

УДК 548.736

© 1990 г.

**СПЕЦИФИКА ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОКСОКОМПЛЕКСОВ
 d^0 - и d^2 -МЕТАЛЛОВ С МОНОДЕНТАТНЫМИ
 И ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Порай-Кошиц М. А., Сергиенко В. С.

Обсуждено строение оксокомплексов переходных d^0 - и d^2 -металлов V—VII групп. Рассмотрены два вида изомерии искажения; изомерия трансвлияния (удлинение кратной связи $M=O$ при переходе от одного изомера к другому сопровождается сокращением связи $M-L_{trans}$) и изомерия кратной связи (удлинение связи $M=O$ не сопровождается сокращением связи $M-L_{trans}$). Для d^0 -металла выбор *транс*-партнера из набора конкурирующих функциональных групп определяется принципом самосогласованности, а для d^2 -металла это правило осложняется, и выбор *транс*-партнера оксолиганда зависит от индивидуальных особенностей *транс*-лиганда (от сочетания его σ - и π -донорных свойств). На примере комплексов d^0 - MoO_2 и d^2 - ReO с однотипными хелатными O, N -донорными лигандами показано, что последние по-разному координируются с металлом.

Библиография — 58 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	86
II. Лабильность длины кратной связи $M=O$ в комплексах d^1 - и d^2 -металлов	88
III. Выбор <i>транс</i> -партнера в комплексах d^0 - и d^2 -металлов	90
IV. Изомерия трансвлияния в смешанных галоген-фосфиновых комплексах d^2 -металлов	94
V. Анализ расположения хелатных органических лигандов в оксокомплексах d^0 - и d^2 -металлов	98

I. ВВЕДЕНИЕ

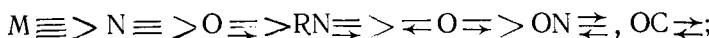
Стереохимия комплексов переходных металлов с кратносвязанными лигандами и, в частности, стереохимия комплексов d^0 - и d^2 -металлов, к настоящему времени всесторонне изучена отечественными и зарубежными учеными. Ее отличают следующие главные особенности:

1. Взаимное расположение кратносвязанных лигандов X в октаэдрических диоксокомплексах металлов V—VII групп определяется электронной конфигурацией металла: в случае d^0 -металла имеет место *цикло*-, а в случае d^2 -металла *транс*-расположение [1—3]. Это правило имеет вполне очевидную модельную квантовохимическую интерпретацию. *цикло*-Размещение двух (или трех) кратносвязанных лигандов в комплексах d^0 -металла обеспечивает максимальное участие всех трех t_{2g} -орбиталей октаэдрического полиэдра металла (или, иначе говоря, d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбиталей) в π -акцептировании электронов кратносвязанных лигандов X. *транс*-Расположение двух кратносвязанных лигандов в комплексах d^2 -металла определяется тем, что при этом обеспечивается минимум электрон-электронного отталкивания между орбиталью, занятой неподеленной парой металла, и σ - и π -электронами связи, образуемой лигандами X (рис. 1)¹.

2. Трансвлияние кратной связи $X \equiv M \dots L$, проявляющееся в удлинении (ослаблении) связи с *транс*-партнером, зависит от природы и кратности связи лиганда X, природы *транс*-партнера L и электронной

¹ Комплексы d^1 -металлов с кратносвязанными лигандами X чаще всего имеют биядерное строение с *цикло*-расположением концевых и мостиковых лигандов X, что характерно и для d^0 -металлов.

конфигурации металла М [4]: а) трансвлияние уменьшается в следующем ряду лигандов X:



б) связь с нейтральным донорным лигандом L (транс-партнером кратносвязанного лиганда X) ослабляется в большей степени, чем связь с ацидным лигандом L^{n-} ; в) в зависимости от электронной конфигурации металла трансвлияние уменьшается в ряду $d^0 \geq d^1 > d^2$ [5].

3. Выбор транс-партнера из набора конкурирующих функциональных групп определяется принципом самосогласованности.

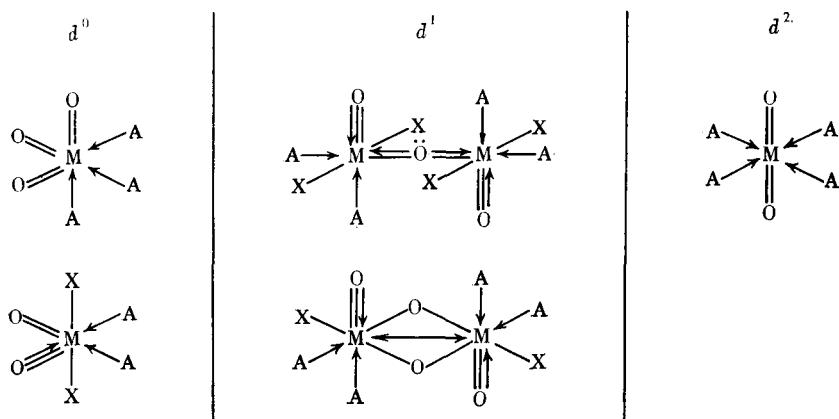


Рис. 1. Размещение кратносвязанных лигандов в оксокомплексах d^0-d^2 -переходных металлов V-VII групп

В работе [6] было показано, что трансвлияние кратносвязанного лиганда передается по σ -механизму: π -взаимодействие, приводящее к сокращению расстояния X—M, увеличивает σ -перекрывание и соответственно σ -обменный интеграл между X и M, уменьшая его в области M и $L_{\text{транс}}$. Поэтому наиболее «удобными» транс-партнерами, как правило, являются нейтральные N- и O-доноры (в частности, молекулы аммиака и воды), степень локализации неподеленных пар которых может изменяться в широких пределах так, чтобы достигалась равновесная конфигурация X—M— $L_{\text{транс}}$ при заданном кратносвязанном лиганде X.

Таким образом, лабилизующее действие, которое оказывает кратносвязанный лиганд на связь металла с транс-партнером, делает предпочтительным участие в этой связи наименее поляризованного σ -донора. Как будет показано ниже, приложение этого правила к d^2 -металлам осложняется другими факторами.

Структурное проявление трансвлияния кратной связи — удлинение связи с транс-партнером — количественно удобно характеризовать параметром Δ — разностью длин связей металла с транс-партнером и с аналогичным лигандом, находящимся в цис-положении к кратной связи. При отсутствии одноименных лигандов одновременно в цис- и транс-позициях приходится использовать параметр Δ' — разность между длиной связи с транс-партнером и некоторой стандартной (СТ) среднестатистической длиной связи до атома того же сорта в обычных комплексах (не содержащих кратносвязанные лиганды). Для оценки таких стандартных расстояний Mo—O, Mo—N и Mo—S мы использовали структурные данные, приведенные в монографии [5]². На их основе можно предложить в качестве типичных следующие интервалы расстояний: Mo—O_{транс} = 2,11—2,38 Å, Mo—O_{ст} = 1,94—2,08 Å ($\Delta'_{\text{ст}} = 0,25$ Å);

² Стого говоря, для такой оценки следовало бы дополнительно учесть данные, полученные за последние годы, и осуществить определенную классификацию O-, N- и S-содержащих лигандов (нейтрально-донорные и ацидные, моно- и полидентатные, без кратных связей в металлоциклах и с кратными связями и т. д.).

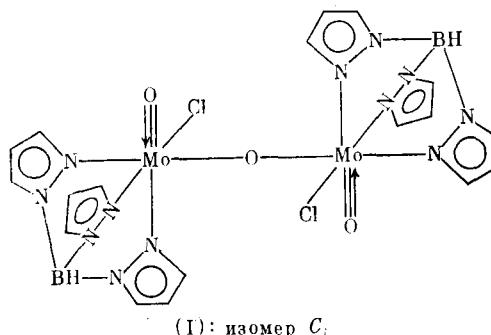
$Mo-N_{trans}=2,26-2,45 \text{ \AA}$, $Mo-N_{cr}=2,11-2,26 \text{ \AA}$ ($\Delta'_{cp}=0,20 \text{ \AA}$);
 $Mo-S_{trans}=2,63-2,80 \text{ \AA}$, $Mo-S_{cr}=2,42-2,51 \text{ \AA}$ ($\Delta_{cp}'=0,25 \text{ \AA}$);

Как уже упоминалось, трансвлияние уменьшается в ряду $d^0 > d^1 > d^2$ -металлов. Приведем два примера. В ряду оксогалогенидных комплексов общей формулы $K_2[M^{IV}OX_5]$, где $M=d^0\text{-Nb}$, $X=F$ [7]; $M=d^1\text{-Mo}$, $X=Cl$ [8]; $M=d^2\text{-Re}$, $X=Cl$ [9], величина Δ уменьшается соответственно от 0,23 до 0,21 и 0,08 \AA при переходе от d^0 -к d^1 - и d^2 -металлам. Правда, в данном случае меняется не только электронная конфигурация, но и природа металла, так что этот пример не вполне убедителен. Значитель-но более наглядным является сопоставление сходных по составу соединений семи- и пятивалентного рения: $Re^{VII}O_3(ReO_4)(H_2O)_2$ [10] и $Re^VOI_2(ReO_4)(PPh_3)_2$ [11]. На первый взгляд, разница в длинах связей с транс-партнером оксолиганда — атомом кислорода перенатного аниона — не очень велика: уменьшение расстояния $Re-O_{trans}$ при переходе от $d^0\text{-Re(VII)}$ к $d^2\text{-Re(V)}$ составляет всего 0,07 \AA (2,10 и 2,03 \AA соответственно). Однако следует учесть, что в случае $Re(VII)$ мы имеем дело с триоксокомплексом ReO_8^{3-} , где связи $Re=O$ чисто двойные, а в случае $Re(V)$ — сmonoоксокомплексом ReO_3^{3-} , содержащим формально тройную связь $Re \equiv O$, что сказывается на длине связи $Re-O$ (оксо) (1,76 и 1,67 \AA соответственно). Увеличение кратности связи во втором соединении усиливает трансвлияние; поэтому в случае чисто двойной связи $Re=O$ в комплексе $Re(V)$ расстояние $Re=O_{trans}$ должно было бы быть существенно меньше, чем 2,03 \AA .

II. ЛАБИЛЬНОСТЬ ДЛИНЫ КРАТНОЙ СВЯЗИ $M=O$ В КОМПЛЕКСАХ d^1 - и d^2 -МЕТАЛЛОВ

Подавляющее большинство данных о структуре октаэдрических комплексов с кратносвязанными лигандами относится к оксосоединениям. В комплексах d^0 -металлов длина кратной связи металл — кислород довольно стабильна и зависит от числа оксоатомов в комплексе (от кратности связи). Так, в наиболее многочисленных соединениях $Mo(VI)$ длина формально тройной связи $Mo \equiv O$ (монооксокомплексы) составляет 1,61—1,68 \AA , а длина связи, имеющей формальную кратность 2,5 (диоксокомплексы), 1,67—1,72 \AA . В нескольких исследованных триоксокомплексах двойные связи $Bo=O$ имеют длину $\sim 1,74 \text{ \AA}$.

В комплексах d^1 - и особенно d^2 -металлов длина кратной связи менее постоянна безотносительно к числу оксоатомов. Это хорошо видно из данных, приведенных в табл. 1. В трех комплексах $[Mo^{IV}O(CN)_4 \cdot (H_2O)]^{2-}$ в зависимости от природы внешнесферного катиона и числа молекул кристаллизационной воды расстояние $Mo \equiv O$ изменяется в пределах 0,12 \AA [12, 13]. Еще больше различаются расстояния $Mo=O$ в двух конформационных изомерах биядерного комплекса с мостиковым атомом кислорода $[Mo^VOCl\{HB(Pz)\}_2(\mu-O)]$ [14]. Изомеры различаются локальной симметрией комплексов: в изомере $C_i(I)$



мостиковый атом кислорода находится в центре инверсии, а в другом изомере C_2 — на двойной оси симметрии, проходящей перпендикулярно

Таблица 1

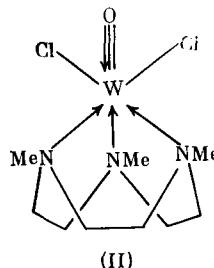
Геометрические параметры и частоты колебаний $\nu_{M=O}$ для комплексов d^2 - и d^1 -металлов с лабильной кратной связью $M=O$

Формула	Цвет комплекса	Электронная конфигурация	Длины связей, Å			$\Delta(\Delta')$	$\Delta M=O^*$, Å	$\nu_{M=O}$, см ⁻¹	Ссылка
			$M=O$	$M-L_{trans}$	$M-L_{cis}$				
$Kat_2[MnO(CN)_4(H_2O)] \cdot nH_2O$	Синий	d^2	1,60	2,48 (H_2O)	2,19 (CN)	$(+0,39)$	0,12	980	[12]
$Kat_2=AsPh_4$, $n=4$	Синий	d^2	1,668	2,271 (H_2O)	2,16 (CN)	$(+0,18)$	0,052	970	[13]
$Kat_2=Pt(En)_2$, $n=2$	Синий	d^2	1,72	2,96 (H_2O)	2,13 (CN)	$(+0,87)$	—	920	[12]
$(PPh_4)_3[MnO(CN)_5] \cdot 7H_2O$	Зеленый	d^2	1,705	2,373 (CN)	2,168 (CN)	$+0,205$	—	920	[12]
$[WOCl_2L](PF_6)$ **	Синий	d^1	1,72	2,37 (NR ₃)	2,24 (NR ₃)	$+0,13$	0,17	980	[15]
	Зеленый		1,89	2,32 (NR ₃)	2,25 (NR ₃)	$+0,07$	—	960	[15]
$[MoOCl(HB(Pz)_3)]_2(\mu-O)$	Коричневый, (C_2)	d^1	1,670	2,313 (NR ₂)	2,169 (NR ₂)	$+0,144$	0,109	966	[14]
	Коричневый, (C_i)		1,779	2,277 (NR ₂)	2,179 (NR ₂)	$+0,098$	—	960	[14]

* $\Delta M=O$ — разность длин связей $M=O$ в двух изомерах (зеленый — синий или C_2-C_i).** $L = N,N',N''$ -trimетил-1,4, 7-триазациклононан.

осевой координате N—Mo—O—Mo—N. В изомере C_i связь Mo=O_{конд} на 0,109 Å длиннее, чем в изомере C_2 .

Приведенные в табл. 1 две кристаллические модификации парамагнитного комплекса $[\text{WOCl}_2\text{L}](\text{PF}_6)$ (II), разные по окраске, не являются геометрическими изомерами и почти идентичны по конформации тридентатного лиганда L [15].



Эти две формы в основном различаются только длиной связей вольфрама с атомом кислорода и с *транс*-расположенным атомом азота лиганда L. В синей форме первое расстояние меньше на 0,17 Å, а второе больше на 0,05 Å, чем в зеленой ($\Delta=0,13$ и 0,07 Å соответственно).

Примечательно, что эти две формы сохраняются и в растворе: в безводном ацетоне они не меняют окраску, присущую им в твердом состоянии. Речь, следовательно, идет не о кристаллических модификациях, а об особом типе изомерии.

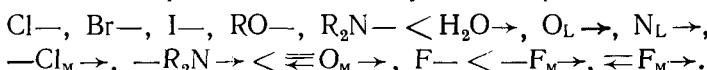
Как видно из табл. 1, интервал изменения длин связей $M\equiv O$ в рассмотренных комплексах Mo достигает 0,18 Å, а с учетом и соединения вольфрама, атомный радиус которого мало отличается от радиуса Mo, этот интервал увеличивается до 0,29 Å. Во всех сопоставляемых соединениях удлинению связи $M=O$ отвечает уменьшение частоты валентных колебаний $\nu_{M=O}$, сопровождающееся изменением окраски кристаллов от синей к зеленой.

Очевидна и корреляция между длинами связей $M\equiv O$ и $M—L_{\text{транс}}$: чем длиннее (слабее) кратная связь $M\equiv O$, тем слабее эффект трансвлияния (параметр Δ уменьшается). Сравнительно небольшие вариации длин связей металла с *цис*-лигандами не носят закономерного характера³.

В рассмотренных примерах *транс*-лиганд играет относительно пассивную роль: его связь с металлом ослаблена в той или иной степени в соответствии с требованиями кратной связи O—M. Возникающие при этом изомерные формы естественно назвать изомерами кратной связи металл—лиганд. Ниже в гл. IV рассматривается другой, очень близкий тип изомерии, в котором *транс*-лиганд играет более активную роль.

III. ВЫБОР *транс*-ПАРТНЕРА В КОМПЛЕКСАХ d^0 - и d^2 -МЕТАЛЛОВ

Имеющиеся структурные данные позволяют установить ряды преимущественного размещения в *транс*-позиции к оксолиганду таких лигандов как концевые атомы галогена. O-органические анионные группировки, молекулы воды, O- и N-органические молекулярные доноры, мостиковые атомы галогена и асимметричные мостиковые атомы кислорода. Для d^0 -металлов этот ряд выглядит следующим образом:



³ Авторы структурного исследования зеленой формы $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoO}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12] нашли, что длина связи Mo—(H₂O)_{транс} составляет 2,96 Å (фактически это означает, что координационное число металла равно пяти). Этот результат очень сомнителен, если принять во внимание изотипность (псевдо-изоструктурность) данного соединения с соединением $(\text{AsPh}_4)_2[\text{MoO}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12]. Трудно предположить, что разница расстояний Mo—H₂O, составляющая 0,5 Å, обусловлена разной степенью участия молекулы воды в водородных связях или заменой катиона PPh_4^+ на AsPh_4^+ . По-видимому, это — результат плохого качества использованных кристаллов и низкой точности исследования, что отмечали и сами авторы работы [12].

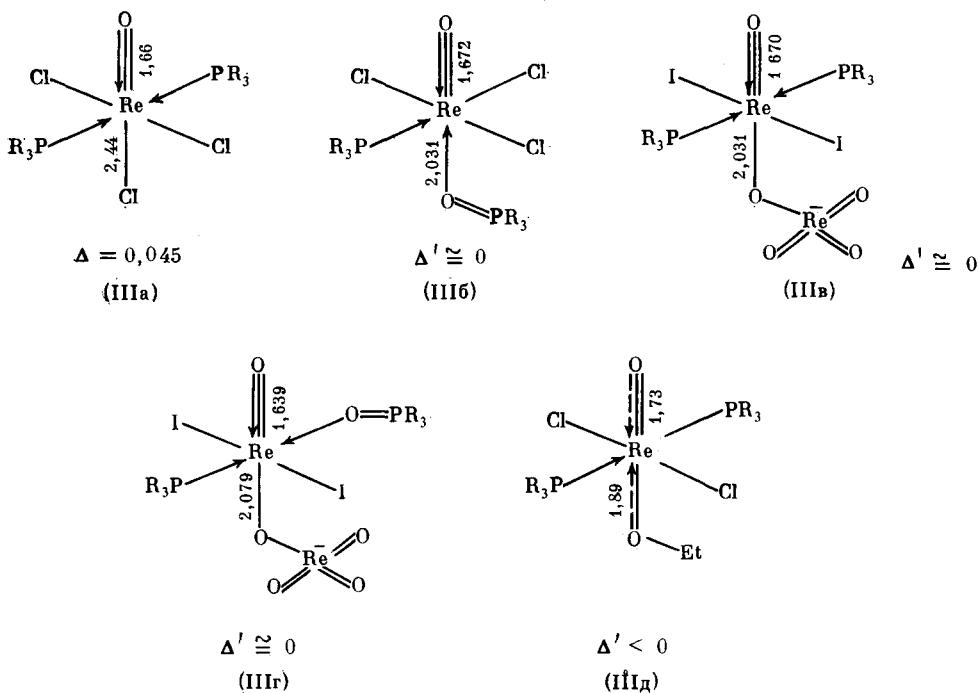
Атомы галогена (Cl, Br, I), занимающие *транс*-позицию относительно оксолиганда, уступают свое место молекулам воды и любым O- и N-нейтральным донорным лигандам; еще предпочтительнее оказываются мостиковые донорные атомы кислорода, образующие кратную связь с другим атомом металла.

Точное положение слабо поляризованного аниона F⁻ неочевидно, так как структурные данные, насколько нам известно, ограничиваются единственным примером — соединением (NH₄)⁺ [VO(O₂)₂(Bipy)]⁺ · 2H₂O [16]. В этом комплексе, полученном по реакции (NH₄)⁺ [VO(O₂)₂(Bipy)]⁺ · 4H₂O с HF, помимо замещения одной пероксо-группы в исходном соединении на два атома фтора происходит внутрисферная перестройка, заключающаяся в перемещении аксиального атома N бидентатного Bipy-лиганда, находящегося в *транс*-положении к оксолиганду, в экваториальную позицию и замещении этой позиции одним из атомов фтора. Таким образом, в данном случае фторолиганд в *транс*-позиции к оксолиганду оказывается предпочтительнее нейтрально-донорного атома азота (Bipy).

Кроме того, можно обратить внимание на то, что в многочисленных гидратах оксофторидов молибдена (не только Mo(VI), но и Mo(V) и Mo(IV)) молекулы воды, как правило, не входят во внутреннюю сферу комплекса и последняя остается чисто фторидной. При недостаточном количестве концевых атомов фтора легче происходит олиго- или полимеризация, чем вовлечение во внутреннюю сферу молекулы растворителя. Из двух типов анионов фтора мостиковый —F_m— или \rightleftharpoons F_m— оказывается предпочтительнее концевого F⁻ в качестве *транс*-партнера кратносвязанного лиганда (O \equiv или O \equiv).

В целом в приведенном выше ряду параметр *транс*-удлинения Δ (Δ') возрастает слева направо и выполняется принцип самосогласованности [17]: в *транс*-положение к кратной связи охотнее всего идет тот лиганд, σ -связь которого с d⁰-металлом легче всего ослабить, т. е. наименее поляризуемый из всех присутствующих в комплексе лигандов, наиболее «жесткий» (по Пирсону [18]) донор.

Первоначально казалось, что этот принцип является общим и относится не только к d⁰-, но и к d²-металлам. Для Re(V) и Mo(IV) хорошо известны смешанные галогенидно-фосфиновые оксокомплексы. Как показали структурные исследования, мощный σ -донор фосфин никогда не



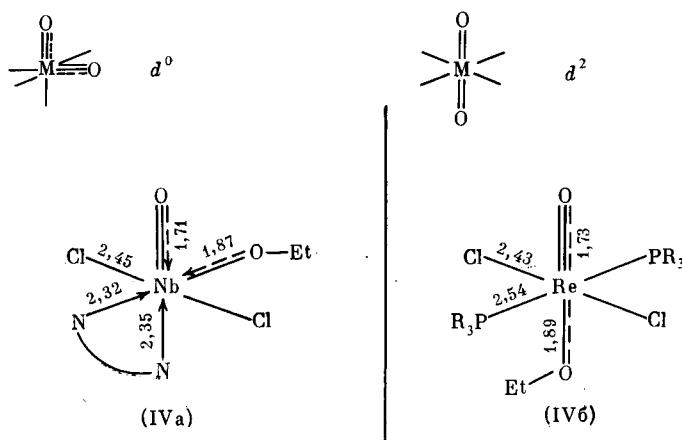
занимает *транс*-позиции к кратносвязанному атому кислорода (наличие у PR_3 π -акцепторных свойств никакой роли не играет) и уступает это место галогену (Cl , Br , I), например, в структуре *транс*- $(\text{ReOCl}\cdot(\text{PEt}_2\text{Ph})_2)$ (IIIa) [19].

Столь же естественно, что галоген (Cl , Br) уступает место $\text{L}_{\text{транс}}$ нейтральному кислородсодержащему лиганду — фосфиноксиду в комплексе $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPhEt}_2)(\text{PPhEt}_2)]$ (IIIб) [20] и переходит в *транс*-позицию по отношению к PR_3 . В комплексе $[\text{ReO}(\text{ReO}_4)\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [11], содержащем два ацидных лиганда — иод и перренат — в *транс*-позицию к оксолиганду становится ReO_4^- — (IIIв). Это можно рассматривать как предпочтение менее донорного ReO_4^- легко поляризируемому I^- , т. е. как уточнение приведенного выше ряда в левой его части. Однако перренатный лиганд занимает ту же *транс*-позицию и в комплексе $[\text{ReO}(\text{ReO}_4)\text{I}_2(\text{OPPh}_3)(\text{PPh}_3)]$ (IIIг) [11], содержащем в своем составе и нейтральный фосфиноксидный лиганд. Таким образом, в случае Re(V) ацидный однозарядный лиганд ReO_4^- в *транс*-позиции к O (оксо) предпочтительнее, чем нейтральный фосфиноксид.

Более того, *транс*-ослабление Δ' в ряду *транс*-предпочтительности для d^2 -металлов не увеличивается слева направо, как в случае d^0 -металлов, а уменьшается (безотносительно к длине кратной связи $\text{Re}\equiv\text{O}$). В структуре $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (IIIд) [20, 21] *транс*-позицию к оксолиганду также занимает ацидный лиганд — этоксигруппа, имеющий один неспаренный электрон. Здесь величина Δ' вообще отрицательна (на 0,15 Å меньше суммы ковалентных радиусов Re и O по Полингу), т. е. происходит не удлинение, а сокращение (упрочнение) связи $\text{M}-\text{L}_{\text{транс}}$ (при этом одновременно удлиняется связь $\text{Mo}=\text{O}$ с концевым оксолигандом).

Причина такого «аномального» выбора *транс*-партнера в d^2 -комплексах становится понятной, если вспомнить, что в этих соединениях, в отличие от комплексов d^0 -металлов, кратносвязанные лиганды всегда занимают противоположные, а не соседние вершины октаэдра (см. рис. 1). Отсюда следует вывод, что этоксигруппу тоже можно рассматривать как кратносвязанный лиганд⁴.

Это заключение хорошо иллюстрируется сопоставлением комплексов d^0 -металла Nb(V) и d^2 -металла Re(V) : $[\text{NbO}(\text{OEt})(\text{Bipy})\text{Cl}_2]$ (IVa) [23] и $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (IVб) [20, 21].



В комплексе (IVa) этоксигруппа находится в *цик*-позиции к атому O (оксо) и расстояние $\text{Nb}-\text{O}(\text{OEt})$ (1,87 Å) существенно меньше обычного, а в комплексе (IVб) она расположена в *транс*-позиции к атому O (оксо) примерно на таком же расстоянии от металла. Связи $\text{Nb}-\text{O}(\text{OEt})$ и $\text{Re}-\text{O}(\text{OEt})$ соответственно на 0,20 и 0,13 Å короче

⁴ Впервые заключение о кратности связи $\text{M}-\text{OEt}$ было сделано по данным ЯМР в работе [22].

Таблица 2
Геометрические параметры фрагмента $\text{Mo}(\text{OR})$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et , ReO_3)
в d^2 -комплексах $\text{Re}(\text{V})$ и $\text{Tc}(\text{V})$

Соединение	Длины связей, Å		Ссылки
	$\text{O} \equiv \text{M}$	$\text{M} \leftarrow \text{OR}_{\text{транс}}$	
$\text{ReO}(\text{OEt})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$	1,73	1,89	[16, 17]
$\text{ReO}(\text{OEt})\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2$	1,715	1,880	[20]
$\text{ReO}(\text{OMe})\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2$	1,698	1,859	[20]
$\text{ReO}(\text{OEt})\text{Cl}_2(\text{Py})_2$	1,684	1,896	[21]
$\text{TcO}(\text{OEt})\text{Br}_2(\text{NPy})_2$	1,684	1,855	[22]
$\text{ReO}(\text{OReO}_3)\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2$	1,670	2,031	[11]
$\text{ReO}(\text{OReO}_3)(\text{OPPh}_3)\text{I}_2(\text{PPh}_3)$	1,639	2,079	[11]

стандартных («ожидаемых») длин связей $\text{M}-\text{OR}$ (соответственно 2,07 и 2,02 Å [4]). О повышенной кратности связи $\text{Nb}-\text{O}(\text{OEt})$ свидетельствуют и расстояния $\text{Nb}-\text{N}$ до атомов азота бипиридила: они резко удлинены (почти в равной степени) в *транс*-позициях и к кратно связанным кислороду, и к этоксигруппе (до 2,35 и 2,32 Å соответственно).

Расположение этоксигруппы в *транс*-позиции к связи $\text{M}=\text{O}$ и укорочение связи $\text{M}-\text{O}(\text{OEt})$ в комплексах $\text{Re}(\text{V})$ не является случайным, о чем свидетельствуют геометрические параметры фрагмента $\text{O} \equiv \text{Re} \leftarrow \text{OEt}$ во всех четырех исследованных структурах общей формулы $[\text{ReO}(\text{OR})(\text{Hal})_2\text{L}_2]$ [20, 21, 24, 25] (табл. 2). Во всех этих соединениях группа OR^- ($\text{R}=\text{Et}$, Me) находится в *транс*-позиции к кислороду, и во всех случаях длина связи атома Re с метокси- и этоксигруппами сокращена (до 1,859–1,896 Å)⁵. Для сравнения в табл. 2 приведены геометрические параметры связи $\text{O} \equiv \text{Re}-\text{OReO}_3$ в двух комплексах с перенатной группой в *транс*-позиции к кислороду [11]. *транс*-Связь $\text{Re}-\text{O}(\text{ReO}_4)$ в $[\text{ReO}(\text{ReO}_4)\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2]$ и $[\text{ReO}(\text{ReO}_4)(\text{OPPh}_3)(\text{PPh}_3)\text{I}_2]$ удлиняется до 2,031 и 2,079 Å соответственно. Различие длин связей $\text{Re}-\text{O}(\text{OEt})$ и $\text{Re}-\text{O}(\text{ReO}_4)$ вполне естественно (рис. 2). Если π -электроны кислорода группы OR^- могут участвовать в образовании связи с центральным атомом рения, то те же электроны кислорода перенат-аниона в значительной мере вовлечены в молекулярные орбитали самого аниона ReO_4^- и лишь в малой степени участвуют в образовании связи с центральным атомом.

Исходя из рассмотренных особенностей стереохимии комплексов d^0 - и d^2 -металлов, можно высказать следующую гипотезу. В выборе *транс*-партнера и в структурном проявлении трансвлияния в случае оксокомплексов d^2 -металла имеет место наложение двух противоположных тенденций.

Если *транс*-лиганд является чистым σ -донором, то действует принцип самосогласованности: *транс*-положение к оксоатому предпочтительно занимает наиболее жесткий донор, при этом происходит удлинение *транс*-связи. Но если в комплексе присутствует лиганд, способный к π -донированию на металл, то в случае d^2 -металла именно этот лиганд

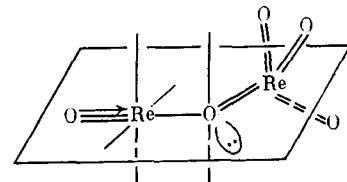
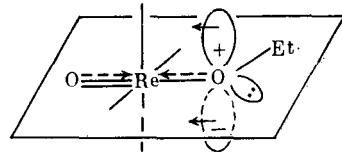


Рис. 2. Строение фрагментов $\text{ORe}(\text{OEt})$ и $\text{ORe}(\text{ReO}_4)$ в смешанных галогенидно-фосфиновых d^2 - $\text{Re}(\text{V})$

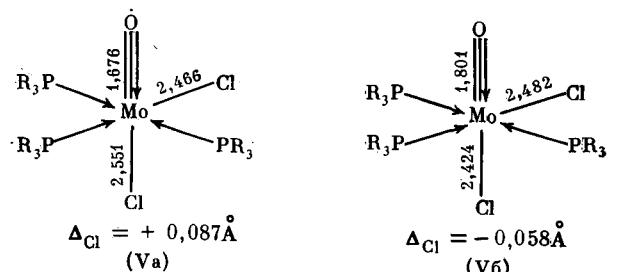
⁵ Сходным образом построен комплекс пятивалентного технеция d^2 - $[\text{TcO}(\text{OEt})\text{Br}_2 \cdot (\text{NPy})_2]$ [26]: связь $\text{Tc}-\text{O}(\text{OEt})$ в *транс*-положении к связи $\text{Tc}=\text{O}$ сокращена до 1,855 Å (длина связи $\text{Tc}=\text{O}$ равна 1,684 Å).

занимает предпочтительно *транс*-позицию к оксолиганду, и тогда на *транс*-удлинение по σ -механизму накладывается *транс*-укорочение по π -механизму, причем последнее может быть преобладающим.

IV. ИЗОМЕРИЯ ТРАНСВЛИЯНИЯ В СМЕШАННЫХ ГАЛОГЕН-ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ d^2 -МЕТАЛЛОВ

В 1970 г. Батчер и Чатт [27] синтезировали серию диамагнитных смешанных комплексов четырехвалентного молибдена состава $\text{MoOX}_2(\text{PR}_3)_3$, где X — галоген или псевдо-галоген, PR_3 — *трет*-фосфиновый лиганд. В зависимости от индивидуальных особенностей лигандов X и природы заместителей R две серии полученных соединений различались по окраске. Комплексы серии А с X=NCO, NCS, и $\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2$, PPhEt_2 , имели синюю окраску, а комплексы серии В с X=Cl, Br, I и $\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$, PEtPh_2 — зеленую. Как правило, частота валентных колебаний $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ в комплексах серии А на 5—10 cm^{-1} выше, чем в комплексах серии В. Другие характеристики, в частности спектры ПМР [28] и ^{95}Mo ЯМР [29], соединений обеих серий практически неразличимы. Однако, как было показано позже [30, 31], и окраска, и частота $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ также не являются определяющими показателями для отнесения соединения к той или иной серии.

В двух случаях — при X=Cl, $\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2$ и при X=Cl, $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ — было получено по два изомера [27]. Изомеры первого из этих соединений, $\text{MoOCl}_2(\text{PPhMe}_2)_3$, различались и по окраске, и по частоте $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ (у синего изомера $\nu_{\text{Mo}=\text{O}} = 954 \text{ см}^{-1}$, у зеленого 943 см^{-1}), при этом нестабильный зеленый изомер при нагревании в органических растворителях необратимо переходил в устойчивый синий. Авторы [27] полагали, что разная окраска обусловлена геометрической изомерией комплексов: предполагалось, что в изомерах серии А в *транс*-позиции к оксоатому находится X, а в изомерах серии В — PR_3 . Однако рентгеноструктурные исследования синего изомера $\text{MoOCl}_2(\text{PPhMe}_2)_3$ (Va) [32] и неустойчивого зеленого изомера $\text{MoOCl}_2(\text{PPhEt}_2)_3$ (Vb) [33, 34] показали, что оба они имеют *цикло*-меридиональную геометрию расположения атомов Р (один из атомов Cl находится в *транс*-позиции к оксоатому).



Основное же различие между изомерами состоит в неодинаковой длине связей по координате O=Mo—Cl_{транс}: кратная связь в синем комплексе ($\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2$) короче, чем в зеленом ($\text{PR}_3 = \text{PPhEt}_2$), на 0,125 Å, а вместо *транс*-удлинения связи Mo—Cl_{транс} в синем комплексе происходит ее *транс*-укорочение в зеленом ($\Delta = +0,087$ и $-0,058$ Å соответственно). Недавно была определена кристаллическая структура зеленого изомера $\text{MoOCl}_2(\text{PPhMe}_2)_3$ (при -160°C [35]). В этом соединении, как и в зеленом $\text{MoOCl}_2(\text{PPhEt}_2)_3$, связь Mo=O сильно удлинена и составляет 1,80(2) Å. Другие геометрические параметры комплекса не приводятся; отмечена лишь структурная неупорядоченность, снижающая точность исследования.

Таким образом, в этом классе соединений изомерия кратной связи металл—лиганд проявляется в наиболее резкой и четкой форме: второму изомеру отвечает не удлинение, а укорочение *транс*-связи. Вполне очевидно, что в данном случае активную роль в возникновении второго изомера играет и связь с *транс*-партнером. Отрицательное значение параметра Δ («*транс*-закрепление») естественнее всего объяснить заме-

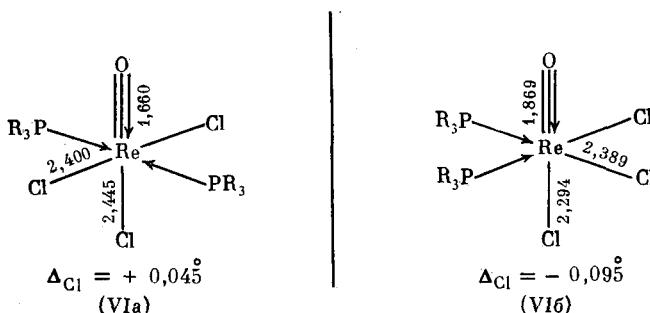
ной чистой σ -связи $M-L_{trans}$ на кратную связь с существенным участием π -донорной компоненты $M \leftarrow L_{trans}$, что находится в согласии со стремлением комплексов d^2 -металлов к *транс*-расположению кратно связанных лигандов. Поэтому такую разновидность изомерии кратной связи удобно обозначить как изомерию взаимного влияния лигандов или изомерию аксиального π -связывания.

Некоторые авторы называют подобные различия в строении комплексов «изомерией искажения». Такое название представляется неудачным: оно слишком неопределенно и может включать эффекты, имеющие совершенно разную природу (например, искажение октаэдров $Cu(II)$, вызываемое эффектом Яна-Теллера, или искажение октаэдров d^{10} -металлов $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Ga(III)$, $Sn(IV)$, определяющееся гипervalентностью экваториальных связей).

В дальнейшем мы будем называть комплексы с короткой связью $Mo \equiv O$ и сильно ослабленной связью $Mo-L_{trans}$ A-изомерами, а комплексы с более длинной связью $Mo=O$ и укороченной связью $Mo=L_{trans}$ B-изомерами.

В 1987 г. были определены кристаллические структуры еще двух соединений рассматриваемого класса: $MoO(NCO)_2(PPhEt_2)_3$ и $MoOCl_2 \cdot (PMePh_2)_3$ [30]. Хотя первое из них имеет синюю окраску, а второе зеленую, выяснилось, что оба являются A-изомерами: расстояния $Mo=O$ в них практически одинаковы (1,684 и 1,667 Å соответственно), а противолежащие связи $Mo-L_{trans}$, как обычно, удлинены вследствие трансвлияния ($\Delta_{cp} = +0,085$ и $+0,043$ Å соответственно).

Изомерия трансвлияния была обнаружена нами и в соединениях другого d^2 -металла — $Re(V)$ [19, 31]. Структурное исследование двух изомеров $ReOCl_3(PPhEt_2)_2$, имеющих разную окраску, показало, что они различаются не только длинами связей $Re=O$ и $Re-Cl_{trans}$, но и взаимным расположением лигандов Cl и PR_3 в экваториальной плоскости. Зеленая форма (VIa) [19] является меридиональным (по атомам Cl) *транс*-изомером и одновременно A-изомером взаимного трансвлияния, а синяя форма (VIb) [31] — граневым (по атомам Cl) *цис*-изомером и одновременно B-изомером взаимного трансвлияния.



Кратная связь $Re=O$ при переходе от первого изомера ко второму удлиняется на 0,209 Å, а связь $Re-Cl_{trans}$ сокращается на 0,151 Å ($\Delta = +0,045$ и $-0,095$ Å соответственно). Экваториальные связи $Re-Cl_{cis}$ в обоих изомерах близки по длине (средние значения равны соответственно 2,400 и 2,389 Å).

Упрочнение связи $Re-Cl_{trans}$ в синем изомере по сравнению с зеленым согласуется с их разным поведением в растворе [36]. Кипячение зеленого *транс*-[$ReOCl_3(PPhEt_2)_2$] в спирте приводит к легкому замещению иона хлора в *транс*-позиции к оксолиганду и к образованию фиолетового комплекса *транс*-[$ReO(OR)Cl_2(PPhEt_2)_2$]. Напротив, кипячение синего *цис*-[$ReOCl_3(PPhEt_2)_2$] в метаноле даже в течение нескольких суток не приводит к метанолизу — прочная связь $Re-Cl_{trans}$ не разрывается и ион хлора, занимающий *транс*-положение к оксоатому, не замещается на группу OMe^- . Однако при нагревании до 160°С в кристаллическом состоянии синий комплекс необратимо превращается в

зеленый (происходит одновременно и *цис*→*транс*-, и $B \rightarrow A$ -изомеризация).

Авторы [30] считают, что окраска соединений рассматриваемого класса определяется основностью лигандов X и PR_3 : синие комплексы содержат более основные лиганды X и PR_3 ($X=NCS^-$, NCO^- , $PR_3=PMes_3$, $PPhMe_2$, $PPhEt_2$), а зеленые комплексы — менее основные лиганды ($X=Cl$, Br , I , $PR_3=PMoPh_2$, $PEtPh_2$). Сочетание лигандов разной основности создает возможность существования и синего, и зеленого изомеров. В частности, это относится к комбинации $X=Cl$, $PR_3=PPhMe_2$ или $PMes_3$.

Длины связей $M-L$, параметры трансвлияния (Δ), разность длин связей $M=O$ для двух изомеров ($\Delta_{M=O}$) и частоты валентных колебаний ($\nu_{M=O}$) некоторых галоген-фосфиновых комплексов приведены в табл. 3. Из этих данных следует, что между окраской, частотами $\nu_{M=O}$ и параметром Δ полной корреляции не наблюдается. Окраску и частоты $\nu_{M=O}$ можно считать коррелирующими лишь для двух форм одного и того же соединения: синей форме отвечает более высокая частота, зеленой — более низкая (две первые пары в табл. 3). Если же комплексы разные, то даже в близких по составу соединениях абсолютное значение $\nu_{M=O}$ не коррелирует с окраской. В частности, $\nu_{M=O}$ синего *цис*-[$MoO(NCO)_2(PPhEt_2)_3$] лежит в области, характерной для зеленых изомеров смешанных галогенидо-фосфиновых комплексов $Mo(IV)$.

Корреляция между окраской и знаком Δ выражена еще слабее. К типу А (положительное значение Δ) относятся не только синие формы *цис*-[$MoOCl_2(PPhMe_2)_3$] и *цис*-[$MoO(NCO)_2(PPhEt_2)_3$], но и зеленые формы *цис*-[$MoOCl_2(PPhMe_2)_3$] и *транс*-[$ReOCl_3(PPhEt_2)_2$], а к типу В (отрицательное значение Δ) — не только зеленые формы *цис*-[$MoOCl_2(PPhEt_2)_3$] и *цис*-[$MoOCl_2(PPhMe_2)_3$], но и синяя форма *цис*-[$ReOCl_3(PPhEt_2)_2$]. В сущности, в рассмотренных комплексах $Re(V)$ синяя и зеленая формы (и частотные характеристики $\nu_{Re=O}$) меняются местами: зеленая форма с более низкой частотой $\nu_{Re=O}$ отвечает изомеру А, а синяя — изомеру В.

Упоминавшееся выше отсутствие полной корреляции между длиной кратной связи $M=O$ и частотой ее валентных колебаний представляется несколько неожиданным. Это доказывает, что частота $\nu_{M=O}$ не является характеристической; она явно зависит от тонких нюансов состава соединения в целом.

Кроме того, тип изомера трансвлияния определяется не основностью всей совокупности лигандов, а основностью и способностью к π -донорному взаимодействию с металлом L_{trans} -лиганда: его относительно низкая донорная способность стимулирует устойчивость изомера А, а склонность к π -донированию способствует переходу к В-форме. Хлор удовлетворяет обоим требованиям. В зависимости от обстоятельств он может либо почти не участвовать, либо существенно участвовать в π -донировании на металл.

Подводя итог сказанному выше, отметим два момента.

Во-первых, изомерия трансвлияния определяется перераспределением σ - и π -взаимодействий по координате $O=M-L_{trans}$. В рамках предельных канонических форм изомер А можно описать как $O \equiv M - L_{trans}$, а изомер В как $O=M \equiv L_{trans}$. В сущности, в соединениях [MoOCl₂·(PPhEt₂)₃] (Vb) и *цис*-[$ReOCl_3(PPhEt_2)_2$] (VIb) связи $O-M$ следует рассматривать как двойные, а не как тройные, а связи $M-Cl_{trans}$ — как двойные, а не как одинарные, т. е. имеет место изомерия аксиального π -связывания.

Приведенные примеры показывают, что атом хлора может выступать и как обычный σ -ацидный лиганд, и, в определенных условиях, как кратносвязанный лиганд (с существенным участием в π -донировании).

Во-вторых, преимущественное образование того или иного изомера трансвлияния (и соответствующее распределение электронной плотности по аксиальной координате) в определенных условиях зависит не

Таблица 3

Геометрические параметры и значения $\nu_{M=O}$ для изомеров трансвлияния смешанных галоген-фосфиновых комплексов d^2 -таллов

Соединение	Изомер	Цвет	Длины связей, Å			Δ , Å	$\Delta_{M=O}^*$, Å	$\nu_{M=O}$, см ⁻¹	Ссылки
			$M=O$	$M-L_{trans}$	$M-L_{cis}$				
<i>транс</i> -[ReOCl ₃ (PPhEt ₂) ₂] <i>цис</i> -[ReOCl ₃ (PPhEt ₂) ₂]	A	Зеленый	1,660	2,445 (Cl)	2,400 (Cl)	+0,045	0,209	975	[18, 19, 37]
	B	Синий	1,869	2,294 (Cl)	2,389 (Cl)	-0,095		986	[31, 37]
<i>цис</i> -[MoOCl ₂ (PPhMe ₂) ₃]	A	Синий	1,676	2,551 (Cl)	2,464 (Cl)	+0,087	0,124	954	[27, 32]
	B	Зеленый	1,80	— (Cl)	— (Cl)	—		943	[27, 35]
<i>цис</i> -[MoOCl ₂ (PPhEt ₂) ₃]	B	Зеленый	1,801	2,424 (Cl)	2,482 (Cl)	-0,058	—	940	[27, 34]
<i>цис</i> -[MoOCl ₂ (PMePh ₂) ₃]	A	Зеленый	1,667	2,509 (Cl)	2,466 (Cl)	+0,043	—	945	[27, 30]
<i>цис</i> -[MoO(NCO) ₂ (PPhEt ₂) ₃]	A	Синий	1,684	2,180 (NCO)	2,095 (NCO)	+0,085	—	940	[27, 30]

* $\Delta_{M=O}$ — разность длин связей $M=O$ в двух изомерах (для Re(V) «синий» — «зеленый», для Mo(IV) «зеленый» — «синий»).

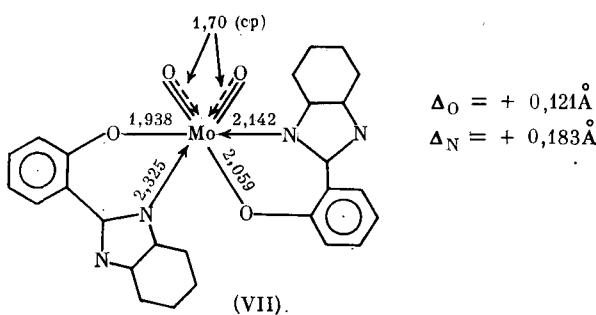
только от нюансов состава, но и от особенностей размещения остальных лигандов (комpleксы Re).

Не исключено, что переход от одного изомера к другому в ацидо-фосфиновых комплексах анионного или катионного типа (например, $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OCl}_3(\text{PR}_3)_2]^-$ или $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{PR}_3)_3]^+$) может определяться и природой внешнесферного иона или даже наличием или отсутствием сольватных молекул воды, как в случае анионных комплексов Mo(IV) состава $\text{Kat}_2[\text{MoO}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, рассмотренных выше.

V. АНАЛИЗ РАСПОЛОЖЕНИЯ ХЕЛАТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ В ОКСОКОМПЛЕКСАХ d^0 - и d^2 -МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим еще один важный аспект выбора *транс*-партнера оксолиганда в комплексах d^0 - и d^2 -металлов. Речь пойдет о расположении в оксокомplexах анионных хелатных лигандов, имеющих ацидный (X^-) и нейтрально-донарный (A) координационно активные атомы.

Для d^0 -металлов этот вопрос однозначно решается в полном соответствии с принципом самосогласованности. В *транс*-положении к кратной связи всегда находится нейтрально-донарный «конец» хелатного лиганды A, неподеленная пара которого легче «приспособливается» к требованиям *транс*-активного кратносвязанного лиганды. Примерами могут служить структуры диоксокомplexов Mo(VI) с анионами гидроксамовых кислот с разными сольватными молекулами $\text{MoO}_2\text{L}_2 \cdot \text{A}$, где $\text{HL} = \text{PhCONHOH}$, $\text{A} = \text{MeCOEt}$ [38], Et_2COOH [39] и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ [40]; $\text{HL} = \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$, $\text{A} = 2\text{H}_2\text{O}$ [41], в которых *транс*-позиции к оксолигандам занимают донорные атомы лиганды O(C), *цис*-позиции — ацидные O(N). Во всех этих и других оксокомplexах d^0 -металлов⁶ *транс*-удлинение составляет, как правило, 0,15—0,30 Å. Нам известен лишь один пример нарушения общего правила ориентации ацидно-донарного хелатного лиганды в комплексах d^0 -металлов. В структуре $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}_2^{(2)}] \cdot 2\text{EtOH}$ (VII), где $\text{L}^{(2)} = 2\text{-о-гидроксифенилбензимидазол}$, два хелатных (O, N) лиганды $\text{L}^{(2)}$ координируются металлом по-разному.

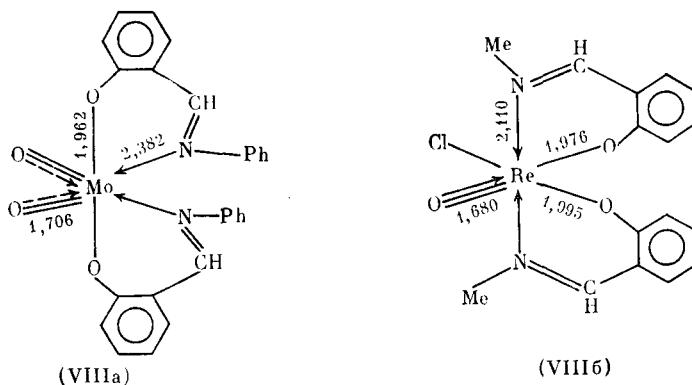


Один из них координирован обычным способом — в *транс*-позиции к кратной связи расположен нейтрально-донарный атом N, тогда как другой лиганд претерпевает «обращение», в результате которого в *транс*-позиции ко второму оксатому располагается ацидный «конец» $\text{L}^{(2)}$ — атом O. При этом обе связи лигандов с металлом, занимающие *транс*-положения к связям $\text{Mo}=\text{O}$, ослаблены, хотя и в разной степени. Величина Δ для связи $\text{Mo}-\text{N}$ составляет +0,183 Å, а для связи $\text{Mo}-\text{O}$ +0,121 Å. Причина обращения одного из двух лигандов $\text{L}^{(2)}$ не очевидна. Возможно, это связано со способом получения комплекса. Следует также обратить внимание на то обстоятельство, что связь M—O₁ первого из двух лигандов, занимающая третью *цис*-позицию к обеим связям $\text{Mo}=\text{O}$, также существенно укорочена (до 1,938 Å), т. е., по существу, также является кратной. Поэтому для второго хелатного лиганды

⁶ Полная сводка геометрических параметров мономерных октаэдрических комплексов Mo с хелатными лигандами и связями Mo—O и Mo—N, занимающими *транс*-позицию к $\text{Mo}=\text{O}$, приведена в работах [42, 43].

предпочтение одной ориентации перед другой возможной не столь уж важно: в любом случае атом N_L оказывается в *транс*-позиции к кратной связи $M=O$ или $M\leftarrow O_L$.

Приведем еще один пример типичного для оксокомплексов d^0 -металлов расположения хелатного лиганда. В исследованном нами салицил-ал- N -фенилиминатном комплексе $[MoO_2(Ph-Sal)_2]$ (VIIIa) [43] оба хелатных лиганда ориентированы в соответствии с требованием самосогласованности: в *транс*-позициях к кратным связям находятся донорные «концы» хелатов (иминные атомы N), в *цик*-позициях — ацидные (гидроксильные атомы O). *транс*-Удлинение Δ' составляет в среднем 0,21 Å.



Этот пример особенно интересен при сравнении с однотипными комплексами d^2 -металлов $Re(V)$ и $Tc(V)$: $[ReOCl(Me-Sal)_2]$ (VIIIb) [45] и $[TcOCl(Ph-Sal)_2]$ [46]. Сопоставление этих комплексов позволяет рельефно выявить различия в координации хелатныхmonoанионных лигандов в d^0 - и d^2 -комплексах. Во-первых, происходит «обращение» хелатного лиганда: в *транс*-позицию к кратной связи в d^2 -комплексах перемещается ацидный атом O лиганда $R-Sal$. Во-вторых, *транс*-удлинение в комплексах d^0 -металлов сменяется в случае d^2 -металлов небольшим, но четко проявляющимся *транс*-укорочением связей $M—O(Sal)$ (в данном случае на 0,019 и 0,05 Å соответственно в комплексах $Re(V)$ и $Tc(V)$).

Этот результат не случаен, то же самое характерно для целого ряда мономерных октаэдрических d^2 -комплексов $Re(V)$ сходного состава, включающих лиганды $R-Sal$ [47—49] (табл. 4). Во всех этих структурах O,N -хелатные лиганды координируются с металлом аналогичным способом (ацидный атом O занимает *транс*-позицию, а донорный атом N — *цик*-позицию относительно $O_{оксо}$), т. е. наблюдается «обращение» по сравнению с комплексами d^0 -металлов. В частности, из семи теоретически возможных изомеров $[ReOCl(PPh_3)(Me-Sal)]$ (рис. 3) в кристаллическом состоянии выделены только два — *цик*(А) и *транс*(Б) — и в структуре обоих [47] в *транс*-позиции к оксоатому располагается атом O (а не N) лиганда $Me-Sal$. Точно так же в обоих конформационных изомерах *транс*- $[ReOB_{2-}(PPh_3)(Ph-Sal)]$ [48, 49] *транс*-позицию к атому O (оксо) занимает атом $O(Ph-Sal)$, а атом $N(Ph-Sal)$ находится в *транс*-позиции к фосфиновому лиганду.

Причина этого достаточно очевидна. Атом кислорода, непосредственно связанный с бензольным кольцом, является проводником π -взаимодействия с кольца на металл, а атом азота, отделенный от ненасыщенной группировки CH_2 -группой, таковым не является. В соответствии с этим в комплексах d^1 -металлов связь $M—O(Sal)$ располагается в *цик*-позиции, а в комплексах d^2 -металлов — в *транс*-позиции к связи $M=O$.

Из табл. 4 видно, что связи $Re—O$ (хелат), *транс* к $Re=O$, в шести комплексах в среднем на 0,03 Å короче единственной связи $Re=O$ (хелат), *цик* к $Re=O$, в соединении $[ReOCl(M-Sal)_2]$ [47]; одновременно

Таблица 4

Геометрические параметры монооксокомплексов $d^3\text{-M(V)}$ ($\text{M} = \text{Re, Tc}$) с бидентатными (O,N) и тридентатными (O,N,O) органическими лигандами

Соединение *	Длины связей, Å			Δ , Å	Ссылки
	$\text{M}=\text{O}$	$\text{M}-\text{O}_{trans}$	$\text{M}-\text{N}(\text{O})_{cis}$		
$\text{ReOCl}(\text{Me-Sal})_2$	1,680	1,976	1,995 (O), 2,111 (N) _{cp}	-0,049	[45]
<i>транс</i> -[$\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Me-Sal})$]	1,701	1,949	2,125 (N)	—	[47]
<i>цис</i> -[$\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Me-Sal})$]	1,660	1,955	2,150 (N)	—	[47]
<i>транс</i> -[$\text{ReOBr}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph-Sal})$] (трикл.)	1,680	1,972	2,141 (N)	—	[48]
<i>транс</i> -[$\text{ReOBr}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph-Sal})$] (монокл.)	1,683	1,937	2,173 (N)	—	[49]
[$\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Salen}) \cdot \text{CHCl}_2$	1,680	1,925	2,150 (N)	—	[50]
$\text{TcOCl}(\text{Ph-Sal})_2$	1,67	1,94	1,99 (O), 2,155 (N) _{cp}	-0,05	[46]
$\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)\{\text{PhC(O)NNCMe}_2\}$	1,685	2,013	2,130 (N)	—	[53]
$\text{TcOCl}(\text{ONC}_9\text{H}_5\text{Me})_2$	1,649	1,994	1,947 (O), 2,197 (N) _{cp}	+0,047	[54]
$\text{TcO}(\text{ONC}_9\text{H}_6)(\text{O}_2\text{NC}_{13}\text{H}_{19})$	1,659	2,014	2,007 (O) _{cp} , 2,130 (N) _{cp}	+0,007	[55]

* Обозначения: Sal — салицилдиниминат, Salen — этилен-*бис*-(салицилдиниминат).

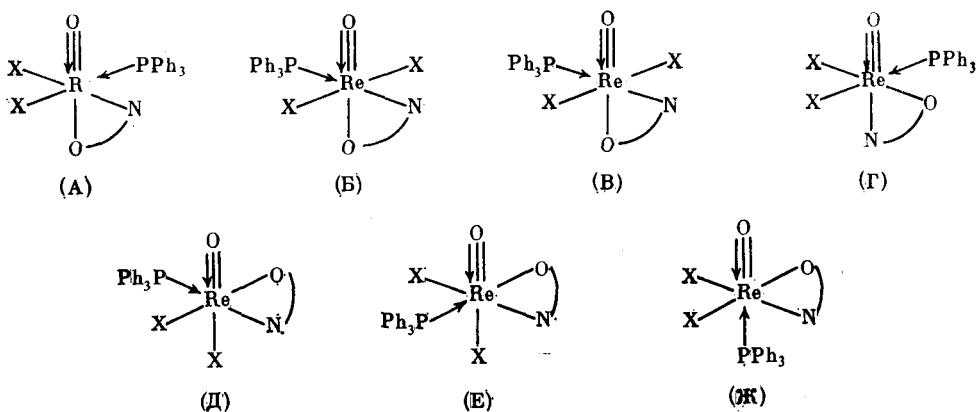
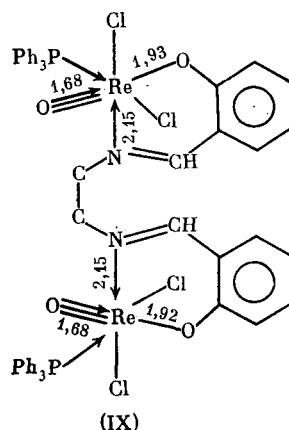


Рис. 3. Теоретически возможные геометрические изомеры комплексов d^2 -Re(V) типа $\text{ReOX}_2(\text{PPh}_3)(\text{R-Sal})$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{R}=\text{Ph}, \text{Me}$

длина этих связей на столько же меньше стандартного расстояния Re—OH, равного 2,00 Å [4] ($\Delta'=0,032$ Å), и примерно на 0,07 Å меньше суммы ковалентных радиусов рения и кислорода (2,04 Å по Полингу).

Еще более резко укорочена связь Re—O(Sal), находящаяся в *транс*-положении к Re=O в димерном комплексе d^2 -Re(V): $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)]_2 \cdot (\mu\text{-Salen}) \cdot \text{CHCl}_2$ (IX) [50].

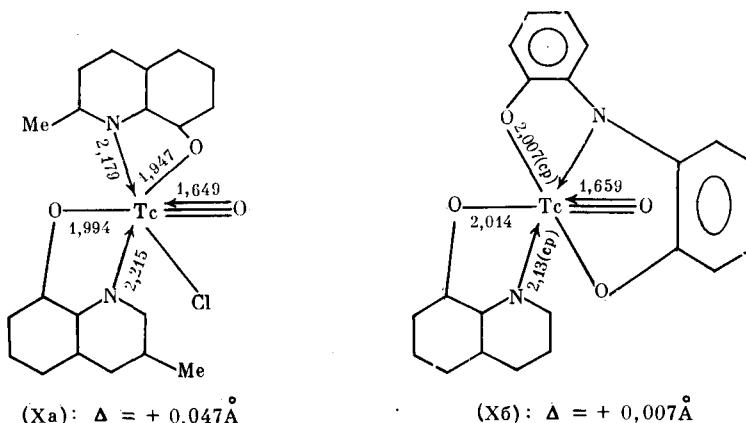


Длина этой связи составляет в среднем 1,925 Å ($\Delta'=0,075$ Å). В целом расстояния Re—O(Sal) (*транс* к Re=O) для шести комплексов d^2 -Re(V), содержащих салицилидениминатные лиганды [45, 47—50], находятся в интервале 1,925—1,976 Å (средняя величина 1,963 Å) и в среднем несколько меньше расстояний Re=O(Sal) (*транс* к Re—Cl) в комплексах *мер*- $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{Ph-Sal})(\text{PPhMe}_2)]$ (1,970 Å) [51] и *цис*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{Ph-Sal})(\text{PPhMe}_2)_2]$ (1,990 Å) [52].

Тот же способ координации бидентатного Ph-Sal с аналогичным укорочением связи M—O(Sal) обнаружен и в соединении пятивалентного технеция, $\text{TcOCl}(\text{Ph-Sal})_2$ [46]: связь Tc—O(Sal) в *транс*-позиции к $\text{Tc}\equiv\text{O}$ (1,94 Å) на 0,05 Å короче аналогичной связи Tc—O(Sal) второго бидентатного лиганда.

В некоторых случаях «обращение» лиганда ацидным центром в *транс*-позицию к кратно связанным лиганду не сопровождается укорочением связи $\text{M—L}_{\text{транс}}$. Это, в частности, относится к комплексам $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)\{\text{PhC(O)NNCMe}_2\}]$ [53], $[\text{TcOCl}(\text{ONC}_2\text{H}_5\text{Me})_2]$ (Xa) [54] и $\text{TcOL}^{(2)}\text{L}^{(3)}$, где $\text{L}^{(2)}$ — бидентатный 8-оксихинолинатный, а $\text{L}^{(3)}$ —

тридентатный N-(2-оксиофицил) салицилидениминатный лиганда (Хб) [55].



В первом из них связь $\text{Re}-\text{O}_{\text{trans}}$ имеет длину $2,013 \text{ \AA}$, во втором (Xa) $\text{Tc}-\text{O}_{\text{trans}} = 1,994 \text{ \AA}$ (на $0,047 \text{ \AA}$ длиннее аналогичной связи $\text{Tc}-\text{O}_{\text{cis}}$ второго бидентатного лиганда), а в третьем (Xb) $\text{Tc}-\text{O}_{\text{trans}} = 2,014 \text{ \AA}$ (в среднем на $0,007 \text{ \AA}$ длиннее обеих связей $\text{Tc}-\text{O}_{\text{cis}}$). Однако во всех трех соединениях расстояния $\text{M}-\text{O}_{\text{trans}}$ не превышают стандартной длины ординарной связи в шести- и семикоординационных комплексах (например, длина связи $\text{Tc}-\text{O}$ составляет $2,02 \text{ \AA}$, по данным [56]).

По спектральным данным (ИК-, ПМР- и масс-спектры) строение, сходное с описанными выше комплексами, имеют еще семь комплексов общей формулы $\text{Mo}(\text{L}^{(3)})$ (R-Sal), где $\text{M} = \text{Tc}$, Re ; $\text{R} = \text{H}$, Me , Ph [55]: в транс-позиции к атому O (оксо) размещается фенольный (заряженный) атом кислорода бидентатного салицилидениминатного лиганда R-Sal.

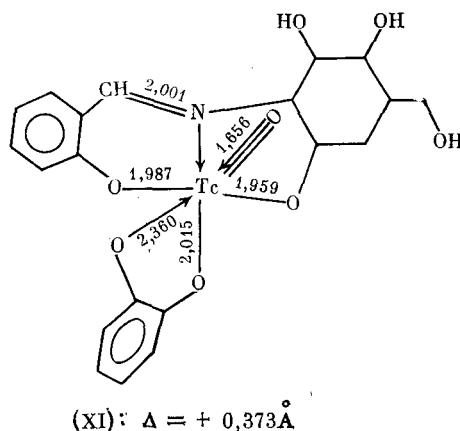
Итак, из сказанного выше следует, что транс-партнером оксолиганда в d^2 -комплексах $\text{Re}(\text{V})$ и $\text{Tc}(\text{V})$, в отличие от комплексов d^0 -металлов, является ацидный (а не нейтрально-донорный) «конец» хелатного лиганда.

Авторы оригинальных исследований [45—50, 53—55], по-видимому, прошли мимо значимости этого результата. Нам же представляется несомненным, что он является следствием проявления одновременно двух тенденций, о которых говорилось выше — совокупность σ -донорных и π -дативных свойств лиганда⁷. Поэтому не следует ожидать, что аналогичное «обращение» хелатных лигандов в комплексах d^2 -металлов будет происходить во всех случаях: все зависит от возможности и степени участия ацидного «конца» хелата в π -связывании с металлом. Очевидно, что «обращение» должно быть характерной чертой ненасыщенных хелатных систем. По способу расположения хелатного лиганда в оксокомплексах d^2 -металлов и степени сокращения связи $\text{M}-\text{O}_\text{L}$ можно судить о степени участия его π -электронов в образовании связи с металлом.

Примером комплекса d^2 -металла, в котором транс-позицию к связи $\text{M}=\text{O}$ занимает донорный «конец» хелатного лиганда, может служить $\text{TcOL}^{(3)}\text{L}^{(2)}$, где $\text{L}^{(3)}$ — дианион N-салицилиден-*D*-глюкозамина (Glusal), $\text{L}^{(2)}$ — моноанион салицилальдегида (Sl_a) (XI) [58].

В этом соединении в транс-позиции к оксолиганду находится карбонильный атом O лиганда Sl_a, тогда как ацидный фенольный атом

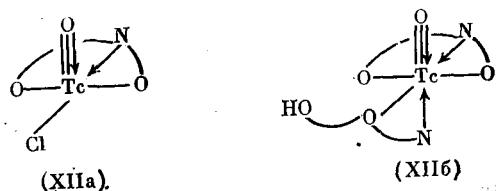
⁷ Следует упомянуть о предположении, что транс-диоксокомплексы d^2 -металлов образуются только в присутствии лигандов L, являющихся чистыми σ -донорами (слабыми π -донорами), например, в присутствии тетрааазациклогексана (структура транс-[$\text{TcO}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] [57]). По мнению авторов [57], соединения транс- TcO_2^+ не могут образоваться в присутствии салицилидениминатных лигандов.



(XI): $\Delta = + 0,373 \text{ \AA}$

O(Sla) занимает *цикло*-позицию относительно связи Tc=O (и *транс*-позицию относительно атома N лиганда Glusal). При этом связь Tc—O_{транс} (2,360 Å) резко удлинена по сравнению со связями Tc—O_{цикло} (1,959—2,015 Å): величина Δ составляет +0,373 Å. Этот пример, однако, нельзя считать характерным, так как фенольный атом кислорода в принципе является хорошим проводником π -взаимодействия и можно ожидать, что именно он займет *транс*-позицию к связи Tc=O.

Наиболее вероятной причиной реориентации лиганда L⁽²⁾ авторы [58] считают специфику исходной реакции, протекающей в условиях кинетического контроля. Комплекс [TcO(Glusal)(Sla)] получен при взаимодействии TcOCl₄⁻ с пятикратным избытком GlusalH₂ в метаноле. Присутствие хелатирующего лиганда Sla в конечном продукте не является результатом гидролиза лиганда Glusal²⁻ до координации, так как прямая реакция TcOCl₄, GlusalH₂ и SlaH₂, взятых в стехиометрическом соотношении 1:1:1, не приводит к образованию [TcO(Glusal)(Sla)]. Более того, исходная реакция легко протекает только в среде метанола (и лишь с малым выходом в среде EtOH), тогда как в ацетоне, тетрагидрофуране и диметилсульфоксиде реакция не идет. По мнению авторов, роль растворителя очень велика: ТГФ, Me₂SO и ацетон способствуют быстрому гидролизу GlusalH₂ с образованием SlaH и глюкозамина, тогда как в MeOH лиганд GlusalH₂ устойчив в течение долгого времени. Авторы полагают, что исходная реакция может происходить постадийно с последовательным присоединением двух лигандов GlusalH₂ и образованием двух интермедиатов: квадратно-пирамидального [TcOCl(Glusal)] с тридентатным (O,N,O)-лигандом Glusal²⁻ в плоскости основания пирамиды (XIIa) и октаэдрического [TcO(Glusal)·(GlusalH)], в котором бидентатный лиганд GlusalH⁻ координирован ацидным атомом O(фенол) в *цикло*-позиции и нейтральным атомом N(имин) в *транс*-позиции к оксолиганду (XIIb).



Такой способ координации облегчает прямое присоединение образовавшегося при гидролизе GlusalH⁻ лиганда Sla⁻ через карбонильный атом O, так как связь Tc—N(Glusal) ослабляется в наибольшей степени.

Таким образом, можно предположить, что в данном случае термодинамически менее выгодный способ координации лиганда Sla с металлом определяется условиями протекания реакции.

Из рассмотренного материала можно заключить, что проблема взаимного размещения лигандов в комплексах, содержащих кратно связанные лиганды, далеко еще не исчерпана, и дальнейшие исследования могут вскрыть много новых и неожиданных нюансов как в общем строении комплексов, так и в значениях геометрических параметров, характеризующих взаимное влияние лигандов. В особенности это касается комплексных соединений d^2 -металлов, строение которых, судя по всему, определяется совокупным действием нескольких противоположных тенденций, включая кинетические факторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М. А., Гилинская Э. А.//Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1966. С. 126 (Итоги науки и техники).
2. Буслаев Ю. А., Щербаков В. А.//Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 345.
3. Griffith A., Wicking C.//J. Chem. Soc. A. 1968. P. 379.
4. Порай-Кошиц М. А.//Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. Shustorovich E. M., Porai-Koshits M. A., Buslaev Yu. A.//Coord. Chem. Revs. 1975. V. 17. P. 1.
7. Пинскер Г. З.//Кристаллография. 1966. Т. 11. С. 736.
8. Красочка О. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ФИХФ АН СССР, 1972. 168 с.
9. Gловиак T. Diss. Wroclaw: Universitet. 1967. 148 p.
10. Beyer H., Clemers O., Krebs B.//Angew. Chem. 1968. B. 80. S. 286.
11. Ciani G., Sironi A., Beringolli T. et al.//Inorg. chim. acta. 1986. V. 113. P. 61.
12. Weighardt K., Backes-Dahmann G., Holzbach et al.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1983. B. 499. S. 44.
13. Robinson P. R., Shlemer E. O., Murmann R. K.//Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 2035.
14. Linkoln S., Koch S. A.//Ibid. 1986. V. 25. P. 1594.
15. Weighardt K., Backes-Dahmann G., Holzbach W. et al.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 773.
16. Сергиенко В. С., Борзунов В. К., Порай-Кошиц М. А.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. С. 1141.
17. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О.//Координац. химия. 1975. Т. 1. С. 1271.
18. Pearson R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3533.
19. Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А.//Координац. химия. 1982. Т. 8. С. 251.
20. Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А., Мистрюков В. Э.//Там же. 1982. Т. 8. С. 230.
21. Graziani R., Casellato U., Rossi R. et al.//J. Cryst. Spectr. Res. 1985. V. 15. P. 573.
22. Буслаев Ю. А., Кокунов Ю. В., Бочкарёва В. А. и др.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 355.
23. Kamenar B., Prout C. K.//J. Chem. Soc. A. 1970. P. 2379.
24. Ciani G. F., d'Alfonso G., Romiti P. et al.//Inorg. chim. acta. 1983. V. 72. P. 29.
25. Lock C. J. L., Turner G.//Canad. J. Chem. 1977. V. 55. P. 333.
26. Fackler P. H., Kastner M. E., Clarke H. J.//Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 1941.
27. Butcher A. V., Chatt J.//J. Chem. Soc. A. 1970. P. 2652.
28. Carmona E., Galindo A., Sanchez L. et al.//Polyhedron. 1984. V. 3. P. 347.
29. Yong C. G., Enemark J. H.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4416.
30. Cotton F. A., Diebold M. P., Roth W. J.//Ibid. 1987. V. 26. P. 2848.
31. Порай-Кошиц М. А., Сергиенко В. С., Шарипов Х. Т.//XVI Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соед.: Тез. докл. Красноярск, 1987. Т. 2. С. 351.
32. Manojlovic-Muir L.//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 2796.
33. Chatt J., Manojlovic-Muir L., Muir K. W.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 655.
34. Manojlovic-Muir L., Muir K. W.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 689.
35. Haymore B. L., Goddard W. A., Alison J. C.//Proc. 23rd Intern. Conf. Coord. Chem. 1984. P. 535.
36. Котегов К. В., Кукушкин Ю. Н., Кабилов Н. К. и др.//Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. С. 1008.
37. Кабилов Н. К., Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. 154 с.
38. Шарипов Х. Т., Махмудова Н. К., Ходашова Т. С. и др.//Координац. химия. 1982. Т. 8. С. 117.
39. Махмудова Н. К., Шарипов Х. Т., Ходашова Т. С. и др.//Там же. 1986. Т. 12. С. 846.
40. Шарипов Х. Т., Махмудова Н. К., Ходашова Т. С. и др.//Там же. 1982. Т. 8. С. 535.
41. Шарипов Х. Т., Махмудова Н. К., Ходашова Т. С. и др.//Там же. 1983. Т. 9. С. 266.

42. Сергиенко В. С., Гарновский А. Д., Порай-Кошиц М. А. и др.//Там же. 1985. Т. 11. С. 1407.
43. Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А., Абраменко В. Л. и др.//Там же. 1985. Т. 11. С. 1399.
44. Pigott B., Thorpe S. D., Sheppard R. N.//*Inorg. chim. acta*. 1985. V. 103. P. L3.
45. Gilly G., Sacerdoti M., Bertolasi V. et al.//*Acta Crystallogr. B*. 1982. V. 38. P. 100.
46. Bandoli G., Mazzi U., Clemente D. A. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982. P. 2455.
47. Bertolasi V., Ferretti V., Sacerdoti M. et al.//*Acta Crystallogr. C*. 1984. V. 40. P. 971.
48. Sacerdoti M., Bertolasi V., Gilli G. et al.//*Ibid*. 1984. V. 40. P. 968.
49. Bertolasi V., Sacerdoti M., Gilli G. et al.//*Acta Crystallogr. B*. 1982. V. 38. P. 426.
50. Bambieri G., Mazzi U., Gilli G. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1978. V. 159. P. 53.
51. Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. P. 613.
52. Ferretti V., Sacerdoti M., Bertolasi V. et al.//*Acta Crystallogr. C*. 1984. V. 40. P. 974.
53. Hursthause M. B., Jayaweera A. S. A., Quick A.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979. P. 279.
54. Wilcox B. E., Heeg M. J., Deutsch E.//*Inorg. Chem.* 1984. V. 23. P. 2962.
55. Mazzi U., Refosco F., Tisato F. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986. P. 1623.
56. Bandoli G., Mazzi U., Roncari E. et al.//*Coord. Chem. Rev.* 1982. V. 44. P. 191.
57. Zuckman S. A., Freeman G. M., Trutner D. E. et al.//*Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 2386.
58. Duatti A., Marchi A., Magon L. et al.//*Ibid*. 1987. V. 26. P. 2182.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва