

Радикальная химия карбониллов железа

Ю.А.Белоусов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (495) 135 – 5085*

Показано, что каталитическое карбонилирование различных соединений с использованием карбонильных комплексов железа основано на двух типах реакций — окислительно-восстановительном диспропорционировании карбонила железа под действием оснований Льюиса и окислительном присоединении кислот Бренстеда и Льюиса к (гидридо)карбонилферрат-анионам, — включающих одноэлектронные стадии инициирования и последующие радикально-цепные превращения. Отмечена роль железокарбонильных анион-радикалов как катализаторов процессов карбонилирования при контролируемом восстановительном потенциале среды. Проанализированы закономерности радикальной химии карбониллов железа и других переходных металлов.

Библиография — 262 ссылки.

Оглавление

I. Введение	46
II. Железокарбонильные анион-радикалы	47
III. Взаимодействие карбониллов железа с основаниями Льюиса. Активирующее комплексообразование	48
IV. Взаимодействие (гидридо)карбонилферрат-анионов с кислотами Бренстеда и Льюиса	51
V. Взаимодействие карбониллов железа с карбонилферрат-анионами	53
VI. Нуклеофильное замещение и каталитические превращения карбониллов железа, индуцируемые переносом электрона	54
VII. Карбонилы железа как восстановители	55
VIII. Каталитические процессы с участием железокарбонильных анион-радикалов	56
IX. Реакции с возможным участием радикальных железокарбонильных комплексов	57
X. Окислительно-восстановительное диспропорционирование карбониллов переходных металлов	58
XI. Заключение	61

I. Введение

Со времени открытия в 1890 г. первых комплексов переходных металлов с СО-лигандами — сначала тетракарбонила никеля,¹ а затем пентакарбонила железа^{2,3} — прошло уже более века, на протяжении которого формировалась химия карбониллов переходных элементов. Решающее влияние на развитие данной области оказали исследования процессов получения углеводородов по Фишеру-Тропшу из синтез-газа (СО + Н₂),^{4–7} а также гидроформилирования органических соединений.⁸ Во всех этих процессах карбонилы металлов используются в качестве катализаторов. Основными достижениями этих исследований можно считать разработку гомогенных каталитических систем для синтеза Реппе и возможность замены синтез-газа на водяной газ (СО + Н₂О).⁹ Поскольку ключевым компонентом газовых смесей СО + Н₂ и СО + Н₂О является монооксид углерода, механизм действия катализаторов на основе переходных

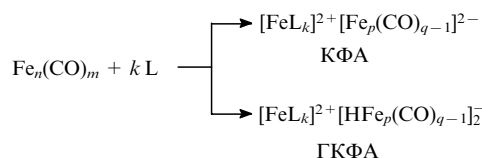
элементов должен определяться закономерностями химии карбониллов металлов. Структурные и химические аналогии между поверхностью металлов с адсорбированными на ней молекулами СО и карбонильными комплексами металлов позволяют использовать последние в качестве простых моделей каталитических процессов, поскольку исследования гетерогенных превращений часто очень трудоемки (см., например,^{5–7, 10, 11}).

Используя источники энергии, альтернативные невозобновляемым нефти и природному газу, человечество в ближайшем будущем, может быть, и решит энергетическую проблему, однако для крупнотоннажного органического синтеза альтернативы углеводородному сырью нет. По мере истощения нефтяных запасов обязательно встанет вопрос о переходе нефтехимической промышленности на альтернативное сырье^{5, 6, 12} — например, на углеводороды и другие органические продукты, полученные из СО. Несмотря на отдельные успешно используемые процессы конверсии СО, в большинстве случаев по экономическим причинам они пока не могут составить конкуренцию процессам нефтехимии. Основная проблема связана с поиском недорогих катализаторов, способных селективно работать в мягких условиях. Для этого необходимы детальные исследования поведения различных координационных соединений в реакциях с СО. Наиболее перспективными считаются комплексы карбониллов железа, интерес к которым обусловлен их доступностью, стабильностью и высокой каталитической активностью в различных превращениях.

Ю.А.Белоусов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории механизмов химических реакций ИНЭОС РАН. Телефон: (495) 135 – 9221, e-mail: belyur@ineos.ac.ru
Область научных интересов: металлоорганическая химия переходных элементов, биомедицинская химия, термодиссоциация металлоорганических соединений, утилизация и переработка ирритантов.

Дата поступления 18 июля 2006 г.

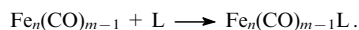
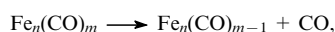
В начале 1930-х гг. Хиббер с соавт. начал изучать свойства карбониллов железа, в частности их взаимодействие с основаниями Льюиса (цит. по работам^{13, 14}). Он показал, что преобладающим маршрутом таких реакций является двух-электронное окислительно-восстановительное диспропорционирование с образованием солей Fe^{2+} с карбонил-феррат-анионами (КФА), имеющими двойной отрицательный заряд ($2-$), и(или) их протонированными аналогами — однозарядными гидридокарбонилферрат-анионами (ГКФА).



$n = 1, m = 5; n = 2, m = 9; n = 3, m = 12; p = 1, q = 5; p = 2, q = 9;$
 $p = 3, q = 12; p = 4, q = 14; 2 \leq k \leq 6; \text{L} — \text{нуклеофильный лиганд}$
 (основание Льюиса в нейтральной форме).

Кроме того, в этих реакциях могут образовываться продукты замещения СО-групп на нуклеофильные лиганды, а также протекать перегруппировки металлоостова с изменением числа атомов металла в кластере. В настоящее время получен большой ряд карбонильных комплексов железа, содержащих различные функциональные группы.^{15, 16}

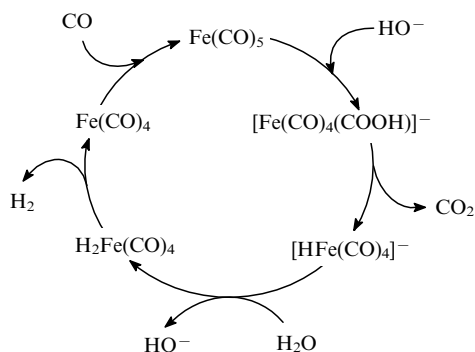
Определяющее значение для выявления каталитической активности карбониллов железа имеют исследования механизмов их превращений. Последние принято описывать с помощью схем, включающих 16-электронные координационно-ненасыщенные частицы. Например, для процессов замещения предложена следующая последовательность реакций:^{2, 5, 14–16}



$n = 1, m = 5; n = 2, m = 9; n = 3, m = 12; \text{L} — \text{нуклеофильный лиганд}.$

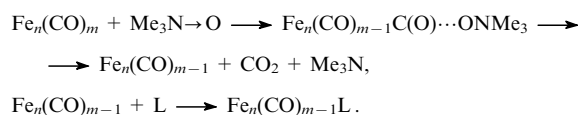
Другим примером превращений с участием карбонильных комплексов железа является предложенная Петтитом и соавт.¹⁷ каталитическая схема конверсии водяного газа (схема 1), которая с незначительными изменениями использовалась этими авторами и для объяснения механизма синтеза Реппе. В наиболее полном и обобщенном виде такая схема представлена Кингом с соавт.^{19, 20} На первой стадии каталитического цикла происходит нуклеофильное присоединение основания к карбонильному лиганду с последующим декарбоксилированием и образованием гидридокарбонил-феррат-аниона. Схема содержит две окислительно-восстановительные реакции.

Схема 1



Аналогично происходит замещение СО-групп на нуклеофильные лиганды при активации карбониллов железа триметиламинооксидом (схема 2).^{21–24}

Схема 2



Три приведенные выше схемы объединяет общая, сформировавшаяся более чем за столетие, парадигма о главенствующей роли 16-электронных промежуточных частиц в процессах превращения карбониллов металлов. Она оформлена в виде правила Толмена,²⁵ согласно которому преимущественный путь таких реакций состоит в последовательном образовании 18-, 16- и 18-электронных комплексов ($18e \rightarrow 16e \rightarrow 18e$).

Образование координационно-ненасыщенных 16-электронных промежуточных частиц, например $\text{Fe}(\text{CO})_4$, постулируется на основании их регистрации методом ИК-спектроскопии в газовой фазе^{26, 27} и в матрицах инертных газов при 4–20 К.^{28–31} Однако обнаружить в растворе $\text{Fe}(\text{CO})_4$ удалось лишь недавно при УФ-фотолизе пентакарбонила железа с использованием фемтосекундной ИК-спектроскопии; время жизни такой частицы составило 660 пс ($6.6 \cdot 10^{-10}$ с).^{32, 33} Очевидно, что специальные условия флэш-фотолиза и столь малые времена жизни тетракарбонила железа ставят под сомнение его участие в жидкофазных процессах.

II. Железокарбонильные анион-радикалы

Наряду с нейтральными и заряженными карбонильными комплексами железа, содержащими четное число электронов, могут существовать производные железа с нечетным числом электронов. Речь идет о железокарбонильных анион-радикалах (ЖКАР) $[\text{Fe}_n(\text{CO})_m]^{-\cdot}$ ($n = 1, m = 5; n = 3, m = 12$) и $[\text{Fe}_n(\text{CO})_{m-1}]^{-\cdot}$ ($n = 1, m = 5; n = 2, m = 9; n = 3, m = 12; n = 4, m = 14$), которые генерируются различными путями.

Электрохимическое одноэлектронное восстановление карбониллов железа с образованием ЖКАР в различных растворителях изучали полярографическим методом на ртутных капельных электродах^{34–39} и с помощью циклической вольтамперометрии на платиновых,^{37–41} золотых^{42, 43} и стеклографитовых электродах.³⁹

Железокарбонильные анион-радикалы получали также химическим путем: из карбониллов железа под действием сильных восстановителей, таких как щелочные металлы или бензофенонкетил натрия,^{44–46} либо окислением карбонил-феррат-анионов, например, солями феррициния или селен-бра.^{46, 47} Железокарбонильные анион-радикалы образуются также при УФ- и ^{60}Co γ -облучении соответствующих карбониллов железа или КФА.^{43, 45, 48–52}

Образование $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-\cdot}$ в матрицах инертных газов при низких температурах наблюдали в тех же экспериментах, в которых были зарегистрированы 16-электронные частицы $\text{Fe}(\text{CO})_4$,^{31, 53, 54} причем для подавления образования моно- и полиядерных железокарбонильных анион-радикалов в систему добавляли стабилизатор — 0.02% CCl_4 (механизм действия см. в разделе VII).³¹ Анион-радикал $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-\cdot}$ в матрицах Ne или Ar имеет симметрию C_{3v} , а в его ИК-спектре наблюдается частота поглощения СО-групп при 1859.7 см^{-1} (в Ne) или 1853.5 см^{-1} (в Ar).^{31, 48, 53, 54}

В ИК-спектре $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{-\cdot}$ в ТГФ присутствуют только сигналы терминальных СО-групп ($\nu_{\text{CO}} = 2057$ (оч. сл.),[†] 2017 (сл.), 1984 (оч. с.), 1966 (ср.), 1933 (сл.), 1922 см^{-1} (сл.,

[†] Использованы следующие обозначения для интенсивностей полос: оч. — очень, сл. — слабая, с. — сильная, ср. — средняя; пл. (плечо) — сигнал в виде плеча на другом сигнале.

Таблица 1. Данные ЭПР-спектров ЖКАР и их гидридных аналогов.

Частица	g	a, мТл (число ядер)			Температура, °C	Растворитель	Ссылки
		¹ H	¹³ C	⁵⁷ Fe			
[Fe(CO) ₄] ^{-•} (1)	2.0486				-80	THF, MTHF	43, 49
[Fe ₂ (CO) ₈] ^{-•} (2)	2.0385			3.7 (2)	-80	THF	46
[Fe ₃ (CO) ₁₁] ^{-•} (3)	2.0497			5.2 (1)	-80	THF	46
[Fe ₃ (CO) ₁₂] ^{-•} (4)	2.0016		3.55 (12)	3.1 (3)	-80	THF	46
[Fe ₄ (CO) ₁₃] ^{-•} (5)	2.0134		16.2 (3), 14.2 (3), 2.5 (6), 7.9 (1)	1.27 (3), 5.8 (1)	-80	THF	46
[HFe(CO) ₄] [•] (6)	2.0545	22.60 (1)			-110	n-C ₅ H ₁₂	49
[HFe ₂ (CO) ₈] [•] (7)	2.0122	22.22 (1)	12.37 (2)		-110	n-C ₅ H ₁₂	49
	2.0120	22.2 (1)	12.3 (2)	3.60 (2)	-100	n-C ₅ H ₁₂ , cyclo-C ₃ H ₆	58
[HFe ₃ (CO) ₁₁] [•] (8)	2.0641	18.95 (1)	10.0 (3)		-80	n-C ₅ H ₁₂	49
	2.0635	18.4 (1)			-80	THF	58
[H ₃ Fe(CO) ₃] [•]	2.0459	24.9 (2), 2.9 (1)			-80	n-C ₅ H ₁₂	49
H ₃ Fe ₂ (CO) ₇ [•]	2.0161	16.7 (1), 5.0 (2)			-80	n-C ₅ H ₁₂	49
[H ₂ Fe(CO) ₃] ^{-•} (9)	2.0529	22.2 (2)			-110	MTHF	59
[H ₂ Fe ₂ (CO) ₇] ^{-•} (10)	2.0435	22.4 (2)			-80	MTHF	59
[H ₂ Fe ₃ (CO) ₁₀] ^{-•} (11)	2.0489	24.2 (2)			-40	MTHF	59

Примечание. MTHF — 2-метилтетрагидрофуран.

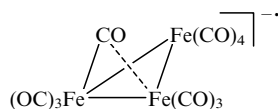
пл.),^{55, 56} а для раствора в водном ТГФ, содержащем NaOH, характерно изменение спектра ($\nu_{\text{CO}} = 2057$ (оч. сл.), 2019 (оч. сл., пл.), 1982 (оч. сл.), 1969 (ср.), 1960 (ср., пл.), 1933 (сл.), 1916 см⁻¹ (сл., пл.)).⁵⁷

В работах^{38, 44–46, 49, 58, 59} изучены спектры ЭПР железокарбонильных анион-радикалов в различных растворителях в широком диапазоне температур. Параметры ЭПР-спектров ЖКАР и их гидридных аналогов (g-фактор и константы сверхтонкого расщепления a на ядрах ¹H, ¹³C и ⁵⁷Fe) представлены в табл. 1.

Известны также железокарбонильные анион-радикалы, в которых одна или несколько СО-групп замещены на фосфинные или фосфитные лиганды.^{37, 44, 45, 60, 61}

Низкотемпературные ЭПР-спектроскопические исследования строения ЖКАР в кристаллических матрицах и твердых растворах проведены в работах^{47, 50–52, 62, 63}.

Наиболее устойчивый железокарбонильный анион-радикал — [Fe₃(CO)₁₁]^{-•} — был препаративно выделен в виде солей с катионами бис(трифенилфосфин)иминия (PPN)⁺ и [RPh₄]⁺, охарактеризованных данными элементного и рентгеноструктурного анализа. Методом РСА показано, что анион представляет собой треугольный каркас из атомов железа с одним полумостиковым и десятью терминальными СО-лигандами.^{55, 56}



Фотоэлектронные спектры анион-радикала [Fe(CO)₄]^{-•} зарегистрированы в работах^{64–66}, а его реакционная способность по отношению к различным соединениям в газовой фазе^{67–70} исследована с помощью масс-спектрометрии и ион-циклотронного резонанса. Кроме того, в газовой фазе изучены процессы кластеризации ЖКАР при взаимодействии [Fe(CO)₄]^{-•} с пентакарбонилем железа^{71–73} и получены ИК-спектры образовавшихся кластеров.⁷⁴

Таким образом, с одной стороны, мы имеем 16-электронные промежуточные комплексы — короткоживущие и весьма прозрачные, «как улыбка чеширского кота» (по меткому сравнению Полякова, одного из основоположников этой области химии), образующиеся при превращениях карбони-

лов железа. С другой стороны, достаточно стабильные ЖКАР — продукты одноэлектронного восстановления карбониллов железа, — в лучшем случае рассматривают как побочные продукты в процессах с участием последних.

III. Взаимодействие карбониллов железа с основаниями Льюиса. Активирующее комплексообразование

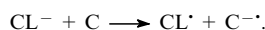
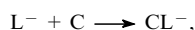
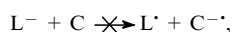
При исследовании реакций карбониллов железа с различными основаниями Льюиса в анионной или в нейтральной форме в резонаторе ЭПР-спектрометра было обнаружено, что анион-радикалы легко генерируются уже на ранних стадиях при малых глубинах превращения исходных комплексов.^{75–79} Тем не менее концентрации ЖКАР достигают сравнительно больших величин (10⁻⁵–10⁻² моль · л⁻¹).

Эти данные естественно интерпретировать как свидетельство протекания процессов одноэлектронного восстановления карбониллов железа, аналогичных электрохимическому восстановлению или действию сильных восстановителей типа натриевого зеркала и бензофенонкетила натрия. Однако применяемые основания Льюиса (предполагаемые доноры электронов) вряд ли уместно рассматривать в качестве восстановителей, так как они имеют слишком высокие потенциалы окисления (например, в ацетонитриле для Cl⁻ и HO⁻ эти значения равны +2.24 и +0.92 В соответственно⁸⁰). Такие процессы следует отнести к «неправильным реакциям, идущим против потенциала», которые аналогичны исследованному Педерсеном⁸¹ взаимодействию n-хинонов с основаниями.

Для объяснения механизмов реакций этого типа Абакумовым^{82, 83} была предложена концепция «активирующего комплексообразования», которая применительно к карбонилам железа заключается в следующем: если донор L⁻ (основание Льюиса в анионной форме) непосредственно не может восстановить акцептор С (карбонил железа), но образует комплекс CL⁻, который приобретает свойства восстановителя по отношению к исходной молекуле карбонила железа, то одноэлектронный перенос становится возможным (схема 3).

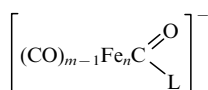
Как правило, используемые основания Льюиса представляют собой довольно простые молекулы (или ионы)

Схема 3



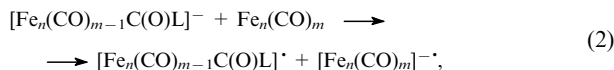
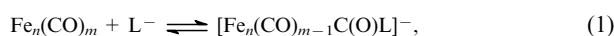
с локализованными σ -связями, не содержащие π -электронной системы сопряжения. Отрыв электрона от такого соединения приводит к сильному изменению заряда на «ключевом» атоме, что энергетически невыгодно. Напротив, образовавшийся комплекс CL^- приобретает донорные свойства, а при потере электрона он стабилизируется в результате делокализации.

Для реакций карбониллов железа с основаниями Льюиса активирующее комплексобразование заключается в присоединении основания по карбонильной группе.



Строение аддуктов такого типа хорошо известно (см., например, обзор⁸⁴). Исследована кинетика образования гидроксикарбонильных ($L = OH$) и метоксикарбонильных ($L = OMe$) комплексов железа в растворе.^{85–87} Термодинамические и кинетические аспекты образования большого числа таких производных в газовой фазе описаны в статьях^{67, 88–92}.

Для доказательства второй окислительно-восстановительной стадии схемы 3 было использовано то обстоятельство, что в некоторых случаях удается выделить аддукт карбонила железа с основанием Льюиса. Так, в индивидуальном виде была получена соль $(PPN)[Fe(CO)_4C(O)OMe]$.^{86, 93} Для этой соли в растворе, как и для исходного пентакарбонила железа, не обнаружено сигналов в спектре ЭПР. Проведение реакции соли с пентакарбонилем железа непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра показало, что происходит быстрое восстановление карбонила железа с образованием ЖКАР даже при температурах ниже $-80^\circ C$. Вид спектра ЭПР и характер его изменения во времени аналогичен таковым для реакции $Fe(CO)_5$ с метилатом натрия.⁷⁷ Следовательно, взаимодействие карбонила железа с анионными основаниями Льюиса может быть представлено в следующем виде:

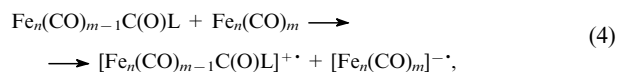
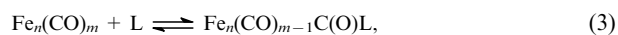


$$n = 1, m = 5; n = 2, m = 9; n = 3, m = 12.$$

Эта схема инициирования анион-радикалов имеет универсальный характер и не зависит от используемых карбонилов железа и оснований Льюиса. В реакциях с комплексами $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ и $Fe_3(CO)_{12}$ был исследован большой ряд анионных оснований Льюиса в виде натриевых производных NaL ($L = OR, SR, NR_2, CR_2NO_2$ ($R = H, Alk, Ph$)), солей щелочных металлов и комплексных катионов M^+L^- (M — щелочной металл, PPN, NR_4 ; $L = H, F, Cl, Br, I, CN, SCN, N_3, MeCO_2, CF_3CO_2, MeSO_3, NO_2$), а также натриевых солей двухзарядных анионов $S^{2-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$ (см.^{76–79}). В качестве растворителей использовали ТГФ, 2-метилтетрагидрофур, диэтиловый эфир, моноглим, диоксан, хлористый метил, метанол, этанол и смесь ТГФ–вода (10 : 1 по объему).⁷⁸

Окислительно-восстановительное диспропорционирование карбониллов железа под действием основания Льюиса в нейтральной форме протекает значительно труднее. В частности, взаимодействие $Fe(CO)_5$ с нейтральными основаниями (ROH, RSH, R_2NH) приводит к набору радикалов,

практически идентичному образующемуся в реакциях анионных форм, однако процесс осуществляется намного медленнее и лишь при повышенных температурах.⁷⁷ Меньшая скорость генерирования ЖКАР может быть связана как с меньшими константами равновесия первой стадии активирующего комплексобразования (реакция (3)), так и с затратой энергии на генерирование и разделение зарядов на второй, окислительно-восстановительной, стадии (реакция (4)).



$$n = 1, m = 5; n = 2, m = 9; n = 3, m = 12.$$

Кроме упомянутых выше реакций, методом ЭПР были изучены реакции карбониллов железа с традиционными растворителями и реагентами, такими как пиридин, ДМФА, ДМСО, *o*-фенантролин⁷⁷ и триметиламиноксид,⁷⁹ обладающими донорными свойствами и представляющими собой нейтральные основания Льюиса.

Исследование скорости реакций оснований Льюиса с $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ и $Fe_3(CO)_{12}$ показало, что труднее всего реагирует $Fe(CO)_5$, а легче — $Fe_3(CO)_{12}$. Это обусловлено тем, что потенциал восстановления ($E_{1/2 \text{ red}}$) для $Fe_3(CO)_{12}$ находится в диапазоне $-0.32 \div -0.44$ В,^{38, 39} что намного выше значения $E_{1/2 \text{ red}} = -1.77$ В для $Fe(CO)_5$.³⁹ По этой причине стадия электронного переноса (реакции (2) и (4)) легче реализуется в случае $Fe_3(CO)_{12}$. По-видимому, гетерогенный характер системы $Fe_2(CO)_9-L$ (или L^-) в данном случае не вносит решающего вклада в скорость процесса. Перенос электрона с образовавшегося активированного комплекса на соседнюю молекулу карбонила железа по реакции (2) или (4) происходит на поверхности кристалла и сопровождается делокализацией заряда по кристаллу, что уменьшает энергетические затраты и компенсирует диффузионные ограничения.

Таким образом, схему, включающую стадию комплексобразования с последующим переносом одного электрона с активированного комплекса на другую молекулу субстрата, можно рассматривать как достаточно универсальную для реакций диспропорционирования карбониллов железа под действием оснований Льюиса.

Однако основной вопрос — «лежат ли радикальные частицы на координате реакции или являются побочными продуктами?» — долгое время оставался открытым. Для решения этого вопроса были выполнены кинетические исследования реакций карбониллов железа с разными основаниями Льюиса. Обобщая полученные данные, можно сделать следующие выводы:

1. Начальная стадия взаимодействия карбониллов железа с основаниями Льюиса — обратимая бимолекулярная реакция, имеющая первый порядок по каждому из компонентов,^{84, 86, 87, 94} — заключается в активирующем комплексобразовании (реакция (1)). Дальнейшие процессы имеют многоступенчатый характер.^{86, 95}

2. В основу всех кинетических расчетов была положена схема превращений, включающая (согласно правилу Толмена²⁵) образование 16-электронных координационно-ненасыщенных частиц типа $Fe(CO)_4$.

3. Для кинетического исследования многоступенчатых процессов использованы методики, которые позволяют определять лишь параметры исходных реагентов и конечных продуктов, за исключением комплексов с основаниями, возникающих на первой стадии реакции. Отсутствие кинетических данных о промежуточных каталитически активных частицах делает такие схемы похожими на «черный ящик»

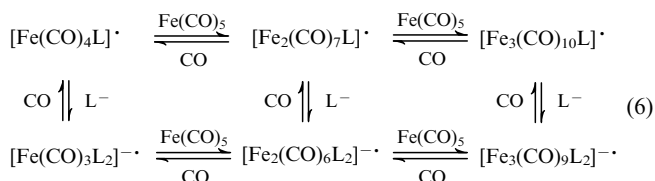
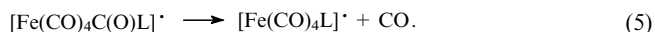
(т.е. при внешнем изменении входных данных можно получить ответное изменение выходных параметров, но нельзя узнать, что происходит внутри).

Доказательство радикально-цепного механизма процесса путем исследования кинетики накопления и расходования промежуточных радикальных частиц — железокарбонильных анион-радикалов — впервые было осуществлено в работе⁹⁶. В качестве модели использовали хорошо изученную реакцию додекакарбонилтрижелеза с этилтиолятом тетраэтиламмония в ТГФ, для которой известны как промежуточные радикальные частицы,^{77,97} так и конечные продукты.⁹⁸ Взаимодействие осуществляли непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра в проточной системе с использованием метода остановленной струи. Было показано,⁹⁶ что экспериментальные результаты по кинетике накопления и расходования промежуточных анион-радикальных частиц **3** и **4** хорошо согласуются с расчетными данными, полученными на основе схемы предложенного механизма двухстадийного окислительно-восстановительного инициирования ЖКАР (реакции (1), (2)).

Образующиеся по реакциям (2) и (4) комплексы железа с основаниями Льюиса имеют формально степени окисления $(1+)$ и $(1-)^{\ddagger}$ соответственно и иницируют развитие двух цепей превращений, обусловленных реакциями замещения в координационной сфере радикалов. Если радикалы с $\text{Fe}(1-)$ являются по сути стабильными радикалами и детектируются легко, регистрация радикалов с $\text{Fe}(1+)$ представляет собой значительно более сложную задачу, поскольку обычно такие комплексы (конфигурация атома железа d^7) очень нестабильны. В том случае, когда основание Льюиса (L) — жесткое основание, происходит дестабилизация координационной сферы карбонильного комплекса с отщеплением СО-лигандов и окислением железа до Fe^{2+} . В результате образуются неорганические соединения типа FeL_2 (L — анион) или соли катиона $[\text{FeL}_k]^{2+}$ (L — основание в нейтральной форме).^{13,14} Если же L — мягкое основание (или оно превращается из жесткого в более мягкое, например из NO_2^- в NO^{76}) или в реакции происходит увеличение η -связанности лиганда L с металлоостовом, возможна стабилизация координационной сферы железокарбонильного комплекса. Такие радикалы железа с формальной степенью окисления $1+$ в отдельных случаях удается зафиксировать методом ЭПР либо непосредственно, либо в виде спиновых аддуктов.^{76,99}

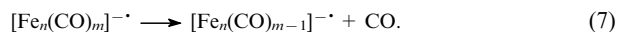
Наибольшую устойчивость проявляют радикальные комплексы $[\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^{+}$ ($n = 1, 2$), в которых одна или две СО-группы заменены на фосфиновые или фосфитные лиганды.^{100–103} Комплекс $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ был выделен¹⁰⁰ и охарактеризован методом РСА.¹⁰⁴

Благоприятная ситуация для обнаружения радикальных комплексов $\text{Fe}(1+)$ складывается в реакциях карбониллов железа с гидросульфидом и тиолятами натрия, которые можно отнести к мягким основаниям Льюиса. При этом удается зафиксировать би- и триядерные анион-радикалы типа $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2]^{-}$ и $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{SR})_2]^{-}$, образующиеся и в реакции с $\text{Fe}(\text{CO})_5$.^{77,97} Изменение числа атомов металла может происходить в результате процессов обмена лигандов СО на исходный карбонил железа или ион L^- в координационной сфере первоначально формирующихся комплексов $\text{Fe}(1+)$ (реакция (2)).^{77,105}



В этой ситуации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ играет роль своеобразной спиновой ловушки, стабилизирующей радикальный комплекс $\text{Fe}(1+)$ за счет делокализации неспаренного электрона по железокарбонильному фрагменту. Последующее окисление при диспропорционировании или при катализе и замещении посредством электронного переноса (ЕТС-механизм, см. раздел VI) приводит к образованию конечных диамагнитных продуктов. Последовательность реакций (6) представлена для случая, когда лиганд L^- не претерпевает никаких превращений в координационной сфере металла. При делокализации неспаренного электрона на лиганде становится возможной его реорганизация (превращение в восстановленную форму, формирование оксикарбонильной связи и т.д.) с последующей координацией модифицированных лигандов. Образование биядерных и полиядерных комплексов железа с необычной координацией модифицированных лигандов хорошо известно.^{106,107}

Как уже упоминалось выше, в реакциях карбониллов железа с основаниями Льюиса на стадии одноэлектронного окислительно-восстановительного диспропорционирования (по реакциям (2), (4)) генерируются неустойчивые (за исключением анион-радикала **4**, см. табл. 1) электроноизбыточные ЖКАР $[\text{Fe}_n(\text{CO})_m]^{-\cdot}$. В результате декарбонилирования они превращаются в более стабильные электронодефицитные частицы $[\text{Fe}_n(\text{CO})_{m-1}]^{-}$. Согласно правилу Сиджвика о замкнутой 18-электронной конфигурации, при этом происходит переход от 19- к 17-электронным комплексам:⁸



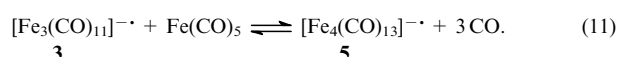
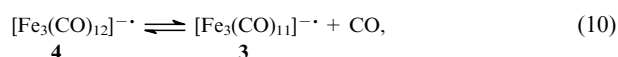
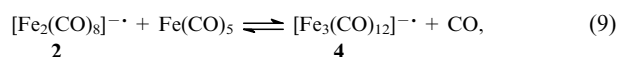
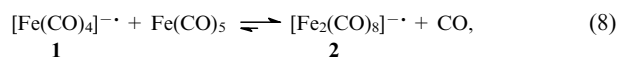
Обычно образование ЖКАР **2–5** наблюдается при любых сочетаниях исходного карбонила железа и основания.^{76–79} Различия проявляются лишь в очередности их возникновения и расходования на разных стадиях процесса. Например, в реакциях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с основаниями анион-радикалы появляются в такой последовательности: **1**, **2**, **4** и **3**, **5**. Моноядерный анион-радикал **1** удается обнаружить на первых стадиях реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с сильными основаниями, такими как NaOMe и NaOEt , при -100°C в 2-метилтетрагидрофуране.⁷⁸ В аналогичных реакциях с участием $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ сначала образуются анион-радикалы **3**, **4**, а затем **2**, **5**. В гетерогенной системе, содержащей $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, первоначально генерируется частица **2**, а на более поздних стадиях появляются анион-радикалы **3–5**. Такую же последовательность генерирования ЖКАР наблюдали и при восстановлении карбониллов железа на натриевом зеркале.⁴⁶ Если процесс происходит в замкнутой системе, например в запаянной ампуле, то на более поздних стадиях при комнатной температуре между ЖКАР **2–5** устанавливается равновесие с преобладанием трехядерного анион-радикала **3**. При повы-

[‡] Строго говоря, степени окисления следует обозначать как $(1/n)+$ и $(1/n)-$, где n — число атомов железа в соответствующей частице. Используемое здесь обозначение следует рассматривать именно с этой оговоркой.

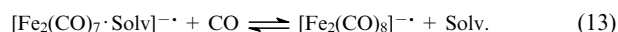
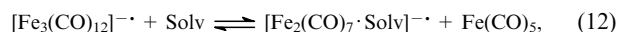
§ На самом деле ЖКАР **1–5** имеют электронную оболочку, содержащую 17, 33, 47, 49 и 59 кластерных валентных электронов соответственно. Для большей наглядности и возможности сравнения комплексов с различным числом атомов металла условно принимается правило замкнутой 18-электронной конфигурации.

шении температуры равновесие сдвигается в сторону частицы с большим числом атомов металла, в то же время при генерировании пяти- и шестиядерных анион-радикалов $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ и $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ в интервале температур от -30°C до 50°C в спектрах ЭПР появляются и становятся доминирующими сигналы частиц **2–5**.⁷⁷

Координационная сфера железокарбонильных анион-радикалов **1–5** достаточно лабильна и способна к быстрому лигандному и электронному обмену, что делает возможным взаимопревращение ион-радикальных кластеров:



В этих процессах могут участвовать соединения, обладающие донорными свойствами, в частности молекулы растворителя (Solv):¹⁰⁴



Реакции (8)–(11) представляют своеобразную ион-радикальную «олигомеризацию» пентакарбонила железа в растворе, которая может быть осуществлена и в газовой фазе.^{72–74} Обратный процесс — превращение $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при катализе посредством электронного переноса — описан в работе¹⁰⁸.

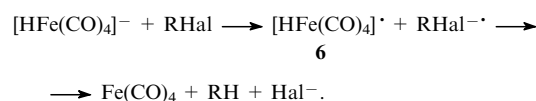
Являясь лабильными электронодефицитными частицами, ЖКАР **1, 2, 3, 5** имеют тенденцию к заполнению электронной оболочки, поэтому в реакциях карбонилжелеза с основаниями Льюиса они превращаются в карбонилферрат-дианионы общей формулы $[\text{Fe}_n(\text{CO})_{m-1}]^{2-}$, содержащие 18, 34, 48 и 60 кластерных валентных электронов для $n = 1, 2, 3$ и 4 соответственно. В роли восстановителей железокарбонильных анион-радикалов могут выступать неустойчивые промежуточные комплексы $\text{Fe}(1+)$, описанные выше.⁷⁷

Таким образом, в реакциях карбонилжелеза с основаниями Льюиса суммарно реализуется схема двухэлектронного диспропорционирования с образованием традиционных продуктов этих превращений — солей КФА.^{13, 14}

IV. Взаимодействие (гидридо)карбонилферрат-анионов с кислотами Бренстеда и Льюиса

Система (гидридо)карбонилферрат-анион – кислота Бренстеда (или Льюиса) является антиподом рассмотренной выше системы карбонилжелеза – основание Льюиса. Важным моментом является то, что большинство процессов карбонилирования протекает с использованием в качестве катализатора одной из этих систем.^{19, 20, 84, 109, 110} Кроме того, взаимодействие КФА и ГКФА с кислотами Бренстеда и Льюиса может осуществляться и при некаталитических соотношениях — в стехиометрических реакциях с образованием альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, их эфиров и амидов,¹¹¹ α -дикетонов,¹¹² при восстановлении α,β -непредельных карбонильных соединений.^{113, 114} По этим причинам понятен интерес к изучению таких реакций, поскольку уже в ранних работах в них были обнаружены, но не идентифицированы, железокарбонильные радикальные частицы.^{113, 115}

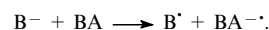
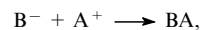
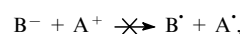
Например, радикалы образуются при непосредственном восстановлении алкилгалогенида (кислоты Льюиса) под действием ГКФА.^{116, 117}



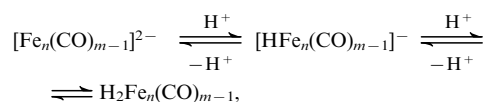
В этой реакции, как и в схемах **1** и **2**, традиционно предполагается образование 16-электронной промежуточной частицы типа $\text{Fe}(\text{CO})_4$, вопрос о существовании которой в растворе обсуждался во Введении. Кроме того, прямое восстановление RHal маловероятно по термодинамическим причинам и возможно только в случае ароматических иодидов, для которых потенциал восстановления имеет наименее отрицательные значения.^{109, 118}

ЭПР-Спектроскопическое исследование взаимодействия КФА и ГКФА с кислотами Льюиса и Бренстеда показало, что в этих реакциях происходит интенсивное генерирование ЖКАР **2–5**,⁵⁹ идентичных анион-радикалам, образующимся в реакциях карбонилжелеза с основаниями Льюиса. Для объяснения этого факта была предложена гипотеза «активирующего комплексообразования», ранее использованная для объяснения механизма реакций карбонилжелеза с основаниями Льюиса (см. раздел III), с той лишь разницей, что в качестве донора (B^-) выступает КФА или ГКФА, а в качестве акцептора — их комплексы (ВА) с кислотой (A^+). Если донор (КФА или ГКФА) не может непосредственно восстановить акцептор (кислоту), но возможно образование их комплекса, то с участием такого комплекса одноэлектронный перенос уже осуществим (схема 4).

Схема 4

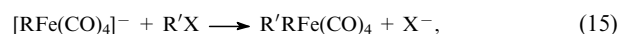


В рамках схемы 4 стадией активирующего комплексообразования являются хорошо известные процессы: либо протонирование КФА и ГКФА



$$n = 1, m = 5; n = 2, m = 9; n = 3, m = 12; n = 4, m = 14;$$

либо окислительное присоединение к ним алкил- и ацилгалогенидов:^{15, 93, 109, 111, 113, 119–124}

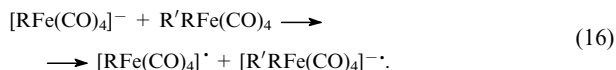


$\text{R} = \text{H}; \text{R}' = \text{Alk}, \text{AlkC}(\text{O}); \text{R} = \text{R}' = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{AlkC}(\text{O}), \text{ArC}(\text{O});$
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2 (\text{Ts}).$

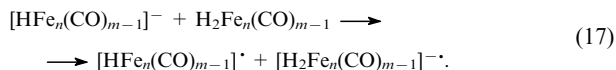
Реакции (14) и (15) приведены для хорошо изученных моноядерных комплексов железа, которые наиболее активны в окислительно-восстановительных превращениях, затрагивающих координационные центры металла.[¶]

Непосредственно электронный перенос происходит на следующей стадии, на которой образовавшийся нейтральный комплекс $\text{R}'\text{RFe}(\text{CO})_4$ восстанавливается:

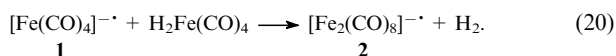
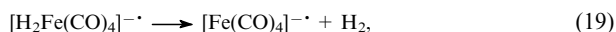
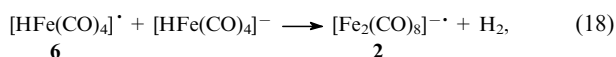
¶ Трех- и четырехъядерные КФА алкилируются и ацилируются по карбонильной группе с образованием комплексов $[\text{Fe}_n(\text{CO})_{m-2}.\text{COR}]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ac}; n = 3, m = 12; n = 4, m = 14$), для которых характерны в основном превращения карбонильного лиганда.¹⁵



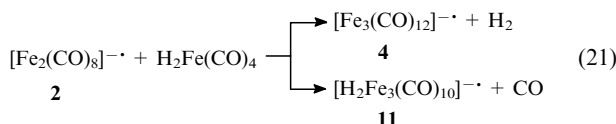
Для протонированных комплексов КФА аналогичная стадия электронного переноса будет выглядеть следующим образом:



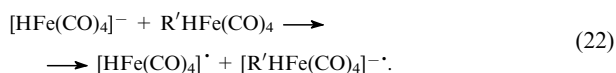
Для доказательства того, что электронный перенос происходит именно на этой стадии, необходимо иметь чистые исходные комплексы, не содержащие следов продуктов окисления. Этого удалось добиться, например, перегонкой в вакууме комплекса $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ в реакции (16) или $n = 1, m = 5$ в реакции (17)) непосредственно в ампулу, помещенную в резонатор ЭПР-спектрометра.⁵⁹ В спектре ЭПР раствора $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ в 2-метилтетрагидрофуране не обнаружено никаких сигналов при температуре ниже -60°C . Аналогичная картина наблюдается в случае растворенного в МТГФ комплекса (PPN)[$\text{HFe}(\text{CO})_4$] в широком интервале температур (вплоть до комнатной). В то же время взаимодействие $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ с (PPN)[$\text{HFe}(\text{CO})_4$] в этом растворителе приводит к появлению сигналов ЖКАР уже при -100°C . Было показано,⁵⁹ что образующиеся на стадии электронного переноса 17-электронный радикал $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^\cdot$ и 19-электронный анион-радикал $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-\cdot}$ нестабильны в данных условиях и быстро превращаются в $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{-\cdot}$ по реакциям (18) и (19), (20) соответственно.



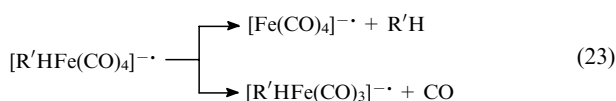
Анион-радикалы **3–5**, **11**, содержащие большее число атомов металла, возникают в реакциях (21) и (9)–(11).



Следует особо остановиться на превращениях комплексов $\text{RR}'\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Alk}$, Ac), которые являются ключевыми во многих процессах с участием ГКФА $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$.¹⁰⁶ В этом случае реакция (16) будет выглядеть следующим образом:

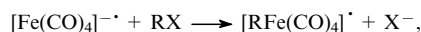


Первоначально образующийся неустойчивый 19-электронный комплекс $[\text{R}'\text{HFe}(\text{CO})_4]^{-\cdot}$ переходит в более устойчивое 17-электронное состояние за счет отщепления $\text{R}'\text{H}$ или CO (по реакции (23)). В последнем случае возникают анион-радикальные частицы $[\text{R}'\text{HFe}(\text{CO})_3]^{-\cdot}$, которые удалось обнаружить в реакции ацилгалогенидов $\text{R}'\text{X}$ ($\text{R}' = \text{Ac}$, Bz) с $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$.⁵⁹

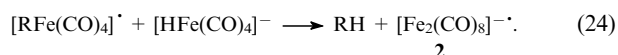


Примечательно, что реакция между анионами $[\text{R}'\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ не идет. Например, при взаимодействии $[\text{EtC}(\text{O})\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ с $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ пропионовый альдегид не образуется, но при добавлении в реакционную смесь уксусной кислоты, приводящей к частичному протонированию $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$, его выход составляет 57%.¹²⁵ Это свидетельствует о том, что процесс идет по маршруту (22), а выход целевого продукта, составляющий примерно половину от теоретического, указывает на частичное протонирование $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ и расходование по реакциям (16) (для $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$), (18)–(20).

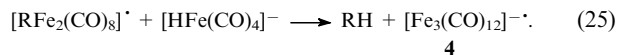
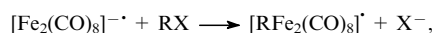
Как уже отмечалось, ЖКАР представляют собой, с одной стороны, достаточно стабильные частицы (в течение реакции их стационарные концентрации могут достигать высоких значений), а с другой стороны — это координационно-ненасыщенные электронодефицитные системы, имеющие лабильную координационную сферу, в которой может происходить быстрый лигандный и электронный обмен. Важное следствие этих двух моментов — способность ЖКАР к присоединению кислоты Бренстеда или Льюиса. Такие реакции являются ключевым звеном многих процессов восстановления и карбонилирования различных соединений. Вначале анион-радикал реагирует с акцептором электрона (соответствующей кислотой):



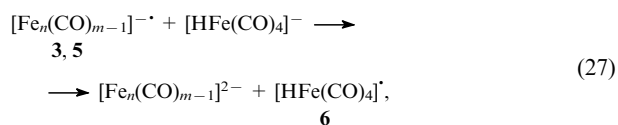
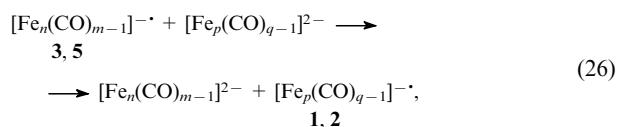
а затем, аналогично реакции (18), образуются частицы **2**.



Дальнейшие превращения ЖКАР, сопровождающиеся увеличением числа атомов металла в координационном центре, происходят в радикально-цепном режиме:



На заключительных стадиях взаимодействия (гидридо)-карбонилферрат-анионов с кислотами Бренстеда и Льюиса анион-радикалы **3** и **5** восстанавливаются до соответствующих КФА в обменных реакциях (26) и (27), так как значения восстановительных потенциалов последних таковы, что эти процессы становятся термодинамически выгодными.^{42, 126}



$n = 3, m = 12$ (**3**); $n = 4, m = 14$ (**5**); $p = 1, q = 5$ (**1**); $p = 2, q = 9$ (**2**).

Конечные продукты реакции — диамагнитные соединения, в основном представляющие собой модифицированные органические лиганды и полиядерные КФА и ГКФА.

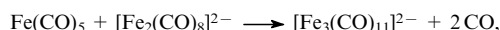
Таким образом, взаимодействие (гидридо)карбонилферрат-анионов с кислотами Бренстеда и Льюиса, как и взаимодействие карбонилжелеза с основаниями Льюиса, можно описать в рамках радикально-цепного процесса, включающего предварительное активирующее комплексобразование и стадию окислительно-восстановительного иницирования.

V. Взаимодействие карбониллов железа с карбонилферрат-анионами

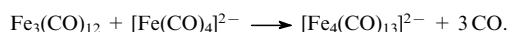
Считается, что в результате нуклеофильного замещения СО-групп в реакциях диамагнитных карбониллов железа и карбонилферрат-анионов происходит образование КФА с большим числом атомов металла. Так, взаимодействие $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ приводит к $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ (см.^{42, 43, 113, 127–129}) (реакция (28)):



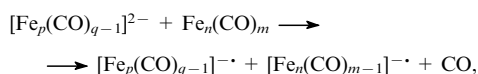
Из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ образуется $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ (см.¹²⁷):



а из $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ — анион $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ (см.¹³⁰):



В работе⁷⁷ было показано, что анионы $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ и $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ реагируют с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ очень легко, причем уже на первых стадиях образуются ЖКАР 2–5. В то же время в реакциях с участием солей трех- и четырехъядерных КФА — $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ или $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ — с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ сначала в основном генерируются более тяжелые анион-радикалы 3–5. Следует отметить, что взаимодействие (PPN)₂[Fe₃(CO)₁₁] с Fe₃(CO)₁₂ является препаративным способом получения устойчивой анион-радикальной соли (PPN)[Fe₃(CO)₁₁]^{•−} (см.¹³¹). Эти данные показывают, что при малых глубинах превращений в реакциях карбонилферрат-анионов с карбонилами железа происходит одноэлектронный перенос.



для $p = 1, q = 5$ и $p = 2, q = 9$: $n = 1, m = 5$; $n = 2, m = 9$; $n = 3, m = 12$; для $p = 3, q = 12$ и $p = 4, q = 14$: $n = 3, m = 12$.

Такой процесс можно рассматривать как прямое одноэлектронное восстановление карбониллов железа,[†] что вполне естественно, если учесть высокие восстановительные потенциалы КФА (рис. 1).⁴²

На рис. 1 для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ приведен двухэлектронный восстановительный потенциал ($E_{\text{red}} = -1.77 \text{ В}$ ³⁹), который, вероятно, отвечает процессу восстановления пентакарбонила железа до $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ в очень быстрых реакциях типа (7) (для $n = 1, m = 5$) и (8) с последующим восстановлением $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{•−}$ до соответствующего аниона. В электрохимической терминологии это соответствует двухэлектронному процессу восстановления с промежуточной химической стадией (ЕСЕ). В работе⁴³ для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ приведено значение потенциала восстановления $E_{1/2 \text{ red}} = -2.67 \text{ В}$, которое, скорее всего, связано с используемым электролитом фона — Bu₄NBF₄ ($E_{1/2 \text{ red}} = -2.75 \text{ В}$ ¹³²).

Если при взаимодействии трехъядерных комплексов $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ($E_{1/2 \text{ red}} = -0.32 \div -0.44 \text{ В}$ ^{38, 39}) в открытой системе процесс заканчивается образованием трехъядерных ЖКАР 3 и 4, то реакция тетракарбонилферрат-аниона с пентакарбониллом железа протекает в ради-

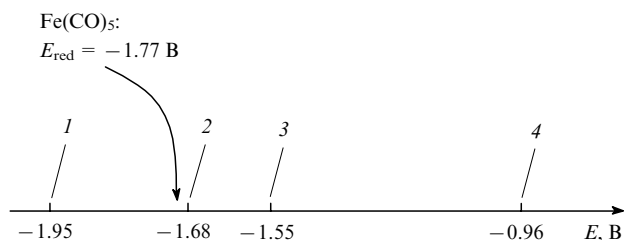
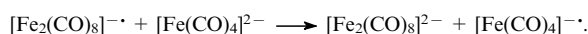
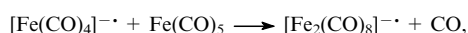
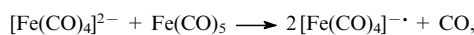
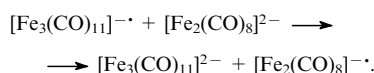
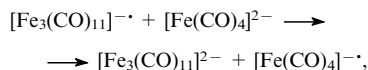
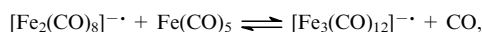
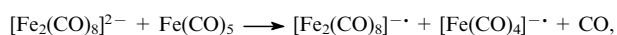


Рис. 1. Шкала окислительно-восстановительных потенциалов пар $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}/[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{•−}$ (1), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}/[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{•−}$ (2), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}/[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{•−}$ (3) и $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}/[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{•−}$ (4) в ТГФ.⁴²

кально-цепном режиме. При эквимольном соотношении исходных соединений образуется $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ (см. реакцию (28)).

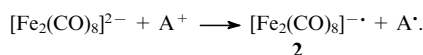


Если пентакарбонил железа взят в избытке, то процесс идет дальше, и на последних стадиях образуется трехъядерный КФА, уже не способный при нормальной температуре восстанавливать исходный пентакарбонил железа.



Радикально-цепной процесс, включающий одноэлектронные окислительно-восстановительные стадии, заканчивается образованием диамагнитных комплексов. В закрытой системе, когда СО не выводится из реакционного сосуда, железокарбонильные анион-радикалы 2–5 находятся в равновесии (реакции (9)–(13)).

Следует отметить серию работ^{127, 131, 133–137}, посвященных взаимодействию КФА с карбонилами других металлов, а также анионных карбонильных соединений различных металлов с карбонилами железа. В статьях^{127, 134, 135, 137} рассмотрены процессы электронного переноса между такими комплексами и образование ЖКАР на промежуточных стадиях. В работе¹³⁸ исследован перенос заряда в солях $\text{A}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$, где А — N-метилированные производные пиридина, PPN, Ph₄P, а также металлоорганический катион $[\text{CrFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ (Cr — циклопентадиенил). При переносе электрона в системе образуется анион-радикал 2, который претерпевает дальнейшие превращения.



Методом PCA установлены¹³⁹ структуры комплексов $[\text{Li}_2(\text{THF})_6\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ и $[\text{Li}_2(\text{THF})_4\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_n$, в которых железокарбонильный фрагмент содержит два мостиковых СО-лиганда с координированными группами $\text{Li}(\text{THF})_3$ и $\text{Li}(\text{THF})_2$. Такое строение $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -фрагмента предполагается для анион-радикала $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{•−}$ (см.^{47, 63}). Напротив,

[†] Приведенную схему прямого восстановления можно рассматривать как вариант схемы окислительно-восстановительного диспропорционирования с предварительным активирующим комплексообразованием, если отождествить «лишнюю» электронную пару КФА с донорным лигандом.

для соответствующего карбонилферрат-аниона $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ характерна структура без мостиковых групп, в которой два $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -фрагмента соединены только связью $\text{Fe}-\text{Fe}$.^{133, 138, 140, 141} Следует отметить, что литиевая соль с анионом $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ в чистом виде неизвестна. Поскольку величина потенциала восстановления Li^+ менее отрицательна ($E_{1/2 \text{ red}} = -1.42 \div -1.82 \text{ В}$ ^{142, 143}), чем окислительно-восстановительный потенциал пары $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}/[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-\bullet}$ (см. рис. 1), то происходит восстановление Li^+ . В случае комплексов $[\text{Li}_2(\text{THF})_6\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ и $[\text{Li}_2(\text{THF})_4\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_n$, когда значение окислительно-восстановительного потенциала пары $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}/[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{-\bullet}$ (см. рис. 1) попадает в область $E_{1/2 \text{ red}}$ для лития, может происходить перенос заряда с КФА на Li^+ с последующей жесткой фиксацией катиона в рамках контактной ионной пары. На это указывает также тот факт, что в кристалле полимерного комплекса найдено два различных вида атомов лития.

Таким образом, карбонилферрат-анионы — достаточно сильные восстановители, способные участвовать в прямом одноэлектронном восстановлении различных субстратов, в том числе карбониллов железа. В этих процессах образуются железокарбонильные анион-радикалы, которые претерпевают дальнейшие превращения по радикально-цепному механизму.

VI. Нуклеофильное замещение и каталитические превращения карбониллов железа, индуцируемые переносом электрона

В начале 1980-х гг. появилась серия работ по нуклеофильному замещению CO в карбонильных комплексах железа на фосфиновые, фосфитные и изоцианатные лиганды в условиях предварительного химического или электрохимического восстановления исходного комплекса до соответствующего анион-радикала. Объектами таких исследований были в основном трехъядерный карбонильный комплекс железа $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (см.^{60, 144–146}) и комплексы типа $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-E})_2\text{L}(\text{CO})_8$, где $\text{L} = \text{CO}$; $\text{E} = \text{NAr}$, PPh , S , Se ;^{147–151} E_2 — 2,3-диазанорборнен;¹⁵² $\text{L} = \text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$, $\text{E} = \text{S}$.^{153, 154} Авторы работы¹⁵⁵ описали замещение CO в пентакарбониле железа на фосфиновые и фосфитные лиганды при инициировании реакции бензофенонкетилем натрия. Оказалось, что данные процессы относятся к известным в литературе реакциям замещения или к каталитическим превращениям, индуцируемым электронным переносом:^{156–158}



MCO — карбонильный комплекс железа,
 $\text{L} = \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3, \text{NCR}$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$).

Если стандартные электрохимические потенциалы реакций (29) и (32) подчиняются соотношению $E_2^\circ > E_1^\circ$, то протекает электрон-индуцированное нуклеофильное замещение (Electron-Induced Nucleophilic Substitution, EINS).^{140, 155} При $E_1^\circ > E_2^\circ$ процесс идет в каталитическом режиме, для которого принято обозначение ETC (Electron-Transfer chain Catalysis);^{146, 157, 158} каталитический цикл представлен на схеме 5.

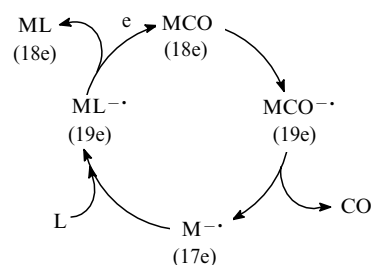
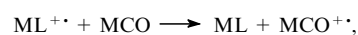
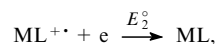
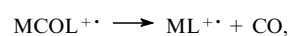
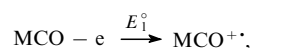


Схема 5

Реакции (29)–(33) и схема 5 показывают лишь простейший случай ETC-процесса, не учитывающего взаимопревращения промежуточных 19-электронных ($\text{MCO}^{-\bullet}$ и $\text{ML}^{-\bullet}$) и 17-электронных ($\text{M}^{-\bullet}$) анион-радикалов. После присоединения электрона по реакции (29) возможна реорганизация анион-радикалов, связанная с изменением числа атомов железа в металлоостове и перестройкой координационной сферы (см., например, реакции (6), (8)–(10) в разделе III, а также работы^{108, 159}).

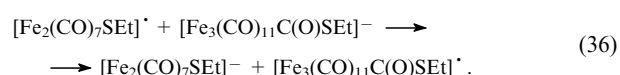
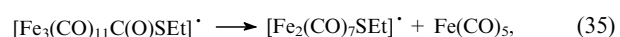
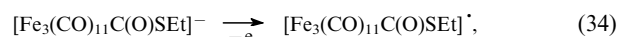
Несмотря на то что для карбониллов железа в литературе отсутствуют сведения о ETC-процессах, протекающих через 17-электронные катион-радикальные интермедиаты, аналогичные реакции для карбониллов металлов VI группы известны.¹⁶⁰ Применительно к карбонилам железа такие превращения могут быть описаны следующим образом (схема 6):

Схема 6



MCO — карбонильный комплекс железа,
 $\text{L} = \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$).

Если электрохимические потенциалы $E_1^\circ > E_2^\circ$, то осуществляется электрон-индуцированное нуклеофильное замещение. Например, к этому типу реакций относится нуклеофильное замещение CO-группы в катион-радикале $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^{+\bullet}$ с образованием комплекса $[\text{Fe}(\text{CO})_2.(\text{PPh}_3)_2(\text{L}-\text{L})]^{+\bullet}$, где $\text{L}-\text{L}$ — 1,2-дикетоны, *o*-хлоранил, 1,2-нафтохинон.^{102, 161} При $E_2^\circ > E_1^\circ$ реализуется каталитический ETC-процесс. Для карбонильных комплексов $\text{Fe}(1+)$, имеющих 17-электронную конфигурацию, известен лишь один пример ETC-процесса, в котором происходит присоединение нуклеофильного аниона (EtS^-) с последующей перегруппировкой металлоостова.⁹⁶



Таким образом, в ETC-процессах, протекающих с участием комплексных железокарбонильных ион-радикалов, лигандный обмен происходит в координационной сфере комплексов, имеющих незамкнутую 17-электронную конфигурацию. Процесс носит радикально-цепной характер, однако его конечные продукты являются диамагнитными соединениями.

VII. Карбонилы железа как восстановители

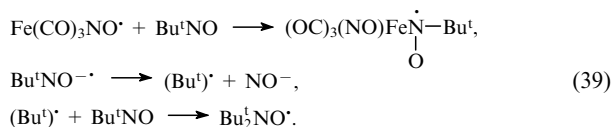
В разделе III было показано, что реакции диспропорционирования карбонилы железа под действием оснований Льюиса протекают по механизму, включающему стадию активирующего комплексообразования и последующий одноэлектронный перенос с активированного донором электронов карбонильного комплекса на другую молекулу исходного карбонила. В результате образуются комплексы железа в степени окисления (1+) и анион-радикалы, содержащие железо в степени окисления (1-) (см. реакции (1)–(4)). Если в реакционной среде присутствует третий компонент (Q), способный восстанавливаться легче, чем исходный карбонил железа, то возможно восстановление только этого компонента.



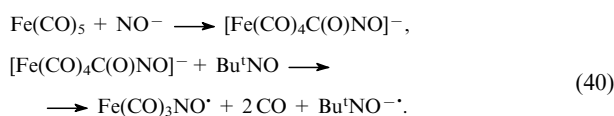
L — основание Льюиса.

Такая ситуация, представленная реакциями (37) и (38), реализуется в том случае, когда потенциалы восстановления соединений Q выше, чем у пентакарбонила железа ($E_{1/2\text{red}} = -1.77$ В в ТГФ, относительно насыщенного каломельного электрода (к.э.)),³⁹ например в случае нитрозосоединения Bu⁴NO ($E_{1/2\text{red}} = -1.36$ В (MeCN, нас.к.э.)),¹⁶² галогеналканов — CCl₄ ($E_{1/2\text{red}} = -0.78$ В (диоксан, нас.к.э.))¹⁶³ и CHCl₃ ($E_{1/2\text{red}} = -1.68$ В (диоксан, нас.к.э.)),¹⁶³ а также серы ($E_{1/2\text{red}} = -1.077$ В в ДМФА, относительно пары Fe/Fe⁺ (Fc — ферроцен)¹⁶⁴).

Исследование взаимодействия Fe(CO)₅ с 2-метил-2-нитропропаном (Bu⁴NO) в ТГФ или толуоле в отсутствие доноров электрона показало, что при 20°C реакция имеет значительный индукционный период (~20 мин).⁷⁶ По окончании этого периода быстро происходит накопление Fe(CO)₃NO[•] (Fe(I⁺)) и Bu⁴NO^{•-}, которые далее превращаются в стабильные радикалы (OC)₃(NO)FeN[•](O)Bu^t и Bu₂NO[•].



Промежуточный нитрозил-анион NO⁻ инициирует уже известную схему окислительно-восстановительного диспропорционирования Fe(CO)₅ под действием анионного нуклеофила.



После индукционного периода процесс протекает в цепном режиме, который обеспечивается образованием Bu⁴NO^{•-} по реакции (40) и его распадом (реакция (39)). Если взят избыток Fe(CO)₅ по отношению к Bu⁴NO, то после того как израсходуется все нитрозосоединение, образовавшийся Bu₂NO[•] ($E_{1/2\text{red}} = -1.63$ В (MeCN, нас. к. э.))¹⁶⁵ восстанавливается до аниона гидроксиламина по схеме, аналогичной уравнению (38).

Систему Fe(CO)₅–основание Льюиса (L = ДМФА, ГМФТА, третичные амины и др.) широко применяют в качестве инициатора радикальных реакций присоединения, теломеризации олефинов с галогеналканами и восстановления полихлорзамещенных соединений.^{166–171} Галогеналканы (чаще всего полигалогенметаны) довольно активны в этих

процессах, поскольку восстанавливаются легче, чем пентакарбонил железа. Схема иницирования процесса может быть представлена реакциями (37), (38), где L — ДМФА или ГМФТА, а Q — легко восстанавливающийся галогеналкан RX. Образующийся анион-радикал RX^{•-} распадается на радикал R[•], который далее участвует в радикальном процессе, и галогенид-ион X⁻. Последний в качестве основания Льюиса взаимодействует с Fe(CO)₅ описанным выше образом, усиливая иницирование дальнейших превращений. Промежуточные частицы одноэлектронного окислительно-восстановительного процесса — карбонильные комплексы Fe⁺, например Cl(OC)₄FeN[•](O)Bu^t, и алкильные радикалы — были идентифицированы с помощью метода спиновых ловушек.^{99, 169–171} В присутствии олефинов конечными соединениями процесса теломеризации являются диамагнитные комплексы Fe²⁺ и продукты присоединения галогеналканов по двойной C=C-связи. В отсутствие олефинов реакция Fe(CO)₅ с полигалогенметанами CCl₃X (X = Cl, Br) и добавкой ДМФА приводит к гексахлорэтану, что также служит доказательством генерирования радикала Cl₃C[•] (см.^{172, 173}). В присутствии доноров водорода (спиртов, меркаптанов, кремнийорганических гидридов) происходит присоединение атома водорода к радикалу RCCl₂[•], образовавшемуся при распаде RCCl₃. Таким способом легкодоступные соединения, содержащие трихлорметильную группу, восстанавливаются в дихлорпроизводные.¹⁶⁹

Исследование¹⁷⁴ взаимодействия Fe(CO)₅ с серой (S₈) в ТГФ при 20°C показало, что после индукционного периода (> 10 мин) в спектрах ЭПР детектируется уширенный сигнал частиц S₃^{•-} с g = 2.031 (по литературным данным g = 2.032¹⁷⁵ и 2.033¹⁷⁶). При этом образования ЖКАР не обнаружено. Стабильный анион-радикал S₃^{•-} наряду с S_n²⁻ (n < 8) возникает из S₈^{•-} в результате довольно сложного диспропорционирования.^{164, 177, 178} Полисульфидные дианионы S_n²⁻, являясь основаниями Льюиса, инициируют окислительно-восстановительный процесс по реакциям (38), (39), где Q = S₈. Идентификация радикальных карбонильных комплексов Fe⁺ в этой системе затруднена, так как их сигналы перекрываются широким сигналом S₃^{•-}. Однако образование в таких реакциях диамагнитных комплексов типа S₂Fe₂(CO)₆, S₂Fe₃(CO)₉ и SFe₃(CO)₁₀ (см.^{179–181}) указывает на то, что их предшественниками являлись ион-радикальные комплексы Fe⁺, которые участвовали в превращениях, аналогичных реакции (6).

Если в реакцию карбонила железа с S₈ ввести неопределённое соединение, то появляющиеся в системе анион-радикалы S_n^{•-} будут присоединяться по двойной связи, образуя циклические полисульфиды, различные органические тиопроизводные и их железокarbонильные комплексы.^{181, 182} Этот процесс может быть использован для осуществления низкотемпературной вулканизации каучуков. Сообщалось также, что Fe(CO)₅ в присутствии серы является эффективным катализатором процесса ожигения бурого и каменного углей в условиях газификации водородом^{183, 184} и водяным газом (CO + H₂O).¹⁸⁵

Таким образом, в реакциях Fe(CO)₅ с основаниями Льюиса в присутствии соединений, которые способны к более легкому восстановлению, чем пентакарбонил железа, последний в составе активированного комплекса с основанием Льюиса выступает как одноэлектронный восстановитель. Возникающие при этом радикальные карбонильные производные Fe⁺ далее окисляются либо до Fe²⁺, либо до диамагнитных карбонильных комплексов типа L₂Fe₂(CO)₆, L₂Fe₃(CO)₉ и LFe₃(CO)₁₀, где L — нуклеофильный лиганд. Другое направление реакции определяется образовавшимся при восстановлении анион-радикалом Q^{•-}.

VIII. Каталитические процессы с участием железокарбонильных анион-радикалов

Каталитические превращения карбониллов железа в процессах карбонилирования различных соединений принято описывать схемой, построенной согласно правилу Толмена для определения преимущественного пути реакции через комплексы с четным числом электронов на внешней оболочке ($18e \rightarrow 16e \rightarrow 18e$). Однако попытки доказать подобный механизм к успеху не привели. В действительности каталитические процессы карбонилирования с участием комплексов карбониллов железа включают два типа реакций: окислительно-восстановительное диспропорционирование карбониллов железа под действием оснований Льюиса (см. раздел III) и окислительное присоединение кислот Бренстеда и Льюиса к (гидридо)карбонилферрат-анионам (см. раздел IV).^{19, 20, 84, 109, 110} В обоих случаях образуются ЖКАР 2–5, которые достаточно стабильны, и в ходе реакции их стационарные концентрации могут достигать высоких значений ($10^{-5} - 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$). В то же время ЖКАР 2, 3 и 5 — это координационно-ненасыщенные электронодефицитные системы с лабильной координационной сферой, в которой может происходить быстрый лигандный и электронный обмен. Реакции с их участием, как правило, протекают по радикально-цепному механизму (см. разделы III и IV), поэтому эти частицы более всего претендуют на роль катализаторов процессов карбонилирования. Впервые каталитическая активность ЖКАР была показана в реакциях восстановительного карбонилирования нитро- и нитрозосоединений⁷⁶ и на примере $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{--}$ подтверждена в работах^{56, 57}. В реакциях Bu^tNO_2 и Bu^tNO с участием ЖКАР методом ЭПР обнаружили анион-радикальные нитреновые комплексы (схема 7).

Схема 7 отражает случай, когда в координационной сфере железокарбонильного кластера находится одна молекула нитросоединения, которое последовательно восстанавливается сначала до нитрозопроизводного, а затем до нитренового комплекса. Если процесс осуществляется в каталитическом режиме при контролируемом отрицательном

значении восстановительного потенциала среды, то происходит карбонилирование промежуточных нитреновых комплексов с образованием изоцианатов и исходных ЖКАР. При этом степень окисления атомов железа ($1-$) в частицах — носителях каталитических функций — остается неизменной. Присоединение второй молекулы нитросоединения приводит к промежуточным радикальным частицам, содержащим лиганды с различной степенью восстановления нитрогруппы.⁷⁶

Если реакцию проводят при стехиометрическом соотношении компонентов, то восстановление азотсодержащих лигандов может остановиться на стадии нитреновых структур. В отсутствие достаточного восстановительного потенциала среды и при поступлении дополнительного монооксида углерода азотсодержащие лиганды в промежуточных комплексах восстанавливаются за счет окисления $\text{Fe}(1-)$ до $\text{Fe}(1+)$. Далее, теряя неспаренный электрон, анион-радикалы превращаются в хорошо известные диамагнитные комплексы с электронной конфигурацией железа d^7 , например в $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{NR})_2$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{NR})_2$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{NR}$ и др.^{186, 187} Это приводит к выходу комплекса из каталитического цикла и к невозможности дальнейшего образования изоцианатов (схема 8).

Схема 8

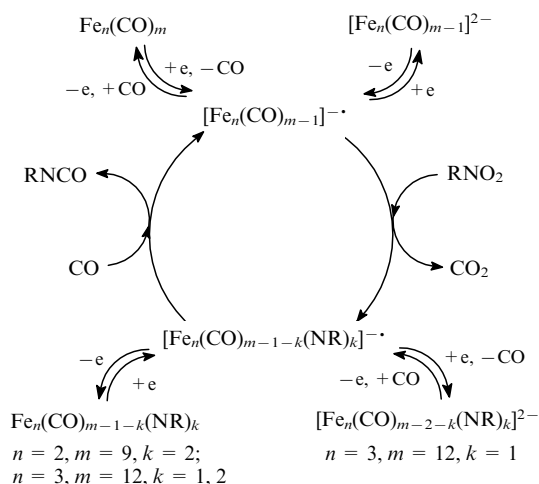
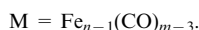
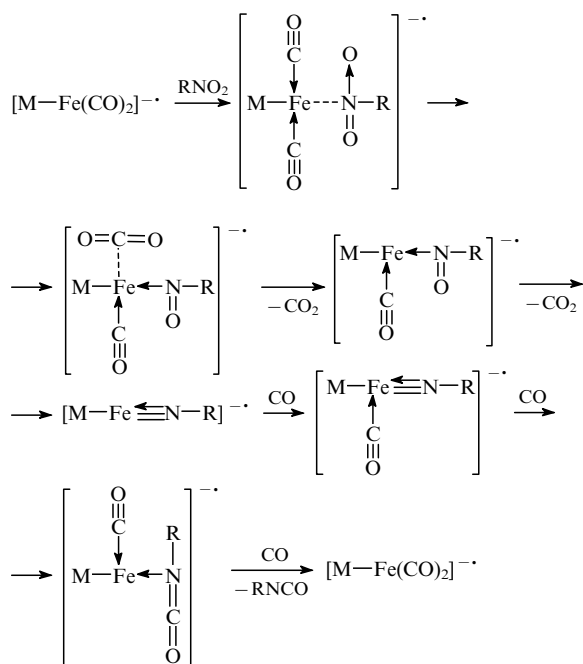


Схема 7



В условиях, когда в реакционной среде присутствуют доноры протонов, нитросоединения восстанавливаются до аминов.^{56, 188} Стабилизация промежуточных анион-радикальных нитреновых комплексов может осуществляться их восстановлением до диамагнитных анионов $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{NR}]^{2-}$ и $[\text{HFe}_3(\text{CO})_9\text{NR}]^-$ (см.⁵⁶).

Следует обратить внимание на то, что каталитически активными являются 17-электронные анион-радикалы, которые в процессе катализа присоединяют лиганд, например CO, с образованием 19-электронных частиц. Последние элиминируют продукт и превращаются в исходную электронодефицитную форму. Существует также возможность перегруппировки электроноизбыточной системы в электронодефицитную при перестройке скелета кластера в результате разрыва связей $\text{Fe}-\text{Fe}$ или $\text{Fe}-\text{N}$, а также при локализации избыточного электрона на лиганде. В этих случаях образуется новая связь между координированными лигандами, например $\text{CO}-\text{NR}$, или происходит их восстановление, например в лиганд RNH , в среде, содержащей доноры протонов. Результатом таких превращений являются различные диамагнитные комплексы, которые могут быть выделены в реакции карбониллов железа с нитросоединениями.^{186, 189}

Таким образом, каталитический цикл восстановительного карбонилирования нитро- и нитрозосоединений под

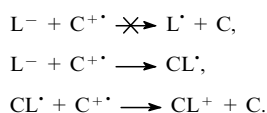
действием ЖКАР в качестве катализаторов включает превращения через комплексы $17e \rightarrow 19e \rightarrow 17e$, а сам процесс протекает в радикально-цепном режиме.

IX. Реакции с возможным участием радикальных железокарбонильных комплексов

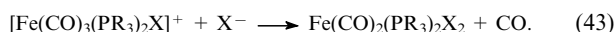
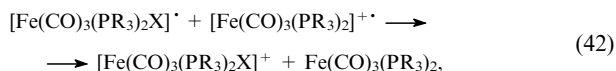
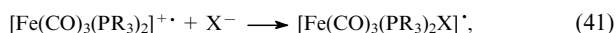
Концепция «активирующего комплексообразования», рассмотренная в разделе III, позволяет адекватно описать широкий круг окислительно-восстановительных процессов в органической и металлоорганической химии,^{82, 83} например взаимодействие солей феррицина с различными нуклеофильными реагентами.¹⁹⁰

Если на схеме 2 заменить нейтральный комплекс С на катион-радикал $C^{+\cdot}$, то мы получим схему 9. С помощью последней можно объяснить галоген-индуцированное диспропорционирование катион-радикалов $[Fe(CO)_3(PR_3)_2]^+$, имеющих формальную степень окисления атома железа I +, на комплексы $Fe(CO)_3(PR_3)_2$ (Fe(0)) и $Fe(CO)_2(PR_3)_2X_2$ (Fe(II)), где X = Cl, Br, I.^{100, 101, 103}

Схема 9



На первой стадии активирующее комплексообразование приводит к известному^{100, 101} радикалу $[Fe(CO)_3(PR_3)_2X]^\cdot$ (реакция (41)). Далее следуют перенос электрона с этого соединения на исходный катион-радикал и формирование координационной сферы карбонильного комплекса двухвалентного железа (реакции (42), (43)).



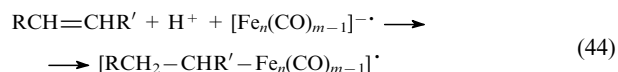
Механизм одноэлектронного окислительно-восстановительного диспропорционирования карбониллов железа под действием оснований Льюиса с образованием ЖКАР достаточно универсален и применим к широкому кругу оснований (см. раздел III). Однако такой путь реакции приходится доказывать в каждом конкретном случае. Например, реакции N-оксид-индуцированного лигандного замещения в карбонилах железа некоторые авторы^{23, 24} выделяют в отдельный тип превращений под действием реагентов с переносом атома кислорода («oxygen atom transfer reagents») (см. схему 2 во Введении). На самом деле, как было показано в работе⁷⁹, в таких процессах сначала происходит образование ЖКАР по реакциям (1), (2) ($L^- = OH^-$), если применялся коммерческий реактив $Me_3NO \cdot 2H_2O$ в форме $[Me_3NOH]^+ OH^- \cdot H_2O$, или по реакциям (3), (4) ($L = Me_3NO$), если использовался предварительно дегидратированный аминоксид. Далее следует нуклеофильное замещение CO в образовавшемся ЖКАР по реакциям (29)–(33) — типичный катализ, индуцируемый электронным переносом (см. раздел VI).

Подобным образом происходит активация нуклеофильного замещения и обмена CO в $Fe(CO)_5$ под действием солей, таких как $CoHal_2$ и $NiHal_2$,¹⁹¹ или комплексов переходных металлов.^{192, 193} Эти соединения способны к диссоциации с образованием отрицательно заряженных частиц, например галогенид-ионов X^- , которые выступают в качестве оснований Льюиса. При взаимодействии с $Fe(CO)_5$ они образуют комплексы $[Fe(CO)_4C(O)X]^-$ (реакция (1)), которые далее по уравнению (2) реагируют с исходной молекулой $Fe(CO)_5$, приводя к железокарбонильным анион-радикалам.⁷⁸ Важно

отметить тот факт, что в этих соединениях переходный металл имеет низкую степень окисления и не способен к окислению возникающих анион-радикалов. Аналогично происходит активация таких процессов гидридом калия¹⁹⁴ и производными комплексных гидридов — R_3BH^- ($R = H, Alk, AlkO$) и AlH_4^- (см.^{194, 195}), — которые при взаимодействии с $Fe(CO)_5$ образуют формильный комплекс железа $[Fe(CO)_4C(O)H]^-$ (см.^{196–199}).

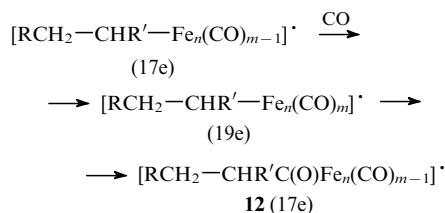
В работах^{18–20} кинетические данные одного из наиболее важных процессов карбонилирования — гидроформилирования олефинов по Реппе в щелочных растворах, содержащих $Fe(CO)_5$ (см.⁹), — интерпретированы в рамках традиционной схемы, основанной на правиле Толмена, причем в схему было включено несколько промежуточных 16-электронных интермедиатов, возможность существования которых не доказана.

Однако эти же данные можно непротиворечиво описать с позиций образования ЖКАР в системе карбонил железа — основание Льюиса и их радикально-цепных превращений через комплексы $17e \rightarrow 19e \rightarrow 17e$, реально существующие в растворах и легко детектирующиеся методом ЭПР. Ключевой стадией процесса является присоединение олефина в протондонорной среде к координационно-ненасыщенному 17-электронному анион-радикалу, в результате которого генерируется алкилсодержащий железокарбонильный радикал (реакция (44)).



R, R' = Alk; n = 2, m = 9; n = 3, m = 12.

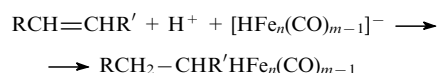
Затем следует присоединение CO с образованием 19-электронной частицы и ее превращение в 17-электронный радикал вследствие карбонилирования по связи Fe—Alk.



Дальнейшее взаимодействие радикала **12** с $[HFe(CO)_4]^-$ по аналогии с реакциями ацильного производного $[RFe(CO)_4]^\cdot$ (реакции (24), (25)) приводит к альдегиду и анион-радикалу, содержащему большее число атомов железа. Гидридокарбонилферрат-анион $[HFe(CO)_4]^-$ получается в этом процессе в результате окислительно-восстановительного диспропорционирования $Fe(CO)_5$ в протондонорной среде.^{19, 20, 109} В присутствии монооксида углерода ЖКАР **2–5** претерпевают взаимопревращения^{76–78, 96, 108} по реакциям (8)–(11), что обеспечивает регенерацию анион-радикалов **2** и **3** и тем самым определяет каталитический характер процесса.

В отсутствие CO в протондонорной среде под действием ГКФА идет стехиометрическое восстановление различных непредельных соединений: олефинов,²⁰⁰ 1,3-диенов,²⁰¹ α, β -непредельных карбонильных соединений,^{113, 114} енаминов,²⁰² различных азотистых гетероциклов и антрацена.²⁰³ В ходе восстановления методом ЭПР были обнаружены сигналы, которые можно отнести к ЖКАР **2–4**, но образование таких частиц обычно связывали с побочными процессами.¹¹³

На первой стадии восстановления образуется алкилсодержащий комплекс.



R, R' = Alk; n = 1, m = 5; n = 2, m = 9.

Считают, что далее процесс протекает в соответствии с реакциями типа (22), (23) (см. раздел IV), т.е. реализуется схема одноэлектронного окислительно-восстановительного диспропорционирования в системе ГКФА – кислота Льюиса с образованием ЖКАР и восстановленных продуктов. Железкарбонильные анион-радикалы реагируют с исходными соединениями (см. реакции (44), (24) и (25)). В результате весь гидридокарбонилферрат-анион расходуется на восстановление неопределенного соединения.

Вполне уместно использовать схемы превращений через комплексы $17e \rightarrow 19e \rightarrow 17e$ и для объяснения других процессов, в которых участвуют системы карбонил железа – основание Льюиса и ГКФА – кислота Льюиса (или Бренстеда). Однако справедливость применения таких схем необходимо доказывать в каждом конкретном случае.

Х. Окислительно-восстановительное диспропорционирование карбонил переходных металлов

Одной из характерных реакций карбонил переходных металлов является окислительно-восстановительное диспропорционирование под действием оснований Льюиса, в результате которого происходит их восстановление до карбонилметаллат- или гидридокарбонилметаллат-анионов и окисление до положительно заряженных комплексов. При рассмотрении этих реакций следует остановиться на основных закономерностях формирования устойчивых комплексов — бинарных карбонил, состоящих только из атомов металла и карбонильных лигандов, поскольку вопрос о соотношении устойчивости и реакционной способности важен для выбора потенциальных катализаторов процессов карбонилирования.

Для термодинамической стабильности все комплексы стремятся принять конфигурацию с внешней 18-электронной оболочкой металла (правило Сиджвика). Значимым фактором, определяющим устойчивость карбонильных комплексов, которые образуются в различных превращениях, является количество координированных с металлом СО-лигандов (не более 6). Другим фактором является размер атома металла. Чем больше размер атома металла и чем меньше число требующихся для его координации СО-групп, тем сильнее проявляется склонность комплексов к образованию кластерных структур. Этот факт нашел отражение в концепции плотной упаковки лигандов на поверхности металлического остова.²⁰⁴ Например, ванадий с электронной конфигурацией d^5 образует неспособный к димеризации стабильный 17-электронный радикал $[V(CO)_6]^{\cdot}$. При взаимодействии с основанием Льюиса (L) этот радикал легко диспропорционирует с образованием соли $[VL_n][V(CO)_6]_2$ ($n = 3, 6$), в которой моноядерный анион $[V(CO)_6]^-$ уже имеет замкнутую 18-электронную конфигурацию.²⁰⁵

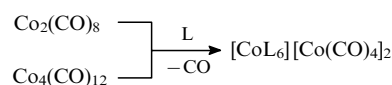
Для никеля (электронная конфигурация d^{10}) известен стабильный моноядерный карбонил $Ni(CO)_4$ с замкнутой 18-электронной оболочкой. При окислительно-восстановительном диспропорционировании под действием оснований Льюиса (L) он превращается в соли полиядерных карбонилсодержащих анионов $Ni(2-) — [NiL_n][Ni_p(CO)_q]$ с числом атомов никеля в анионном кластере $p \geq 5$, например $[Ni_6(CO)_{11}]^{2-}$, $[Ni_9(CO)_{18}]^{2-}$ или $[Ni_{12}(CO)_{21}]^{4-}$ (см.^{206–208}). Платина, находящаяся в Периодической таблице в той же подгруппе, что и никель, но в 6 периоде, образует не стабильный моноядерный карбонил $Pt(CO)_4$, а полимерный кластер $[Pt(CO)_2]_x$.²⁰⁹ То же относится и к карбонилплатинам, например $[Pt_3(\mu-CO)_3(CO)_3]_n^{2-}$ (см.²¹⁰).

Металлы VI группы — Cr, Mo и W — дают очень стабильные гексакарбонилы $M(CO)_6$, которые диспропорционируют лишь в жестких условиях под действием сильных

оснований. Например, взаимодействие $M(CO)_6$ с КОН приводит к биядерным анионам $[HM_2(CO)_{10}]^-$ (см.^{211,212}), а реакции $Cr(CO)_6$ с КОН в присутствии криптанда 222 (4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-дизабицикло[8.8.8]гексакозана) — к аниону $[HCr(CO)_5]^-$ (см.²¹³). Для этих металлов известны также дианионные карбонилметаллаты $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = Cr, Mo, W$).^{212, 214–216} При использовании менее основных нуклеофилов окислительно-восстановительного диспропорционирования не происходит. Реакции останавливаются на первой стадии образования комплексов по карбонильной группе, например $[M(CO)_5C(O)L]^-$ ($M = Cr: L = N_3, H, NEt_2$ (см.²¹⁴); $M = W, L = OMe$ (см.²¹⁷)). Дальнейшие превращения сопровождаются замещением карбонильной группы и приводят к анионам $[M(CO)_5L]^-$ ($M = Cr, Mo, W; L = NCS, H, CN, Cl, Br, I$) или к нейтральным соединениям $M(CO)_5L$ ($M = W: L = THF, NAlk_3, AlkCN$).^{216, 218}

Металлы VII группы — Mn, Tc[‡] и Re (электронная конфигурация d^7) — образуют стабильные биядерные карбонилы $M_2(CO)_{10}$ с замкнутой 18-электронной оболочкой. При окислительно-восстановительном диспропорционировании под действием оснований Льюиса (L) из них получают соли $[ML_6][M(CO)_5]_2$ ($M = Mn, Re$).^{219–221} Металл в пентакарбонилметаллат-анионах находится в степени окисления 1—. В случае марганца возможно образование комплексных солей $[Mn(CO)_{6-n}L_n]^+ [Mn(CO)_5]^-$ ($n = 3$ или 6; L — пиридин (Py), амины и др.).²²²

Для кобальта с электронной конфигурацией d^9 характерны стабильные биядерный $(Co_2(CO)_8)$ и четырехядерный $(Co_4(CO)_{12})$ карбонильные комплексы, которые имеют замкнутую 18-электронную конфигурацию.^{223, 224} При их диспропорционировании под действием оснований Льюиса (L) генерируется моноядерный анион $[Co(CO)_4]^-$.



Диспропорционирование $Co_2(CO)_8$ в присутствии пиридина может приводить также к трехядерному аниону $[Co_3(CO)_{10}]^-$, противоионами которого в зависимости от условий являются комплексы Co^+ и Co^{2+} , такие как $[Co(CO)_4Py]^+$, $[(OC)_4CoCoPy_3]^+$, $[CoPy_3]^{2+}$ и $[CoPy_4]^{2+}$ (см.²²⁴).

Металлы подгруппы кобальта — Rh и Ir — также образуют димерные карбонилы $M_2(CO)_8$, однако они неустойчивы и превращаются в тетраядерные комплексы $M_4(CO)_{12}$.^{209, 225} Для родия и иридия известны также кластеры $M_6(CO)_{16}$.^{209, 225} При восстановлении карбонил переходных металлов получается моноядерный анион $[M(CO)_4]^-$, однако обычно анионные карбонилметаллатные комплексы Rh и Ir существуют в виде полиядерных кластеров $[M_p(CO)_q]^{n-}$ с числом атомов металла $p \geq 5$ и зарядом n от -1 до -4 , например $[M_5(CO)_{16}]^-$, $[M_6(CO)_{16}]^{2-}$, $[Ir_{12}(CO)_{26}]^{2-}$, $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{4-}$ или $[Rh_{26}(CO)_{32}]^{2-}$ (см.^{204, 209, 225, 226}).

Железо с электронной конфигурацией d^8 образует стабильные 18-электронные карбонилы — $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ и $Fe_3(CO)_{12}$, — а также карбидокарбонильный кластер $Fe_5C(CO)_{15}$. Окислительно-восстановительное диспропорционирование карбонил железа приводит к солям карбонилферрат- или гидридокарбонилферрат-анионов с числом атомов железа от 1 до 4 (см. Введение). Карбидокарбонильные анионные кластеры $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$ и $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$ образуются в реакциях карбонил железа при температуре около $150^\circ C$.^{204, 227} Эти кластеры содержат наибольшее число атомов железа. При окислительно-восстановительных пре-

‡ Химия карбонильных комплексов радиоактивного технеция мало изучена. Описано²¹⁹ лишь восстановление $Tc_2(CO)_{10}$ до $[Tc(CO)_5]^-$.

вращениях с участием этих соединений получают комплексы с меньшим числом атомов железа.⁷⁸

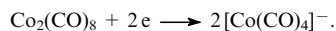
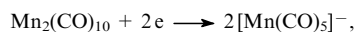
Металлы подгруппы железа — Ru и Os, — имеющие больший размер атома, дают стабильные трехъядерные карбонилы $M_3(CO)_{12}$, в то время как мооядерные пентакарбонилы этих металлов $M(CO)_5$ малоустойчивы. Окислительно-восстановительное диспропорционирование $Ru_3(CO)_{12}$ под действием КОН приводит к анионным комплексам $[HRu_3(CO)_{11}]^-$ и $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ (см.²²⁸), а его пиролиз — к кластеру $Ru_6C(CO)_{17}$.²⁰⁹ При термодеструкции $Os_3(CO)_{12}$ образуются новые полиядерные карбонилы $Os_5(CO)_{16}$, $Os_6(CO)_{18}$, $Os_7(CO)_{21}$ и $Os_8(CO)_{23}$.²⁰⁹ Для Ru и Os известны также полиядерные анионные кластеры, например $[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$ и $[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ (см.^{204, 228, 229}).

В целом, анионные карбонильные комплексы платиновых металлов способны группироваться в полиядерные кластеры с большим числом атомов металла, достигающим несколько десятков и даже сотен единиц. В результате получается металлоостов в виде кристаллической решетки с находящейся на ее поверхности «шубой» из CO-лигандов. Это затрудняет определение их строения, так как при рентгеноструктурном исследовании таких кластеров сложно локализовать карбонильные лиганды и определить их число из-за высокого поглощения и значительной рассеивающей способности атомов металла.²⁰⁴ Кроме того, при переходе от моно- и полиядерных комплексов переходных металлов к большим кластерам правило «18-электронной конфигурации» перестает работать, и устойчивые формы таких структур описываются при помощи концепции кластерных валентных электронов (КВЭ) и кластерных скелетных электронов (КСЭ), непосредственно участвующих в образовании связей металл–металл.²⁰⁴

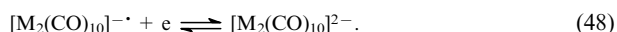
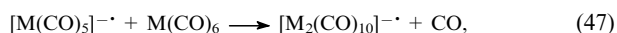
Таким образом, металлы V–VII групп, а также Fe и Co, находящиеся в VIII группе 4 периода Периодической системы, при диспропорционировании образуют стабильные мооядерные карбонильные комплексы либо кластеры с небольшим числом атомов металла. Для карбониллов платиновых металлов VIII группы 5 и 6 периодов более характерны полиядерные кластерные структуры.

Важным фактором, влияющим на легкость протекания окислительно-восстановительного диспропорционирования под действием оснований Льюиса, является способность карбониллов металлов к восстановлению, которая определяется потенциалом одноэлектронного восстановления (E_{red}°). При определении E_{red}° возникает ряд трудностей, связанных с химическими превращениями карбонильных комплексов в ходе электролиза. Первоначально образующийся электроноизбыточный анион-радикал карбонила металла стремится превратиться в электронодефицитный (переход $19e \rightarrow 17e$) путем элиминирования CO или разрыва связи металл–металл. В первом случае образуется энергетически более выгодный анион-радикал, в котором неспаренный электрон находится на верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), лежащей ниже, чем нижняя вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) с неспаренным электроном первоначального 19-электронного анион-радикала. Разрыв связи металл–металл может сопровождаться уменьшением числа атомов металла в комплексе либо перестройкой кластерного каркаса. Например, первичные 19-электронные анион-радикалы $[Mn_2(CO)_{10}]^{--}$ и $[Co_2(CO)_8]^{--}$ быстро распадаются на 18-электронные анионы $[Mn(CO)_5]^-$ и $[Co(CO)_4]^-$ и 17-электронные радикалы $[Mn(CO)_5]^\cdot$ и $[Co(CO)_4]^\cdot$ соответственно.^{134, 222, 224, 230, 231} Последние далее легко восстанавливаются до соответствующих анионов, так как значения их восстановительных потенциалов лежат в менее отрицательной области.²³² В результате происходит двухэлектронное восстановление исходного карбонила металла, в котором электрохимические

стадии сопровождаются химической реакцией (ЕСЕ-механизм).²³³



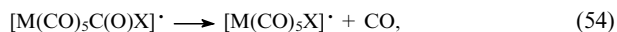
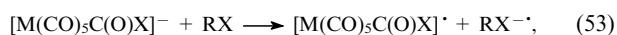
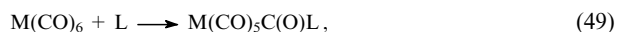
Двухэлектронное восстановление в ЕСЕ-реакциях характерно также для $Fe(CO)_5$ (см. раздел V, рис. 1 и пояснения к нему) и карбониллов металлов VI группы $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) (реакции (45)–(48)). В этих случаях, как и в предыдущем примере, восстановительный потенциал образования биядерных комплексов на второй электрохимической стадии (48) менее отрицателен, чем потенциал стадии (45).^{43, 234}



Иная интерпретация этого процесса при неизменности конечного продукта заключается в том, что вместо стадий (47), (48) происходит дальнейшее восстановление $[M(CO)_5]^-$ до $[M(CO)_5]^{2-}$ и реакция последнего с исходным комплексом $M(CO)_6$ ($M = Cr$)⁴³ или димеризация с образованием $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = Cr, Mo, W$).⁴⁰ Однако независимо от возможного маршрута за потенциал одноэлектронного восстановления карбонила металла может быть принят, с определенными оговорками, двухэлектронный потенциал ЕСЕ-процесса, включающий быстрые химические превращения и диффузионно контролируруемую первую стадию (реакцию (45)) с наиболее отрицательным значением потенциала восстановления.

В некоторых случаях, когда образуются достаточно стабильные анион-радикалы, например $[Fe_3(CO)_{12}]^{--}$, удается определить два последовательных одноэлектронных потенциала восстановления (табл. 2).^{37–39}

Приведенные в табл. 2 потенциалы восстановления карбониллов металлов получены с использованием различных методов и условий регистрации. Они относятся к ЕСЕ-процессам, в некоторых случаях необратимым, однако на основании этих данных все же можно сделать качественные выводы о способности карбонильного комплекса подвергаться окислительно-восстановительному диспропорционированию под действием оснований Льюиса. Трудно диспропорционируют $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$), потенциалы восстановления которых лежат в наиболее отрицательной области. Поэтому для них характерны процессы, в которых карбонилы металлов являются восстановителями по отношению, например, к органическим соединениям. Эти комплексы используют в качестве инициаторов радикальных реакций присоединения, теломеризации олефинов с галогеналканами и восстановления полихлорзамещенных соединений.^{166–171, 238} Их превращения в присутствии оснований Льюиса могут быть описаны реакциями (49)–(54) по аналогии с реакциями (37), (38) и (1), (2), (5) для $Fe(CO)_5$.



$M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, I$; L — основание Льюиса.

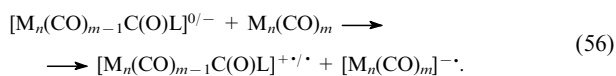
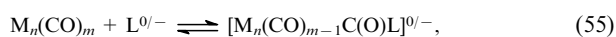
Таблица 2. Потенциалы восстановления карбониллов металлов.

Исходный комплекс	Продукт	Потенциал, В (метод) ^a	Число электронов ^b	Ссылки
V(CO) ₆	[V(CO) ₆] [−]	−0.21 (Ц)	1	40
Cr(CO) ₆	[Cr ₂ (CO) ₁₀] ^{2−}	−2.66 (Ц)	2	40
		−2.7 (П)	1–2 ?	34
Mo(CO) ₆	[Mo ₂ (CO) ₁₀] ^{2−}	−2.59 (Ц)	2	40
		−2.7 (П)	1 ?	34
W(CO) ₆	[W ₂ (CO) ₁₀] ^{2−}	−2.63 (Ц)	2	40
		−2.9 (П)	1 ?	34
Fe(CO) ₅	[Fe ₂ (CO) ₈] ^{2−}	−2.38 (Ц)	2	40
		−1.67 (Ц)	2	37
		−1.77 (П)	2	39
		−2.4 (П)	1 ?	34
Ni(CO) ₄	—	−2.70 (Ц)	2	40
		−2.80 (Ц)	2	235
		−2.9 (П)	1 ?	34
Mn ₂ (CO) ₁₀	[Mn(CO) ₅] [−]	−1.65 (Ц)	2	40
		−1.8 (П)	2	34
Re ₂ (CO) ₁₀	[Re(CO) ₅] [−]	−2.36 (Ц)	2	40
		−2.3 (П)	2	34
Co ₂ (CO) ₈	[Co(CO) ₄] [−]	−0.75 (Ц)	2	235
Fe ₃ (CO) ₁₂	[Fe ₃ (CO) ₁₂] ^{−•}	−0.32 (П)	1	39
		−0.26 (Ц)	1	37
		−0.44 (Ц)	1	38
Ru ₃ (CO) ₁₂	[Ru ₃ (CO) ₁₂] ^{2−}	−0.815 (П)	1	37
		−0.97 (П)	2	236
		−1.00 (Ц)	2	236
		−1.49 (П)	2	237
Os ₃ (CO) ₁₂	[Os ₃ (CO) ₁₂] ^{2−}	−1.16 (П)	1	37
		−1.31 (П)	2	236
		−1.54 (Ц)	2	236

^a Метод определения — циклическая вольтамперометрия (Ц) или полярография (П). ^b Указано количество электронов, которое определяет вид (одно- или двухэлектронный) потенциала восстановления; знак вопроса означает, что авторы работы сомневаются в достоверности этой цифры.

Обнаруженные с помощью метода спиновых ловушек радикалы M(CO)₅Cl[•] (M = Cr, Mo, W) служат доказательством приведенной схемы.^{99, 166, 168, 169, 171, 238} В таких реакциях в качестве инициаторов используют и другие карбонилы металлов с низкими потенциалами восстановления: Re₂(CO)₁₀, Mn₂(CO)₁₀, Ni(CO)₄.^{166–171, 238, 239} Под действием биядерных комплексов Re₂(CO)₁₀, Mn₂(CO)₁₀ и Co₂(CO)₈ инициирование может осуществляться в результате фотолитического генерирования мономерных радикалов [M(CO)₅][•] (M = Re, Mn) и [Co(CO)₄][•] соответственно.

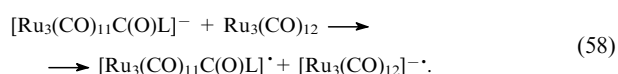
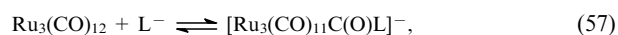
Легко диспропорционируют карбонилы металлов с высокими потенциалами восстановления, например V(CO)₆, Co₂(CO)₈ и Fe₃(CO)₁₂. Можно предположить, что этот процесс протекает по схеме, аналогичной предложенной для карбониллов железа (см. раздел III, реакции (1)–(4)):



Для реакций карбониллов металлов с основаниями Льюиса в нейтральной (L⁰) или анионной форме (L[−]) (реакция (55)) образование аддуктов [M_n(CO)_{m−1}C(O)L]^{0/−} (см.[§])

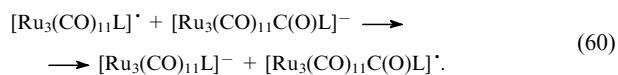
хорошо известно и описано в обзоре⁸⁴. Окислительно-восстановительное диспропорционирование по уравнению (56) протекает тем легче, чем выше потенциал восстановления комплекса. Детектирование карбонильных анион-радикалов в этих процессах затруднено из-за их малой устойчивости, хотя для большинства карбониллов металлов они известны. Например, были исследованы анион-радикалы [Ni(CO)₃]^{−•} (см.²⁴⁰), [Ni₂(CO)₇]^{−•} (см.²⁴¹), [M(CO)₅]^{−•} (M = Cr,^{43, 241} Mo, W²⁴²), а также радикалы [M(CO)₅][•] (M = Mn, Re)^{243–245} и [Co(CO)₄][•] (см.²³²), образующиеся при распаде анион-радикалов [M₂(CO)₁₀]^{−•} и [Co₂(CO)₈]^{−•} соответственно.

Анион-радикал [Ru₃(CO)₁₂]^{−•} был обнаружен в реакции Ru₃(CO)₁₂ с анионными формами оснований — HO[−], MeO[−], EtO[−], EtS[−], Et₂N[−], H[−], Cl[−].⁷⁸ Принимая во внимание тот факт, что на первой стадии этой реакции происходит образование аниона [Ru₃(CO)₁₁C(O)L][−],⁸⁷ можно представить схему одноэлектронного окислительно-восстановительного диспропорционирования реакциями (57) и (58).



В анион-радикале [Ru₃(CO)₁₂]^{−•}, аналогично железокарбонильным анион-радикалам (см. схему 5, а также реакции (30), (31) и (33)), группа CO может замещаться на другие лиганды (ЕТС-процесс), как это происходит, например, при электрохимическом генерировании этой частицы в реакциях комплекса Ru₃(CO)₁₂ с PPh₃.²³⁶ Разница заключается лишь в способе генерирования анион-радикала. Такая схема хорошо объясняет природу каталитического действия различных оснований Льюиса при замещении CO на фосфиновые лиганды, которое исследовалось в серии работ^{246–250}. Каталитическую активность системы Ru₃(CO)₁₂–Et₄NCl в реакциях восстановительного карбонилирования нитросоединений²⁵¹ также можно связать с генерированием анион-радикала [Ru₃(CO)₁₂]^{−•}, для которого прослеживается полная аналогия с ЖКАР, являющимися катализаторами данных процессов (см. раздел VIII).

Следует отметить важную особенность комплекса Ru₃(CO)₁₂: при его взаимодействии с такими основаниями Льюиса, как галогенид-ионы, в основном образуются трехъядерные комплексы с галогенидными лигандами, а выход (гидридо)карбонилрутенат-анионов незначителен.^{246, 248, 249} Вероятно, это связано с тем, что перестройка радикального продукта [Ru₃(CO)₁₁C(O)L][•] сопровождается ЕТС-процессом и может быть представлена по аналогии с Fe₃(CO)₁₂ (см. реакции (34)–(36)) следующими уравнениями:



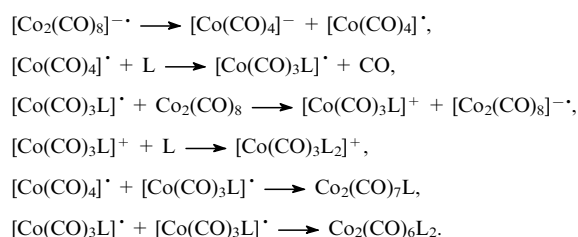
С учетом реакции (57), в суммарном процессе значительная часть реагентов превращается в конечный продукт [Ru₃(CO)₁₁L][−], причем роль стадии одноэлектронного переноса (58) сводится лишь к первоначальному генерированию радикала [Ru₃(CO)₁₁C(O)L][•]. Реакции (59) и (60) описывают образование одного из возможных продуктов — [Ru₃(CO)₁₁L][−]. Другие продукты — [Ru₃(μ₂-L)(CO)₁₀][−] (L = Cl, Br, I) и [Ru₃(μ₃-L)(CO)₉][−] (L = I)²⁴⁸ — получаются при дальнейшем превращении лиганда L в координационной сфере радикала [Ru₃(CO)₁₁L][•] и последующем восстановлении.

Чем больше отрицательное значение потенциала восстановления карбонила металла, тем меньше роль процессов окислительно-восстановительного диспропорционирования при его взаимодействиях с основаниями Льюиса. Например,

§ После знака «/» в верхнем индексе указан альтернативный заряд.

для $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$)^{214, 217} образование аддуктов по карбонильной группе $[M(CO)_5C(O)L]^-$ и их дальнейшее превращение в $[M(CO)_5L]^-$ могут быть представлены реакциями (57)–(60), в которых самая термодинамически невыгодная окислительно-восстановительная стадия (58) является первоначальной стадией иницирования процесса.

Если для карбониллов металлов с наиболее отрицательными потенциалами восстановления характерны превращения комплексов M^+ , образующихся на стадии окислительно-восстановительного диспропорционирования (56), то для комплексов с более высокими потенциалами восстановления более важными становятся превращения производных $M(0)$. Примером может служить взаимодействие $Co_2(CO)_8$ с лигандами L ($L = AsPh_3, PBu_3, PPh_3, ^{13}CO$). В результате при иницировании реакции исходного карбонила металла под действием основания первоначально образуется анион-радикал $[Co_2(CO)_8]^{-\bullet}$ (уравнения (55) и (56)), дальнейшие превращения которого протекают по следующей схеме:²³¹



Конечными продуктами радикально-цепного процесса являются замещенные карбонилы кобальта $Co_2(CO)_7L$ ($L = AsPh_3$), $Co_2(CO)_6L_2$ ($L = AsPh_3, PBu_3$) и ионный комплекс $[Co(CO)_3L_2][Co(CO)_4]$ ($L = PBu_3, PPh_3$). Подобное радикально-цепное замещение CO на различные основные лиганды при фотохимическом диспропорционировании $Mn_2(CO)_{10}$ описано в работе²³⁰.

Таким образом, взаимодействие карбониллов металлов с основаниями Льюиса может быть представлено с единых позиций окислительно-восстановительного диспропорционирования в рамках схемы, включающей стадию активирующего комплексобразования (55) с последующим одноэлектронным переносом с карбонильного комплекса, активированного донором электронов, на другую молекулу карбонила металла. Для превращений радикальных и ион-радикальных комплексов, возникающих на стадии (56), существуют два пути: 1) дальнейшее диспропорционирование с образованием стабильных катионных комплексов металлов, содержащих в координационной сфере основания Льюиса, и (гидридо)карбонилметаллат-анионов; 2) радикально-цепные ЕТС-процессы, приводящие к диамагнитным производным карбонильных комплексов металлов с исходной степенью окисления металла $M(0)$.

XI. Заключение

В основе процессов каталитического карбонилирования различных соединений с использованием комплексов карбониллов железа лежат два типа окислительно-восстановительных реакций. К первому типу относится окислительно-восстановительное диспропорционирование карбонила железа под действием оснований Льюиса (см. раздел III), ко второму — окислительное присоединение кислот Бренстеда и Льюиса к карбонилферрат- и гидридокарбонилферрат-анионам (см. раздел IV). Оба типа реакций включают одноэлектронные стадии окислительно-восстановительного иницирования и последующие радикально-цепные превращения карбонильных комплексов железа. Образующиеся при этом железокарбонильные анион-радикалы представляют собой координационно-ненасыщенные электронодефицит-

ные системы, которые имеют лабильную координационную сферу, способную к быстрому лигандному и электронному обмену. Именно это обстоятельство позволяет предложить ЖКАР в качестве каталитически активных частиц в процессах карбонилирования (см. раздел VIII). Важной особенностью является то, что каталитический цикл с участием анион-радикалов в качестве катализаторов основан на превращениях, включающих последовательное образование комплексов с нечетным числом электронов ($17e \rightarrow 19e \rightarrow 17e$), а весь процесс протекает в радикально-цепном режиме.

Выявленные закономерности позволяют с единых позиций непротиворечиво описать двухэлектронные окислительно-восстановительные процессы, протекающие с участием карбониллов железа, и объяснить образование всех известных продуктов реакций. Кроме того, с помощью этой схемы удастся интерпретировать основные химические превращения карбониллов других металлов, выявить перспективные каталитические системы для карбонилирования и предложить условия гомогенного катализа (гетерогенный катализ выходит за рамки данного обзора).

В различных процессах с участием CO в качестве гомогенных катализаторов эффективно работают мооядерные комплексы или малые кластеры. Целесообразно использовать либо карбонильные комплексы переходных металлов 4 периода, которые не образуют больших кластеров, либо вводить в комплекс объемные заместители для уменьшения степени кластеризации металлов платиновой группы, как, например, в катализаторе Уилкинсона ($RhCl(PPh_3)_3$) или в комплексе $RhH(CO)(PPh_3)_3$. Такие катализаторы на основе металлов платиновой группы можно эффективно применять в тонком органическом синтезе, для получения дорогостоящих препаратов,²⁵² но они нерентабельны для крупнотоннажного производства. Кроме того, в ходе эксплуатации происходит «вымывание» лигандов из координационной сферы металла с замещением на молекулы основных участников процесса, в нашем случае CO. Это приводит к изменению свойств каталитической системы. В качестве катализаторов целесообразно использовать комплексы на основе карбониллов металлов, поскольку они содержат лиганды, участвующие в катализе. В этом плане наиболее перспективны коммерчески доступные карбонильные комплексы металлов VIII группы — Fe, Co и Ni. Карбонильные комплексы кобальта имеют важное промышленное применение в реакции гидроформилирования.^{6, 12} Многочисленные исследования карбонильных комплексов Fe и Ni показали их меньшую активность по сравнению с карбонильными комплексами металлов платиновой группы, например в реакциях гидроформилирования и конверсии водяного газа^{6, 17} и восстановительного карбонилирования нитросоединений.²⁵³ Причиной может являться то, что в рамках традиционного подхода каталитические процессы с участием карбониллов металлов проводят в условиях, близких к условиям их синтеза (высокое давление и температура). Если исходить из того, что в процессах карбонилирования функцию каталитически активных частиц для Fe и Ni выполняют металлкарбонильные анион-радикалы, то оптимальными условиями для проявления их каталитической активности можно назвать контролируемый восстановительный потенциал среды, а также невысокую температуру и давление CO, близкое к нормальному. Это позволяет по-новому подойти к каталитическим процессам карбонилирования, а именно проводить процессы в условиях, благоприятных для реакций продолжения цепи, а не в традиционных условиях — при повышенных давлении и температуре, которые приводят к усилению роли реакций обрыва цепи и уменьшению каталитической активности металлкарбонильных анион-радикалов.

Восстановительный потенциал реакционной среды является важным условием образования карбонильных

комплексов Fe и Ni из их неорганических солей. Например, при комнатной температуре и нормальном давлении CO получены следующие соединения: $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ из FeCl_3 и $[\text{Na}^+(\text{C}_{10}\text{H}_8)^-]$ (см.²⁵⁴); $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ из FeCl_3 и NaBH_4 с последующим подкислением уксусной кислотой;²⁵⁵ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ из $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (acac — ацетилацетонат) при восстановлении Bu_2AlH , Bu^nLi или Pr^nMgBr ;²⁵⁶ комплекс $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{bipy})$ (bipy — бипиридил) при электрохимическом восстановлении $[\text{Ni}(\text{bipy})]^{2+}$ (см.²⁵⁷). Следует упомянуть также, что при восстановительном потенциале реакционной среды осуществляется также каталитический синтез аммиака из N_2 и H_2 (с использованием в качестве катализатора системы $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ — металлический калий на угле²⁵⁸), во многом аналогичный карбонилированию.

Вторым важным моментом каталитических превращений, на который необходимо обратить внимание, является то, что процесс протекает в радикально-цепном режиме через комплексы $17e \rightarrow 19e \rightarrow 17e$. Подобные радикальные схемы реакций были описаны еще в конце 1970-х гг.,^{259, 260} но эта идея не стала доминирующей, а оставалась частным случаем. Возобладал традиционный подход с более привычным описанием процесса в рамках правила Толмена о протекании реакции через 16-электронные интермедиаты. Однако последние работы все чаще дают повод задуматься о радикально-цепном механизме как основном в таких каталитических процессах. Например, электрохимические исследования хорошо известных комплексов — катализатора Уилкинсона и $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ — показали, что они легко образуют катион-радикалы ($E_{1/2\text{ox}} = +0.035 \text{ В}$ ²⁶¹ и $E_{1/2\text{ox}} = -0.48 \text{ В}$ ²⁶² соответственно). Это означает, что в каталитическом процессе даже в области электрохимического потенциала среды, близкого к нейтральному значению, доля катион-радикалов, согласно уравнению Нернста, может составлять десятки процентов. Роль таких активных частиц нельзя не учитывать.

Таким образом, выявленные в обзоре закономерности радикальной химии карбониллов железа открывают новые возможности для поиска эффективных катализаторов процессов карбонилирования на основе карбониллов металлов и для проведения этих процессов в радикально-цепном режиме через интермедиаты с нечетным числом электронов (17 и 19) при контролируемом электрохимическом потенциале среды.

Литература

1. L.Mond, C.Langer, F.Quincke. *J. Chem. Soc., Trans.*, 749 (1890)
2. M.Berthelot. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **112**, 1343 (1891)
3. L.Mond, F.Quincke. *J. Chem. Soc., Trans.*, 604 (1891)
4. H.Pichler, H.Schulz. *Chem. Ing. Techn.*, **42**, 1162 (1970)
5. Г.Хенрици-Оливэ, С.Оливэ. *Химия каталитического гидрирования CO*. Мир, Москва, 1987. С. 155
6. Р.А.Шелдон. *Химические продукты на основе синтез-газа*. Химия, Москва, 1987
7. М.Репер. В кн. *Катализ в C₁-химии*. (Под ред. В.Кайма). Химия, Ленинград, 1987. С. 46
8. O.Roelen. *Angew. Chem.*, **60**, 62 (1948)
9. W.Reppe, H.Vetter. *Liebigs Ann. Chem.*, **582**, 133 (1953)
10. W.A.Herrmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 117 (1982)
11. Б.Н.Кузнецов, В.И.Ковальчук. *Кинетика и катализ*, **36**, 353 (1995)
12. *Катализ в C₁-химии*. (Под ред. В.Кайма). Химия, Ленинград, 1987
13. W.Hieber. *Adv. Organomet. Chem.*, **8**, 1 (1970)
14. Ф.Кальдераццо, Р.Эрколи, Д.Натта. В кн. *Органические синтезы через карбонилы металлов*. (Под ред. А.Н.Несмеянова). Мир, Москва, 1970. С. 83
15. D.F.Shriver, K.H.Whitmire. In *Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 4*. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 243
16. K.H.Whitmire. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II. Vol. 7*. (Eds D.F.Shriver, M.I.Bruce). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 1
17. H.C.Kang, C.H.Mauldin, T.Cole, W.Slegier, K.Cann, R.Pettit. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8323 (1977)
18. R.Pettit, C.H.Mauldin, T.Cole, H.Kang. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **295**, 151 (1977)
19. Р.В.Кинг, А.Д.Кинг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1533 (1994)
20. R.B.King. *J. Organometal. Chem.*, **586**, 2 (1999)
21. J.-K.Shen, Y.-C.Gao, Q.-Z.Shi, F.Basolo. *Organometallics*, **8**, 2144 (1989)
22. F.Basolo. *J. Organometal. Chem.*, **383**, 579 (1990)
23. F.Basolo. *Polyhedron*, **9**, 1503 (1990)
24. J.-K.Shen, Y.-C.Gao, Q.-Z.Shi, F.Basolo. *Coord. Chem. Rev.*, **128**, 69 (1993)
25. C.A.Tolman. *Chem. Soc. Rev.*, 337 (1972)
26. A.J.Ouderkirk, P.Wermer, N.L.Schultz, E.Weitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3354 (1983)
27. T.A.Seder, A.J.Ouderkirk, E.Weitz. *J. Chem Phys.*, **85**, 1977 (1986)
28. M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1351 (1973)
29. M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2276 (1974)
30. M.Poliakoff, E.Weitz. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 408 (1987)
31. M.Zhou, L.Andrews, C.W.Bauschlicher Jr. *Chem. Rev.*, **101**, 1931 (2001)
32. P.T.Snee, C.K.Payne, K.T.Kotz, H.Yang, C.B.Harris. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2255 (2001)
33. M.Poliakoff, J.J.Turner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2809 (2001)
34. R.E.Dessy, F.E.Stary, R.B.King, M.Waldrop. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 471 (1966)
35. R.E.Dessy, R.B.King, M.Waldrop. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5112 (1966)
36. R.E.Dessy, L.E.Bares. *Acc. Chem. Res.*, **5**, 415 (1972)
37. A.M.Bond, P.A.Dawson, B.M.Peake, B.H.Robinson, J.Simpson. *Inorg. Chem.*, **16**, 2199 (1977)
38. D.Miholova, J.Klima, A.A.Vlček. *Inorg. Chim. Acta*, **27**, L67 (1978)
39. N.El Murr, A.Chaloyard. *Inorg. Chem.*, **21**, 2206 (1982)
40. C.J.Pickett, D.Pletcher. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 879 (1975)
41. G.J.Bezems, P.H.Rieger, S.Visco. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 265 (1981)
42. C.Amatore, J.-N.Verpeaux, P.J.Krusic. *Organometallics*, **7**, 2426 (1988)
43. C.Amatore, P.J.Krusic, S.U.Pedersen, J.-N.Verpeaux. *Organometallics*, **14**, 640 (1995)
44. B.M.Peake, B.H.Robinson, J.Simpson, D.J.Watson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 945 (1974)
45. P.A.Dawson, B.M.Peake, B.H.Robinson, J.Simpson. *Inorg. Chem.*, **19**, 465 (1980)
46. P.J.Krusic, J.S.Filippo Jr., B.Hutchinson, R.L.Hance, L.M.Daniels. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2129 (1981)
47. J.R.Morton, K.F.Preston, Y.Le Page, P.J.Krusic. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 4019 (1989)
48. P.A.Breeze, J.K.Burdett, J.J.Turner. *Inorg. Chem.*, **20**, 3369 (1981)
49. P.J.Krusic, D.J.Jones, D.C.Roe. *Organometallics*, **5**, 456 (1986)
50. B.M.Peake, M.C.R.Symons, J.L.Wyatt. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1171 (1983)
51. S.A.Fairhurst, J.R.Morton, K.F.Preston. *J. Chem Phys.*, **77**, 5872 (1982)
52. J.R.Morton, K.F.Preston, J.-P.Charland, P.J.Krusic. *J. Mol. Struct.*, **223**, 115 (1990)
53. M.Zhou, V.Chertihin, L.Andrews. *J. Chem Phys.*, **109**, 10893 (1998)
54. M.Zhou, L.Andrews. *J. Chem Phys.*, **110**, 10370 (1999)
55. F.Ragaini, D.L.Ramage, J.-S.Song, G.L.Geoffroy, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12183 (1993)
56. F.Ragaini, J.-S.Song, D.L.Ramage, G.L.Geoffroy, G.A.P.Yap, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **14**, 387 (1995)
57. F.Ragaini. *Organometallics*, **15**, 3572 (1996)
58. P.J.Krusic. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2131 (1981)
59. Ю.А.Белоусов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1048 (1997)
60. F.-H.Luo, S.-R.Yang, C.-S.Li, J.-P.Duan, C.-H.Cheng. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2435 (1991)

61. A.S.Huffadine, B.M.Peake, B.H.Robinson, J.Simpson. *Aust. J. Chem.*, **36**, 613 (1983)
62. A.Grand, P.J.Krusic, L.Noodleman, R.Subra. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **226**, 251 (1991)
63. P.J.Krusic, J.R.Morton, K.F.Preston, A.J.Williams, F.L.Lee. *Organometallics*, **9**, 697 (1990)
64. P.C.Engelking, W.C.Lineberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5569 (1979)
65. A.E.Stevens, C.S.Feigerle, W.C.Lineberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5026 (1982)
66. P.W.Villalta, D.G.Leopold. *J. Chem Phys.*, **98**, 7730 (1993)
67. K.Lane, L.Sallans, R.R.Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2719 (1984)
68. R.R.Squires. *Chem. Rev.*, **87**, 623 (1987)
69. R.N.McDonald, A.K.Chowdhury, P.L.Schell. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6095 (1984)
70. R.N.McDonald, P.L.Schell. *Organometallics*, **7**, 1820 (1988)
71. R.L.Dunbar, J.F.Ennever, J.P.Fackler Jr. *Inorg. Chem.*, **12**, 2734 (1973)
72. J.Wronka, D.P.Ridge. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **43**, 23 (1982)
73. J.Wronka, D.P.Ridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 67 (1984)
74. D.T.Moore, J.Oomens, J.R.Eyler, G.Meijer, G.von Helden, D.P.Ridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14726 (2004)
75. V.N.Babin, Yu.A.Belousov, V.V.Gumenyuk, R.M.Salimov, R.B.Materikova, N.S.Kochetkova. *J. Organomet. Chem.*, **241**, C41 (1983)
76. Yu.A.Belousov, T.A.Kolosova. *Polyhedron*, **6**, 1959 (1987)
77. Yu.A.Belousov, T.A.Kolosova, V.N.Babin. *Polyhedron*, **8**, 603 (1989)
78. Ю.А.Белюсов, Т.А.Белюсова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 248 (1996)
79. Yu.A.Belousov, T.A.Belousova. *Polyhedron*, **18**, 2605 (1999)
80. P.K.S.Tsang, P.Cofre, D.T.Sawyer. *Inorg. Chem.*, **26**, 3604 (1987)
81. J.A.Pedersen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 424 (1973)
82. Г.А.Абакумов. Дис. д-ра хим. наук. ГГУ, Горький, 1975
83. Г.А.Абакумов. В кн. *Металлоорганические соединения и радикалы*. (Под ред. М.И.Кабачника). Наука, Москва, 1985. С. 85
84. P.C.Ford, A.Rokicki. *Adv. Organomet. Chem.*, **28**, 139 (1988)
85. D.C.Gross, P.C.Ford. *Inorg. Chem.*, **21**, 1702 (1982)
86. R.J.Trautman, D.C.Gross, P.C.Ford. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2355 (1985)
87. D.C.Gross, P.C.Ford. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 585 (1985)
88. K.R.Lane, R.E.Lee, L.Sallans, R.R.Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5767 (1984)
89. K.R.Lane, L.Sallans, R.R.Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5369 (1985)
90. K.R.Lane, L.Sallans, R.R.Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4368 (1986)
91. K.R.Lane, R.R.Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7187 (1986)
92. L.S.Sunderlin, R.R.Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 337 (1993)
93. W.O.Siegl, J.P.Collman. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2516 (1972)
94. R.E.Stevens, W.L.Gladfelter. *Inorg. Chem.*, **22**, 2034 (1983)
95. R.Massoudi, J.H.Kim, R.B.King, A.D.King Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7428 (1987)
96. Yu.A.Belousov, E.F.Brin. *Polyhedron*, **20**, 2765 (2001)
97. Ю.А.Белюсов, Т.А.Колосова, Е.А.Викторова, В.А.Сепреев, В.Н.Бабин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1652 (1987)
98. D.Seyferth, G.B.Womack, J.C.Dewan. *Organometallics*, **4**, 398 (1985)
99. Р.Г.Гасанов, Р.Х.Фрейдлина. *Докл. АН СССР*, **235**, 1309 (1977)
100. P.K.Baker, N.G.Connelly, B.M.R.Jones, J.P.Maher, K.R.Somers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 579 (1980)
101. R.N.Bagchi, A.M.Bond, C.L.Heggie, T.L.Henderson, E.Mocellin, R.A.Seikel. *Inorg. Chem.*, **22**, 3007 (1983)
102. N.G.Connelly. *Chem. Soc. Rev.*, 153 (1989)
103. L.Song, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3355 (1992)
104. J.H.MacNeil, A.C.Chiverton, S.Fortier, M.C.Baird, R.C.Hynes, A.J.Williams, K.F.Preston, T.Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9834 (1991)
105. Yu.A.Belousov. In *Proceedings of the Xth FEChem Conference on Organometallic Chemistry*. Agia Pelagia, Greece, 1993. P. 108
106. P.J.Fagan. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II. Vol. 7*. (Eds D.F.Shriver, M.I.Bruce). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 231
107. M.Akita. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II. Vol. 7*. (Eds D.F.Shriver, M.I.Bruce). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 259
108. S.L.Yang, C.S.Li, C.H.Cheng. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1872 (1987)
109. J.-J.Brunet. *Chem. Rev.*, **90**, 1041 (1990)
110. А.Л.Лapidус, Е.З.Гильденберг, А.Р.Шарипова, Н.Ф.Кононов, Я.Т.Эйдус. *Кинетика и катализ*, **17**, 1483 (1976)
111. J.P.Collman. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 342 (1975)
112. M.Periasamy, A.Devasagayaraj, U.Radhakrishnan. *Organometallics*, **12**, 1424 (1993)
113. J.P.Collman, R.G.Finke, P.L.Matlock, R.Wahren, R.G.Komoto, J.I.Brauman. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1119 (1978)
114. R.Noyori, I.Umeda, T.Ishigami. *J. Org. Chem.*, **37**, 1542 (1972)
115. S.Sabo-Etienne, H.des Abbayes, L.Toupet. *Organometallics*, **6**, 2262 (1987)
116. S.C.Kao, C.T.Spillet, C.E.Ash, R.J.Lusk, Y.K.Park, M.Y.Darensbourg. *Organometallics*, **4**, 83 (1985)
117. K.H.Whitmire, T.R.Lee, E.S.Lewis. *Organometallics*, **5**, 987 (1986)
118. J.-J.Brunet, D.de Montauzon, M.Taillefer. *Organometallics*, **10**, 341 (1991)
119. R.G.Finke, T.N.Sorrell. *Org. Synth.*, **59**, 102 (1979)
120. J.P.Collman, R.G.Finke, J.N.Cawse, J.I.Brauman. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2515 (1977)
121. H.Alper, M.Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4245 (1979)
122. D.W.Hensley, W.L.Wurster, R.P.Stewart Jr. *Inorg. Chem.*, **20**, 645 (1981)
123. P.Laurent, S.Sabo-Etienne, A.-M.Laronneur, H.des Abbayes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 929 (1988)
124. P.Laurent, J.-Y.Salaun, G.Le Gall, M.Sellin, H.des Abbayes. *J. Organomet. Chem.*, **466**, 175 (1994)
125. J.C.Barborak, K.Cann. *Organometallics*, **1**, 1726 (1982)
126. M.Tilset, V.D.Parker. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6711 (1989)
127. Y.Zhen, J.D.Atwood. *Organometallics*, **10**, 2778 (1991)
128. H.Strong, P.J.Krusic, J.S.Filippo Jr. *Inorg. Synth.*, **24**, 157 (1988)
129. D.J.Curran, P.B.Graham, M.D.Rausch. *Organometallics*, **12**, 2380 (1993)
130. G.L.Geoffroy, W.L.Gladfelter. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7565 (1977)
131. F.R.Furuya, W.L.Gladfelter. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 129 (1986)
132. H.O.House, E.Feng, N.P.Peet. *J. Org. Chem.*, **36**, 2371 (1971)
133. N.K.Bhattachaya, T.J.Coffy, W.Quintana, T.A.Salupo, J.C.Brickner, T.B.Shay, M.Payne, S.G.Shore. *Organometallics*, **9**, 2368 (1990)
134. M.S.Corraine, J.D.Atwood. *Organometallics*, **10**, 2647 (1991)
135. M.S.Corraine, J.D.Atwood. *Organometallics*, **10**, 2985 (1991)
136. W.L.Gladfelter, G.L.Geoffroy. *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 207 (1980)
137. M.Y.Darensbourg, C.E.Ash, L.W.Arndt, C.P.Janzen, K.A.Youngdahl. *J. Organomet. Chem.*, **383**, 191 (1990)
138. T.M.Bockman, H.-C.Cho, J.K.Kochi. *Organometallics*, **14**, 5221 (1995)
139. B.Neumüller, W.Petz. *Organometallics*, **20**, 163 (2001)
140. H.B.Chin, M.B.Smith, R.D.Wilson, R.Bau. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5285 (1974)
141. J.M.Cassidi, K.H.Whitmire, G.J.Long. *J. Organomet. Chem.*, **427**, 355 (1992)
142. S.Wawzonek, M.E.Runner. *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 457 (1952)
143. R.C.Larson, R.T.Iwamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3239 (1960)
144. M.I.Bruce, D.C.Kehoe, J.G.Matisons, B.K.Nicholson, P.H.Rieger, M.L.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 442 (1982)
145. M.I.Bruce, T.W.Hambley, B.K.Nicholson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2385 (1983)
146. M.Arewgoda, B.H.Robinson, J.Simpson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1893 (1983)
147. H.H.Ohst, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 121 (1986)

148. H.H.Ohst, J.K.Kochi. *Inorg. Chem.*, **25**, 2066 (1986)
149. H.H.Ohst, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2897 (1986)
150. T.M.Bockman, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7725 (1987)
151. T.M.Bockman, Y.Wong, J.K.Kochi. *New J. Chem.*, **12**, 387 (1988)
152. P.Lahuerta, J.Latorre, M.Sanau. *J. Organomet. Chem.*, **286**, C27 (1985)
153. A.Darchen, C.Mahe, H.Patin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 243 (1982)
154. A.Darchen, C.Mahe, H.Patin. *Nouv. J. Chim.*, **6**, 539 (1982)
155. S.B.Butts, D.F.Shriver. *J. Organomet. Chem.*, **169**, 191 (1979)
156. M.O.Albers, N.J.Coville. *Coord. Chem. Rev.*, **53**, 227 (1984)
157. M.Chanon. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 214 (1987)
158. W.Kaim. *Coord. Chem. Rev.*, **76**, 187 (1987)
159. A.Darchen, E.K.Lhadi, H.Patin, D.Grandjean, A.Moussier. *J. Organomet. Chem.*, **385**, C4 (1990)
160. J.W.Hershberger, R.J.Klingler, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3034 (1982)
161. P.K.Baker, K.Broadley, N.G.Connelly. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 471 (1982)
162. H.Sayo, Y.Tsukitani, M.Masui. *Tetrahedron*, **24**, 1717 (1968)
163. M.Stackelberg, W.Stracke. *Z. Elektrochem.*, **53**, 118 (1949)
164. E.Levillain, F.Gaillard, P.Leghie, A.Demortier, J.P.Lelieur. *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 167 (1997)
165. A.K.Hoffmann, A.T.Henderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4671 (1961)
166. Р.Х.Фрейдлина, Ф.К.Величко, С.С.Злотский, Д.Л.Рахманкулов, А.Б.Терентьев. *Радикальная теломеризация*. Химия, Москва, 1988
167. Р.Х.Фрейдлина, Ф.К.Величко, А.Б.Терентьев. *Успехи химии*, **53**, 370 (1984)
168. Е.Ц.Чуковская, Р.Г.Гасанов, И.И.Кандрор, Р.Х.Фрейдлина. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **24**, 161 (1979)
169. Р.Х.Фрейдлина, Р.Г.Гасанов, Н.Д.Кузьмина, Е.Ц.Чуковская. *Успехи химии*, **54**, 1127 (1985)
170. Р.Г.Гасанов, Р.Х.Фрейдлина. *Успехи химии*, **56**, 447 (1987)
171. Р.Г.Гасанов, Р.Х.Фрейдлина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1045 (1983)
172. W.Hieber, A.Wirsching. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **245**, 35 (1940)
173. В.И.Тараров, А.П.Писаревский, Ю.Н.Белоконь. *Изв. АН. Сер. хим.*, 916 (1996)
174. Т.А.Колосова. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 1988
175. J.H.Lunsford, D.P.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **58**, 2079 (1973)
176. S.-I.Tobishima, H.Yamamoto, M.Matsuda. *Electrochim. Acta*, **42**, 1019 (1997)
177. F.Gaillard, E.Levillain. *J. Electroanal. Chem.*, **398**, 77 (1995)
178. E.Levillain, F.Gaillard, P.Leglieur. *J. Electroanal. Chem.*, **440**, 243 (1997)
179. N.S.Nametkin, V.D.Tyurin, M.A.Kukina. *J. Organomet. Chem.*, **149**, 355 (1978)
180. Н.С.Наметкин, В.Д.Тюрин, М.А.Кукина. *Успехи химии*, **55**, 815 (1986)
181. Н.С.Наметкин, В.Д.Тюрин, Г.Г.Александров, И.В.Петросян, Б.И.Колобков, А.М.Крапивин, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2572 (1981)
182. A.I.Nekhaev, S.D.Alekseeva, B.I.Kolobkov, G.G.Aleksandrov, M.T.Toshev, H.B.Dustov, N.A.Parpiev. *J. Organomet. Chem.*, **401**, 65 (1991)
183. Y.Watanabe, O.Yamada, K.Fujita, Y.Takegami, T.Suzuki. *Fuel*, **63**, 752 (1984)
184. T.Suzuki, O.Yamada, Y.Takahashi, Y.Watanabe. *Fuel Process. Technol.*, **10**, 33 (1985)
185. Y.Watanabe, H.Yamada, N.Kawasaki, K.Hata, K.Wada, T.Mitsudo. *Fuel*, **75**, 46 (1996)
186. H.Alper. *Inorg. Chem.*, **11**, 976 (1972)
187. G.D.Williams, R.R.Whittle, G.L.Geoffroy, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3936 (1987)
188. В.И.Манов-Ювенский, Б.К.Нефедов. *Успехи химии*, **50**, 889 (1981)
189. S.Aime, G.Gervasio, L.Milone, R.Rossetti, P.L.Stanghellini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 534 (1978)
190. Л.Г.Абакумова. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1978
191. M.O.Albers, N.J.Coville, E.Singleton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1069 (1982)
192. M.O.Albers, N.J.Coville, C.P.Nicolaides, R.A.Webber, T.V.Ashworth, E.Singleton. *J. Organomet. Chem.*, **217**, 247 (1981)
193. M.O.Albers, N.J.Coville, E.Singleton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 96 (1982)
194. J.C.Bricker, M.W.Payne, S.G.Shore. *Organometallics*, **6**, 2545 (1987)
195. R.L.Keiter, E.A.Keiter, K.H.Hecker, C.A.Boecker. *Organometallics*, **7**, 2466 (1988)
196. J.A.Gladysz. *Adv. Organomet. Chem.*, **20**, 1 (1982)
197. S.R.Winter, G.W.Cornett, E.A.Thompson. *J. Organomet. Chem.*, **133**, 339 (1977)
198. S.W.Lee, W.D.Tucker, M.G.Richmond. *J. Organomet. Chem.*, **398**, C6 (1990)
199. W.O.Siegl. *J. Organomet. Chem.*, **92**, 321 (1975)
200. H.Masada, M.Mizuno, S.Suga, Y.Watanabe, Y.Takegami. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3824 (1970)
201. Y.Takegami, Y.Watanabe, I.Kanaya, T.Mitsudo, T.Okajima, Y.Morishita, H.Masada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2990 (1968)
202. T.Mitsudo, Y.Watanabe, M.Tanaka, S.Atsuta, K.Yamamoto, Y.Takegami. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1506 (1975)
203. T.J.Lynch, M.Banah, H.D.Kaes, C.R.Porter. *J. Org. Chem.*, **49**, 1266 (1984)
204. С.П.Губин. *Химия кластеров*. Наука, Москва, 1987
205. N.G.Connelly. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 3. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 647
206. W.Hiber, J.Ellermann, E.Zahn. *Z. Naturforsch., B*, **18**, 589 (1963)
207. P.W.Jolly. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 6. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 3
208. A.F.Masters, J.T.Meyer. *Polyhedron*, **14**, 339 (1995)
209. В.И.Спицын, И.В.Федосеев. *Карбонильные комплексы платиновых металлов*. Наука, Москва, 1980
210. G.Longoni, P.Chini. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7225 (1976)
211. M.D.Grillone, L.Palmisano. *Transition Met. Chem.*, **14**, 81 (1989)
212. J.K.Burdett. *Coord. Chem. Rev.*, **27**, 1 (1978)
213. D.J.Darensbourg, A.Rokicki, M.Y.Darensbourg. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3223 (1981)
214. S.W.Kirtley. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 3. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 783
215. S.W.Kirtley. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 3. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 1079
216. S.W.Kirtley. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 3. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 1255
217. A.Bates, M.T.Muraoka, R.J.Trautman. *Inorg. Chem.*, **32**, 2651 (1993)
218. S.Woodward. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol. 5. (Eds E.W.Abel, F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 215
219. A.P.Sattelberger, J.C.Bryan. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol. 6. (Eds E.W.Abel, F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 151
220. N.M.Boag, H.D.Kaes. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 4. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 161
221. P.M.Treichel. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 4. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 1
222. P.M.Treichel. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol. 6. (Eds E.W.Abel, F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 1
223. R.D.W.Kemmitt, D.R.Russell. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 5. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 1
224. R.L.Sweany. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol. 8. (Eds E.W.Abel, F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 1
225. C.E.Barnes. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol. 8. (Eds E.W.Abel, F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 419

226. P.Chini. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 37 (1980)
227. M.Tachikawa, R.L.Geerts, E.L.Muetterties. *J. Organomet. Chem.*, **213**, 11 (1981)
228. M.I.Bruce. In *Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 4.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 889
229. R.D.Adams, J.P.Selegue. In *Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 4.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 967
230. A.E.Stiegman, A.S.Goldman, C.E.Philbin, D.R.Tyler. *Inorg. Chem.*, **25**, 2976 (1986)
231. M.Absi-Halabi, J.D.Atwood, N.P.Forbus, T.L.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6248 (1980)
232. T.M.Bockman, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4669 (1989)
233. P.Lemoine. *Coord. Chem. Rev.*, **83**, 169 (1988)
234. J.R.Phillips, W.C.Trogler. *Inorg. Chim. Acta*, **198–200**, 633 (1992)
235. D.de Montauzon, R.Poilblanc. *J. Organomet. Chem.*, **104**, 99 (1976)
236. A.J.Downard, B.H.Robinson, J.Simpson, A.M.Bond. *J. Organomet. Chem.*, **320**, 363 (1987)
237. J.E.Сур, Р.Н.Рieger. *Organometallics*, **10**, 2153 (1991)
238. Р.Г.Гасанов. Дис. д-ра хим. наук. ИХЭОС АН СССР, Москва, 1981
239. T.Kunieda, T.Tamura, T.Takizawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 885 (1972)
240. M.Zhou, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11499 (1998)
241. J.R.Morton, K.F.Preston. *Inorg. Chem.*, **24**, 3317 (1985)
242. R.C.Hynes, K.F.Preston, J.J.Springs, A.J.Williams. *Organometallics*, **9**, 2298 (1990)
243. D.R.Kidd, T.L.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4095 (1978)
244. M.C.R.Symons, R.L.Sweany. *Organometallics*, **1**, 834 (1982)
245. W.K.Meckstroth, R.T.Walters, W.L.Waltz, A.Wojcicki, L.M.Dorfman. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1842 (1982)
246. G.Lavigne, H.D.Kaes. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4647 (1984)
247. G.Lavigne, N.Lugan, J.-J.Bonnet. *Inorg. Chem.*, **26**, 2345 (1987)
248. S.-H.Han, G.L.Geoffroy, B.D.Dombek, A.L.Rheingold. *Inorg. Chem.*, **27**, 4355 (1988)
249. T.Chin-Choy, W.T.A.Harrison, N.Keder, G.D.Stucky, P.C.Ford. *Inorg. Chem.*, **28**, 2028 (1989)
250. Дж.-К.Шен, Ф.Басоло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1540 (1994)
251. F.Ragaini, A.Ghitti, S.Cenini. *Organometallics*, **18**, 4925 (1999)
252. S.D Ittel. *Homogeneous Catalysis: the Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes. (2nd Ed)*. Wiley, New York, 1992
253. F.Paul. *Coord. Chem. Rev.*, **203**, 269 (2000)
254. A.Devasagayaraj, M.Periasamy. *Transition Met. Chem.*, **16**, 503 (1991)
255. C.Rameshkumar, M.Periasamy. *Organometallics*, **19**, 2400 (2000)
256. F.Boix, F.Camps, J.Coll, J.M.Moreto, J.Torras. *Synth. Commun.*, **17**, 1149 (1987)
257. M.Oçafarin, M.Devaud, M.Troupel, J.Perichon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2331 (1995)
258. В.Б.Шур, С.М.Юнусов, З.Руммель, М.Варен, М.Е.Вольпин. *Докл. АН СССР*, **292**, 1409 (1987)
259. J.K.Kochi. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*. Academic Press, New York, 1978
260. J.Halpern. In *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 3.* (Ed. M.Tsutsui). Plenum, New York, 1979. P. 25
261. F.Barriere, W.E.Geiger. *Organometallics*, **20**, 2133 (2001)
262. D.Menglet, A.M.Bond, K.Coutinho, R.S.Dickson, G.G.Lazarev, S.A.Olsen, J.R.Pilbrow. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2086 (1998)

RADICAL CHEMISTRY OF IRON CARBONYLS

Yu.A.Belousov

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135–5085*

It is shown that catalytic carbonylation of various compounds using iron carbonyl complexes is based on two types of reactions (redox disproportionation of iron carbonyl induced by Lewis bases and oxidative addition of Brønsted and Lewis acids to (hydrido)carbonylferrate anions) including single-electron initiation steps and subsequent radical chain reactions. The role of iron carbonyl radical anions as catalysts for carbonylation processes with controlled reduction potential of the medium is noted. Characteristic features of the radical chemistry of iron and other transition metal carbonyls is analysed. Bibliography — 262 references.

Received 18th July 2006