра ЭПР (рис. 7) ($g_i=2,0007$; $A_i(\text{V})=-41,6$ Э; $A_{\text{H}}=14,6$ Э, $A_{\text{Sn}}=143$ Э) однозначно определяют состав комплекса. Что касается его строения, то, судя по параметрам анизотропного спектра ЭПР, оно необычно для d^1 -комплексов с двумя η^1 -лигандами. Значения главных компонент \bar{g} - и \bar{T} -тензоров этого комплекса значительно отличаются от типичных значений, свойственных d^1 -комплексам типа (A), и близки к соответствующим параметрам d^1 -комплексов типа (C).

Как отмечалось выше (в гл. III), существует связь между спектральными параметрами d^1 -комплексов Cr_2V и их строением, в частности, величиной валентного угла $\text{L}-\text{V}-\text{L}$. Обычно d^1 -комплексы типа (C) отличаются от d^1 -комплексов типа (A) существенно меньшими величинами валентных углов $\text{L}-\text{V}-\text{L}$. Судя по параметрам спектров ЭПР, и соединение $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$ должно отличаться по своему строению от обычных d^1 -комплексов с двумя одноэлектронными лигандами понижен-

ным значением валентного угла L—V—L. Причиной этого может служить образование внутримолекулярной мостиковой гидридной связи H...Sn. Выводы о строении комплекса $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$, полученные из анализа спектральных данных, невозможно проверить методом рентгеноструктурного анализа, так как исследуемый комплекс не удастся выделить из реакционной среды. Однако подобная внутримолекулярная гидридная связь, приводящая к уменьшению валентного угла H—Nb—Sn до 58° , недавно была обнаружена при изучении комплекса $(\text{Cr}_2\text{NbH})_2\text{SnClEt}$ методом рентгеноструктурного анализа [47].

В присутствии HSnEt_3 гидридный d^1 -комплекс Cr_2V превращается, как установлено методом ЭПР, в новый содержащий две SnEt_3 -группы, d^1 -комплекс — $\text{Cr}_2\text{V}(\text{SnEt}_3)_2$. Об этом свидетельствует сверхтонкая структура спектра ЭПР, соответствующая взаимодействию неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами олова [23]. Комплекс $\text{Cr}_2\text{V}(\text{SnEt}_3)_2$ также неустойчив и с течением времени превращается в $\text{Cr}_2\text{VSnEt}_3$ и гексаэтилдиистаннан [23].

Исследованная методом ЭПР реакция Cr_2V с HSnEt_3 интересна еще тем, что ее механизм, возможно, во многих деталях сходен с механизмом реакции Cr_2V с алканами (активации C—H-связей [48]). Интермедиаты, аналогичные по своему строению гидридному комплексу $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$, предполагаются [48] в реакции:



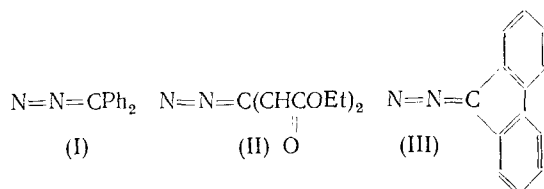
Существование достаточно стабильного комплекса $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$ делает это предположение весьма вероятным.

Отметим, что описанная в работе [49] реакция Cr_2V с HSiCl_3 , приводящая к образованию d^1 -комплекса, также может проходить через промежуточное образование гидридсилильного d^1 -комплекса.

Как уже отмечалось, карбеноподобные свойства Cr_2V очень ярко проявляются в его реакциях с различными субстратами, содержащими двойные и тройные связи. Многие d^1 -комплексы такого типа выделены в индивидуальном виде, их строение определено методом рентгеноструктурного анализа. Во всех случаях, когда для комплексов известны строение и параметры спектров ЭПР, наблюдается полное соответствие между ними. В то же время в некоторых работах, посвященных исследованию d^1 -комплексов Cr_2V методом ЭПР, выводы о строении комплексов недостаточно корректны. Некоторые из таких спорных выводов обсуждаются ниже.

В работе [50] убедительно доказано, что выводы, сделанные в ранней работе [51], посвященной изучению строения Cr_2V , основывались на ошибочном эксперименте. Наблюдавшийся авторами [51] изотропный спектр ЭПР с $g_i = 2,00$ и $A_i(^5\text{V}) = 27,4$ Э не мог принадлежать Cr_2V , а был обусловлен наличием примеси. Однако и авторы работы [50] не смогли установить принадлежность данного спектра какому-либо комплексу. Опираясь на выводы данного обзора, можно заключить, что примесный сигнал, ошибочно приписанный Cr_2V , относится к d^1 -комплексу Cr_2V типа (C), содержащему двухэлектронный η^2 -лиганд. Трудно сделать вывод о природе этого лиганда, так как неизвестны полностью условия опытов; вполне вероятно, что им мог быть какой-либо карбеновый или карбеноподобный лиганд.

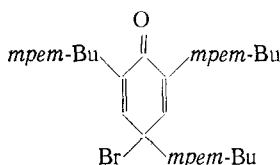
Рассматривая реакции окислительного присоединения нейтральных лигандов к Cr_2V , следует остановиться на работе [35], авторы которой исследовали взаимодействие Cr_2V с замещенными диазометанами



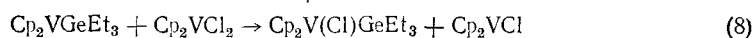
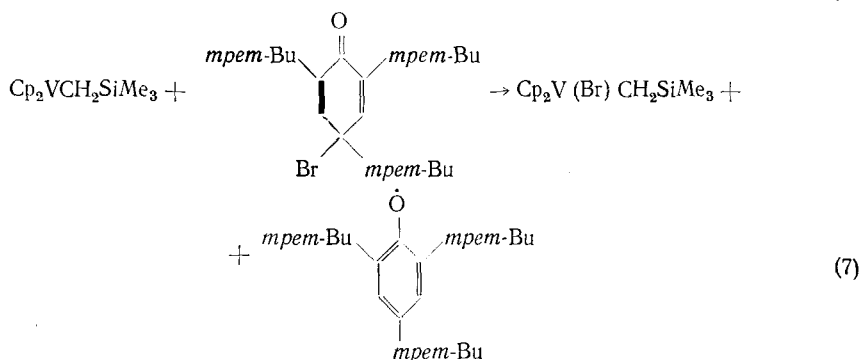
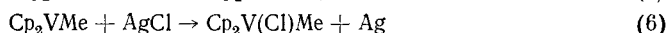
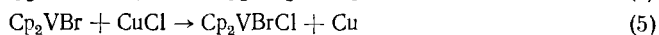
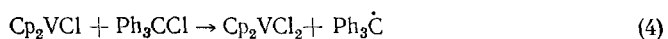
В зависимости от используемого диазометана наблюдались спектры ЭПР двух типов: для (I) спектр с $g_i=1,9918$ и $A_i(^{51}\text{V})=23$ Э; (II) и (III) с $g_i=1,9942$ (II) и $1,9953$ (III) и $A_i(\text{V})=41$ Э. Несмотря на различие в параметрах, авторы [35] отнесли наблюдаемые спектры ЭПР к d^1 -комплексам одного типа, объясняя указанное различие в спектрах разной степенью делокализации неспаренного электрона на лиганд. Однако, как было показано выше (гл. II), природа лиганда в d^1 -комплексах Cr_2V типа (C) и (D) не влияет так сильно на параметры их спектров ЭПР (особенно это касается значения A_i). Поэтому наблюдаемое различие в величинах констант $A_i(\text{V})$ требует иного объяснения. Наиболее естественной причиной различия спектров ЭПР представляется, по нашему мнению, принадлежность их к комплексам разного типа. Соединение (I), судя по величине $A_i(\text{V})$, является d^1 -комплексом типа (D), с двухэлектронным η^1 -лигандом. Соединения (II) и (III) принадлежат к d^1 -комплексам типа (C), с двухэлектронным η^2 -лигандом.

2. Реакции окисления d^2 -комплексов Cr_2V ($d^2 \rightarrow d^1$ -реакции)

Особенно успешно метод ЭПР использовался при исследовании реакций типа $d^2 \rightarrow d^1$, а именно реакций окисления d^2 -комплексов Cr_2V . Соединения типа Cr_2VX (где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, алкил, GeR_3 , SnR_3 и др.) легко окисляются до d^1 -комплексов Cr_2V различными галогенсодержащими реагентами, как неорганическими, так и органическими. При этом формальная степень окисления ванадия увеличивается от +3 до +4. В работах [12, 18, 23] методом ЭПР было исследовано окисление Cr_2VCl , Cr_2VBr , Cr_2VMe , $\text{Cr}_2\text{VCH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{Cr}_2\text{VGeEt}_3$, $\text{Cr}_2\text{VSnEt}_3$ и других d^2 -комплексов Cr_2V такими реагентами как Ph_3CCl ,

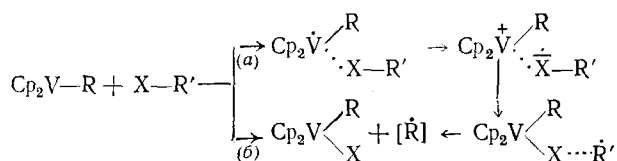


CuCl , CuCl_2 , AgCl , AgBr , Cr_2VCl_2 с образованием соответствующих d^1 -комплексов Cr_2V .



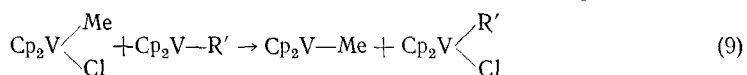
Осуществление реакции (4) и (7), в которых окислитель восстанавливается до свободного органического радикала, ясно указывает на одноэлектронный механизм окисления. Наиболее вероятной представляется окислительно-восстановительная реакция, протекающая по механизму внутрисферного (мостикового) одноэлектронного переноса (с переносом мостикового лиганда). Формально такой механизм эквивалентен переносу атома галогена (схема 3, путь (б)).

Схема 3

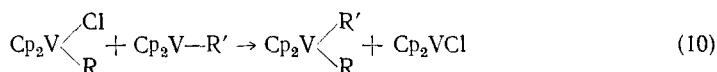


Реакции (4) — (8) свидетельствуют о высоком «сродстве» d^2 -комплексов Cr_2V к одноэлектронным реагентам; к их числу можно отнести также и свободные радикалы. До настоящего времени в литературе практически отсутствуют сведения о реакциях d^2 -комплексов Cr_2V со свободными радикалами. Исключение составляет работа [14], в которой показано, что монооксид азота NO, являющийся стабильным радикалом, реагирует с Cr_2VCl и Cr_2VBr , давая d^1 -комплексы $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{NO}$ и $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Br})\text{NO}$ соответственно. Исследование взаимодействия d^2 -комплексов Cr_2V со свободными радикалами представляет несомненный интерес, так как реакции такого рода изучены мало.

Особое место среди реакции $d^2 \rightarrow d^1$ занимают окислительно-восстановительные реакции между d^2 - и d^1 -комплексами Cr_2V , например, реакция (8). Комплекс Cr_2VCl_2 способен окислять также моноалкильные производные типа Cr_2VR [18]. Механизм этих реакций, очевидно, подобен механизму, представленному на схеме 3. Смешанные алкил-галогенидные d^1 -комплексы Cr_2V также могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях $d^2 \rightarrow d^1$ в качестве окислителей. Так, например, $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Me}$ способен окислять $\text{Cr}_2\text{VGeEt}_3$ и $\text{Cr}_2\text{VSnEt}_3$ до соответствующих d^1 -комплексов, восстанавливаясь при этом до Cr_2VMe [23]:



Иначе происходит реакция между алкилгалогенидным d^1 - и алкильным d^2 -комплексами Cr_2V , в результате которой образуются диалкильный d^1 -и моногалогенидный d^2 -комплексы [18]:



По формальным признакам (10) является обменной реакцией, в которой галоген в d^1 -комплексе замещается на алкильную группу. Однако механизм ее, очевидно, сложнее и нуждается в дополнительных исследованиях.

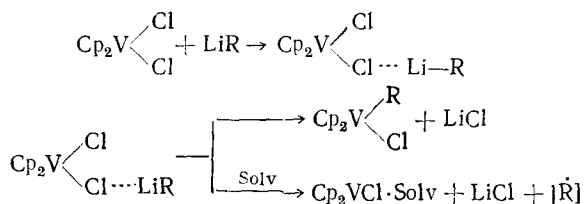
Как показало исследование реакций (4) — (10) методом ЭПР, они протекают во многих случаях количественно и могут быть использованы в качестве препаративных методов получения смешанных алкилгалогенидных и диалкильных d^1 -комплексов Cr_2V [18]. В ЭПР-варианте реакции типа $d^2 \rightarrow d^1$ могут быть использованы как тесты для обнаружения d^2 -комплексов Cr_2V в растворе. В частности, таким способом было показано образование $\text{Cr}_2\text{VGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{Cr}_2\text{VGePh}_3$ в реакциях Cr_2V с $\text{Hg}(\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2$ и $\text{Hg}(\text{GePh}_3)_2$ [24].

3. d^1 -Комплексы Cr_2V в реакциях обмена ($d^1 \rightarrow d^1$ -реакции)

Среди процессов типа $d^1 \rightarrow d^1$, исследованных методом ЭПР, наиболее изучены реакции Cr_2VCl_2 с металлоорганическими соединениями, в частности, с соединениями Li, Cd и Al. Попытки использовать литийорганические соединения для синтеза диалкильных комплексов в сольватирующих растворителях предпринимались неоднократно разными группами исследователей [52]; однако они дали отрицательный результат — продуктами реакции были d^2 -комплексы Cr_2V , т. е. Cr_2VCl_2 восстанавливался под действием LiR. Эти данные послужили основой для возникновения концепции о нестабильности диалкильных d^1 -комплексов Cr_2V вследствие стерических затруднений около центрального атома [44].

Синтез Cr_2VMe_2 , Cr_2VEt_2 , $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ по реакции Cr_2V с кадмийорганическими соединениями показал ошибочность этой концепции, после чего Cr_2VMe_2 был получен также и по обменной реакции из Cr_2VCl_2 и MeLi , но не в ТГФ, а в толуоле [53]. Объяснение подобной сильной зависимости направления реакции от природы растворителя в литературе отсутствует. На наш взгляд, главной причиной может служить влияние сольватирующего растворителя на промежуточный комплекс, образующийся на первой стадии реакции (см. схему 4). С «нор-

Схема 4



мальным» маршрутом реакции, соответствующим формальному замещению Cl^- на R^- , в присутствии сольватирующего растворителя, например, ТГФ, конкурирует второй маршрут — окислительно-восстановительная реакция, приводящая к восстановлению Cr_2VCl_2 до Cr_2VCl . Важную роль при этом должна играть сольватация атома ванадия в образующемся d^2 -комплексе растворителем, который, безусловно, входит в состав внешней координационной сферы и у исходного соединения Cr_2VCl_2 .

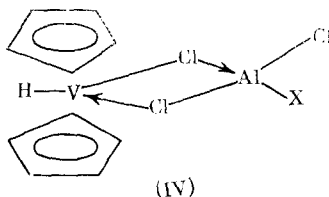
Переход к несольватирующим растворителям (например, к толуолу, как в работе [53]) способствует «нормальному» протеканию реакции.

МОС кадмия и алюминия также способны взаимодействовать с Cr_2VCl_2 , давая продукты обмена. Наиболее подробно исследована реакция Cr_2VCl_2 с Et_2AlCl и другими МОС алюминия. Именно для одной из таких реакций впервые наблюдался спектр ЭПР диалкильного производного ванадоцена. Речь идет о работе [54], авторы которой, исследуя методом ЭПР каталитическую систему на основе Cr_2VCl_2 и алюминийорганических соединений, зарегистрировали спектры ЭПР с параметрами $g_i=1,992$, $A_i \approx 62$ Э, которые относятся, как это теперь очевидно, к Cr_2VMe_2 и Cr_2VEt_2 . Эти продукты получались при полном обмене лигандами между Cr_2VCl_2 и алюминийорганическим соединением



Смешанные алкилгалогенидные d^1 -комплексы Cr_2V также образуются в таких реакциях при замене одного атома галогена на алкил.

При изучении реакции Cr_2VCl_2 с Et_2AlCl авторы работы [54] наблюдали еще один неидентифицированный спектр ЭПР с параметрами $g_i=1,997$, $A_i=-39,5$ Э. Такой же сигнал позднее был зарегистрирован в работе [55]. Подробно исследовав изотропный и анизотропный спектры ЭПР, авторы [55] пришли к выводу, что данный спектр ЭПР относится к гидридному комплексу Cr_2V следующего строения:



Основанием для предположения о столь необычной структуре с параллельными циклопентадиенильными кольцами послужили «аномальные», с точки зрения автора [55], параметры спектров ЭПР этого комплекса по сравнению с другими d^1 -комплексами Cr_2V (Cr_2VCl_2 , Cr_2VR_2). Исчезновение изотропного спектра ЭПР комплекса (IV) при действии

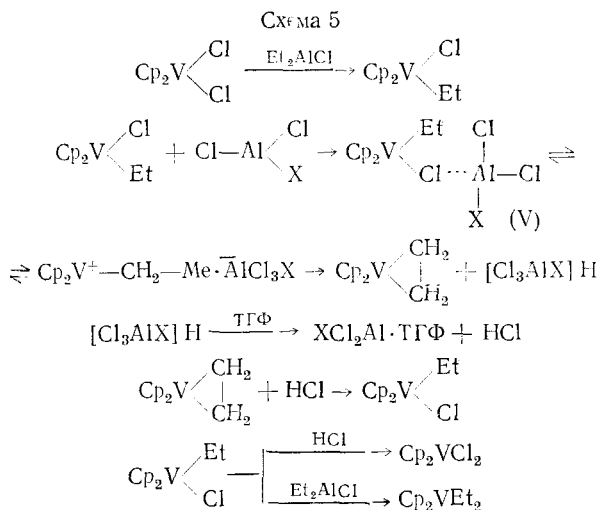
ТГФ или пиридина и появление нового спектра ЭПР с параметрами $g_i = 1,988$ и $A_i(^{51}\text{V}) = 70,3$ Э авторы [55] объясняют превращением (IV) в хлоргидридный d^1 -комплекс $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{Cl}$ и считают также доводом в пользу предполагаемой им структуры (IV). Действие HCl на раствор, содержащий $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{Cl}$, приводило к появлению спектра Cr_2VCl_2 , а при действии Et_2AlCl появлялся спектр $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Et})_2$.

Сравнение спектральных параметров, приведенных в работе [55], с соответствующими параметрами спектров ЭПР d^1 -комплексов типа (C) (с одним двухэлектронным η^2 -лигандом) и известных гидридных d^1 -комплексов Cr_2V и Cr_2Nb , а также анализ химического поведения комплекса показывают, что интерпретация двух первоначально наблюдавшихся спектров ЭПР была ошибочной.

Прежде всего, по своим изотропным и анизотропным параметрам ($g_i = 1,996$, $A_i(\text{V}) = -41,1$ Э, $g_x = 2,001$, $g_y = 1,987$, $g_z = 2,000$, $T_x = -63,7$ Э, $T_y = -70,5$ Э, $T_z = +1,09$ Э) первичный спектр ЭПР наилучшим образом соответствует d^1 -комплексу Cr_2V с двухэлектронным η^2 -лигандом. Далее, можно допустить, что в комплексе (IV) СТВ с ядром атома водорода мало и поэтому не наблюдается в спектре ЭПР (комплексы такого типа неизвестны). Что касается комплекса $\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{Cl}$, то отсутствие в его спектре СТВ с ядром ^1H трудно объяснить, так как в спектрах ЭПР других подобных комплексов ($\text{Cr}_2\text{V}(\text{H})\text{SnEt}_3$ [23], $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{H})\text{Cl}$ [56]) константы $A(\text{H})$ достаточно велики (>10 Э) и должна наблюдаться соответствующая сверхтонкая структура.

Отсутствие такой сверхтонкой структуры в спектре ЭПР свидетельствует о его некорректной интерпретации. Параметры этого спектра, в пределах ошибки измерений, точно соответствуют параметрам спектра известного d^1 -комплекса $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Et}$.

Новая интерпретация наблюдаемых в реакции Cr_2VCl_2 с Et_2AlCl спектров ЭПР приводит к иной схеме этой реакции (схема 5), отличной



от предложенной в работе [55]. Взаимодействие реагентов на первой стадии реакции (при небольших количествах Et_2AlCl) приводит к замене одного атома хлора у ванадия на этильную группу с образованием комплекса $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Et}$, который может существовать в растворе как в свободном виде, так и в виде комплекса с молекулой XAlCl_2 . (Способность Cr_2VCl_2 образовывать комплексы с AlCl_3 известна [54]. Аналогичный комплекс, состоящий из продуктов реакции, образуется при взаимодействии Cr_2VCl_2 с $\text{Cd}(\text{GeR}_3)_2$ [57]. Следует отметить, что в растворе $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{GeR}_3$ и его комплекс $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{GeR}_3 \cdot \text{Cd}(\text{Cl})\text{GeR}_3$ спектрально неотличимы.) В условиях реакции (растворитель — смесь гексана с CH_2Cl_2) происходит частичная диссоциация комплекса (V); перенос протона от $\text{Cr}_2\text{V}^+-\text{CH}_2-\text{Me}$ на AlCl_3X^- , который является, очевидно, более сильным основанием Льюиса, чем образующийся этиленовый ком-

плекс, завершает процесс. Именно этиленовому d^1 -комплексу Cr_2V принадлежит, по нашему мнению, «аномальный» спектр ЭПР.

Под действием ТГФ и раствора высвобождается связанный в комплекс хлористый водород HCl , который, реагируя с этиленовым комплексом, переводит его в $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Et}$. Последующее действие HCl превращает $\text{Cr}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Et}$ в Cr_2VCl_2 , а при взаимодействии с Et_2AlCl алкилирование идет дальше с образованием $\text{Cr}_2\text{V}\text{Et}_2$. Предлагаемая схема, несомненно, нуждается в специальном экспериментальном подтверждении, однако она намного лучше соответствует данным, полученным методом ЭПР в работах [54, 55]. Косвенным ее подтверждением могут служить результаты работы [58], в которой аналогичные превращения были обнаружены в реакции Cr_2MoCl_2 с Et_2AlCl .

Еще одна интересная разновидность реакций $d^1 \rightarrow d^1$ была обнаружена [23] методом ЭПР при исследовании взаимодействия $\text{Cr}_2\text{V}\text{Et}_2$ и $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ с HSnEt_3 . Это взаимодействие приводит в мягких условиях (-20°) к образованию смешанных d^1 -комплексов типа $\text{Cr}_2\text{V}(\text{R})\text{SnEt}_3$. Замещения второй алкильной группы не происходит и в более жестких условиях, вплоть до температур распада исходных диалкильных комплексов. Механизм этой реакции пока не ясен и требует дальнейшего изучения.

* *

*

В заключение следует отметить, что метод ЭПР безусловно окажется полезным при исследовании строения новых d^1 -комплексов Cr_2V , химия которых в настоящее время интенсивно развивается. Так, много интересной информации можно получить при изучении упоминавшихся в данном обзоре реакций Cr_2V с гетерокумуленами, которые, координируясь на ванадии, во многих случаях претерпевают ряд последовательных превращений типа $d^1 \rightarrow d^1$. Другой интересный аспект химии Cr_2V — реакции с ненасыщенными соединениями, содержащими связи $\text{Si}=\text{C}$, $\text{Si}=\text{Si}$, $\text{Ge}=\text{Ge}$ — пока совершенно не изучен. Следует ожидать, что высокая активность Cr_2V по отношению к кратным связям приведет в этом случае к образованию комплексов типа (C) с η^2 -координированным двухэлектронным лигандом, строение которых можно определить по параметрам спектров ЭПР.

В методическом плане выводы, сделанные в настоящем обзоре, касающиеся взаимосвязи параметров спектров ЭПР d^1 -комплексов Cr_2V с их строением, могут быть также использованы при изучении d^1 -комплексов других переходных металлов (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W).

ЛИТЕРАТУРА

1. Goodman B. A., Raynor J. B. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1970, v. 13, p. 135.
2. Lauher J. W., Hoffman R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1729.
3. Foust D. F., Rausch M. D., Hunter W. E., Atwood J. Z., Samuel E. J. Organometal. Chem., 1980, v. 197, p. 217.
4. Fachinetti G., Floriani C., Chiesi-Villa A., Guastini C. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 2282.
5. Petersen J. L., Griffitt L. Ibid., 1980, v. 19, p. 1852.
6. Stewart C. P., Porte A. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 722.
7. Petersen J. L., Lichtenberger D. L., Fenske R. F., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6433.
8. Petersen J. L., Dahl L. F. Ibid., 1975, v. 97, p. 6416.
9. Petersen J. L., Dahl L. F. Ibid., 1975, v. 97, p. 6422.
10. Doyle G., Tobias R. S. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 2479.
11. Morán M. Transition Met. Chem., 1981, v. 6, p. 42.
12. Гладышев Е. Н., Баюшкин П. Я., Черкасов В. К., Соколов В. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1144.
13. Morán M., Fernandez V. J. Organometal. Chem., 1979, v. 165, p. 215.
14. Morán M., Gayoso M. Z. Naturforsch., 1981, B. 366, S. 434.
15. Латыева В. Н., Лунева А. Н., Рazuvaev Г. А. Журн. орг. химии, 1969, т. 39, с. 408.
16. Razuvaev G. A., Latyeva V. N., Vyshinskaya L. I., Cherkasov V. K., Korneva S. P., Spiridonova N. N. J. Organometal. Chem., 1977, v. 129, p. 169.
17. Evans A. G., Evans J. C., Espley D. J. C., Morgan P. H., Mortimer J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 57.

18. Razuvaev G. A., Bayushkin P. Ya., Cherkasov V. K., Gladyshev E. N., Fhokeev A. P. *Inorg. Chim. Acta*, 1980, v. 44, p. L103.
19. Разуваев Г. А., Корнева С. П., Вышинская Л. И., Марьин В. П., Черкасов В. К. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, с. 700.
20. Абакумов Г. А., Гладышев Е. Н., Фокеев А. П., Черкасов В. К. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982, с. 196.
21. Muller E. G., Watkins S. F., Dahl L. F. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 111, p. 73.
22. Разуваев Г. А., Фокеев А. П., Гладышев Е. Н., Черкасов В. К. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, с. 1909.
23. Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Гладышев Е. Н., Фокеев А. П., Черкасов В. К. *Докл. АН СССР*, 1982, т. 266, с. 135.
24. Bochkharev M. N., Pankratov A. V., Cherkasov V. K., Razuvaev G. A., Latyueva V. N., Lineva A. N. *J. Organometal. Chem.*, 1984, v. 263, p. 21.
25. Muller E. G., Petersen J. L., Dahl L. F. *Ibid.*, 1976, v. 111, p. 91.
26. Vogelaar-van der Huizen T. M., Teuben J. H. *Ibid.*, 1975, v. 105, p. 321.
27. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Бастрыкин В. А., Черкасов В. К. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1976, с. 2604.
28. Вышинская Л. И., Бастрыкин В. А., Черкасов В. К. Тезисы докл. II Всесоюз. совещ. по химии и технологии ванадиевых соединений. Алма-Ата, 1976, с. 132.
29. Casey A. T., Thackerey J. R. *Austral. J. Chem.*, 1975, v. 28, p. 471.
30. Casey A. T., Thackerey J. R. *Ibid.*, 1974, v. 27, p. 757.
31. Casey A. T., Thackerey J. R. *Ibid.*, 1972, v. 25, p. 2095.
32. Tsunura R., Hagihara N. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965, v. 38, p. 861.
33. Baird M. C., Hartwell G., Wilkinson G. J. *Chem. Soc., A*, 1967, p. 2037.
34. Hong P., Sonogashira K., Hagihara H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, v. 39, p. 1821.
35. Martin J., Moise C. J. *Organometal. Chem.*, 1980, v. 193, p. C57.
36. Evans A. G., Evans J. C., Moon E. H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 2390.
37. Bakalik D. P., Hayes R. G. *Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 1734.
38. Green J. C., Jackson S. E., Higginson B. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, p. 403.
39. Goodings D. A., Heine V. *Phys. Rev. Letters*, 1960, v. 5, p. 370.
40. Lindsell W. E. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, p. 2548.
41. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
42. Pasquali M., Gambarotta S., Floriani C., Chiesi-Villa A., Guastini C. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 165.
43. Liefde Meijer H. J., Janssen M. J., Van der Kerk G. J. M. *Rec. trav. chim.*, 1961, v. 80, p. 831.
44. Liefde Meijer H. J., Jellinek F. *Inorg. Chim. Acta*, 1970, v. 4, p. 651.
45. Разуваев Г. А., Гладышев Е. Н., Фокеев А. П., Абакумов Г. А., Черкасов В. К. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982, с. 192.
46. Разуваев Г. А., Бычков В. Т., Вышинская Л. И., Латыева В. Н., Спиридонова Н. Н. *Докл. АН СССР*, 1975, т. 220, с. 215.
47. Волков О. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1983.
48. Шестакова А. Ф., Жук С. Я., Папоян А. Т., Григорян Э. А. *Кинетика и катализ*, 1982, т. 23, с. 597.
49. Cardoso A. M., Clark R. J. H., Moorhouse S. J. *Organometal. Chem.*, 1980, v. 186, p. 241.
50. Prins R. J. *Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 1216; 1969, v. 50, p. 4804.
51. McConnell H. M., Porterfield W. W., Robertson R. E. *Ibid.*, 1959, v. 30, p. 442.
52. Линева А. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1971.
53. Foust D. F., Rausch M. D. J. *Organometal. Chem.*, 1980, v. 193, p. 209.
54. Абакумов Г. А., Шилов А. Е., Шулындин С. В. *Кинетика и катализ*, 1964, т. 5, с. 228.
55. Evans A. G., Evans J. C., Mortimer J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 201, p. 3204.
56. Elson J. H., Kochi J. K. *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 1262.
57. Вышинская Л. И., Корнева С. П., Черкасов В. К. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, с. 1405.
58. Benfield F. W. S., Francis B. R., Green M. L. H. J. *Organometal. Chem.*, 1972, v. 44, p. C13.
59. Benfield F. W. S., Green M. L. H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 1324.

Институт химии АН СССР,
Горький