

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТАБРЬ — 1986

ТОМ LV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.49

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ В ПРЕПАРАТИВНОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н.

Рассмотрено применение солей нитрозония, арилдиазония, ионов карбения, серебра (I), ртути (II), а также протонных кислот и аминоксидов как окислителей в препаративной координационной химии. На конкретных примерах показано, какие задачи в области синтеза и превращений координационных соединений решаются при использовании данных окислителей.

Библиография — 158 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1585
II. Соли нитрозония	1586
III. Соли арилдиазония	1588
IV. Соли трифенилкарбения	1590
V. Протонные кислоты	1593
VI. Соли серебра и соли ртути	1594
VII. Аминоксиды	1595
VIII. Прочие окислители	1598

I. ВВЕДЕНИЕ

На использовании окислителей в препаративной координационной химии основаны многие способы синтеза различных соединений. К числу традиционных окислителей можно отнести: галогены, кислород, перекись водорода, концентрированную азотную кислоту, перманганаты, броматы, персульфаты и др. Выбор окислителей зависит от поставленной задачи. Иногда требуется окислить центральный атом комплекса, но не затронуть лиганд, иногда же наоборот необходимо окислить лиганд, не затронув центральный атом. Продукты восстановления окислителей часто сами являются лигандами, и это обстоятельство бывает определяющим в выборе окислителя. Чем шире набор окислителей, имеющих в распоряжении химика-синтетика, тем легче решаются конкретно поставленные задачи.

В последние 10—15 лет круг окислителей в координационной химии значительно расширился. Причиной послужило интенсивное внедрение неводных растворителей в эту область химии. Растворитель, как правило, сильно влияет на окислительно-восстановительный потенциал системы. Одной из причин этого является различная сольватация молекулы окислителя и продукта его восстановления. Например, высокий окислительный потенциал хлора в полярных растворителях, в частности, связан со значительно большей энергией сольватации двух хлоридных ионов по

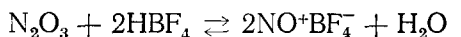
сравнению с молекулой Cl_2 , что способствует смещению равновесия вправо в присутствии растворителя. В слабосольватирующих растворителях разница между энергией сольватации молекулы хлора и хлоридных ионов меньше, и это выражается в снижении окислительного потенциала. На практике это воспринимается так, что хлор в слабосольватирующем растворителе становится более мягким окислителем. Так, в работе [1] показано, что попытки получения комплексных соединений Pt(IV) с гидроксиламином окислением $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) галогенами в водном растворе привели к разрушению координированной молекулы NH_2OH и образованию ацидо- и гидроксокомплексов Pt(IV) . При проведении данной реакции в слабосольватирующем CCl_4 получены соответствующие комплексы Pt(IV) с координированным гидроксиламином.

В последние годы в препаративную химию все шире входят окислители, которые можно назвать нетрадиционными. Слова «новые окислители» были бы не совсем точны, так как отдельные примеры их использования известны довольно давно. Большой интерес для синтетиков представляет тот факт, что рассматриваемые в настоящей статье окислители иногда довольно специфичны для окисления определенных лигандов в координационных соединениях. Они позволяют направить процесс окисления в конкретное положение в комплексе.

II. СОЛИ НИТРОЗОНИЯ

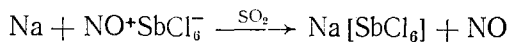
Соли нитрозония относятся к наиболее часто применяемым в последнее десятилетие одноэлектронным окислителям. По данным [2, 3] редокс-потенциал пары NO^+/NO в водном растворе составляет 1,45 В (1,23 В по отношению к потенциалу хлорсеребряного электрода). При использовании солей нитрозония в неводных растворителях, обладающих слабовыраженными донорными свойствами, уменьшается разница в сольватации NO^+ и NO и растет активность в отношении реакций окисления [4]. Действительно, потенциал пары NO^+/NO в нитрометане по отношению к потенциалу хлорсеребряного электрода составляет уже 1,58 В [5].

Известны различные способы получения данных реагентов. Нитрозилхлорид NOCl образуется при непосредственном взаимодействии Cl_2 и NO , в реакции NOHSO_4 или NaNO_2 с HCl , а также в качестве одного из продуктов при взаимодействии KCl и NO_2 ; NOBr обычно получают из Br_2 и NO [6]. В этой же работе приведена методика синтеза нитрозилфторида. Среди различных способов получения NO^+BF_4^- [7—11] чаще всего применяют метод, основанный на взаимодействии N_2O_3 с водным раствором HBF_4 [9—11]:



Аналогичным способом получают $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$ [11—14].

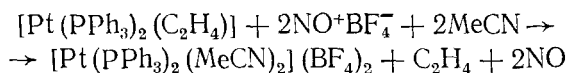
Соли нитрозония, содержащие крупные анионы с низкой электрондонорной способностью, используются для синтеза различных солей металлов и однородных сольваток комплексов. Так, один из первых синтезов, в котором соль нитрозония выступает в качестве окислителя, был осуществлен в 1950 г. [15]:



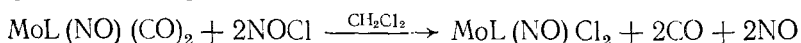
Позже окисление металлов солями нитрозония в среде донорных растворителей стало использоваться для получения однородных сольваток комплексов. Так, окислением меди в ацетонитриле посредством NO^+X^- ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$) были получены комплексы $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ [16, 17], перхлорат $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$ в MeCN способен окислить металлическое золото с образованием комплекса $[\text{Au}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$ [18]. Окислением металлов солями нитрозония были получены сольваты $[\text{Eu}(\text{MeCN})_n]\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6$) [19], $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{ClO}_4)_2$ [20] и $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ [21, 22].

Окисление комплекса со связью металл — металл $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ одним молекул NO^+PF_6^- в ацетонитриле привело к получению $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4](\text{PF}_6)$ с выходом 73%. В результате взаимодействия исходного продукта с 3,5 молями NO^+PF_6^- был выделен комплекс $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4](\text{PF}_6)_2$ с выходом 90% [23].

Окисление комплексов $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CNCMe}_3)_4(\text{PR}_3)]\text{X}$, где $\text{R}=\text{Et}$, Bu , солями NO^+X^- ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6$) в ацетоне завершается за 10 мин образованием продуктов $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CNCMe}_3)_4(\text{PR}_3)]\text{X}_2$ с выходом около 90% [24]. Реакция комплекса платины (0) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ с нитрозонийтетрафторборатом в ацетонитриле приводит к окислению центрального атома с одновременным замещением координированного этилена молекулами растворителя [25]:



Окислению комплекса $\text{MoL}(\text{NO})(\text{CO})_2$ [L — *трис*(3,5-диметилпиразол)борат] нитрозилхлоридом сопутствует замещение координированных карбониллов хлоридными ионами [26]:



В приведенных выше примерах не было зафиксировано замещения лигандов на нитрозил. Однако в ряде работ содержатся данные о двойственной реакционной способности солей нитрозония по отношению к комплексам металлов. Установлено, что катион NO^+ может реагировать, давая либо соответствующие нитрозильные производные, либо продукты окисления. Иногда оба этих процесса сопутствуют друг другу. В работах [27, 28] было показано, что продукт реакции $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с NO^+ в ацетонитриле может быть различным при различных экспериментальных условиях. Так, если NO , образующийся в процессе взаимодействия, удалять из реакционной смеси, то получается комплекс $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{MeCN})_5]^{2+}$, а если реакцию вести в присутствии NO , то выделяется $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4]^{2+}$. В продолжение этих исследований было установлено [29], что если реакция между $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}]$ ($\text{L}=\text{Dppm}$ — *бис*(дифенилфосфино)этан, Dppe — *1,2-бис*(дифенилфосфино)этан) и NO^+BF_4^- в CH_2Cl_2 ведется в закрытой, заполненной азотом колбе, то продуктом является комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NO})\text{L}]^+$. Напротив, если NO удаляется из сферы реакций продуванием азота через реакционную смесь, то выделяется продукт окисления $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}]^+$. В результате исследований, проведенных группой Коннелли, была предложена схема:

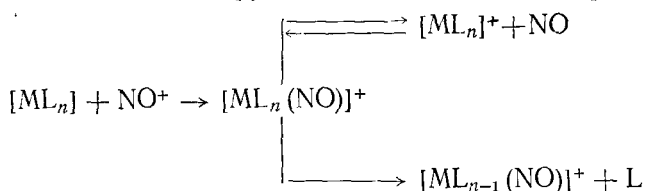
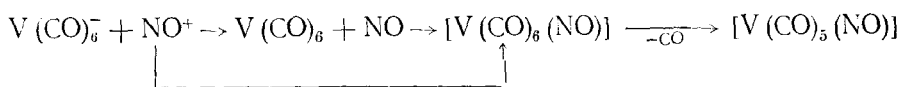


Схема иллюстрирует тот факт, что изменение условий реакции может привести к сдвигу равновесия и к возможности получения либо продукта окисления $[\text{ML}_n]^+$, либо замещенного нитрозильного комплекса $[\text{ML}_{n-1}(\text{NO})]^+$. Последний также можно рассматривать как продукт окисления, если координированный нитрозил превращается в анион NO^- . Авторы [29] подчеркивают, что на положении равновесия может заметно сказаться природа центрального атома M и координированного лиганда L . Важное значение имеет также способность комплекса $[\text{ML}_n]$ образовывать интермедиаты типа $[\text{ML}_n(\text{NO})]^+$ с повышенным координационным числом.

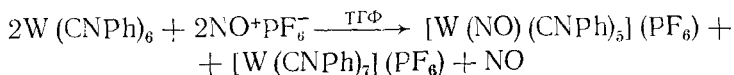
В работе [30] исследовалось взаимодействие комплекса $(\text{Et}_4\text{N})[\text{V}(\text{CO})_6]$ с NO^+BF_4^- в дихлорметане, в результате которого образуется замещенный комплекс $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{NO})]$. Было показано, что ИК-спектры продуктов, полученных при взаимодействии $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ с

NO^+ и $\text{V}(\text{CO})_6$ с NO , идентичны. Авторы [18] предполагают следующую схему реакций:

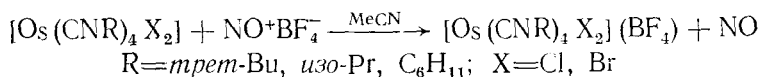


Предложенная схема не противоречит схеме Коннелли, а дополняет ее.

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие двойственную реакционную способность солей нитрозония. При смешивании изонитрильного комплекса вольфрама $\text{W}(\text{CNPh})_6$ с NO^+PF_6^- в тетрагидрофуране (ТГФ) образуются два продукта [31]:



Окисление осмиевого комплекса $[\text{Os}(\text{CNR})_4\text{X}_2]$ протекает без образования продуктов замещения [32]:

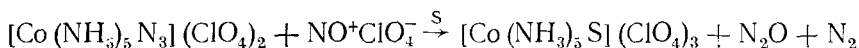


Взаимодействие раствора $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в дихлорметане с NO^+PF_6^- приводит к образованию $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{PF}_6)_2$, который имеет полимерное строение с мостиковым гексафторфосфатным лигандом [33]. Из тех же реагентов в MeCN [34] или в MeNO_2 [33] образуются соответствующие сольваты $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{S}_n](\text{PF}_6)_2$ (S — молекула растворителя).

Отмечается [35—38], что соли нитрозония могут двояким образом реагировать также и с кластерными соединениями. Например, окислением аниона $[\text{Os}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}]^-$ солями NO^+X^- ($\text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$) в ацетонитриле получены кластеры $[\text{Os}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}(\text{MeCN})_2]\text{X}$ с выходом около 35%. Замена ацетонитрила на дихлорметан или ТГФ приводит к образованию в этой реакции соединения состава $[\text{Os}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}(\text{NO})]$ [38].

В обзоре [35] отмечается, что соли нитрозила используются как источник для введения нитридного лиганда в карбонильные кластеры различных металлов.

В практике препаративной координационной химии используется способность солей нитрозония окислять координированный азидный ион:



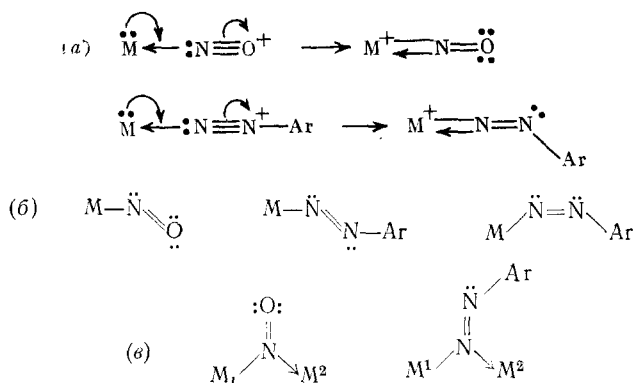
(S — тетраметиленсульфон [39], триэтилфосфат [40] или ацетонитрил [41, 42]). В результате реакции выделяются газообразные продукты окислительно-восстановительной реакции, а вакантное место в координационной сфере занимают молекулы растворителя.

В работах [43—44] исследовалась реакция между фосфиновыми комплексами никеля (II) $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, NO}_3$) и NOCl в смеси бензола с циклогексаном. Не останавливаясь на путях образования продуктов окисления, авторы констатируют, что в результате взаимодействия образуются димеры $[\text{Ni}(\text{OPPh}_3)_2\text{XCl}]_2$.

III. СОЛИ АРИЛДИАЗОНИЯ

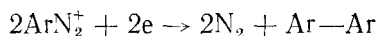
Реакциям окисления и арирования металлоорганических соединений и, в частности, ферроцена солями арилдiazония посвящены классические работы Несмеянова с сотр. [45].

В обзоре [46] рассмотрены некоторые аспекты координационной химии арилдiazония и проведена аналогия между нитрозильными и арилдiazенатными комплексами переходных металлов. Это касается общих черт в валентных структурах комплексов в линейной (а), угловой (б) и мостиковой (в) координации,



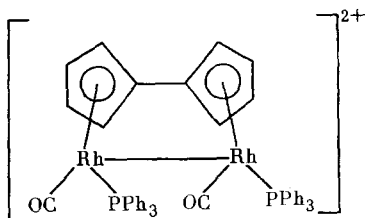
а также сходства в реакционной способности. В работах [29, 47] эта аналогия была распространена и на редокс-реакции с участием солей нитрозония и солей арилдиазония.

В работе [47] отмечается, что в литературе отсутствуют данные о величинах окислительных потенциалов нитрозония и диазония в каком-либо одном неводном растворителе, т.е. в сопоставимых условиях. Однако из значений потенциалов следует, что NO^+ (1,58 В, нитрометан, хлор-серебряный электрод) является более сильным окислителем, чем ArN_2^+ (0,295 В), сульфолан, насыщенный каломельный электрод), хотя, строго говоря, приведенные потенциалы прямо не сопоставимы. Проведено сравнительное исследование взаимодействия комплексов $[Cr(CO)_2L(\eta-C_6Me_6)]$ ($L = PPh_3, PMe_6Ph, P(OPh)_3, P(OMe)_3$) с $NO^+PF_6^-$ и $PhN_2^+PF_6^-$ в $PhMe-MeOH$ и CH_2Cl_2 , соответственно [47]. Установлено, что в случае соли нитрозония образуются только продукты замещения CO или $L-[Cr(CO)(NO)L(\eta-C_6Me_6)](PF_6)$ и $[Cr(CO)_2(NO)(\eta-C_6Me_6)](PF_6)$. Взаимодействие с солью диазония приводит к образованию, наряду с продуктами замещения $[Cr(CO)(N_2Ph)L(\eta-C_6Me_6)](PF_6)$ и $[Cr(CO)_2(N_2Ph)(\eta-C_6Me_6)](PF_6)$, продукта одноэлектронного окисления $[Cr(CO)_2L(\eta-C_6Me_6)](PF_6)$. Для объяснения этого факта авторы [29, 47] обращаются к предложенной ими схеме взаимодействия карбонильных комплексов с солями нитрозония (см. предыдущий раздел). Исходя из сходства в реакционной способности NO^+X^- и $ArN_2^+X^-$, они распространяют эту схему и на реакцию комплексов типа $[ML_n]$ с $ArN_2^+X^-$. Из анализа следует, что несмотря на более отрицательный потенциал пары ArN_2^+/ArN_2 по сравнению с потенциалом пары NO^+/NO , соли диазония могут оказаться более активными одноэлектронными окислителями. С одной стороны, это объясняется большими стерическими препятствиями лиганда ArN_2^+ к образованию интермедиата $[ML_n(ArN_2)]^+$. С другой стороны, получению продукта окисления $[ML_n]^+$ благоприятствует необратимое образование N_2 и биарила:



Окислительная способность солей диазония может быть использована в препаративной координационной химии. Так, комплекс $[Mo(NO)(MeCN)(Dppe)_2](PF_6)$ окисляли действием стехиометрического количества $[n-FC_6H_4N_2]^+(PF_6)^-$ в дихлорметане [48]. Реакция завершается за 30 мин; из реакционной смеси с выходом 92% выделен $[Mo(NO)(MeCN)(Dppe)_2](PF_6)_2$. Реакцией $[Co(Salen)]$ (H_2Salen — основание Шиффа, полученное из 1 М этилендиамина и 2 М салицилового альдегида) с $[n-XC_6H_4N_2]^+(BF_4)^-$ ($X = H, OMe, NO_2$) в CH_2Cl_2 или Me_2CO , содержащих следы воды, получен продукт одноэлектронного окисления $[Co(Salen)(H_2O)](BF_4)$ [49]. В работе [50] указано, что соли диазония в ацетонитриле способны окислить металлическую медь или серебро с образованием соответствующих однородных сольваток комплексов. Окисление может затронуть и координированные лиганды. Так, взаимодействие $[Rh(CO)(PPh_3)(\eta-Cp)]$ (Cp — цикlopentadiенил)

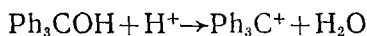
с $[n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+(\text{BF}_4)^-$ в дихлорметане приводит к образованию фульваленового комплекса [51]:



IV. СОЛИ ТРИФЕНИЛКАРБЕНИЯ

В 1958 г. предложено [52] использовать соли трифенилкарбения (катион Ph_3C^+ в литературе часто называют тритилом) в качестве мощного акцептора гидридных ионов. Применение $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$ в препаративной координационной химии можно рассматривать, по крайней мере, в трех аспектах. Во-первых, тритил используется в качестве одноэлектронного окислителя. Во-вторых, он способен отщепить гидридный ион от органического лиганда. В-третьих, соли трифенилкарбения способны акцептировать координационно связанный гидридный ион.

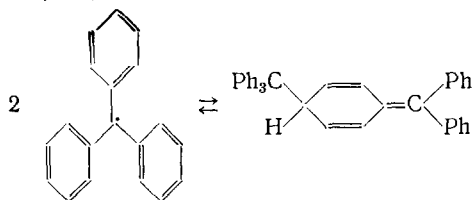
В публикациях [53, 54] приведены данные о синтезе трифенилметилперхлората и трифенилметилтетрафторбората. Данные реагенты получают взаимодействием трифенилметилкарбинола с 71% HClO_4 или 48% HBF_4 в присутствии уксусного ангидрида. Последний вводят для удаления воды:



Выходы составляют 76 и 92% соответственно. Тетрафторборат $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ имеет преимущества перед перхлоратом $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ ввиду большей устойчивости [53].

В работе [50] установлено, что $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ может выступать в качестве одноэлектронного окислителя и способен окислить металлическую медь с образованием однородного сольватокмлекса $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$. Фосфиновые комплексы палладия (II) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6$) и $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4](\text{PF}_6)_2$ синтезированы с выходом 60 и 50% соответственно при окислении комплексов $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ и $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4]$ тритильным катионом [55].

Трифенилметильный радикал, образующийся в процессе восстановления, димеризуется с образованием 1-дифенилметил-4-тритил-2,5-циклогексадиена [56, 57]:

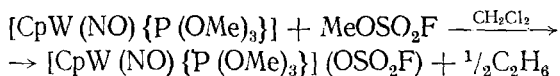


При одноэлектронном окислении комплекса $[\text{CrW}(\text{NO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ тетрафторборатом трифенилкарбения в CH_2Cl_2 на воздухе из смеси продуктов реакции был выделен с выходом 13% [58] известный ранее [59] $\text{Ph}_3\text{COOCPh}_3$. Комплексы кобальта (II) общей формулы $[\text{CoHL}_4]\text{X}$ ($\text{L}=\text{P}(\text{OEt})_2\text{Ph}, \text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}, \text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{X}=\text{PF}_6, \text{BF}_4$) получены реакцией соответствующих гидридов $[\text{CoHL}_4]$ со стехиометрическим количеством соли трифенилкарбения [60]. В данном случае тритильный катион выступает не как акцептор гидридного иона, а как одноэлектронный окислитель. Автор [60] объясняет это значительной прочностью связи $\text{Co}-\text{H}$.

Зависимость реакционной способности трифенилкарбениевого иона от свойств растворителя наглядно продемонстрирована при исследова-

нии взаимодействия $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ с полигидридом $\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PPh}_3)_4$ [61]. В ацетонитриле благодаря отрыву гидридного иона образуется координационно ненасыщенный интермедиат, который стабилизируется в виде сольватоконплекса $[\text{Re}_2\text{H}_7(\text{PPh}_3)_4(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$. При проведении реакции в дихлорметане $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ выступает в качестве одноэлектронного окислителя и в результате образуется $[\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PPh}_3)_4](\text{PF}_6)$.

В реакциях одноэлектронного окисления кроме трифенилметильного катиона могут использоваться и другие ионы карбеня. Так, комплекс $[\text{CrW}(\text{NO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ окисляется до соответствующего монокатионного комплекса при взаимодействии с MeOSO_2F в соответствии с приведенным уравнением реакции:

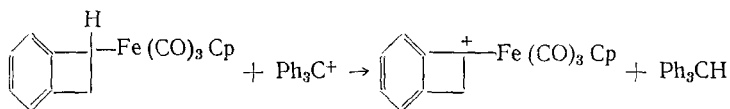


Выделяющийся этан был зафиксирован с помощью метода ГЖХ [58].

При одноэлектронном окислении комплекса $[\text{MoCl}_2(\text{Dppe})_2]$ соединениями $[\text{Et}_3\text{O}]^+(\text{BF}_4)^-$ и MeOSO_2F в дихлорметане образуется комплекс молибдена (III) $[\text{MoCl}_2(\text{Dppe})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OSO}_2\text{F}$) [62]. Тетрафторборат триэтилоксония окисляет $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ до соответствующего комплекса $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$. Хотя в работе [62] не были идентифицированы продукты восстановления, по аналогии с данными [58] можно предположить, что в результате реакции восстанавливаются ионы Me^+ и Et^+ .

Краткий обзор применения солей трифенилкарбеня в химии металлорганических соединений представлен в [63]. Приведем лишь несколько дополнительных примеров.

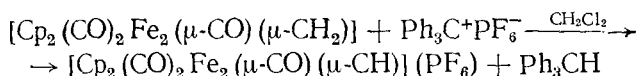
В работе [64] осуществлена реакция



Аналогично выделен карбеновый комплекс при окислении дитианового производного [65]:

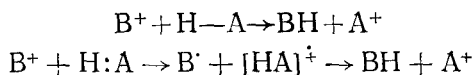


Из комплекса с мостиковым метиленовым лигандом образуется μ -метиленовое соединение [66—67]:



Действием на конечный продукт $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ удастся вновь получить исходный комплекс.

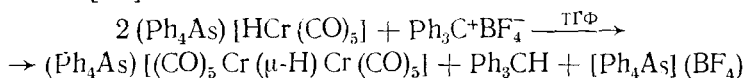
Вопрос о механизме гидридных перемещений является предметом дискуссий. В монографии [68] отмечается, что реакция гидридного перемещения может осуществляться либо в один, либо в два акта:



В некоторых работах показана возможность протекания гидридного перемещения по механизму, включающему одноэлектронный перенос. К настоящему времени вопрос о распространенности этого механизма остается открытым [68].

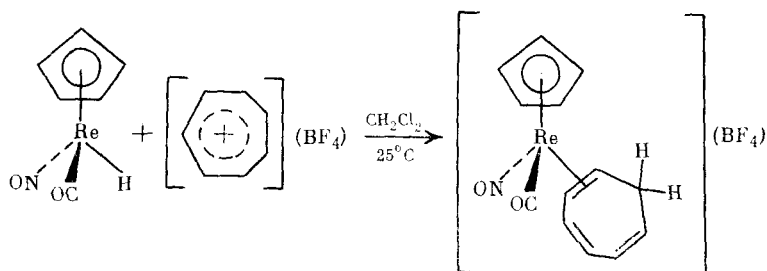
Способность тритильного катиона взаимодействовать с внутрисферным гидридным ионом можно наглядно продемонстрировать на примере комплекса $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ [69]. Действием рассчитанного количества $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ на этот комплекс был получен $[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_4](\text{PF}_6)$. В ре-

зультате окисления гидридного лиганда может образоваться мостиковый комплекс [70]:



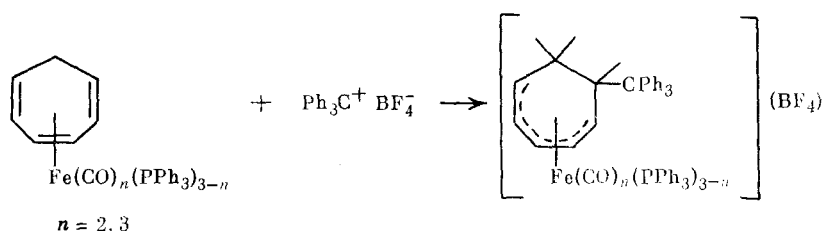
Убедительно показано [71], что при реакции между $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) и гидридным соединением $[\text{CrW}(\text{NO})_2\text{H}]$ характер продукта зависит от донорной силы растворителя. Так, в ацетонитриле образуется сольватоккомплекс $[\text{CrW}(\text{NO})_2(\text{MeCN})]\text{X}$, а в дихлорметане не обладающем электронодонорными свойствами — димер $[\text{Cr}_2\text{W}_2(\text{NO})_4\text{H}]$. Окисление гидридного лиганда в комплексах $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{H}]$ [72] и $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MH}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [73] посредством $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ в CH_2Cl_2 приводит к выделению в твердую фазу соединений $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{FPF}_5)]$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{M}(\text{FPF}_5)]$ соответственно. Эти соединения образуются потому, что данный растворитель не может конкурировать с анионом PF_6^- за место во внутренней координационной сфере. Реакция рениевого комплекса $[\text{CrRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}]$ с тетрафторборатом трифенилкарбеня в CH_2Cl_2 дает в качестве конечного продукта $[\text{CrRe}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-PhCHPh}_2)](\text{PF}_6)$ [74].

В качестве акцепторов гидридных ионов в препаративной координационной химии кроме тритильных катионов могут использоваться и другие ионы карбеня. Хотя катион тропилия является значительно менее активным акцептором гидридных ионов, чем катион трифенилкарбеня [68], тем не менее, в работе [75] описано окисление кластерного аниона $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ ионом тропилия. Данная реакция включает отщепление гидридного лиганда и образование соединения $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$ в присутствии окиси углерода ($\text{L} = \text{CO}$) или донорного растворителя ($\text{L} = \text{MeCN}$). В отсутствие доноров электронов, в инертном дихлорметане образуется с хорошим выходом $[\text{Re}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$. Взаимодействие тетрафторбората тропилия с комплексом $[\text{CrRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}]$ приводит к дегидрированию комплекса с последующей координацией образующегося триена [76]:



Дегидрирование комплекса $[\text{CrOs}(\text{CO})_2\text{H}]$ тетрафторборатом тропилия в CH_2Cl_2 при 25°C в течение 6 суток дает $[\text{CrOs}(\text{CO})_2(1,2\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)] (\text{BF}_4)$ с выходом 80% [77].

В заключение этого раздела отметим, что тритильный катион может алкилировать координированные лиганды, например, [78, 79]:

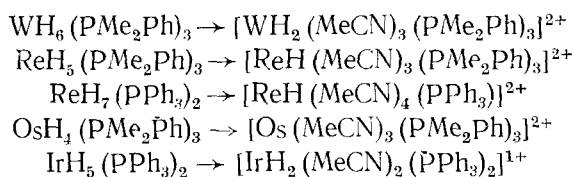


V. ПРОТОННЫЕ КИСЛОТЫ

При работе в неводных растворителях протон может выступать в качестве одноэлектронного окислителя. Так, металлический титан или хром окисляются HBF_4 в ацетонитриле с образованием $[\text{Ti}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_3$ и $[\text{Cr}(\text{MeCN})_x](\text{BF}_4)_3$ [80]. При кипячении гексакарбонила молибдена (0) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с безводной муравьиной кислотой в течение 3 ч в диглиме с выходом 65% был выделен $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ [81]. Комплекс $[\text{CrRh}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}_6\text{H}_5)]$ реагирует с избытком трифторуксусной кислоты при 40°С с вытеснением ацетиленового лиганда и образованием продукта окисления $[\text{CrRh}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ [82].

Реакция димерного комплекса $[\text{CrCr}(\text{NO})_2]_2$ с двумя молями $\text{HBF}_4 \cdot \text{OMe}_2$ в дихлорметане приводит к окислительному расщеплению с образованием мономерного соединения $\text{CrCr}(\text{NO})_2\text{BF}_4$, которое при обработке ацетонитрилом переходит в стабильный комплекс $[\text{CrCr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ [9]. Аналогично, при взаимодействии изоэлектронного комплекса $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ с *n*-толуолсульфокислотой в ацетонитриле происходит окислительное расщепление связи Fe—Fe с образованием сольватокмплеса $[\text{CrFe}(\text{CO})_2(\text{MeCN})](\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me})$ [84]. В этой работе предполагается, что именно протонная кислота ответственна за окисление комплекса. Однако выделение свободного водорода не обнаружено.

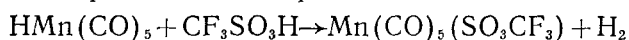
Протонные кислоты наряду с солями трифенилкарбения и солями серебра используются для окисления иона H^- в гидридных комплексах. Установлено [85], что $\text{MoH}_4(\text{PMePh}_2)_4$ реагирует с HBF_4 или с HPF_6 в ТГФ с образованием катиона $[\text{MoH}_3(\text{PMePh}_2)_3]^+$. С более слабыми кислотами — $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ или *n*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ в толуоле образуются соединения $[\text{MoH}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PMePh}_2)_3]$ и $[\text{MoH}_2(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2(\text{PMePh}_2)_3]$. Комплекс $[\text{CrW}(\text{NO})_2\text{H}]$ окисляется безводной *n*-толуолсульфокислотой в ТГФ до $[\text{CrW}(\text{NO})_2(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]$ [86]. При взаимодействии комплекса $[\text{H}_2\text{RhCr}(\text{PPR}_3)]$ с трифторуксусной кислотой в метаноле в присутствии NH_4PF_6 происходит быстрая реакция, сопровождающаяся выделением водорода и образованием биядерного комплекса $[\text{Cr}(\text{PPR}_3)\text{Rh}(\mu\text{-H})_3\text{Rh}(\text{PPR}_3)\text{Cr}](\text{PF}_6)$ [82]. В работе [87] исследовано взаимодействие полигидридных соединений вольфрама, рения, осмия и иридия с $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ в ацетонитриле. Ниже схематично представлены исходные и конечные продукты синтезов [87]:



Авторы [87] констатируют, что комплексы $\text{WH}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ и $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ имеют d^0 -электронную конфигурацию центрального атома. Поэтому, для них вряд ли можно ожидать протонирования иона металла. Наиболее вероятно, что при взаимодействии с H^+ образуется линейный интермедиат $\text{M} \dots \text{H} \dots \text{H}^+$. Напротив, комплексы $\text{OsH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, $\text{ReH}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ скорее всего протонируются по атому металла. Во всех случаях протонированные аддукты малостабильны и при комнатной температуре разлагаются с выделением водорода, а образующиеся вакантные места во внутренней сфере заполняются молекулами растворителя. Анализируя собственные экспериментальные и литературные данные по ацидолизу полигидридных соединений авторы [87] замечают, что зачастую в результате реакции стабилизируется бис-катионный комплекс. Однако причины этого явления остаются невыясненными.

В результате взаимодействия $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ с трифторметансульфокислотой в тетрагидрофуране получено соединение $\text{HMn}(\text{CO})_5$ [88]. Известно, что оно является довольно сильной кислотой ($\text{p}K_a=7$) [89].

Следовательно, водород в HMn(CO)_5 практически не имеет гидридного характера. Тем не менее взаимодействие комплекса $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Mn(CO)}_5]$ в отсутствие растворителя с чистой $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ приводит к образованию комплекса $\text{Mn(CO)}_5(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ и выделению водорода [89]. Данная реакция идет через стадию:



Таким образом, при изменении характера среды окислению подвергается лиганд, не проявляющий в других растворах свойств гидрида.

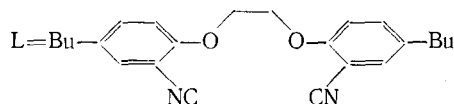
VI. СОЛИ СЕРЕБРА И СОЛИ РТУТИ

В обзорной статье [90] была подчеркнута значимость солей серебра в качестве дегалогенирующих реагентов. Однако соли AgX применяются также как одноэлектронные окислители при синтезах в неводных средах. Согласно данным [91] редокс-потенциал пары Ag^+/Ag в водном растворе составляет 0,799 В. В литературе нет данных о значении редокс-потенциала пары Ag^+/Ag в слабодонорных растворителях. По-видимому, это объясняется ограниченной растворимостью в них солей серебра [92]. В работе [92] для оценки окислительной способности AgBF_4 в неводных растворителях были исследованы его реакции с $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-n)_3$ ($E=1,16$ В), NPh_3 ($E=0,88$ В) и Cr_2Fe ($E=0,38$ В) в CH_2Cl_2 , PhMe , MeCN и ТГФ. Во всех растворителях ферроцен окисляется до $[\text{Cr}_2\text{Fe}](\text{BF}_4)$, тогда как амины окисляются только суспензией AgBF_4 в дихлорметане. Следовательно, AgBF_4 является сильным окислителем в CH_2Cl_2 , но более мягким в PhMe , MeCN и ТГФ, что согласуется с их сольватирующей способностью.

Важным дополнительным фактором, обуславливающим применение солей серебра в синтезе в качестве окислителей является возможность легкого отделения образующегося при восстановлении металлического серебра от реакционной смеси. Как правило, реакции с участием Ag^+ в качестве окислителя идут быстро, отличаются хорошей селективностью и не требуют значительного избытка этого реагента.

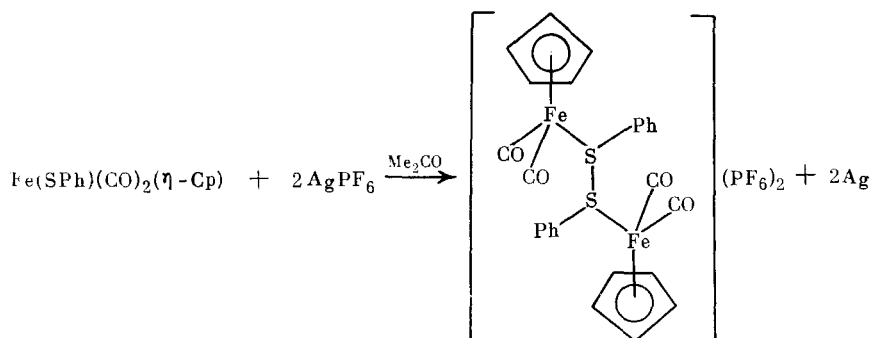
Согласно руководству [53] тетрафторборат серебра рекомендуется получать из AgF и BF_3 по методике [93]. Это же соединение также может быть получено при растворении окиси серебра в 45% HBF_4 [94]. Перхлорат серебра получают реакцией Ag_2CO_3 с 10%-ной HClO_4 . Синтез включает фильтрование, удаление воды в вакууме и азеотропную сушку бензолом [53].

Использование иона Ag^+ в препаративной координационной химии известно давно. Например, уже в 1923 г. Морган [95] предложил получать комплекс $[\text{Cu}(\text{MeCN})_6](\text{NO}_3)$ путем окисления металлической меди AgNO_3 в среде ацетонитрила. Широкое использование солей серебра в качестве окислителя началось в последнее десятилетие. Согласно данным [96], изонитрильный комплекс хрома $[\text{Cr}(\text{CNPh})_6]$ в ацетоне мгновенно окисляется одним эквивалентом AgPF_6 с образованием $[\text{Cr}(\text{CNPh})_6](\text{PF}_6)$. При взаимодействии последнего еще с одним эквивалентом AgPF_6 или при взаимодействии исходного комплекса с двумя молями гексафторфосфата серебра был получен $[\text{Cr}(\text{CNPh})_6](\text{PF}_6)_2$. Аналогично были синтезированы хелатные соединения $[\text{CrL}_3](\text{PF}_6)$ и $[\text{CrL}_3](\text{PF}_6)_2$ [97]:

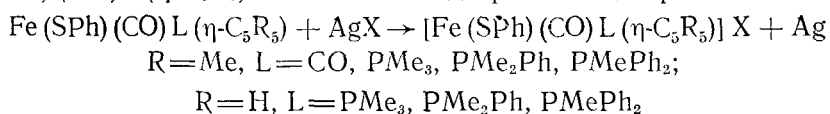


Окисление комплекса $\text{CrCo(PPh}_3)_2$ галогенидами серебра AgX ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$) в ТГФ привело к образованию соединений $[\text{CrCo(PPh}_3)_2\text{X}]$ [98].

Изучена реакция окислительной димеризации, происходящая за счет окисления лиганда [99]:



Авторы [99] предполагают, что в исходном комплексе ВЗМО локализована, в основном, на атоме серы, а не на ионе железа. Потеря одного электрона с этой орбитали приводит к образованию радикальной частицы с неспаренным электроном, локализованным на лиганде. Из двух таких частиц образуется конечный димерный комплекс. В комплексах $\text{Fe}(\text{SPh})(\text{CO})\text{L}(\eta\text{-C}_5\text{R}_5)$ окислению подвергается центральный атом:



Многочисленные примеры окисления металлорганических соединений солями серебра содержатся в книге [100].

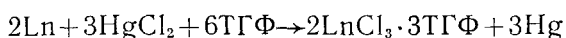
Показана возможность окисления гидридных комплексов $[\text{MoH}_4\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$) тетрафторборатом серебра в ацетонитриле [101]:



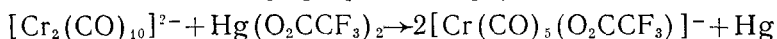
Реакции завершались за несколько минут и продукты были получены с хорошими выходами.

При работе в неводных растворителях в качестве окислителей наряду с солями серебра могут быть использованы соли ртути. Так же как ион Ag^+ , ион Hg^{2+} обладает относительно высокой окислительной способностью. В обоих случаях продукты восстановления — металлические серебро и ртуть, могут быть легко отделены от реакционной смеси.

Окислением лантаноидов Sm, Er, Yb [102], Sc, Y [103] действием HgCl_2 в ТГФ были получены тетрагидрофуранаты соответствующих трихлоридов:



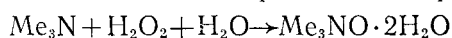
Комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{O}_2\text{CCF}_3)]^-$ образуется в результате окислительного замещения под действием трифторацетата ртути [104]:



VII. АМИНОКСИДЫ

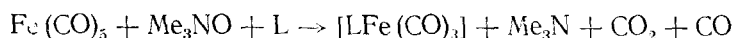
Известно, что у молекулы CO_2 способность к координации с ионами металлов выражена гораздо слабее, чем у окиси углерода. Поэтому, один из путей направленного устранения CO из карбонильных соединений металлов заключается в окислении карбонильного лиганда до CO_2 с последующим замещением этой молекулы каким-либо более сильным донором электронов (в частности, молекулой растворителя). В настоящее время для окисления координированной молекулы CO широко используется триметиламиноксид.

Названный реагент с выходом 95% выделяется в форме дигидрата $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при окислении Me_3N перекисью водорода [105, 106]



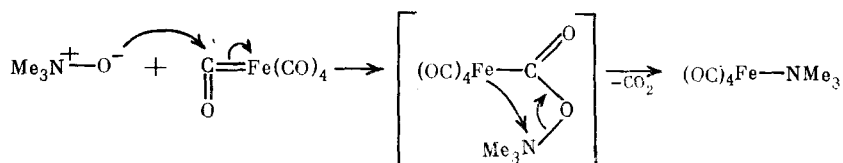
В результате полной дегидратации получается чрезвычайно гигроскопичный продукт Me_3NO [106, 107]. Впервые способность аминоксидов

реагировать с карбонилами металлов была показана в работах [108, 109]. В частности, установлено [109], что алифатические, ароматические или гетероциклические аминоксиды при взаимодействии с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ восстанавливаются до соответствующих аминов, которые были выделены из реакционной массы и охарактеризованы. В процессе синтеза были получены также оксиды железа. В 1974 г. [110] предложено использовать реакцию аминоксидов с карбонилами металлов для разрушения комплексов и выделения органического лиганда. Так, при взаимодействии комплексов $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5$, норборнадиен [110], $\text{C}_7\text{H}_6\text{NN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ [111]) в бензоле или ацетоне с избытком Me_3NO или $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает полное декарбонилирование с разрушением комплексов. Свободные лиганды L были выделены с выходами 75—95%. В результате реакции Me_3NO с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии бидентатных диеновых лигандов L получены замещенные комплексы $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ [112]:



С этих пор реакция декарбонилирования аминоксидами стала применяться для препаративных целей.

При взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с двукратным избытком Me_3NO в ТГФ при -30°C наблюдалось выделение CO_2 ; из реакционной смеси с выходом 45% получен комплекс $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ [113]; на основании полученных данных был предложен механизм окислительного декарбонилирования, который включает нуклеофильную атаку Me_3NO по атому углерода карбонильного лиганда [107, 113]:



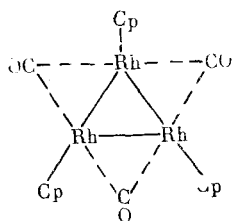
В настоящее время из литературы известно много примеров реакций окислительного декарбонилирования с использованием аминоксидов, часть из них приведена в обзорной статье [106]. Отмечается [107], что данные реакции могут быть проведены с использованием широкого круга растворителей, таких как бензол, дихлорметан, хлороформ, ТГФ, ацетонитрил, ацетон, 2-метоксиэтанол, метанол.

Приведем некоторые примеры реакций селективного окисления CO в карбонилах металлов. Взаимодействие $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ с Me_3NO в дихлорметане в присутствии SMe_2 привело к образованию $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ [114]. Реакция $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{bipy}]$ [$\text{bipy} = 2,2'$ -бипиридил] с Me_3NO в молярном соотношении 1:5 в пиридине дает продукт монозамещения $[\text{Ru}(\text{CO})\text{PyCl}_2\text{bipy}]$ [115]. Авторы этой работы указывают, что попытки полного декарбонилирования $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{bipy}]$ оказались безуспешными. Кипячение гомобиядерного комплекса $[\text{Mn}_2\text{H}(\text{CN})(\text{CO})_5\text{dppm}]$ с избытком $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси дихлорметана с метанолом в течение 88 ч приводит к образованию комплекса $[\text{Mn}_2\text{H}(\text{CN})(\text{CO})_4\text{dppm}]$ с выходом 24%; облучение реакционной смеси видимым светом увеличивает скорость реакции и повышает выход конечного продукта [116]. В публикациях [107, 117—124] можно ознакомиться с данными по окислительному декарбонилированию кластерных соединений.

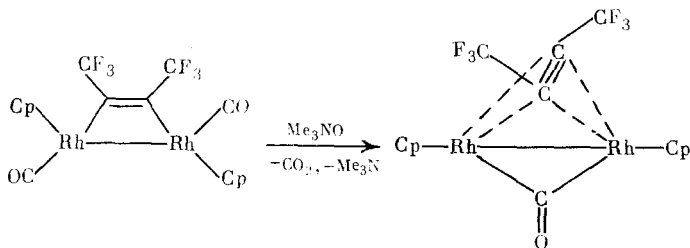
Если окислительное декарбонилирование ведется в присутствии донорных растворителей, то в результате реакции могут образовываться сольваток комплексы. Например, устранение карбонила из трехосмиевого кластера $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ с помощью триметиламиноксида в присутствии ацетонитрила приводит к образованию моносольвата $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{MeCN})$. Реакция $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{MeCN})$ с еще одним молем Me_3NO дает с высоким выходом $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ [119, 120]. Дальше реакция не идет и трис-

сольват не образуется. По мнению авторов, это объясняется взаимным влиянием лигандов, в результате чего уменьшается склонность карбонильных центров к нуклеофильной атаке.

В отсутствие донорного лиганда (или донорного растворителя) координационно ненасыщенная частица, образующаяся в результате устранения CO, может реагировать с исходным продуктом с образованием связи металл — металл [125]. Так, взаимодействие Me_3NO с $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ в бензоле приводит к образованию в качестве доминирующего продукта тримера:

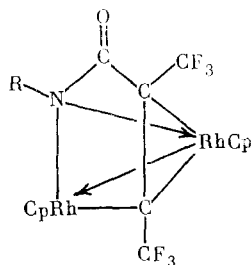


Декарбонилирование комплекса $(\eta\text{-Cp})_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)$ триметиламиноксидом в сухом ацетоне сопровождается поворотом координированного алкина на 90° , остающийся координированный карбонил занимает мостиковое положение [126—128]:



Взаимодействие $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{DAB})$ (DAB — 1,4-замещенный 1,4-диаза-1,3-бутадиен) с триметиламиноксидом в смеси недонорных растворителей (дихлорметана и толуола) приводит к образованию соединения $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{DAB})$ [129]. В результате реакции изменяется тип связывания лиганда DAB: вместо координации $6e(\sigma\text{-N}, \mu^2\text{-N}', \eta^2\text{-C}=\text{N}')$ — координация $8e(\sigma\text{-N}, \sigma\text{-N}', \eta^2\text{-C}=\text{N}, \eta^2\text{-C}'=\text{N}')$.

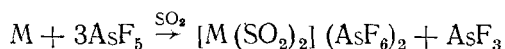
Известно, что внутрисферные органические изоцианиды по многим химическим свойствам напоминают координированную окись углерода [130]. В недавно вышедшей работе [131] окись триметиламина используется для окисления изоцианидного лиганда RNC ($\text{R}=\text{Me}, \text{Bu}, \text{Pr}, \text{C}_6\text{H}_{11}$), координированного к атому родия в комплексе $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Rh}_2(\text{CO}) \times (\text{CNR})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$. При этом кислород с Me_3NO переносится на изоцианид с образованием изоцианата RNCO . В результате дальнейшей внутримолекулярной перестройки и выделения CO образуется соединение, которое по данным рентгеноструктурного анализа имеет следующее строение:



VIII. ПРОЧИЕ ОКИСЛИТЕЛИ

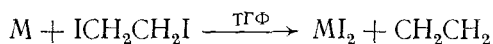
Среди прочих окислителей следует указать на высшие галогениды элементов V группы периодической системы. Так, при окислительном галогенировании комплекса $[\text{Mo}(\mu\text{-C}_8\text{Me}_8)\text{Cr}_2]$ мягкими окислителями $[\text{NPr}_4](\text{SbCl}_6)$ или $[\text{PhCO}](\text{SbCl}_6)$ в дихлорметане образуется с количественным выходом комплекс $[\text{Mo}(\mu\text{-C}_8\text{Me}_8)(\mu\text{-Cl})\text{Cr}_2](\text{SbCl}_6)$ [132]. Авторы [132] предполагают, что конечный продукт получается в результате окисления, за которым следует галоидирование образующегося катиона.

Для получения комплексов с координированной молекулой SO_2 широко применяется AsF_5 [133—135]. Так, реакция металлического цинка или кадмия с избытком пентафторида мышьяка в жидком SO_2 приводит к образованию однородных сольваток комплексов [134, 135]:



Взаимодействием M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$) и AsF_5 в мольном соотношении 1:5 в жидком SO_2 были получены комплексы $[\text{M}(\text{SO}_2)_2(\text{AsF}_6)_2]_n$ [133].

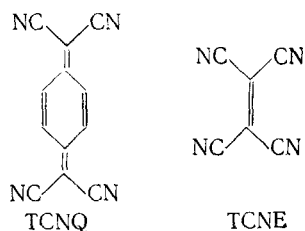
Органические 1,2-дигалогениды могут окислять некоторые металлы. Например, медленное прибавление Sm или Yb к раствору 1,2-диодэтана в ТГФ приводит к получению SmI_2 и YbI_2 с количественным выходом [136]:



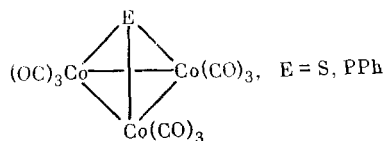
Реакция идет быстро при комнатной температуре.

Смесь AlCl_3 с CH_2Cl_2 проявляет довольно сильные окислительные свойства [137—139]. К сожалению, авторы не останавливаются на механизме окисления и не идентифицируют продукты восстановления. AlCl_3 в дихлорметане был использован для окисления комплекса молибдена $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2]$. После завершения реакции продукт был осажден в виде димера $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ путем добавления NaBF_4 к реакционной смеси [140].

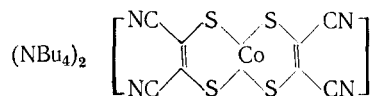
Известно, что тетрацианохинодиметан (TCNQ) и тетрацианоэтилен (TCNE)



являются довольно сильными акцепторами электронов [141, 142]. При одноэлектронном восстановлении образуются стабильные анион-радикалы $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ и $\text{TCNE}^{\cdot-}$. Значения потенциала полуволны полярографического восстановления этих соединений в ацетонитриле (0,127 В для TCNQ и 0,152 В для TCNE) свидетельствуют о том, что они являются мягкими окислителями в данном растворителе [142]. В недавно вышедшей работе [143] установлено, что кластеры

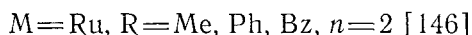
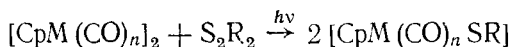


в этаноле, ацетоне, дихлорэтаноле, ТГФ или дихлорметане реагируют с TCNQ, образуя продукт одноэлектронного окисления $[\text{ECo}_3(\text{CO})_9]^+$. TCNE окисляет комплекс



с образованием димерного соединения $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2]_2$ [144].

Органические дисульфиды могут окислять карбонилы металлов в фотохимической реакции в соответствии с уравнением:



Механизм такого рода процессов включает образование в результате фотолиза крайне реакционноспособных металлкарбонильных радикалов, которые в темновой реакции окисляются органическим дисульфидом с образованием тиолатных комплексов [147].

В заключение следует отметить, что ряд окислителей можно применять как в водных, так и в неводных растворах. Так, известны примеры использования PbO_2 в смеси MeCN с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ [148], Cr_2Fe^+ в ацетонитриле [149, 150], ТГФ [151—153], $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в дихлорметане [154], TiCl_3 в дихлорметане [155, 156] и т. д. Представляет интерес направление, связанное с модификацией «традиционных» окислителей с целью придания им гидрофобных свойств. Например, синтезирован пиридиниевый аналог хромпика $(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [157]. Это соединение прекрасно растворимо в диметилформамиде, диэтилацетамиде, диметилсульфоксиде, ограниченно растворимо в дихлорметане и хлороформе. Для синтезов комплексов в ацетонитриле применяют аналог перекиси водорода — соединение $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}_2$ [158].

ЛИТЕРАТУРА

1. Стеценко А. И., Нефедов В. И., Абзасва Т. Г., Салынь Я. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 530.
2. Mussini T. Chim. Ind., 1968, v. 50, p. 783; C. A., 1968, v. 69, 73417.
3. Schmid G., Neumann U. Z. phys. Chem., 1967, B. 154, S. 150; C. A., 1967, v. 67, 1723.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971, с. 45.
5. Cavquis G., Serve D. Compt. rend. C, 1968, v. 266, p. 1591.
6. Ratcliffe C. T., Shreeve J. M. Inorg. Synth, 1968, v. 11, p. 194.
7. Seel F., Birnkraut W., Werner D. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 1264.
8. Scott R. N., Shriver D. F. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 158.
9. Wilke-Dörfurt E., Balz G. Z. anorg. Chem., 1927, B. 159, S. 197.
10. Balz G., Mailänder E. Ibid., 1934, B. 217, S. 161.
11. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Браусера. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
12. Росоловский В. Я., Румянцев Е. С. Журн. неорг. химии, 1963, т. 8, с. 1326.
13. Hofmann K. A., Zedwitz G. A. Ber., 1909, B. 42, S. 2031.
14. Пат. Франции 1471198 (1967); C. A., 1967, v. 67, 75006.
15. Seel F. Z. anorg. Chem., 1950, B. 261, S. 75.
16. Hathaway B. J., Holah D. G., Postlethwaite J. D. J. Chem. Soc., 1961, p. 3215.
17. Hathaway B. J., Underhill A. E. Ibid., 1960, p. 3705.
18. Bergerhoff G. Z. anorg. allgem. Chem., 1964, B. 327, S. 139.
19. Albin M., Goldstone A. C., Withers A. S., Horrocks W. DeW. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 3182.
20. Van Ingen Schenau A. D., Groeneveld W. L., Reedijk J. Spectrochim. Acta, 1974, v. 30A, p. 213.
21. Wayland B. B., Schramm R. F. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 971.
22. Schramm R. F., Wayland B. B. Chem. Commun., 1968, p. 898.
23. Cotton F. A., Dunbar K. R., Falvello L. R., Tomas M., Walton R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4950.
24. Wigley D. E., Walton R. A. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 3138.
25. Phillips D. A., Kubota M., Thomas J. Ibid., 1976, v. 15, p. 118.
26. Drane A. S., McCleverty J. A. Polyhedron, 1983, v. 2, p. 53.
27. Connelly N. G., Demidowicz Z., Kelly R. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 2335.
28. Connelly N. G., Johnson G. A. J. Organomet. Chem., 1974, v. 77, p. 341.
29. Ashford P. K., Baker P. K., Connelly N. G., Kelly R. L., Woodley V. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 477.

30. *Fjare K. L., Ellis J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2303.*
31. *Klendworth D. D., Welters W. W., Walton R. A. J. Organomet. Chem., 1981, v. 213, p. C13.*
32. *Tetrick S. M., Walton R. A. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 379.*
33. *Legzdins P., Oxley J. C. Ibid., 1984, v. 23, p. 1053.*
34. *Clamp S., Connelly N. G., Taylor G. E., Louttit T. S. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 2162.*
35. *Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М., Семенов К. И. Коорд. химия, 1983, т. 9, с. 1585.*
36. *Johnson B. F. G., Lewis J., Nelson W. J. H., Puga J., Raithby P. R., Whitmore K. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 1339.*
37. *Johnson B. F. G., Raithby P. R., Zuccaro C. Ibid., 1980, p. 99.*
38. *Johnson B. F. G., Lewis J., Nelson W. J. H., Puga J., Raithby P. R., Schröder M., Whitmore K. H. Chem. Commun., 1982, p. 610.*
39. *Hurst J. K., Taube H. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1174.*
40. *Jordan R. B., Sargeson A. M., Taube H. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1091.*
41. *Ellis W. R., Pursell W. L. Ibid., 1982, v. 21, p. 834.*
42. *Balahura R. J. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 1762.*
43. *Sarma K. P., Poddar R. K. Transit. Metal Chem., 1983, v. 8, p. 225.*
44. *Sarma K. P., Poddar R. K. Ibid., 1983, v. 8, p. 31.*
45. *Несмеянов А. Н. Элементоорганическая химия. Избранные труды 1959—1969. М.: Наука, 1970.*
46. *Sutton D. Chem. Soc. Rev., 1975, v. 4, p. 443.*
47. *Connelly N. G., Demidowicz Z., Kelly R. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 2335.*
48. *Clamp S., Connelly N. G., Taylor G. E., Louttit T. S. Ibid., 1980, p. 2162.*
49. *Farrell N., DeOliveira Bastos M. N., Neves A. A. Polyhedron, 1983, v. 2, p. 1243.*
50. *Meerwein H., Henderich V., Wunderlich K. Arch. Pharm., 1958, B. 291, S. 541.*
51. *Connelly N. G., Lucy A. R., Payne J. D., Galas A. M. R., Geiger W. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 1879.*
52. *Dauben H. P., Honnen L. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5570.*
53. *Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза, тт. I—VII. М.: Мир, 1970—1978.*
54. *Dauben H. J., Honnen L. R., Harmon K. M. J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 1442.*
55. *Yamazaki S. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 1638.*
56. *Lankamp H., Nauta W. Th., MacLean C. Tetrahedron Letters, 1968, p. 249.*
57. *Июффе Д. В., Эфрос Л. С. Реакционная способность органических соединений, 1972, т. 9, с. 1165.*
58. *Yu Yeung S., Jacobson R. A., Angelici R. J. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 3106.*
59. *Bachmann W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 2758.*
60. *Sanders J. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 748.*
61. *Allison J. D., Walton R. A. Chem. Commun., 1983, p. 401.*
62. *Eaborn C., Farrell N., Murphy J. L., Pidcock A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 58.*
63. *Abel E. W., Tyfield S. P. Adv. Organomet. Chem., 1970, v. 8, p. 126.*
64. *Sanders A., Bauch T., Magatti C. V., Lorenc C., Giering W. P. J. Organomet. Chem., 1976, v. 107, p. 359.*
65. *McCormick F. B., Angelici R. J., Pickering R. A., Wagner R. E., Jacobson R. A. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 4108.*
66. *Casey C. P., Fagan P. J., Miles W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1134.*
67. *Casey C. P., Fagan P. J., Miles W. H., Murder S. R. J. Mol. Catal., 1983, v. 21, p. 178.*
68. *Курсанов Д. Н., Парнес Э. И., Калинин М. И., Лойм Н. М. Ионное гидрирование. М.: Химия, 1979.*
69. *Sanders J. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 743.*
70. *Darensbourg M. Y., Deaton J. C. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 1644.*
71. *Hames B. W., Legzdins P. Organometallics, 1982, v. 1, p. 116.*
72. *Berke H., Weiler G. Z. Naturforsch., 1984, B. 39b, S. 431.*
73. *Beck W., Schlöter K. Ibid., 1978, B. 33b, S. 1214.*
74. *Sweet J. R., Graham W. A. G. Organometallics, 1983, v. 2, p. 135.*
75. *Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G., Romili P., Sironi A., Freni M. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 2849.*
76. *Sweet J. R., Graham W. A. G. J. Organomet. Chem., 1981, v. 217, p. C37.*
77. *Hoyano J. K., May C. J., Graham W. A. G. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 3095.*
78. *Dauben H. P., Bertelli D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 497.*
79. *Chaudhari F. M., Pauson P. L. J. Organomet. Chem., 1966, v. 5, p. 73.*
80. *Habeeb J. J., Said F. F., Tuck D. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, p. 118.*
81. *Mayer J. M., Abbot E. H. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 2774.*
82. *Werner H., Wolf J. Angew. Chem., 1982, B. 94, S. 308.*
83. *Legzdins P., Martin D. T., Nurse C. R., Wssink B. Organometallics, 1983, v. 2, p. 1228.*
84. *Callan B., Manning A. R. J. Organomet. Chem., 1983, v. 252, p. C81.*
85. *Carmona-Guzman E., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 1716.*
86. *Legzdins P., Martin D. T. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1250.*
87. *Crabtree R. H., Hlatky G. G., Parnell C. P., Segmüller B. E., Uriarte R. J. Ibid., 1984, v. 23, p. 354.*
88. *Gladysz J. A., Tam W., Williams G. M., Lee Johnson D., Parker D. W. Ibid., 1979, v. 18, p. 1163.*
89. *Trogler W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6459.*

- 90 Кукушкин Ю. Н., Кукушкин В. Ю. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 1576.
- 91 Рабинович В. А., Хавин Э. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977, с. 310.
- 92 Baker P. K., Broadley K., Connelly N. G., Kelly B. A., Kitchen M., Woodward P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 1710.
- 93 Olah G. A., Quinn H. W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 14, p. 295.
- 94 Birch A. J., Keeton R. J. Chem. Soc., C, 1968, p. 109.
- 95 Morgan H. H. J. Chem. Soc., 1923, v. 123, p. 2901.
- 96 Treichel P. M., Essennmacher G. J. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 146.
- 97 Plummer D. T., Angelici R. J. Ibid., 1983, v. 22, p. 4063.
- 98 McKinney R. J. Ibid., 1982, v. 21, p. 2051.
- 99 Treichel P. M., Rosenheim L. D., Schmidt M. S. Ibid., 1983, v. 22, p. 3960.
- 100 Реутов О. А., Белецкая Н. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металло-органических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981, с. 155.
- 101 Rhodes L. F., Zubkowsky J. D., Folting K., Huffman J. C., Caulton K. G. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 4185.
- 102 Кравченко О. В., Кравченко С. Е., Махаев В. Д., Полякова В. Б., Слободенчук Г. В., Семененко К. Н. Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 1356.
- 103 Deacon G. B., Koplick A. J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1979, v. 15, p. 263.
- 104 Schleintz W. J., Lavender Y., Welcman W., King R. B., Ruff J. K. J. Organomet. Chem., 1971, v. 33, p. 357.
- 105 Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, с. 533.
- 106 Luh T.-Y. Coord. Chem. Rev., 1984, v. 60 (Complete), p. 255.
- 107 Albers M. O., Coville N. J. Ibid., 1984, v. 53 (Complete), p. 227.
- 108 Heiber W., Lipp A. Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 2085.
- 109 Alper H., Edward J. T. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 1543.
- 110 Shvo Y., Hazumi E. Chem. Commun., 1974, p. 336.
- 111 Connelly N. G., Lucy A. R., Sheridan J. B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 1465.
- 112 Shvo Y., Hazumi E. Chem. Commun., 1975, p. 829.
- 113 Elzinga J., Hogeveen H. Ibid., 1977, p. 705.
- 114 Adams R. D., Blankenship C., Segmuller B. E., Shiralian M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4319.
- 115 Black D. St., Deacon G. B., Thomas N. C. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 54, p. 143.
- 116 Aspinall H. C., Deeming A. J., Donovan-Mtunzi S. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 2669.
- 117 Lesch D. A., Rauchfuss T. B. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 1854.
- 118 Natarajan K., Zsolnai L., Huttner G. J. Organomet. Chem., 1981, v. 220, p. 365.
- 119 Johnson B. F. G., Lewis J., Pippard D. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, p. 407.
- 120 Johnson B. F. G., Lewis J., Pippard D. J. Organomet. Chem., 1978, v. 145, p. C4.
- 121 Peterson L. K., Dhami R. S., Wada F. Synth. and React. Inorg. and Metal-org. Chem., 1983, v. 13, p. 291.
- 122 Mayr A., Lin Y. C., Boag N. M., Kaesz H. D. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 1704.
- 123 Boag N. M., Kampe C. E., Lin Y. C., Kaesz H. D. Ibid., 1982, v. 21, № 4, p. 1706.
- 124 Ros R., Canziani F., Roulet R. J. Organomet. Chem., 1984, v. 267, p. C9.
- 125 Lawson R. J., Sharpley J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7433.
- 126 Dickson R. S., Oppenheim A. P., Pain G. N. J. Organomet. Chem., 1982, v. 224, p. 377.
- 127 Dickson R. S., Pain G. N. Chem. Commun., 1979, p. 277.
- 128 Corrigan P. A., Dickson R. S., Johnson S. H., Pain G. N., Yeoh M. Austral. J. Chem., 1982, v. 35, p. 2203.
- 129 Keijsper J., Polm L., van Koten G., Vrieze K., Abbel G. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 2142.
- 130 Coulton K. G., Fenske F. F. Ibid., 1968, v. 7, p. 1273.
- 131 Dickson R. S., Nesbit R. J., Pateras H., Patrick J. M., White A. H. J. Organomet. Chem., 1984, v. 265, p. C25.
- 132 Boff S. G., Connelly N. G., Green M., Norman N. C., Guy Orpen A., Paxton J. F., Schaverien C. J. Chem. Commun., 1983, p. 378.
- 133 Hoppenheit R., Isenberg W., Mews R. Z. Naturforsch., 1982, B. 37b, S. 1116.
- 134 Roseky H. W., Thomas M., Noltemeyer M., Sheldick G. M. Angew. Chem., 1982, B. 94, S. 861.
- 135 Roesky H. W., Thomas M., Bats J. W., Fuess H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 1891.
- 136 Namy J. L., Girard P., Kagan H. B., Caro P. E. Nouv. J. Chim. 1981, v. 5, p. 479.
- 137 Bock H., Kaim W., Nöth H., Senhoo A. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4421.
- 138 Bock H., Kaim W. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3552.
- 139 Bock H., Brähler G., Henkel U., Schlecker R., Seebach D. Ibid., 1980, B. 113, S. 289.
- 140 Connor J. A., James E. J., Overton C., El Murr N. J. Organomet. Chem., 1981, v. 218, p. C31.
- 141 Torrance J. B. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 79.
- 142 Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Mahler W., Benson R. E., Mochel W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3374.
- 143 Honrath U., Vahrenkamp H. Z. Naturforsch., 1984, B. 39b, S. 555.
- 144 Vlček A., Vlček A. A. Inorg. Chim. Acta, 1982, v. 64, p. L273.
- 145 King R. B., Bisnette M. B. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 482.
- 146 Killops S. D., Knox S. A. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 1260.

147. *Abrahamson H. B., Freeman M. L., Bilayet Hossain M., van der Helm D.* Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 2286.
148. *Magnuson R. H.* Ibid., 1984, v. 23, p. 387.
149. *Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Gray H. B.* Ibid., 1971, v. 10, p. 1559.
150. *Abrams M. J., Davison A., Jones A. G., Costello C. E.* Inorg. Chim. Acta, 1983, v. 77, p. L235.
151. *Robbins J. L., Edelstein N., Spencer B., Smart J. C. J.* Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1882.
152. *Krusic P. J., San Filippo J., Hutchinson B., Hance R. L., Daniels L. M.* Ibid., 1981, v. 103, p. 2129.
153. *Krusic P. J.* Ibid., 1981, v. 103, p. 2131.
154. *Debrov A., Mahajan M. P., Bhattacharjee M. N., Chaudhuri M. K. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 2531.
155. *Дядченко В. П.* Успехи химии, 1982, т. 51, с. 467.
156. *Паддефер Р.* Химия золота. М: Мир, 1982, с. 111.
157. *Corey E. J., Schmidt G.* Tetrahedron Letters, 1979, p. 399.
158. *Lim M.-C., Sawyer D. T.* Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 2839.

Ленинградский государственный университет
имени А. А. Жданова;

Ленинградский технологический институт
имени Ленсовета