

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ФИЗИКОХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В. Ю. КУКУШКИН, Ю. Н. КУКУШКИН

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
СИНТЕЗА
КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Под редакцией
академика Н. М. ЖАВОРОНКОВА



ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1990

Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. — Л.: Наука, 1990. — 264 с.

В книге отражены теория, правила и закономерности координационной химии, которые используются при разработке путей синтеза координационных соединений и осуществлении их на практике. Излагаются приемы и методы формирования внутренней сферы комплексов. Описываются широко используемые и нетрадиционные окислители и восстановители. Рассматриваются вопросы растворимости координационных соединений и подбора растворителей. Приводятся зависимости направления протекания химических реакций от условий синтеза и характера растворителя.

Для специалистов в области неорганической химии.

Рецензенты:

чл.-кор., д-р хим. наук Г. А. КРЕСТОВ,
д-р хим. наук В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ

Редактор издательства

Л. С. ТИХОМИРОВА

1704000000-732
К 042(02)-90—292-90 1 полугодие © В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин, 1990

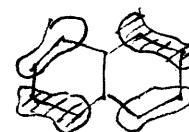
ISBN 5-02-024468-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	8
Глава 1. Теоретические основы синтеза координационных соединений	9
§ 1. Лабильные и инертные координационные соединения	10
§ 2. Синтез смешанных комплексов путем сопропорционирования	11
§ 3. Правило циклов Чугаева. Хелатный эффект	12
§ 4. Закономерность трансвлияния Черняева	14
§ 5. Цисвлияние лигандов	18
§ 6. Правило термической изомеризации комплексов Pt(II) и Pd(II)	19
§ 7. Правило термического превращения двухкомплексных соединений	20
§ 8. Ряд взаимного замещения лигандов	21
§ 9. Концепция эффективного атомного номера	22
§ 10. Правило «16 и 18 электронов»	23
§ 11. Классификация льюисовских кислот по Арланду—Чатту—Дэвису и правило ЖМКО Пирсона	24
§ 12. Неводные растворители	25
Глава 2. Взаимосвязь растворимости координационных соединений с их составом и строением	31
§ 1. Гидрофильно-липофильный баланс координированных лигандов и растворимость координационных соединений	32
§ 2. Растворимость комплексных соединений ионного типа в зависимости от характера внешнесферного иона	34
§ 3. Изменение растворимости путем модификации внешнесферного катиона комплексообразованием с макроциклическим лигандом	38
§ 4. Растворимость комплексных соединений в смешанных растворителях	42
Глава 3. «Принудительное» образование сольваток комплексов	45
§ 1. Общий подход	45
§ 2. Реакции дегалогенирования	47
§ 3. Образование сольваток комплексов в результате окислительно-восстановительных превращений координационных соединений	52
§ 4. Образование сольваток комплексов в результате химической реакции с координированными лигандами	58
§ 5. Реакции дегидратации аквокомплексов с образованием сольваток комплексов	59
§ 6. Реакции декарбонилирования и удаления олефиновых, ацетиленовых, ареновых лигандов, а также молекулы N ₂	60
§ 7. Использование сольваток комплексов в синтезах мостиковых гетеро- и гомополиядерных комплексов	61
Глава 4. Однородные сольваток комплексы — исходные соединения в препаративной координационной химии	67
§ 1. Общий подход	67
§ 2. Синтез путем окисления металла в неводном растворителе	69
§ 3. Получение сольваток комплексов растворением безводных солей	71

§ 4. Синтез путем дегидратации аквокомплексов и гидратированных солей	72
§ 5. Синтез замещением молекул растворителя во внутренней сфере комплексов	74
§ 6. Синтез путем полного устранения галогенидных ионов из безводных солей и комплексов	75
Глава 5. Синтезы комплексных соединений в неводных растворителях путем ионного обмена	104
§ 1. Синтез комплексов путем замещения лигандов в неводных растворителях	104
§ 2. Синтез комплексов с анионами, являющимися слабыми донорами электронов	107
§ 3. Синтезы соединений мостикового типа	110
§ 4. Синтез хелатов и замыкание цикла в результате ионного обмена в неводных растворителях	113
§ 5. Синтезы комплексов со связью металл—металл	116
§ 6. Синтезы комплексов со связью металл—элемент IV или V группы	118
§ 7. Замена внешнесферного иона	120
Глава 6. Электросинтез координационных соединений	127
§ 1. Общий подход	127
§ 2. Электрохимическое окисление и восстановление комплексов	128
§ 3. Электрохимически индуцированные реакции	130
§ 4. Электросинтез с использованием растворяющегося анода	132
§ 5. Электросинтез на растворяющемся катоде	137
Глава 7. Нетрадиционные окислители в препаративной координационной химии	142
§ 1. Соли нитрозония и нитрония	143
§ 2. Соли арилдiazония	146
§ 3. Соли трифенилкарбеня и тропилия	148
§ 4. Протонные кислоты	152
§ 5. Соли серебра и соли ртути	153
§ 6. Галогенангидриды PCl_5 и $SOCl_2$ и другие галогениды неметаллов	156
§ 7. Аминоксиды и другие доноры кислорода	162
§ 8. Прочие окислители	167
Глава 8. Восстановители в препаративной координационной химии	179
§ 1. Восстановление металлами и амальгамами	180
§ 2. Восстановление органическими ион-радикалами и анионами	182
§ 3. Другие углеродсодержащие восстановители	186
§ 4. Серосодержащие восстановители	189
§ 5. Ионы металлов в низких степенях окисления	192
§ 6. Третичные фосфины и фосфиты	194
§ 7. Прочие восстановители	199
Глава 9. Комплексные гидриды бора и алюминия в препаративной координационной химии	208
§ 1. Использование комплексных гидридов бора и алюминия для синтеза соединений со связью M—H	209
§ 2. Восстановление без образования соединений со связью M—H	213
§ 3. Использование гидридов для восстановления внутрисферного карбонильного лиганда	214
§ 4. Реакции комплексных гидридов с ненасыщенными углеводородными лигандами	218
Глава 10. Молекулярные перегруппировки координационных соединений	225
§ 1. Перегруппировки с изменением центра координации в лиганде	225
§ 2. Перегруппировки с изменением координационного полиэдра	228

§ 3. Перегруппировки в координированных лигандах на матрице из иона металла	233
§ 4. Перегруппировка π -олефиновых комплексов в σ -металлоорганические	236
§ 5. Перегруппировка ацильного лиганда в алкильный и карбонильный лиганды	238
§ 6. Межлигандный перенос кислорода	239
§ 7. Превращение фосфитных комплексов в фосфонатные	241
Глава 11. Геометрическая изомеризация октаэдрических координационных соединений	246
§ 1. Геометрическая изомеризация комплексов Pt(IV) с координированными диалкилсульфоксидами и диалкилсульфидами	247
§ 2. Геометрическая изомеризация комплексов Pt(IV) с координированными аминами, нитрилами и третичными фосфинами	249
§ 3. Геометрическая изомеризация комплексов рения, родия и осмия октаэдрического типа в высоких степенях окисления центрального атома	250
§ 4. Изменение относительного расположения лигандов при реакциях окисления комплексов Pt(II) в Pt(IV). Редокс-индуцированная геометрическая изомеризация комплексов октаэдрического типа	251
Заключение	258



Homo naphthalenerensis

Kenichi Fukui

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ГМП	— гексаметапол	Dppe	— 1,2-бис-(дифенилфос- фино)этан
ДМАА	— диметилацетамид	Dppm	— бис-(дифенилфосфино)- метан
ДМП	— 2,2-диметоксипропан	Еп	— этилендиамин
ДМСО	— диметилсульфоксид	НAcac	— ацетилацетон
ДМФА	— диметилформамид	Н ₂ Acacen	— основание Шиффа, по- лученное из 2 М ацетил- ацетона и 1 М этилен- диамина
ДЭАА	— диэтилацетамид	Н ₂ Sal	— салициловая кислота
ДЭФА	— диэтилформамид	Н ₂ Salen	— основание Шиффа, по- лученное из 2 М сали- цилового альдегида и 1 М этилендиамина
ТГФ	— тетрагидрофуран	Н ₂ Salophen	— основание Шиффа, по- лученное из 2 М сали- цилового альдегида и 1 М о-фенилендиамина
ТМАО	— триметиламиноксид	Н ₂ TRP	— 5,10,15,20-тетрафенил- порфирин
ТМОФ	— триметилортоформиат	M/Hg	— условное обозначение амальгамы металла М
ТМСО	— тетраметилсульфок- сид	NBD	— норборнадиен
ТМФ	— триметилфосфат	Np	— нафталин
ТЭОФ	— триэтилортоформиат	Phen	— 1,10-фенантролин
ТЭФ	— триэтилфосфат	Pic	— пиколин
Ac	— ацетил	[PPN] ⁺	— катион [(Ph ₃ P) ₂ N] ⁺
Alk	— алкил	Pu	— пиридин
AN	— акценторное число	TCNE	— тетрацианоэтилен
Ar	— арил	TCNQ	— тетрацианохинодимер- тан
Bu	— бутил	Thio	— тиомочевина
Bz	— бензил	Trpy	— 2,2',2'' — терпиридил
Cr	— циклопентадиенил	(—), (+)	— символы, обозначающие катод и анод соответ- ственно
Cr'	— пентаметилциклопента- диенил		
Cy	— циклогексил		
DN	— донорное число		
Et	— этил		
L	— лиганд		
M	— металл или ион металла		
Me	— метил		
Ph	— фенил		
Pr	— пропил		
S	— молекула растворителя		
Bipy	— 2,2'-бипиридил		
Cod	— 1,5-циклооктадиен		
Cot	— циклооктатетраен		
Dmpe	— 1,2-бис-(диметилфос- фино)этан		
Dppm	— бис-(диметилфосфино)- метан		

За последние два десятилетия понятие «синтез» в координационной химии претерпело существенное изменение. Раньше синтез сводился к препаративному получению координационного соединения в индивидуальном виде. В настоящее время синтез все чаще осуществляют в растворе без выделения в твердую фазу. Полученные в растворах координационные соединения используют в качестве реагентов или катализаторов, а также в качестве исходных соединений для получения других координационных соединений. Часто без выделения в твердую фазу координационные соединения характеризуют различными физико-химическими и физическими методами.

Традиционному синтезу координационных соединений на русском языке посвящены книги «Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы» под ред. И. И. Черняева (М.: Наука, 1964) и М. С. Новаковского «Лабораторные работы по химии комплексных соединений» (Харьков: Изд-во ХГУ, 1972). В ряде книг по неорганическому синтезу имеются разделы, посвященные координационным соединениям. Из зарубежных изданий наиболее популярным является многотомное справочное издание «Inorganic Synthesis».

Если книги по препаративному получению координационных соединений в отечественной и зарубежной литературе имеются, то руководств или обобщающих монографий по синтезу, способам и приемам формирования внутренней сферы координационных соединений нет ни в нашей стране, ни за рубежом. Настоящая монография частично восполнит этот пробел. В книге показаны большие возможности, которые открывает применение в синтезе неводных растворителей, акцентировано внимание на нетрадиционных для координационной химии окислителях и восстановителях, показана возможность использования реакционной способности координированных лигандов для целенаправленного получения координационных соединений заданного состава и строения, обращено внимание исследователей на то, что целенаправленный синтез может быть осложнен молекулярными перегруппировками и изомеризацией координационных соединений. Авторы стремились отразить в книге концепцию и принципиально новые подходы к синтезу координационных соединений на современном этапе развития данной химической науки.

В книге рассмотрены различные классы координационных, а также металлоорганических соединений. Многие приемы и методы заимствованы координационной химией из других отраслей химической науки и главным образом из органической химии. При такой широте охвата вопросов вполне возможны недочеты и упущения в изложении материала и его интерпретации. Авторы с благодарностью примут все замечания и пожелания читателей, которые просят направлять по адресам: 198904, Старый Петергоф, Университетский пр., 2, Ленинградский государственный университет, химический факультет, Кукушкину В. Ю.; 198013, Ленинград, Загородный пр., 49, Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, кафедра неорганической химии, Кукушкину Ю. Н.

Синтез как философская категория — это мысленное соединение различных частей предмета, установление взаимодействия и связей частей и познание этого предмета как единого целого.¹ Синтез в химии — это не мысленное, а реальное соединение атомов, ионов, радикалов, молекул с образованием других молекул. Синтез в химии, так же как и в философии, неразрывно связан с анализом.

Координационные соединения редко синтезируются из атомов, хотя и имеются примеры такого рода. Как правило, их получают из солей металлов — простых соединений и лигандов — или из других координационных соединений путем замещения, а также внутрисферного превращения лигандов, окисления или восстановления центральных атомов.

В настоящее время известно много приемов и методов синтеза координационных соединений. Следует отметить, что в полученном соединении почти каждого химического элемента имеется специфика. Овладение этой спецификой требует больших препаративных навыков и часто занимает довольно много времени; в связи с этим нередко задают вопрос: «Что такое синтез: наука или искусство?». Словари опять же говорят, что искусство (если не в художественном смысле) — это высокая степень мастерства. Синтез сложных разнолигандных координационных соединений, безусловно, требует высокой степени мастерства, а значит это искусство.

Определений науки много. Вот одно из них: «Наука — сфера человеческой деятельности, функция которой — выработка и теоретическая систематизация объективных знаний о действительности»². С этой точки зрения скорее можно было бы сказать, что синтез служит химической науке, он помогает ученым вырабатывать и систематизировать знания. Однако можно думать, что никто не будет отрицать, что современный синтез о с н о в а н на науке, на научных обобщениях опыта, на закономерностях и правилах науки.

Считают, что первым координационным соединением, которое было синтезировано человеком, является берлинская лазурь. Она была получена Дисбахом в 1704 г. Природа создала некоторые координационные соединения на несколько миллиардов лет раньше, например $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Из берлинской лазури в 1749 г. Макер получил желтую кровавую соль. Таким образом, история препаративной координационной химии очень давняя. Синтез этих соединений и многих других, полученных позже, был случайным и в то время непредсказуемым. Современный химик пользуется теоретическими представлениями, позволяющими вести синтез целенаправленно. Поэтому книга начинается с главы, в которой кратко изложены классические теоретические представления, используемые химиками при планировании и осуществлении синтеза.

¹ Кондаков Н. И. Логический словарь. М.: Наука, 1971. С. 473.

² Советский энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 863.

With best wishes for your career in chemistry, and with kind regards,
H. J. Cantow

ГЛАВА 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Современная химия координационных соединений характеризуется рядом обобщений в виде теорий, закономерностей и правил [1]. Каждое из них охватывает круг явлений или экспериментальных фактов, относящихся к определенным разделам этой науки. К сожалению, теоретические обобщения координационной химии пока носят в основном качественный характер. Тем не менее они с успехом позволяют прогнозировать пути синтеза заданных соединений и сознательно выбирать условия проведения реакций. Некоторые теоретические обобщения позволяют предсказывать свойства еще не полученных комплексов.

В настоящей главе будут отражены закономерности и правила, которые используются химиками-комплексниками для целенаправленного синтеза координационных соединений. В качестве примеров авторы часто выбирают соединения платиновых металлов, которые являются основными объектами их научного интереса и многолетнего исследования. Однако это не означает, что излагаемые закономерности и правила относятся лишь к комплексным соединениям данных элементов.

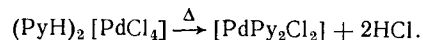
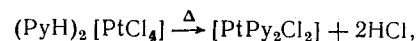
Координационные соединения синтезируются в газовой или в твердой фазе, но в подавляющем большинстве — в растворах. При этом, по мнению автора книги [2], растворитель является одним из основных вспомогательных средств при проведении синтезов. Во многих случаях после завершения реакций оказывается необходимой очистка полученных соединений от побочных продуктов и от веществ, создающих среду. Часто такая очистка достигается путем перекристаллизации из определенных растворителей. В связи с этим одной из важных проблем препаративной координационной химии является целенаправленный подбор растворителей и регулирование растворимости координационных соединений в воде и неводных растворителях. Поэтому в § 12 данной главы приводится классификация растворителей по некоторым физико-химическим свойствам и подчеркиваются те из них, которые наиболее существенны при выборе условий синтеза.

§ 1. ЛАБИЛЬНЫЕ И ИНЕРТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

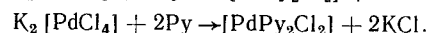
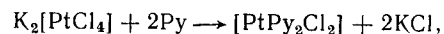
Важными характеристиками координационных соединений являются термодинамическая устойчивость и кинетическая инертность. Естественно, что чем прочнее комплекс, тем легче при прочих равных условиях осуществляется его синтез. Сравнительно легко превратить неустойчивое соединение в устойчивое, но трудно в одну стадию из устойчивого соединения получить неустойчивое.

Для прогнозирования условий синтеза координационных соединений одной из основных характеристик исходных комплексов является кинетическая характеристика — лабильность (противоположная характеристика — инертность). От этого свойства зависит скорость замещения внутрисферных лигандов, а значит и скорость, с которой будет осуществляться синтез. Известно, что лабильность аналогичных координационных соединений уменьшается при переходе от элементов первого переходного ряда ко второму и далее к третьему. Естественно, что инертность комплексов при переходе в этом направлении возрастает. Например, в растворах реакции замещения и обмена лигандов в комплексах палладия(II) протекают в 10^6 раз быстрее, чем в аналогичных комплексах платины(II).

Важно отметить, что в отсутствие растворителя реакции замещения внутрисферных хлоридных ионов в комплексах $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ протекают практически с одинаковыми скоростями. Об этом свидетельствуют твердофазные термические превращения, протекающие в соответствии с уравнениями:



Эти процессы являются аналогичными реакциям, протекающим в водном растворе:



Приводя эти факты, авторы не склонны считать, что для подобных соединений двух металлов, принадлежащих к одной группе периодической системы, отношение скоростей реакций замещения в растворе и в отсутствие растворителя всегда будет изменяться столь кардинально.

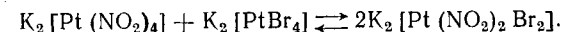
В настоящее время нет широких обобщений относительно взаимосвязи лабильности (инертности) координационных соединений и электронной структуры центральных атомов. Имеется лишь теория Г. Таубе [3], которая относится к комплексам только октаэдрического типа, находящимся в растворе. За лабильные комплексы Таубе принимает те, с участием которых реакции обмена и замещения заканчиваются за 1 мин при комнатной температуре и концентрации раствора 0.1 М.

О лабильности или инертности координационных соединений октаэдрического типа Таубе судит по заполнению электронами валентных орбиталей центрального атома. С позиции метода валентных связей октаэдрические комплексы делят на внутрIORбитальные (характеризуются d^2sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей центрального атома) и внешнеорбитальные (характеризуются sp^3d^2 -гибридизацией). Для того чтобы комплексы внутрIORбитального типа были лабильными, необходимо иметь хотя бы одну пустую d -орбиталь. Таким образом, для лабильных комплексов характерны d^0 , d^1 , d^2 электронные конфигурации. Если пустой d -орбитали нет, то комплексы являются инертными. Внешнеорбитальные октаэдрические комплексы в большинстве своем являются лабильными.

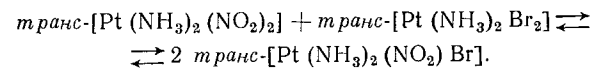
Чем лабильнее комплексы, тем меньше вероятность выделить в индивидуальном состоянии их геометрические изомеры. Изомерные соединения должны отличаться (хотя бы немного) по значению свободной энергии. Изомер, который обладает большей свободной энергией, является термодинамически неустойчивым. Он будет стремиться перейти (изомеризоваться) в форму, термодинамически более устойчивую.

§ 2. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПУТЕМ СОПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Комплексы, во внутренней сфере которых находятся одинаковые лиганды, называют однородными, а комплексы с различными лигандами — смешанными или разнолигандными. В препаративной координационной химии довольно часто смешанные комплексные соединения получают путем сопропорционирования однородных, например [4]:



Подвижность отдельных лигандов внутри одного и того же комплекса может сильно отличаться. Например, в соединениях платиновых металлов ацидолиганды обладают намного большей подвижностью, чем амины. Это обстоятельство открывает путь получения комплексов, содержащих три различных лиганда:

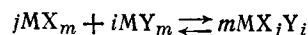


Если амины в исходных комплексах различны, то этим путем удастся получить соединения платины(II) с четырьмя различными лигандами. Широко известны соединения платины(IV) октаэдрического типа с шестью различными лигандами. Их синтез оказался возможным лишь с использованием закономерности трансвлияния (см. стр. 14).

Тенденция к образованию смешанных комплексов путем сопропорционирования однородных обоснована теоретически. Узловым пунктом теоретического обоснования является установление соотно-

remember very strongly not square! Stanley K. Schuster
 A. A. Bondy
 T. Kod.

шения между константами равновесия однородных и смешанных комплексов, вытекающего из константы сопропорционирования. Последняя учитывает статистическое распределение лигандов и их «совместимость». Совместимость лигандов определяется их взаимным влиянием в любых проявлениях. Если взаимное влияние внутри-сферных лигандов отсутствует и они ведут себя независимо друг от друга, то константа сопропорционирования определяется лишь их статистическим распределением. Вследствие хаотического движения частиц перераспределение лигандов должно протекать в сторону образования смешанных комплексов. При образовании смешанного комплекса система является более однородной, чем в случае образования нескольких комплексов с лигандами одного типа. Маркус [5] показал, что для равновесия



константа сопропорционирования равна

$$K_{\text{сопр}} = \left[\frac{m!}{j!i!} \right].$$

Из этого выражения следует, что константа сопропорционирования, вычисленная на основании статистических соображений, всегда больше единицы. Таким образом, статистическое распределение лигандов действительно должно приводить к преимущественному образованию смешанных комплексов.

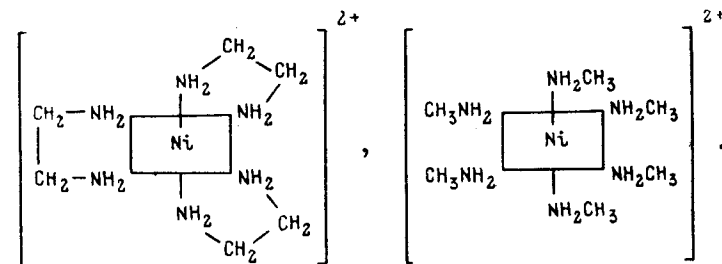
Здесь же отметим, что отклонение распределения лигандов в системе комплексов от статистического может быть связано не только с транс- или цис-влиянием (см. гл. 1, § 4 и § 5), но и с так называемым стэкинг-эффектом. Последний сводится к повышению устойчивости разнолигандных комплексов по сравнению с однородными в результате специфического взаимодействия лиганд—лиганд в смешанном комплексе [6, 7].

§ 3. ПРАВИЛО ЦИКЛОВ ЧУГАЕВА. ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

В настоящее время подавляющее большинство вновь синтезируемых координационных соединений включает в свой состав органические лиганды. Органическая молекула обладает лигандными свойствами в том случае, если содержит функциональные группы, имеющие неподеленные электронные пары и относительно высокую электронную плотность.* Если органический лиганд имеет несколько функциональных групп с электрон-донорными свойствами, то он может занимать более одного координационного места, становясь мостиковым, или замыкать цикл с включением иона металла. За такими соединениями прочно закрепилось название «хелатные». Лиганды, образующие циклы, называют хелатообразующими.

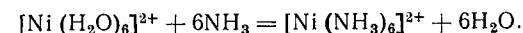
* Особый класс лигандов составляют непредельные углеводороды, содержащие связь C=C или C≡C.

На многочисленных примерах установлено, что координационные соединения с лигандами, замыкающими цикл, прочнее аналогичных соединений с лигандами, не замыкающими цикла. Например, комплекс Ni(II) с этилендиамином прочнее комплекса с метиламином:

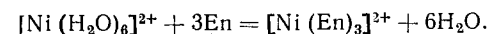


Л. А. Чугаев пришел к заключению, что в координационных соединениях наиболее устойчивыми являются металлоциклы, состоящие из 5—6 звеньев [1, с. 87].

Количественные данные, характеризующие устойчивость координационных соединений с лигандами, образующими циклы различного размера, показывают, что, действительно, наиболее устойчивыми являются соединения с пятью и шестью звеньями. Соединения с семичленными циклами по устойчивости близки к нециклическим соединениям, а соединения с восьмичленными циклами даже менее стабильны, чем нециклические. Разность между логарифмами констант устойчивости хелатного и аналогичного нециклического комплексов Шварценбах предложил называть «хелатным эффектом». Считают, что хелатный эффект связан главным образом с изменением энтропии системы. При образовании комплексов, например в водном растворе, происходит замещение молекул воды гидратированного иона металла на определенный лиганд. Если в комплекс вступают монодентатные лиганды, то освобождается равное число молекул воды:



Если вступает бидентатный лиганд, то число освобождающихся молекул воды вдвое больше, чем число лигандов, входящих в комплекс:



Это приводит к тому, что возрастает энтропийная составляющая свободной энергии в уравнении

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S,$$

т. е. уменьшается свободная энергия системы, а следовательно, этилендиаминовый комплекс должен быть устойчивее аммиачного. Существует мнение, что энтальпийная составляющая также может вносить вклад в хелатный эффект (см., например, [8, 9]).

Таким образом, правило циклов дает возможность предсказывать образование устойчивых координационных соединений с полиден-

татными лигандами в зависимости от расположения отдельных функциональных групп в органической молекуле. Этим правилом химии широко пользуются при синтезе органических лигандов, являющихся аналитическими реагентами на ионы металлов.

§ 4. ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ТРАНСВЛИЯНИЯ ЧЕРНЯЕВА

Закономерность трансвлияния позволяет планировать и осуществлять многостадийные синтезы разнолигандных координационных соединений. В настоящее время в координационной химии нет другого правила или закономерности, которые в такой же мере были бы полезны химику-синтетику. Закономерность трансвлияния была сформулирована И. И. Черняевым в 1926 г. [10]. Следует акцентировать внимание на том, что она применима только к плоскоквадратным и октаэдрическим комплексам определенных металлов.

Оргкомитетом Всесоюзного совещания по закономерности трансвлияния, состоявшегося в 1952 г., была дана следующая формулировка: «У соединений с квадратным или октаэдрическим строением внутренней сферы, в центре которой находится комплексообразующий атом, скорость реакции замещения всякого атома (или молекулы), связанного с этим центральным атомом, определяется природой заместителя, занимающего противоположный конец диагонали. Таким образом, на прочность связи металла с любым заместителем очень мало влияет природа соседних (цис) с этой связью атомов или молекул, в то время как атомы или молекулы, находящиеся в наиболее удаленной области молекулы комплексного соединения (в транс-положении) — на диагонали квадрата, сильно влияют на эту связь» [11].

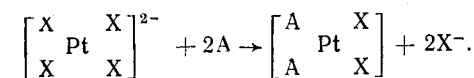
Данная формулировка закономерности отражает только ее кинетическую сторону и не затрагивает термодинамическую. Следует отметить, что И. И. Черняев никогда не сводил закономерность трансвлияния только к кинетическому явлению.

В настоящее время различают трансвлияние в статическом и динамическом состояниях комплексов. В зарубежной литературе первый случай называют трансвлиянием (trans-influence), а второй трансэффектом (trans-effect). Поскольку явление трансвлияния единое, а проявляются лишь разные его стороны, то в отечественной литературе пишут не о трансэффекте и трансвлиянии, а о статическом и динамическом трансвлиянии.

И. И. Черняев приписывал каждому лиганду определенное трансвлияние, т. е. способность лабилизовать лиганды, находящиеся в трансположении. В соответствии с ним лиганды располагались в определенный ряд. Разработка представлений о трансвлиянии базировалась на исследовании комплексных соединений Pt(II). К началу 50-х годов ряд лигандов по трансвлиянию выглядел следующим образом: $\text{CN}^- > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{CO}$, $\text{NO}_2^- > \text{SC}(\text{NH}_2)_2 > \text{R}_2\text{S}$, R_3P , $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$.

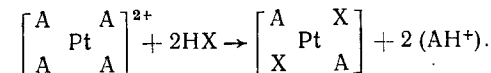
Задолго до выявления Черняевым закономерности трансвлияния в координационной химии были известны три эмпирических правила (Пейроне, Иергенсена, Курнакова), обобщившие большой фактический материал и позволившие предсказывать направление реакций замещения в комплексах Pt(II). Черняеву удалось понять химическую сущность данных правил и интерпретировать их с единой точки зрения. Остановимся на этих правилах несколько подробнее.

Правило Пейроне. Оно свидетельствует о том, что действие аминов на комплексные соединения типа $[\text{PtX}_4]^{2-}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}, \text{NO}_2$) приводит к образованию комплексов дисконфигурации. Реакцию можно записать следующим образом:

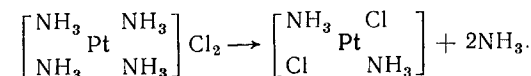


Экспериментально это правило было выявлено Иергенсеном, а его стереохимическую трактовку дал А. Вернер. В память Пейроне, впервые получившем комплекс *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, это правило впоследствии стало именоваться «правилом Пейроне». Комплекс *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (цисплатин) благодаря противоопухолевым свойствам стал едва ли не самым известным комплексом платины.

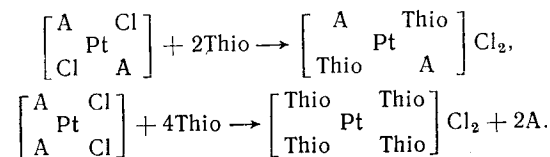
Правило Иергенсена. На большом фактическом материале Иергенсеном установлено, что действие галоидоводородных кислот HX на комплексы $[\text{PtA}_4]^{2+}$ (где A — амины) приводит к образованию соединений $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ трансконфигурации. Реакцию схематично можно записать следующим образом:



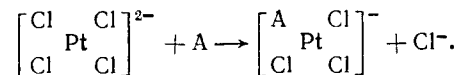
Твердофазное термическое расщепление тетрааминовых комплексов $[\text{PtA}_4]\text{X}_2$ протекает аналогичным образом. Например,



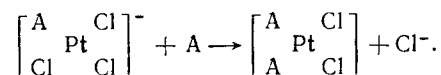
Правило Курнакова. Н. С. Курнаков установил, что изомерные комплексы *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ при взаимодействии с тиомочевинной (Thio) дают соединения различного состава. Впоследствии А. А. Гринбергом было установлено, что аналогичным образом протекает взаимодействие тиомочевины и с другими аминокалогенидными комплексами. В общем виде реакции можно записать следующим образом:



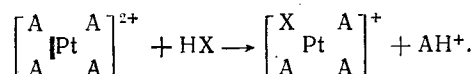
На основании закономерности трансвлияния И. И. Черняев объяснил правила Пейроне, Иергенсеа и Курнакова следующим образом. При действии аминов А на комплекс $K_2[PtCl_4]$ замещению может подвергаться любой из внутрисферных лигандов, поскольку все они равноценны:



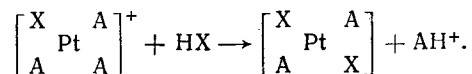
В комплексе $[PtACl_3]^{-}$, образующемся на первой стадии, один из хлоридных лигандов находится против лиганда слабого трансвлияния — амина и потому он менее лабилен, чем хлоридные лиганды на координате $Cl-Pt-Cl$. В результате этого происходит замещение одного из хлоридных лигандов на данной координате и второй амин становится в cis-положение к уже находящемуся в комплексе:



При расщеплении тетрааминных комплексов $[PtA_4]^{2+}$ галоидо-водородными кислотами на первой стадии вследствие равноценности замещению подвергается любой из аминов:



Поскольку галогенидные лиганды обладают более высоким трансвлиянием, чем амины, то более склонным к замещению оказывается амин на координате $X-Pt-A$. Его замещение на галогенидный лиганд приводит к образованию комплекса трансконфигурации



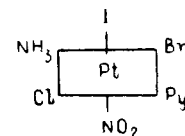
Образование $[Pt(Thio)_4]X_2$ из комплексов типа *cis*- $[PtA_2X_2]$ (по правилу Курнакова) происходит вследствие того, что в исходных соединениях имеются активные координаты $A-Pt-X$. Молекула тиомочевины замещает один из лигандов на этих координатах с образованием в комплексах координат $A-Pt-Thio$ или $Thio-Pt-X$. Поскольку тиомочевина обладает очень высоким трансвлиянием, то вслед за данной стадией происходит следующая с образованием координат $Thio-Pt-Thio$.

В комплексах *trans*- $[PtA_2X_2]$ активной координатой является лишь $X-Pt-X$. Только на ней и происходит двухстадийное замещение лигандов с образованием комплексов типа $[PtA_2(Thio)_2]X_2$. Конечно, если реакцию проводить при нагревании и длительное время, то можно заместить и лиганды А.

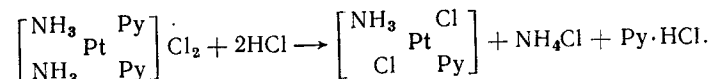
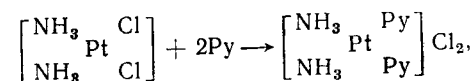
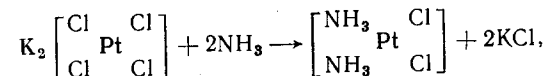
В настоящее время установлено, что кроме комплексов $Pt(II)$ закономерность трансвлияния проявляется также в комплексах $Pt(IV)$, $Pd(II)$, $Pd(IV)$, $Rh(III)$, $Ir(III)$, $Co(III)$, $Cr(III)$ и других [12].

Важно отметить, что для комплексов каждого иона металла ряды лигандов по трансвлиянию свои, хотя во многом они и похожи.

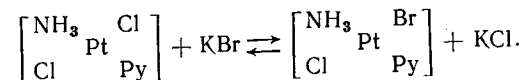
Проиллюстрируем применение закономерности трансвлияния к синтезу одного из комплексов $Pt(IV)$ с шестью различными лигандами. Так, А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен [13] осуществили многостадийный синтез комплекса



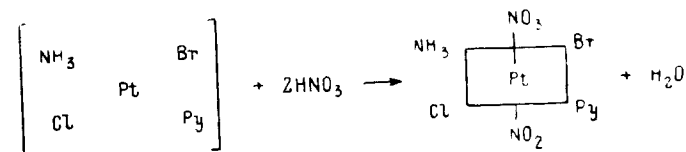
Исходя из $K_2[PtCl_4]$ синтез протекал по следующим стадиям:



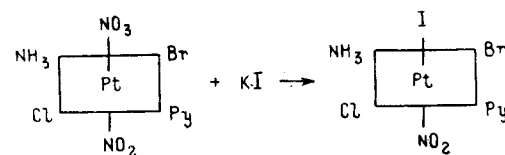
Поскольку бромидные комплексы прочнее хлоридных, то действием эквимолярного количества KBr удастся осуществить реакцию



Окисление азотной кислотой протекает по реакции



Нитратный ион обладает очень слабыми электрон-донорными свойствами и поэтому легко замещается на многие другие лиганды:



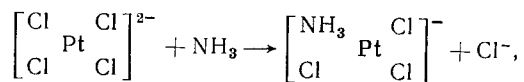
Искусство постадийного синтеза достигается не только знанием закономерностей, но и умением подобрать условия проведения реакции: концентрацию, температуру, время операции, кислотность среды, растворитель. В свою очередь умение подбирать условия достигается опытом и приобретением навыков препаративной работы.

§ 5. ЦИСВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ

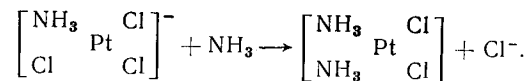
В связи с закономерностью трансвлияния неоднократно возникал вопрос о возможности «непосредственного влияния» цисрасположенных лигандов в комплексном соединении. В первом издании своей монографии (1945 г.) А. А. Гринберг писал: «Закономерность трансвлияния отнюдь не предполагает, что взаимодействие групп через посредство центрального атома является единственно возможным видом взаимного влияния координированных групп, объединенных в одном комплексном ядре. Разумеется, группы, находящиеся в цисположении, могут и должны оказывать влияние друг на друга» [14].

Как уже сказано, в формулировке закономерности трансвлияния, данной Оргкомитетом Всесоюзного совещания 1952 г., было подчеркнуто, что «на прочность связи металла с любым заместителем очень мало влияет природа соседних (цис) с этой связью атомов». На этом же совещании А. А. Гринберг выступил с особым мнением, заявив, что «и в цисположении должно существовать какое-то взаимодействие атомов» [11, с. 58].

Экспериментально цисвлияние молекулы аммиака на скорость замещения рядом стоящих лигандов в комплексах Pt(II) было установлено А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным в 1957 г. [15]. Они показали, что скорость замещения хлоридного лиганда на аммиак в ионе $[PtCl_4]^{2-}$:



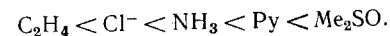
меньше, чем в ионе $[PtNH_3Cl_3]^{-}$:



Если бы цисвлияния лигандов не существовало, то скорости замещения лигандов в обоих этих комплексах были бы примерно равны, так как замещение протекает на одной и той же координате Cl—Pt—Cl. Рассматриваемые комплексные ионы имеют различные заряды. Однако более высокий отрицательный заряд иона $[PtCl_4]^{2-}$ по сравнению с ионом $[PtNH_3Cl_3]^{-}$ должен был бы способствовать отрыву хлоридного лиганда и тем самым приводить к большей ско-

рости замещения. На самом деле скорость замещения хлоридного лиганда на аммиак выше в ионе $[PtNH_3Cl_3]^{-}$. Следовательно, определяющего влияния на скорость замещения заряд комплексного иона не оказывает.

Ряды лигандов по цис- и трансвлиянию имеют взаимосвязь. В общем, чем больше трансвлияние лигандов, тем меньше их цисвлияние. Однако полной обратимости рядов нет. Например, диметилсульфоксид, координированный к платине(II) посредством атома серы, проявляет как очень высокое трансвлияние (сравнимое с трансвлиянием этилена), так и очень высокое цисвлияние. Ряд лигандов по цисвлиянию, полученный в сравнимых условиях, можно записать следующим образом:



Явление цисвлияния более сложное по своему проявлению, чем трансвлияние. Это связано с тем, что цисвлияние может передаваться не только через центральный атом, но и непосредственно от лиганда к лиганду. Трансвлияние же передается только через центральный атом.

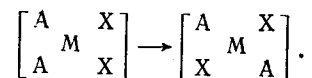
В заключение этого раздела следует отметить, что цисвлияние лигандов позволяет понимать и предсказывать некоторые свойства координационных соединений, но оно не имеет столь определяющего значения в планировании путей синтеза комплексов как трансвлияние.

§ 6. ПРАВИЛО ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) и Pd(II)

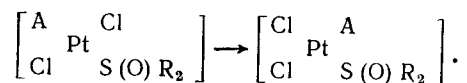
Для комплексных соединений палладия(II), и особенно платины(II), чрезвычайно характерной является геометрическая изомерия. Два изомерных соединения должны отличаться друг от друга по свободной энергии, а, следовательно, один из них должен быть более устойчив, чем другой. При определенных условиях термодинамически менее устойчивый изомер может самопроизвольно переходить в изомер, термодинамически более устойчивый, т. е. будет осуществляться процесс изомеризации. В последние 10—15 лет экспериментально выявлены многочисленные случаи изомеризации комплексов платины(II) и палладия(II), протекающие как в растворах, так и в твердой фазе. Поскольку изомерные соединения часто резко отличаются друг от друга по химическим, каталитическим и биологическим свойствам, то для химиков чрезвычайно важной является задача проведения целенаправленного процесса изомеризации. Эта задача непосредственно связана с другой не менее важной — предсказанием принципиальной возможности изомеризации, т. е. определением относительной термодинамической устойчивости двух изомерных соединений.

Решению этих задач помогает правило изомеризации, сформулированное применительно к комплексам платины(II) и палладия(II)

[16, 17]. Для предсказания направления изомеризации в качестве индикаторного необходимо выбрать нейтральный лиганд низкого трансвлияния. Изомеризация протекает в направлении образования комплекса, в котором этот лиганд будет располагаться против лиганда с наименьшим трансвлиянием. При таком расположении лигандов комплекс является термодинамически наиболее устойчивым. Например, диаминдигалогенидные комплексы $[MA_2X_2]$ дисконфигурации стремятся изомеризоваться в соединения трансконфигурации:



Амины обладают меньшим, чем галогенидные ионы, трансвлиянием, и потому они стремятся расположиться напротив друг друга. В сульфоксидаминных комплексах $[PtA(R_2SO)Cl_2]$ наибольшим трансвлиянием обладают сульфоксиды, поэтому изомеризация протекает наоборот из трансизомера в цисизомер:



В цисизомере молекула амина расположена против лиганда с меньшим трансвлиянием, чем в трансизомере.

Правило изомеризации описывает большое число экспериментальных фактов. Оно помогло предсказать и осуществить ранее не изученные процессы изомеризации. Однако имеются из него и исключения, которые относятся главным образом к бисфосфиндигалогенидным и бистеоэфирдигалогенидным комплексам типа $[ML_2X_2]$. В зависимости от характера фосфина или теоэфира иногда протекает транс $\rightarrow$ цисизомеризация, но чаще цис $\rightarrow$ транс.

Следует отметить, что на направлении изомеризации в растворах иногда сказывается природа растворителя. Во многих случаях полярные растворители способствуют протеканию процесса, в результате которого получается более полярный комплекс, т. е. комплекс дисконфигурации.

Вполне возможно, что правило изомеризации распространяется и на другие комплексы квадратно-плоскостного строения, а именно на комплексы иридия(I), родия(I), золота(III).

§ 7. ПРАВИЛО ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВУКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

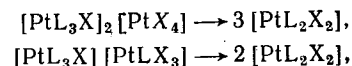
В 1920 г., основываясь на сравнительно немногочисленных экспериментальных фактах (было известно около 10 реакций), Л. А. Чугаев пришел к заключению [18], что соли типа соли Магнуса $[PtL_4][PtX_4]$ (где $X=Cl, Br$; L — амины, теоэфиры) при нагревании подвергаются твердофазному превращению в соединения неэлектролитного типа: $[PtL_4][PtX_4] \rightarrow 2[PtL_2X_2]$. В настоящее время

изучено более 100 соединений такого типа [19, 20]. Если разложения комплексов не наступает, то во всех случаях с выделением энергии комплексы $[ML_4][MX_4]$ (где $M=Pt(II)$ и $Pd(II)$; $X=Cl, Br, I$) превращаются в соединения типа $[ML_2X_2]$. Чем выше трансвлияние лигандов L , тем при более низких температурах происходит превращение. Комплексы типа соли Вокелена $[PdL_4][PdX_4]$ подвергаются термопревращению при гораздо более низких температурах, чем соединения типа соли Магнуса. Термопревращение последних протекает без разложения лишь в случае серо- (тиоэфиры) и фосфорсодержащих (фосфины, фосфиты) нейтральных лигандов. Если нейтральным лигандом является амин, то термопревращение в комплекс неэлектролитного типа сопровождается частичным восстановлением до металлической платины.

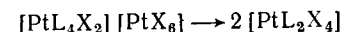
Для комплексов типа соли Вокелена с серо- и фосфорсодержащими лигандами превращение в соединения неэлектролитного типа происходит при комнатной температуре. При сливании растворов $[PdL_4]X_2$ и $K_2[PdX_4]$ в осадок сразу выделяются соединения $[PdL_2X_2]$. Однако соединения типа соли Вокелена с аминами $[PdA_4][PdX_4]$ выделяются в твердую фазу легко и с хорошим выходом. В соединения $[PdA_2X_2]$ они превращаются количественно при нагревании без каких-либо признаков разложения.

Таким образом, изучение платиновых комплексов типа соли Магнуса и палладиевых соединений типа соли Вокелена с разнообразными нейтральными лигандами в совокупности позволяет значительно расширить диапазон закономерности, отмеченной Чугаевым.

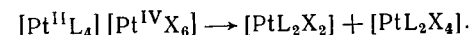
Вполне возможно, что в соединения неэлектролитного типа превращаются и другие поликомплексные соединения, например:



а также соединения $Pt(IV)$



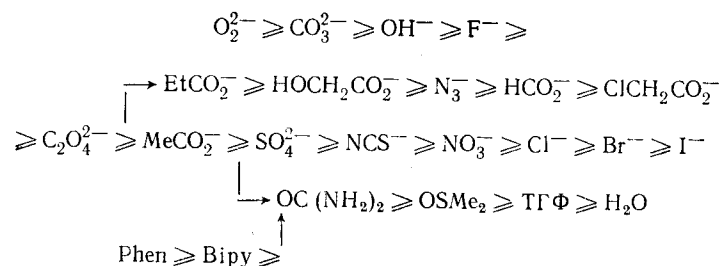
и соединения смешанного типа



Некоторые из этих прогнозов уже нашли экспериментальное подтверждение.

§ 8. РЯД ВЗАИМНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ

Большую помощь в синтезе координационных соединений оказывает ряд взаимного замещения лигандов Черняева—Щелокова [21]. Он позволяет определять направление реакций замещения внутрисферных лигандов и осуществлять спланированный синтез. Этот ряд выглядит следующим образом:



Наиболее прочно удерживающиеся в комплексе лиганды располагаются в левой части ряда. Любой лиганд будет замещать в комплексах лиганды, находящиеся правее его в этом ряду. Это происходит потому, что ряд взаимного замещения лигандов в основе имеет термодинамическую прочность координационных соединений. Он составлен на основе экспериментальных данных, полученных для водных растворов.

Считают [21], что ряд взаимного замещения лигандов может оказаться справедливым при предсказании путей синтеза координационных соединений других (кроме урана) актинидов.

§ 9. КОНЦЕПЦИЯ ЭФФЕКТИВНОГО АТОМНОГО НОМЕРА

В некоторых случаях для предсказания состава планируемых химических соединений оказывается полезной концепция эффективного атомного номера (ЭАН). При образовании комплексных соединений центральные ионы принимают от лигандов электронные пары. Количество этих электронных пар определяется координационным числом. В 20-х годах Сиджвик обратил внимание на то, что в некоторых случаях в комплексах центральный ион имеет такое число электронов, которое равно числу электронов в атомах ближайших благородных газов [22]. Например, в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ион $\text{Co}(\text{III})$ содержит 24 электрона и от шести лигандов дополнительно принимает 12 электронов. Таким образом, общее число электронов, которое окружает ядро кобальта, равно 36. Такое число электронов имеет атом ближайшего к кобальту благородного газа — криптона. Это число электронов Сиджвик назвал эффективным атомным номером.

Концепция ЭАН охватывает комплексы не очень большого числа металлов. Однако она сравнительно хорошо применима к карбонильным и нитрозильным соединениям *d*-элементов. Использование этой концепции позволяет предсказывать состав, а иногда и строение данных соединений.

Степени окисления металлов в карбонильных и нитрозильных комплексах часто равны нулю. Определим составы карбониллов никеля и железа с позиций представления ЭАН. Каждая молекула CO предоставляет металлу два электрона. Эффективный номер как железа, так и никеля в соединениях должен быть равен 36 (Kr). Порядковый

номер никеля равен 28. До достижения ЭАН атому никеля не хватает 8 электронов. Такое количество электронов может быть получено атомом никеля от четырех молекул CO . Таким образом, устойчивым карбонил никеля должен быть $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Порядковый номер железа равен 26, и, следовательно, атом железа должен присоединить пять молекул окиси углерода до достижения ЭАН. Действительно, устойчивым карбонил железа является $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Карбонилы хрома, молибдена и вольфрама имеют состав $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$, что также соответствует эффективным атомным номерам 36, 54 и 86.

Считается, что молекула NO линейного типа предоставляет в распоряжение центрального атома три электрона. С этой точки зрения понятно существование смешанного нитрозил-карбонильного комплекса кобальта $\text{CoNO}(\text{CO})_3$. В этом соединении общее количество электронов равно 36 ($27+3+2\cdot3$), что соответствует ЭАН.

В соединениях, содержащих анионы, например $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, число электронов можно подсчитать двумя способами. Первый: марганец находится в степени окисления +1, бромидный ион предоставляет ему пару электронов, тогда число электронов суммируется следующим образом: $24+2\cdot5+2=36$. Второй: при подсчете числа электронов можно рассматривать марганец и бром как бы находящимися в атомарном состоянии. В этом случае бром для образования химической связи с марганцем предоставляет один электрон; суммарное число электронов, конечно, не изменится: $25+2\cdot5+1=36$.

Существует чисто карбонильное соединение марганца. Попробуем представить его состав. Порядковый номер марганца равен 25. До эффективного атомного номера, равного 36, марганцу не хватает 11 электронов. Десять электронов могут быть получены от пяти молекул CO . В результате в молекуле $\text{Mn}(\text{CO})_5$ до ЭАН марганцу недостает одного электрона. Для достижения ЭАН две такие группы объединяются в молекулу с образованием связи $\text{Mn}-\text{Mn}$. В результате обобществления электронов от двух атомов марганца будет достигнут ЭАН. Действительно, карбонил марганца существует в виде $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

У атомов благородных газов на внешнем (валентном) электронном слое находится 18 электронов. Следовательно, из концепции эффективного атомного номера вытекает заключение о том, что многие устойчивые координационные соединения имеют в валентном слое атома металла 18 электронов.

§ 10. ПРАВИЛО «16 и 18 ЭЛЕКТРОНОВ»

В 1972 г. Толманом [23] было высказано правило «16 и 18 электронов», которое оказалось весьма полезным ориентиром для предсказания координационной насыщенности интермедиатов в каталитических реакциях. Из обобщения большого числа экспериментальных фактов Толман пришел к заключению, что интермедиатные ко-

ординационные соединения в каталитических реакциях имеют в валентном слое центрального атома только 16 и 18 электронов. Из этого следует, что замещение лигандов в комплексе с 18 электронами в валентном слое должно проходить по диссоциативному пути, т. е. с отрывом одного из лигандов и с превращением 18-электронного комплекса в 16-электронный. Далее происходит присоединение входящего в комплекс лиганда с восстановлением в валентном слое 18 электронов. Из этого правила также следует, что реакции с участием 16-электронного комплекса предпочтительно идут по ассоциативному пути, так как в этом случае интермедиат становится 18-электронным. Из данного правила также следует, что образование в каталитических циклах промежуточных соединений с числом электронов в валентном слое более 18 маловероятно.

Приведем пример использования правила «16 и 18 электронов» для выяснения пути превращения метильной группы в ацильную в комплексе $[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_5]$ в атмосфере оксида углерода. Исходный комплекс является 18-электронным. Если бы интермедиатным было бы семикоординационное соединение $[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_6]$, то оно имело бы в валентном слое 20 электронов, что с точки зрения правила невероятно. Следовательно, можно допустить, что первой стадией является превращение 18-электронного комплекса $[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_5]$ в 16-электронный $[\text{Mn}(\text{MeCO})(\text{CO})_4]$. Внешнесферный оксид углерода присоединяется лишь к пятикоординационному комплексу $[\text{Mn}(\text{MeCO})(\text{CO})_4]$, превращая его в 18-электронный $[\text{Mn}(\text{MeCO})(\text{CO})_5]$. Детальное исследование большого числа реакций такого типа показало, что внедрение CO в связь металл—алкил, как правило, протекает по пути, предсказываемому правилом «16 и 18 электронов».

"Disquisitione de abstractionibus electivis"

§ 11. КЛАССИФИКАЦИЯ ЛЬЮИСОВСКИХ КИСЛОТ ПО АРЛАНДУ—ЧАТТУ—ДЭВИСУ И ПРАВИЛО ЖИМЫ ПИРСОНА

В 1958 г. Арланд, Чатт и Дэвис [24] разделили ионы всех металлов — акцепторов электронов на два класса. К классу «а» они отнесли ионы металлов, образующие наиболее стабильные комплексы с лигандами, донорный атом которых относится ко второму периоду системы Менделеева, например N, O, F. К классу «б» они отнесли ионы, образующие наиболее стабильные комплексы с лигандами, донорный атом которых относится к третьему и следующим периодам, например P, S, Se, Cl, Br, I. Поскольку склонность ионов металлов к комплексообразованию с определенными лигандами зависит от степени окисления, то классификация дана по отношению к ионам в наиболее распространенных степенях окисления.

В 1963 г. Пирсон [25] ввел новую терминологию в классификацию ионов металлов, по Арланду—Чатту—Дэвису, и сформулировал простое правило, которое дает возможность связать между собой различные явления в координационной химии. Ионы металлов класса «б» Пирсон назвал «мягкими кислотами». Это ионы, характеризующиеся низким положительным зарядом, большим размером, выс-

кой поляризуемостью. Такие ионы имеют несколько легковозбуждаемых внешних электронов.

«Мягкими основаниями» были названы лиганды, донорные атомы которых обладают высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляются. «Жесткими основаниями» были названы лиганды, донорные атомы которых обладают низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и трудно окисляются. Правило Пирсона формулируется: «жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями». Не совсем конкретные слова «предпочитают связываться» включают в себя как кинетический, так и термодинамический смысл. Это следует понимать, что при такой комбинации взаимодействие протекает с относительно большой скоростью и с образованием относительно прочных соединений. Данное правило следует рассматривать как удобный принцип для качественной оценки относительной прочности координационных соединений, имеющих один и тот же центральный атом и различные лиганды, и комплексных соединений, имеющих, наоборот, одинаковые лиганды, но различные центральные атомы. Например, прочность комплекса $[\text{AlF}_4]^-$ больше, чем $[\text{AlCl}_4]^-$ и $[\text{AlBr}_4]^-$, поскольку Al^{3+} — жесткая кислота, а ион F^- — жесткое основание. Молекула диметилсульфоксида $\text{Me}_2\text{S}=\ddot{\text{O}}$ имеет два электрон-донорных центра: мягкий — атом серы и жесткий — атом кислорода. При образовании комплекса с $\text{Pt}(\text{II})$ — мягкой кислотой — молекула диметилсульфоксида координируется посредством атома серы, а при образовании комплекса с $\text{Ni}(\text{II})$ — жесткой кислотой — посредством атома кислорода.

§ 12. НЕВОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Препаративная координационная химия многие годы использовала в качестве растворителя главным образом воду. Однако в последние два десятилетия в ней стали все шире применяться неводные жидкие растворители. Жидкие растворители бывают индивидуальные (однокомпонентные) и смешанные (многокомпонентные). В препаративной координационной химии пока наибольшее распространение получили однокомпонентные неводные растворители, среди которых имеются как органические, так и неорганические. В настоящее время уже используется огромное число неводных растворителей с чрезвычайно широким диапазоном разнообразных свойств. Однако поиск и синтез новых растворителей продолжается.

К растворителям относят лишь те вещества или их смеси, в которых растворяются многие химические соединения. Молекулы растворителей, как правило, относительно простые и низкомолекулярные. Неводные растворители в широких диапазонах могут усиливать или ослаблять кислотные и основные свойства соединений, сильно менять скорость протекания реакции, а также ее механизм. В них иногда становится возможным осуществлять такие реакции, которые невозможно провести в воде вследствие широко распростра-

²⁴ *Title of Torbern Bergman's discussion on this subject in 1775, the first one ever.

ненного явления гидролиза и образования гидроксокомплексов. Гидроксокомплексы некоторых металлов обладают ярко выраженной склонностью к полимеризации, что часто сильно осложняет проведение целенаправленного синтеза.

Процесс растворения безводной соли какого-либо металла сопровождается явлением сольватации. Это явление сложное и включает сумму энергетических и структурных изменений в системе растворимое вещество — растворитель с образованием раствора определенного состава. С сольватацией связывают следующие виды взаимодействий в растворах: ион — растворитель, растворитель — растворитель, ион — ион. Первый из перечисленных видов, т. е. взаимодействие иона металла с молекулами растворителя, по существу является процессом комплексообразования или его частным случаем — процессом образования сольватного комплекса, что является одной из составляющих сложного процесса сольватации.

Внутренняя координационная сфера сольватоккомплексов в терминах, используемых в теории растворов, является первой сольватной оболочкой. Процесс ее образования часто называют координационной сольватацией. Кроме первой сольватной оболочки существует вторая, третья и т. д. С позиции координационной химии это легко понять, если допустить, что сольватоккомплекс в растворах также должен сольватироваться.

Для солей доминирующий вклад в энтальпию сольватации отводят ион-дипольному взаимодействию. Это относится как к катиону, так и к аниону. Если ион металла способен вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с молекулами растворителя, то данное обстоятельство сильно сказывается на энтальпии сольватации. Особенно существенным это должно быть для ионов переходных металлов. Заметный вклад в энергию сольватации аниона вносят водородные связи с протонсодержащими молекулами растворителя. Тем не менее считают, что в неводных растворителях вклад аниона в энергию сольватации соли металла относительно невелик. Он особенно мал в апротонных растворителях. Одной из причин низкой энергии сольватации аниона по сравнению с катионом (ион металла) является, как правило, больший размер первого по сравнению со вторым. В результате некоторые растворители, например диметилсульфоксид, избирательно сольватируют катионы (с образованием сольватоккомплексов), но оставляют «свободными» анионы. По этой причине в таких растворах резко ускоряются анионные реакции, что и используется на практике.

Сольватоккомплексы могут быть ионными, ионно-ковалентными или ковалентными. Если молекулы растворителя обладают электрон-донорными (лигандными) свойствами, а ионы металла обладают выраженными электрон-акцепторными свойствами, то образуются комплексы с частично или полностью ковалентными связями ион металла — лиганд. Если донорно-акцепторное взаимодействие слабое или совсем отсутствует (молекулы растворителя не имеют неподеленных электронных пар), то в этих случаях образуются непрочные ион-дипольные связи, а следовательно, и неустойчивые комплексы.

Существует довольно много подходов к классификации растворителей. Для этого обычно выбирают какой-то один (реже несколько) характерных признаков растворителей, оставляя в стороне другие. Таким образом, заранее нельзя ожидать безупречной классификации, так как любая из них будет условной. Поскольку вода является уникальным растворителем, то ее часто не включают ни в одну из классификаций, а оставляют как эталон для сравнения. Некоторые системы классификации основаны на физических свойствах растворителей. В их основу положены такие параметры, как диэлектрическая проницаемость, вязкость, температура кипения растворителей, а также дипольные моменты молекул растворителей.

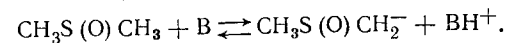
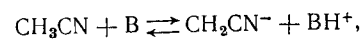
Однако наиболее распространенные классификации основаны на химических свойствах растворителей. Перечислим некоторые из них.

1. Классификация на неорганические и органические растворители. К первым относятся: жидкий аммиак, безводная плавиковая кислота, галогеноводороды, серная кислота, диоксид серы, галогены, интергалогены, галогениды и оксигалогениды элементов V группы и другие. Ко вторым — ароматические углеводороды, спирты, эфиры, карбоновые кислоты и многие другие.

2. Классификация по классам химических соединений. В ней в одну и ту же группу входят как органические, так и неорганические растворители, например, с карбоновыми кислотами соседствуют HF, H₂SO₄ и другие.

3. Классификация на основе кислотно-основных свойств. Здесь особую роль отводят кислотно-основным представлениям Бренстеда — Лоури. В связи с ними растворители делят на протонные и апротонные. К протонным относят растворители, которые проявляют протон-донорную или протон-акцепторную функцию по отношению к растворенному веществу. В зависимости от этого протонные растворители в свою очередь делят на протогенные (способные поставлять протоны), протофильные (способные принимать протоны) и амфипротонные (способные как поставлять, так и принимать протоны).

Деление растворителей на протонные и апротонные весьма условно. Такие распространенные растворители, как ацетонитрил и диметилсульфоксид, часто рассматриваются как апротонные, но при наличии сильного акцептора протонов (В) они способны отщеплять протон от метильных групп:



4. Классификация по способности растворителей к образованию водородных связей, поскольку при взаимодействии ионов с молекулами растворителей важную роль играют именно эти связи. По этой классификации растворители разделены на пять групп. К первой относятся жидкие растворители, способные к образованию объемной трехмерной сетки Н-связей (муравьиная кислота, гликоли и т. п.). Ко второй относятся растворители, в которых образуется двумерная

сетка Н-связей и которые, как правило, содержат одну группу ОН (фенолы, одноатомные спирты, одноосновные низшие карбоновые кислоты, за исключением муравьиной). К третьей группе относятся растворители, которые имеют в своем составе электроотрицательные атомы азота, кислорода, серы, фтора, способные участвовать в образовании Н-связей (эфир, тиоэфиры, амины, кетоны, альдегиды и другие). К четвертой группе относятся растворители, молекулы которых имеют атом водорода, способный к образованию Н-связей, но не имеют атомов, которые могли бы быть акцепторами протонов (хлороформ, дихлорэтан и т. п.). К пятой группе относятся растворители, молекулы которых при обычных условиях не способны к образованию Н-связей ни в качестве доноров, ни в качестве акцепторов протонов (углеводороды, четыреххлористый углерод, пергалогенуглеводороды и т. п.).

Существуют классификации, которые используют как физические, так и химические свойства растворителей. Так, Паркер делит растворители на три группы. Первая включает аполлярные апротонные растворители с низкой диэлектрической проницаемостью (< 15) и небольшим дипольным моментом ($0-2$ Д). К ней относятся углеводороды и их галогенпроизводные, сероуглерод, третичные амины и другие. Вторая — диполлярные апротонные растворители со сравнительно высокими диэлектрическими проницаемостями (> 15) и дипольными моментами (> 2.5). Если молекулы таких растворителей содержат водород, то он не способен образовывать Н-связь. К этой группе относятся: нитробензол, нитрометан, ацетонитрил, пропиленкарбонат, диметилформамид и другие. Третья — протонные растворители, в молекулах которых атом водорода связан с электроотрицательными атомами. Последнее обстоятельство приводит к образованию Н-связей. Растворители этой группы, как правило, имеют высокую диэлектрическую проницаемость.

Бренстед предложил классификацию, в основу которой положена диэлектрическая проницаемость растворителя и протонность или протофильность его молекул. Эта классификация также использует как физические, так и химические свойства.

После беглого обзора различных, но далеко не всех подходов к классификации растворителей отметим, что для классификаций и делений выбираются качественные признаки чаще, чем количественные.

Для настоящей монографии наибольшее значение имеет классификация, основанная на способности молекул растворителей образовывать донорно-акцепторные связи. С этой точки зрения растворители делят на две группы: 1) растворители, молекулы которых являются донорами электронной пары и, следовательно, могут взаимодействовать с акцепторами; 2) растворители, молекулы которых являются акцепторами электронной пары и, следовательно, могут взаимодействовать с донорами. Эти две группы растворителей с точки зрения координационной химии резко различаются по свойствам. Первые стремятся взаимодействовать с катионами, т. е. ионами металлов, а вторые — с анионами. В то же время для координационной

химии весьма существенно, способны ли молекулы растворителей образовывать водородные связи или нет.

В настоящее время существует несколько эмпирических шкал для оценки донорной и акцепторной способностей растворителей. Среди них наибольшее распространение в координационной химии получили шкалы Гутмана [26]. В соответствии с одной из них количественно донорную способность различных растворителей характеризуют донорным числом DN — величиной энтальпии реакции присоединения молекулы растворителя к $SbCl_5$, взятой с обратным знаком.

В основе шкалы акцепторных чисел AN находятся величины сдвигов сигналов ^{31}P в спектрах ядерного магнитного резонанса аддуктов Et_3PO с молекулами различных акцепторных растворителей. Величина химического сдвига аддукта $Et_3PO \cdot SbCl_5$ принята за стандарт и ей приписано численное значение 100. За точку отсчета в этой шкале принято значение химического сдвига ^{31}P в спектре ЯМР Et_3PO , измеренном в *n*-гексане. Численные значения донорных и акцепторных чисел можно найти в монографии [27].

Заметим, что разделение растворителей на донорные и акцепторные также является условным. Существует целый ряд молекулярных жидкостей, способных проявлять по отношению к растворенному веществу как донорные, так и акцепторные функции. Так, донорное взаимодействие в системе спирт-растворенное вещество определяется неподеленными электронными парами на атоме кислорода. Акцепторная функция данного растворителя связана с атомом водорода гидроксогруппы.

В заключение этого раздела следует обратить внимание читателей на то, что продажные растворители, как правило, содержат воду по крайней мере в следовых количествах, а полное ее удаление из растворителей является далеко не легкой операцией. Поэтому необходимо учитывать, что в препаративной координационной химии обычно имеют дело не с безводными растворителями, а в лучшем случае с растворителями с чрезвычайно низким содержанием воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин Ю. П. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
2. Райхард Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.
3. Taube H. // Chem. Rev. 1952. Vol. 50, N 1. P. 69—126.
4. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И. И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 13.
5. Marcus Y., Elizer I. // Coord. Chem. Rev. 1969. Vol. 4, N 2. P. 273—291.
6. Sigel H., Naumann C. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, N 3. P. 730—739.
7. Лукачина В. В. // Координац. химия. 1982. Т. 8, № 4. С. 419—429.
8. Lehn J. M. // Pure and Appl. Chem. 1977. Vol. 49, N 6. P. 857—870.
9. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. 256 с.
10. Черняев И. И. // Изв. ин-та по изучению платины АН СССР. 1926. Вып. 4. С. 243—245.

11. Материалы совещания по закономерности трансвлияния // Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР. 1954. Вып. 28. С. 12.
12. Кукушкин Ю. Н., Бободжаев Р. И. Закономерность трансвлияния И. И. Черняева. М.: Наука, 1977. 183 с.
13. Эссен Л. Н. Геометрические изомеры платины и трансвлияние. М.: Наука, 1969. С. 75.
14. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.; Л.: Химия, 1945. С. 254.
15. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. // ЖНХ. 1957. Т. 2, № 1. С. 106—111.
16. Кукушкин Ю. Н. // Координац. химия. 1979. Т. 5, № 12. С. 1856—1865.
17. Кукушкин Ю. Н. // Координац. химия. 1982. Т. 8, № 2. С. 201—204.
18. Чугаев Л. А., Пшеницын Н. К. // ЖРФХО. 1920. Т. 52, № 1. С. 47—62.
19. Кукушкин Ю. Н., Седова Г. Н., Буданова В. Ф. // ЖНХ. 1980. Т. 25, № 1. С. 200—208.
20. Кукушкин Ю. Н., Буданова В. Ф., Седова Г. Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. Л.: Изд-во ЛГУ. 1981. С. 92.
21. Щелоков Р. Н. // Химия платиновых и тяжелых металлов: Сб. М.: Наука, 1975. С. 110.
22. Sidgwick N. V. The electronic theory of valency. London: O. U. P., 1929. P. 163.
23. Tolman C. A. // Chem. Soc. Rev. 1972. Vol. 1, N 3. P. 337—353.
24. Ahrland S., Chatt J., Davies N. R. // Quart. Rev. 1958. Vol. 12. P. 265—283.
25. Pearson R. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol. 85, N 22. P. 3533—3539.
26. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
27. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.

ГЛАВА 2

ВЗАИМОСВЯЗЬ РАСТВОРИМОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИХ СОСТАВОМ И СТРОЕНИЕМ

Вопрос о растворимости комплексных соединений в воде и неводных растворителях является одним из центральных в препаративной координационной химии. Строгая теория растворимости химических веществ в настоящее время не создана, а в «Краткой химической энциклопедии» констатировано, что «предсказать растворимость какого-либо вещества по аналогии с растворимостью других веществ пока невозможно» [1]. В то же время из литературы известны полуэмпирические подходы к вопросу о предсказании растворимости. В частности, для количественной характеристики растворимости соединений неэлектролитного типа применима теория Гильдебранда, связывающая параметры растворимости с удельной энергией испарения и молярным объемом компонента [2]. Существуют также подходы, в которых растворимость соединений связывается с их температурами плавления [2] или полярностью растворителя [3, 4].

В общем растворимость веществ определяется соотношением между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации соединения (или его ионов) в данном растворителе. Количественно она измеряется концентрацией насыщенного раствора при заданной температуре. Установление этой величины требует проведения специальных исследований. Поэтому химики до настоящего времени продолжают использовать старое эмпирическое правило «подобное растворяется в подобном».

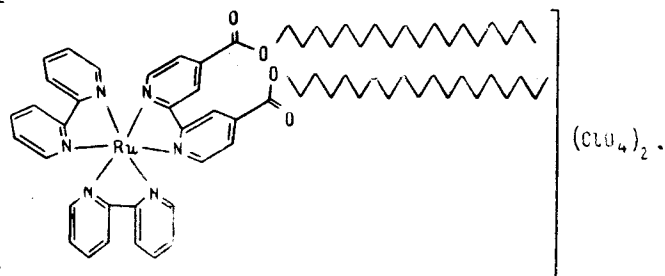
В препаративной химии существует ряд принципов, которые помогают сделать ориентировочные предсказания, касающиеся зависимости растворимости веществ от их состава и строения. В случае комплексных соединений такие закономерности выявляются довольно сложно из-за большого числа взаимодействующих факторов. В данной главе сделана попытка установления взаимосвязи между составом, а также строением координационных соединений и их растворимостью.

Best wishes for your success in
chemical research, particularly
in Okazaki, Japan Kazuo Saigo

§ 1. ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС КООРДИНИРОВАННЫХ ЛИГАНДОВ И РАСТВОРИМОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

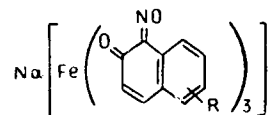
Файгель одним из первых обратил внимание на возможность систематической модификации растворимости координационных соединений путем изменения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) молекул. Под гидрофильно-липофильным балансом понимается определенное соотношение между полярными и неполярными группами в соединении. Обычно «утяжеление» гидрофобной * части молекулы приводит к понижению растворимости в воде и одновременному увеличению растворимости в ряде органических растворителей.

В качестве примера можно привести следующий. Известно, что комплекс $[Ru(Bipy)_3](ClO_4)_2$ растворяется в воде и нерастворим в аполлярных апротонных растворителях. Авторы работ [5, 6] синтезировали комплекс рутения(II) следующего состава:



Последний по ряду своих химических и физико-химических свойств является аналогом $[Ru(Bipy)_3](ClO_4)_2$. Однако «утяжеление» органического лиганда углеводородными радикалами привело к тому, что данный комплекс оказался практически нерастворим в воде, но хорошо растворим в хлороформе.

Важным фактором, влияющим на растворимость координационных соединений, является их способность к образованию водородных связей с молекулами растворителя. Так, если лиганды содержат функциональные группы, способные к образованию водородных связей, то, как правило, такие комплексы оказываются растворимы в полярных протонных растворителях [7]. Это связано с высокой энергией сольватации данных соединений в указанных средах. Например, комплекс Ильинского ($R=H$)



* В данной главе термины «гидрофобный» и «липофильный» используются как синонимы.

малорастворим в воде. Введение в органические лиганды заместителей R ($R=NH_2$, OH , CO_2H), способных к образованию водородных связей, приводит к увеличению растворимости нитрозоафтолятных комплексов в воде или этаноле. Таким образом, эффекты «утяжеления» и гидрофилизации лигандов в комплексах достигаются введением соответственно липофильных или гидрофильных заместителей и сводятся в основном к изменению энергии сольватации комплексов.

Из литературы известны подходы к оценке гидрофильно-липофильных свойств химических соединений. Так, для характеристики ГЛБ поверхностно-активных соединений Девис разработал систему, основанную на анализе групповых чисел [8]. Введенное понятие группового числа характеризует вклад каждой конкретной функциональной группы в энергию переноса молекулы ПАВ из воды в органический растворитель. При сложении чисел по формуле

$$ГЛБ = \sum \text{гидрофильных групповых чисел} - \sum \text{гидрофобных групповых чисел} + 7$$

получается величина, характеризующая ГЛБ молекулы.

Групповые числа по Девису:

Гидрофильные группы			
— SO_4Na	38.7	— O —	1.3
— CO_2K	21.1	— CO_2H	2.1
— CO_2Na	19.1	— OH	1.9
— N (четвертичных аминов)	9.4		

Липофильные группы			
— CH —	— CH_2 —	— CH_3	— CH —
			— 0.475

Производные группы

— C_2H_4O —	0.33
— C_3H_6O —	— 0.15

В [8] указывается, что предлагаемая система дает лишь общие представления о свойствах вещества, но не дает возможности проводить строгих количественных расчетов ГЛБ. Хотя система Девиса предложена для оценки ГЛБ ПАВ, авторы настоящей книги считают, что знание величин групповых чисел может оказаться полезным для анализа ГЛБ каждого отдельно взятого лиганда в молекуле комплекса. По-видимому, ГЛБ координационного соединения невозможно оценить суммой парциальных значений ГЛБ всех лигандов. На отклонения от аддитивности будут влиять такие факторы, как заряд комплексного иона, перераспределение электронной плотности в лигандах при комплексообразовании, симметрия молекулы комплекса, конформация внутрисферных лигандов и многие другие. Однако для ряда аналогичных комплексов должна проявляться закономерность: чем выше липофильность (гидрофильность) лигандов, составляющих комплекс, тем выше липофильность (гидрофильность) всего комплекса в целом.

§ 2. РАСТВОРИМОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОННОГО ТИПА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХАРАКТЕРА ВНЕШНЕСФЕРНОГО ИОНА

Чугаев был одним из первых химиков, которые начали использовать относительно сложные органические реагенты в синтезах комплексных соединений. Многие изучавшиеся им лиганды были мало растворимы в воде, а исходные металлсодержащие соединения оказывались нерастворимы в традиционных органических растворителях. Для проведения реакций различных лигандов с анионом $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в неводных растворах Чугаевым был синтезирован трипропиламмониевый комплекс $(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{PtCl}_4]$, который оказался достаточно хорошо растворим в спирте, ацетоне и даже в хлороформе [9]. Получение данного соединения явилось, по-видимому, первым примером замены внешнесферного иона в комплексе $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ для повышения растворимости в неводных растворителях.

Часто замена внешнесферного иона осуществляется в результате реакции обмена в водном, водно-спиртовом или спиртовом растворе. Например, соединение рутения(VII) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{RuO}_4]$ может быть выделено в твердую фазу из водного раствора $\text{K}[\text{RuO}_4]$ при добавлении гидроксида тетрабутиламмония [10]. Комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{RuO}_4]$ проявляет заметную растворимость в ацетоне и дихлорметане. Авторами установлено, что комплекс $(\text{Ph}_3\text{PBz})_2[\text{PtCl}_4]$ осаждается из водного раствора $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ при действии на него спиртового раствора $(\text{Ph}_3\text{PBz})\text{Cl}$. В отличие от тетрахлолоплатината(II) калия, который растворим только в воде, соединение $(\text{Ph}_3\text{PBz})_2[\text{PtCl}_4]$ растворимо в некоторых органических растворителях, и в частности в нитрометане и дихлорметане. При смешивании водных растворов комплекса $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ и гексафторфосфата калия в твердую фазу выпадает осадок $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5](\text{PF}_6)_2$, который в отличие от исходного довольно хорошо растворим в нитрометане.

Таких примеров можно привести много. Однако уже из сказанного ясно, что осаждение комплексного иона из водного раствора липофильным противоионом и одновременное повышение растворимости образованных таким путем комплексов в органических растворителях тесно связаны друг с другом. Поэтому целесообразно кратко рассмотреть существующие представления о растворимости солей и координационных соединений в воде.

В работе [11] Яцимирский определил условия, при выполнении которых достигается минимальная растворимость простых солей и комплексных соединений в воде. Они суммированы в книге [12] и с учетом небольших дополнений сводятся к следующим положениям:

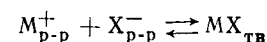
1. Отношение радиусов ионов, составляющих соль, должно приближаться к определенному значению, характерному для данного типа соли. Для солей типа MX минимальное значение растворимости достигается при отношении радиуса катиона к радиусу аниона, равном 0.7. Для солей типа MX_2 это значение составляет 1.1. Изменение растворимости при изменении отношения радиусов ионов тем зна-

чительнее, чем выше заряды ионов, составляющих данную соль или комплекс.

2. Чем выше заряды комплексных катионов, тем меньше растворимость солей при прочих равных условиях.

3. Лиганды комплексных ионов должны быть липофильными и не содержать функциональных групп, способных к образованию водородных связей с молекулами воды. Полярные группы, которые содержатся в молекуле лиганда должны быть вовлечены в образование внутримолекулярных водородных связей.

В согласии с изложенными положениями Яцимирского, в обзоре [13] Басоло доказывает, что осаждение ионных соединений из водного раствора легче всего осуществляется при комбинациях маленький катион—маленький анион и крупный катион—крупный анион. При этих условиях минимальной растворимостью должны характеризоваться системы, которые имеют одинаковые по величине, но противоположные по знаку заряды на противоионах. Образование соли MX в реакции



определяется соотношением между энергией кристаллической решетки соли MX (или ее кристаллосольвата) и энергией гидратации катиона и аниона. Согласно [13], движущей силой образования твердого соединения MX в системе маленький катион—маленький анион является большая энергия кристаллической решетки. В системе большой катион—большой анион движущей силой образования MX является малая энергия гидратации крупных ионов. В этом отношении показательными являются данные, приведенные в таблице, где сопоставлены энергии гидратации «маленьких» и «крупных» ионов, а также приводятся данные по энтальпиям переноса этих ионов между водой и различными органическими растворителями.

Поскольку радиусы комплексных ионов относительно велики, то такие частицы характеризуются низкими значениями ионного потенциала, определяемого отношением общего заряда к радиусу. Следовательно, энергия кристаллической решетки не достигает столь высоких значений как при комбинации маленький анион—маленький катион. Таким образом, комплексные ионы, которые обычно имеют крупные размеры, легче всего осаждаются из водного раствора большими противоионами.

Басоло [13] обращает особое внимание химиков-синтетиков на то, что при осаждении комплексов из растворов в результате ионного обмена в твердую фазу могут быть выделены соединения, которые присутствуют в равновесной смеси в незначительных количествах. Например, известно, что при растворении хлорида меди(II) в водном растворе с высоким хлоридным фоном в основном образуется комплекс CuCl_3^- . При добавлении в этот раствор комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в твердую фазу осаждается соединение $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$. Движущей силой образования данного вещества является малая растворим-

Кристаллографический ионный радиус, энтальпии гидратации и переноса между водой и органическими растворителями для некоторых катионов и анионов [7]

Катион/анион	$r_k, \text{\AA}$	$-\Delta H_f^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{пер}}, \text{кДж/моль}$		
			Метанол	Пропилен-карбонат	ДМСО
H ⁺		1103		43.9	-25.5
Li ⁺	0.93	533	-18.9	3.1	-26.4
Na ⁺	1.17	417	-20.4	-10.2	-27.7
K ⁺	1.49	333	-20.0	-21.9	-34.9
Rb ⁺	1.64	307	-19.7	-24.6	-33.5
Cs ⁺	1.83	289	-15.5	-26.8	-30.0
Et ₄ N ⁺	2.7	127	5.9	0.7	-2.8
Ph ₄ P ⁺	4.15	46		-13.4	-9.3
Ph ₄ As ⁺	4.3	42	3.3	-14.6	-11.9
F ⁻	1.16	502			
Cl ⁻	1.64	366	7.9	26.4	18.3
Br ⁻	1.80	335	3.8	13.6	3.5
I ⁻	2.04	294	-1.6	-3.3	-12.8
CF ₃ CO ₂ ⁻			10	32.6	
ClO ₄ ⁻	2.3	-4.6	-16.4	-19.2	
BPh ₄ ⁻	4.05	47	3.3	-14.6	-11.9

мость образующегося соединения [13]. В работе [14] констатировано, что при смешивании водных растворов тетрахлоороплатината (II) калия и хлорида тетрапропиламмония с последующим нагреванием смеси в твердую фазу выделяется не ожидаемый $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_4]$, а малорастворимое соединение мостикового типа $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2]$. Следовательно, заключение о составе комплекса в растворе по составу соединения, выделенного в твердую фазу, надо делать с большой осторожностью.

В качестве крупных липофильных катионов могут служить четвертичные соли аммония, фосфония и арсония. В последние годы для осаждения комплексных анионов из водных растворов все большую значимость приобретают соли бис(трифенилфосфин)иминия $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ [15]. Достоинством катиона $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ является то, что с комплексами анионного типа он часто дает кристаллические соединения, удобные для проведения рентгеноструктурного анализа.

Систематические исследования растворимости комплексов ониевого типа с различными катионами, по-видимому, не проводились. Однако некоторые представления об этом можно получить из данных работы [16]. Ее авторы исследовали сравнительную растворимость ониевого тиоцианата $(\text{Me}_4\text{N})\text{SCN}$, $(\text{Bu}_4\text{N})\text{SCN}$, $(\text{Ph}_4\text{As})\text{SCN}$ и $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{SCN}$ в CH_2Cl_2 . Установлено, что растворимость $(\text{Bu}_4\text{N})\text{SCN}$ на четыре порядка выше, чем для соответствующей тетраметиламмониевой соли. Полученные в [16] данные согласуются с результатами исследования растворимости этих же соединений в дихлорэтане [17]. В [16] отмечается, что увеличение растворимости

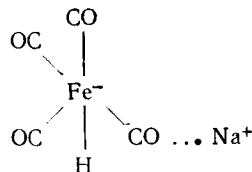
тетраалкиламмониевых солей с ростом числа метиленовых групп алкильных радикалах связано со значительным повышением липофильности катиона в целом. Следует заметить, что симбатность между длиной углеводородной цепи алкила в катионе и растворимостью соответствующего комплекса в гидрофобных растворителях вряд ли является строгой. Действительно, в книге [18] отмечается, что в процессах экстракции органических веществ возрастание констант распределения между водной и органической фазами с увеличением числа CH_2 -групп происходит лишь до некоторого предела.

В работе [16] показано также, что значительная растворимость в дихлорметане фенилсодержащих солей ониевого типа, таких как $(\text{Ph}_4\text{As})\text{SCN}$ или $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{SCN}$, объясняется специфическим взаимодействием между π -электронами фенильных групп и атомами воды растворителя.

Для осаждения комплексных катионов из водных растворов часто используют соли или кислоты с крупными анионами: PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , BPh_4^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- . Гексафторфосфатный ион в этом списке поставлен на первое место, поскольку в координационной химии в настоящее время он один из наиболее «популярных» анионов-осадителей.

Важным условием замены внешнесферного иона в комплексах является хорошая растворимость одного из продуктов реакции, тогда как другой должен выпадать в осадок. Это позволяет легко разделять образующиеся соединения. Реакции замещения внешнесферного противоиона в неводных растворителях обычно проводят так, чтобы целевой комплекс оставался в растворе, а образующийся побочный продукт реакции выпадал в осадок. Например, взаимодействие комплекса $[\text{Pd}(\text{Tren})]\text{I}$ (Tren — три[2-(диметиламино)этил]амин) с $(\text{Et}_4\text{N})\text{PF}_6$ в ацетоне приводит к осаждению $(\text{Et}_4\text{N})\text{I}$ и образованию в растворе $[\text{Pd}(\text{Tren})](\text{PF}_6)$ [19]. Для того чтобы практически нацело сместить равновесие ионных реакций такого типа вправо, в практике препаративной координационной химии часто используются соли серебра. Так, прибавление стехиометрических количеств AgPF_6 к комплексу $[\text{PdX}(\text{Tren})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$) в ацетоне приводит к осаждению AgX и образованию в растворе $[\text{PdX}(\text{Tren})](\text{PF}_6)$ [19]. Естественно, что в первую очередь из комплекса удаляются галогенидные и псевдогалогенидные ионы, находящиеся во внешней сфере.

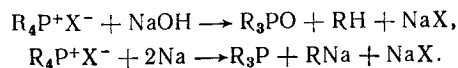
Крупные размеры внешнесферных ионов обеспечивают стабилизацию комплексных частиц как в твердой фазе, так и в растворах. Эффективный пример стабилизации комплексов путем замены внешнесферного иона приводится в работе [20]. В ней показано, что чувствительность карбонильных комплексов $[\text{HFe}(\text{CO})_4]$, $[\text{V}(\text{CO})_6]$ и $[\mu\text{-H}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (M^+ — катион щелочного металла) к окислительной деструкции кислородом падает при замене M^+ на ион $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$. Оказалось, что в растворе катион M^+ ассоциирован с карбонильным лигандом указанных комплексов. Так, для комплекса $[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ на основании проведенных физико-химических исследований предположена следующая структура ассоциата:



Этот ассоциат подвержен довольно легкому окислению. При замене Na^+ на ион $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ взаимодействие катиона с CO-лигандами исключается и комплексное соединение $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{HFe}(\text{CO})_5]$ становится стабильным.

Наряду с этим необходимо учитывать и тот факт, что внешнесферные ионы не являются абсолютно химически инертными. Они могут участвовать в различных химических реакциях, а продукты превращений координироваться к ионам металлов. Тем самым реакции могут идти в ином направлении, чем можно было бы ожидать.

Например, ион $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ в метаноле реагирует с гидроксильным или метилатным ионом с образованием соединения $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NPh}_3$, которое может вступать в реакцию комплексообразования в качестве лиганда [21, 22]. В частности, реакция комплекса $[\text{W}(\text{CO})_5\text{TGF}]$ с $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$ и метилатом натрия приводит к образованию $[\text{W}(\text{CO})_5\text{OPPh}_2\text{NPh}_3]$. Соли фосфония относительно легко гидролизуются с образованием соответствующих фосфиноксидов, а при взаимодействии с сильными восстановителями превращаются в фосфины [23]:



Каждый из продуктов этих реакций является активным лигандом.

Известно, что анион BPh_4^- в кислой среде превращается в BPh_3 и бензол [24]. В работах [25—27] установлено, что комплексы $[\text{M}(\text{алкен})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) в водном растворе взаимодействуют с BPh_4^- с образованием соединений $[\text{M}(\text{алкен})\text{Ph}](\text{BPh}_4)$. Авторы [25—27] считают, что реакция образования данного соединения аналогична превращению в водных растворах кислот.

Близкое по характеру превращение изучено в работе [28]. В ней показано, что в результате взаимодействия комплекса $[\text{MeRe}(\text{CO})_5]$ с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ или $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{H}^+\text{PF}_6^-$ в дихлорметане получен комплекс $[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu\text{-F})\text{Re}(\text{CO})_5](\text{PF}_6)$. Источником фторидного лиганда мостикового типа служит ион PF_6^- .

§ 3. ИЗМЕНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ВНЕШНЕСФЕРНОГО КАТИОНА КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЕМ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ

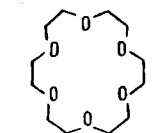
Известно, что растворимость ионных соединений типа MX (M — катион щелочного металла) в органических растворителях значительно повышается в присутствии некоторых макроциклических лигандов и, в частности, в присутствии макроциклических эфиров.

Суть данного эффекта состоит в том, что соединение MX переходит в раствор в виде комплекса $[\text{M}(\text{макроциклический лиганд})]\text{X}$, в котором катион и взаимодействующие с ним донорные атомы макроциклического лиганда экранированы периферийными углеводородными радикалами. Тем самым обеспечивается липофильность молекулы, за счет чего повышается растворимость в органических растворителях.

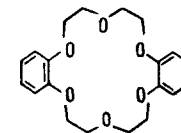
В обзоре [29] Лен отмечает, что в пределах одной подгруппы химических элементов при переходе от катиона лития к катиону цезия ионный диаметр изменяется от 1.56 до 3.30 Å, тогда как комплексообразование с макроциклическими лигандами приводит к увеличению диаметра катиона на 6—7 Å по сравнению с ионом цезия. Следовательно, ионы $[\text{M}(\text{макроциклический лиганд})]^+$ имеют меньшую поверхностную плотность заряда. В соответствии с этим ион-ионное и ион-дипольное взаимодействие такого катиона с анионом X^- или молекулами растворителя выражено слабее, чем у самого крупного иона щелочного металла — цезия.

За относительно короткое время с момента первой публикации о комплексообразующей способности макроциклических эфиров по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов вышло огромное число экспериментальных и теоретических работ на эту тему. Результаты исследований обобщены в книгах и обзорных статьях [29—43]. Авторы обзорной статьи [43] считают, что из различных аспектов использования макроциклических эфиров наиболее плодотворным оказалось их применение в синтезе. В данном разделе кратко рассмотрим лишь те аспекты, которые связаны с препаративной координационной химией в неводных растворах.

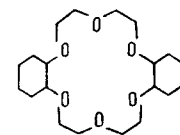
Первые синтетические макроциклические эфиры были получены Педерсеном в 1967 г. [44] и названы им «краун-эфирами». В частности, были синтезированы:



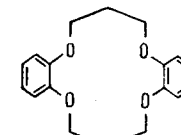
18-краун-6 (18C6)



Дибензо-18-краун-6 (DB18C6)



Дидецилогексил-18-краун-6 (DC18C6)



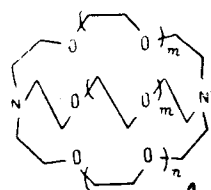
Дибензо-14-краун-4 (DB14C4)

much good used to you!
A. G. Chum
1991

Педерсеном было также установлено, что в присутствии краун-эфиров наблюдается значительное увеличение растворимости неорганических и комплексных солей в неполярных апротонных рас-

творителях. Например, в присутствии дициклогексил-18-краун-6 в ароматических углеводородах растворяются такие соли, как KMnO_4 и $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$.

Вскоре после появления первой публикации Педерсена [44] Леном [29, 45—46] были открыты полициклические аминополиэфиры, названные им криптандами $[m, m, n]$.^{*} Так, были синтезированы следующие вещества:



- [1, 1, 1] $m = n = 0$
 [2, 1, 1] $m = 0, n = 1$
 [2, 2, 1] $m = 1, n = 0$
 [2, 2, 2] $m = n = 1$
 [3, 2, 2] $m = 1, n = 2$
 [3, 3, 2] $m = 2, n = 1$
 [3, 3, 3] $m = n = 2$

Овчинников с сотрудниками в книге [31] проводит аналогию между комплексообразованием катиона щелочного металла с макроциклическим лигандом и сменой сольватной оболочки катиона при замене одного растворителя на другой, обладающий большей сольватирующей способностью. В качестве аргумента в пользу этого положения авторы [31] приводят данные ряда рентгеноструктурных исследований комплексов макроциклов и кристаллосольватов. В обоих типах соединений диполи сольватных групп, окружающих катион, направлены к иону щелочного металла своими отрицательно заряженными концами; расстояния между катионом и донорными атомами близки к сумме их кристаллографических радиусов. Указывая на некоторую ограниченность проводимой аналогии, авторы [31] отмечают, что особенность «внутримолекулярной сольватации» катиона макроциклическим лигандом состоит в том, что число донорных атомов, окружающих катион, зависит прежде всего не от характера иона, а от структуры и конформации молекулы макроциклического лиганда.

Яцимирский и Лампека отмечают [32], что специфика образования комплексов с макроциклическими лигандами заключается главным образом в том, что ион металла входит в готовую или формирующуюся полость, образуемую донорными атомами лиганда. Особо прочные комплексы получаются при соблюдении принципа «максимального соответствия полости макроцикла иону металла-комплексообразователя». Этот принцип подробно описан в книге [32]. Он требует соблюдения следующих условий:

1. Средний диаметр полости должен быть равен среднему диаметру иона-комплексообразователя.

2. Эффективное комплексообразование наблюдается при определенных электрон-донорных и электростатических характеристиках атомов и групп, входящих в состав макроцикла.

^{*} В данной книге в названиях макроциклических лигандов мы придерживаемся номенклатуры, предложенной в работах [29, 44].

3. Число донорных атомов полости должно соответствовать координационному числу, присущему для данного иона-комплексообразователя (например, 4 и 5 для Na^+ ; 6, 7 и 8 для K^+ , Rb^+ и Cs^+ соответственно).

4. Должно реализоваться определенное геометрическое расположение донорных атомов в полости и конформационная гибкость молекулы макроцикла.

Как следует из данных [47], систематических исследований по оценке сольбилизирующей способности различных макроциклических лигандов по отношению к комплексам анионного типа пока не проводилось. В работе [47] в качестве модельного соединения для оценки сольбилизирующей способности краун-эфиров в отношении координационных соединений было предложено использовать комплекс $\text{K}[\text{CoL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{L} = \text{ЭДТА}$). Это соединение в присутствии краун-эфиров растворяется в ацетоне, ацетонитриле, этаноле и метаноле. В работе [47] была определена растворимость комплекса в ацетонитриле в присутствии макроциклических лигандов 12C4, 15C5, DC18C6 и 18C6. Показано, что с увеличением концентрации краун-эфира повышается растворимость комплекса. По своей сольбилизирующей способности по отношению к $\text{K}[\text{CoL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ исследованные краун-эфиры были расположены в ряд $12\text{C4} < \text{DC18C6} \sim 15\text{C5} < 18\text{C6}$. Растворимость $\text{K}[\text{CoL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле в присутствии 18C6 увеличивалась на два порядка. В этой же работе показано, что наблюдается определенная параллель между константами устойчивости иона калия с краун-эфирами и величинами растворимости $\text{K}[\text{CoL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии соответствующих краун-эфиров.

Для препаративного получения комплексов $[\text{M}(\text{краун-эфир})]\text{X}$ обычно пользуются двумя приемами [30]. Первый из них состоит в непосредственном взаимодействии соли MX с краун-эфиром в заданном органическом растворителе. Например, по этой методике был получен комплекс $[\text{K}(18\text{C6})]\text{OH}$ в растворе дихлорметана [48]. Данное соединение образуется в результате перемешивания суспензий 18C6 и гидроксида калия, взятых в мольном соотношении 1 : 10, в безводном CH_2Cl_2 . Этот путь синтеза не всегда является эффективным, поскольку таким образом нельзя получить растворы с достаточно высокой концентрацией комплекса.

Установлено, что значительно более концентрированные растворы получаются в метаноле. Второй путь синтеза соединений $[\text{M}(\text{краун-эфир})]\text{X}$ как раз и состоит в растворении соли и краун-эфира в MeOH с последующим удалением растворителя в вакууме. После проведения этой процедуры комплексы с краун-эфирами растворяют в другом выбранном растворителе. Считается, что эффект резкого повышения растворимости комплексов в метаноле по сравнению с апротонными аполиарными растворителями обусловлен не только сольватацией анионов молекулами MeOH , но и сольватацией комплексного катиона [31]. Следует отметить, что часто молекула метанола оказывается прочно связанной с циклическим эфиром синтезированного комплекса и не удаляется при отгонке растворителя в вакууме.

В том случае, когда метиловый спирт не мешает проведению последующих реакций, синтез комплексов с макроциклическими лигандами можно вести без выделения их в твердую фазу и использовать необходимые растворители с небольшой добавкой метанола. Так, гидроксид калия растворяется в смеси бензола с метанолом (99 : 1 по объему) в присутствии DC18C6 с образованием растворов вплоть до 1 н. концентрации [30].

§ 4. РАСТВОРИМОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При изучении сольватации ионов или полярных молекул в бинарных растворителях было установлено, что соотношение компонентов смеси растворителей в сольватной оболочке растворенной частицы обычно иное, чем в массе раствора, т. е. состав микроскопической сольватной оболочки отличается от макроскопического состава растворителя. Данное явление получило название селективной сольватации. По этой причине смешанные растворители иногда проявляют специфические свойства в отношении растворимости комплексных соединений. Последнее положение может быть проиллюстрировано на примере роданидного аналога соли Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$. А. А. Гринберг установил, что данное соединение практически не растворяется ни в воде, ни в ацетоне, но достаточно хорошо растворимо в их смеси [49]. В. Н. Демидовым установлено, что 2-аминопиридиновый комплекс Pt(II) *транс*- $[\text{Pt}(2\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Cl}_2]$ хорошо растворим в водном ацетоне, но не растворим ни в одном из компонентов данной смеси. Еще один пример приводится в книге [50]. Комплекс родия(III) $[\text{RhPy}_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ хорошо растворим в смеси пиридина с водой, но не растворим ни в воде, ни в пиридине. Автор [50] считает, что лишь одновременная селективная сольватация пиридинового лиганда пиридином, а оксалатного лиганда водой обеспечивает достаточно большую энтальпию сольватации, которая может компенсировать энергию кристаллической решетки. Вероятно, селективная сольватация компонентами смешанного растворителя отдельных частей комплекса является наиболее распространенной причиной повышенной растворимости координационных соединений в данных системах. К сожалению, авторам настоящей книги не известны другие примеры увеличения растворимости комплексов в смешанных растворителях, хотя они несомненно должны быть.

Отметим, что образование смешанного растворителя широко используется в препаративной координационной химии для высаливания [51] соединений из раствора в твердую фазу. Эта операция основана на понижении растворимости в смешанных растворителях.

Повышение растворимости комплексов должно наблюдаться в тех случаях, когда комплекс обладает кислотными свойствами, а растворитель или один из его компонентов обладает основными свойствами.

В качестве примера можно указать на повышенную растворимость инертных аминок комплексов переходных металлов в жидком аммиаке или аминах. Принципиально мыслимы комплексы, обладающие основными свойствами, хотя на практике они встречаются довольно редко. Такие комплексы должны обладать повышенной растворимостью в кислотных растворителях.

Образование внешнесферных комплексов (ассоциатов) также сказывается на изменении растворимости исходных соединений. Метод растворимости является одним из немногих, при помощи которого изучаются внешнесферные комплексы и их ступенчатое образование [52—54].

В заключение хотелось бы отметить, что комплексы могут вступать во взаимодействие с молекулами растворителя с образованием новых химических соединений. Такое взаимодействие может восприниматься как увеличение растворимости исходных веществ. Следовательно, при подборе растворителя необходимо всегда учитывать особенности реакционной способности исследуемого комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 507.
2. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 494.
3. Гуриков Ю. В. // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 5. С. 1223—1227.
4. Herbrandson H. F., Neufeld F. R. // J. Organ. Chem. 1966. Vol. 31, N 4. P. 1140—1144.
5. Spritschnik G., Spritschnik H. W., Kirsch P. P., Whitten D. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, N 8. P. 2337—2339.
6. Spritschnik G., Spritschnik H. W., Kirsch P. P., Whitten D. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 15. P. 4947—4953.
7. Ahrland S. // Pure and Appl. Chem. 1979. Vol. 51, N 11. P. 2019—2039.
8. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Ред. А. А. Абрамзон, Г. М. Гаева. Л.: Химия, 1979. С. 14.
9. Tchugaeff L. // Compt. rend. 1914. Т. 159. P. 188—197.
10. Dengel A. C., Hudson R. A., Griffith W. P. // Transit. Metal Chem. 1985. Vol. 10, N 3. P. 98—99.
11. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., 1951. 251 с.
12. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. С. 379.
13. Basolo F. // Coord. Chem. Rev. 1968. Vol. 3, N 2. P. 213—223.
14. Goggin P. L., Goodfellow R. J., Reed F. J. S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 12. P. 1298—1303.
15. Ruff J. K., Schlientz W. J. // Inorg. Synthesis. 1974. Vol. 15. P. 84—86.
16. Bekkevold S., Svørstol I., Hoiland H., Songstad J. // Acta. chem. scand. 1983. Vol. B37, N 10. P. 935—945.
17. Abraham M. H., Danil de Namur A. F., Schultz R. A. // J. Sol. Chem. 1976. Vol. 5, N 3. P. 529—533.
18. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. С. 83.
19. Bhattacharya S. N., Senoff C. V. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 11. P. 1607—1614.
20. Darensbourg M., Barros H., Borman C. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 5. P. 1647—1648.

21. *Darensbourg D. J., Pala M.* // ACS meeting. Division of inorg. chem., Sept. 8—13. 1985. Abstr. 357.
22. *Darensbourg D. J., Pala M., Rheingold A. L.* // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 2. P. 125—127.
23. Корбридж Д. Фосфор. М.: Мир, 1982. С. 215.
24. *Cooper J. N., Powell R. E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol. 85, N 11. P. 1590—1592.
25. *Hartley F. R., Davies J. A.* // Rev. Inorg. Chem. 1982. Vol. 4, N 1. P. 27—43.
26. *Alcock R. M., Hartley F. R., Rogers D. E.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 10. P. 1070—1073.
27. *Chin P.-K. F., Hartley F. R.* // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 4. P. 982—984.
28. *Raab K., Beck W.* // Chem. Ber. 1985. Bd 118, H. 9. S. 3830—3848.
29. *Lehn J. M.* // Pure and Appl. Chem. 1977. Vol. 49, N 6, P. 857—870.
30. Педерсен К. Д., Френсдорф Х. К. // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 3. С. 492—510.
31. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкраб А. М. Мембрано-активные комплексоны. М.: Наука, 1974. 463 с.
32. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. 256 с.
33. *Truter M. R., Pederson C. J.* // Endeavour. 1971. Vol. 30, N 111. P. 142—146.
34. *Truter M. R.* // Chem. Brit. 1971. Vol. 7, N 5. P. 203—207.
35. *Cram D.* // Angew. Chem. 1986. Bd 98, H. 12. S. 1041—1060.
36. *Christensen J. J., Eatough D. J., Izatt R. M.* // Chem. Rev. 1974. Vol. 74, N 3. P. 351—384.
37. *Cram D. J., Cram J. M.* // Science. 1974. Vol. 183, N 4127. P. 803—809.
38. *Poonia N. S.* // J. Sci. Ind. Res. 1977. Vol. 36, N 6. P. 268—273.
39. *Cram D. J., Cram J. M.* // Accounts Chem. Res. 1978. Vol. 11, N 1. P. 8—14.
40. *Kolthoff I. M.* // Anal. Chem. 1979. Vol. 51, N 5. P. R1—R22.
41. Progress in macrocyclic chemistry / Eds R. M. Izatt, J. J. Christensen. New York, 1979. Vol. 1. 276 p.
42. *Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielsen S. A. e. a.* // Chem. Rev. 1985. Vol. 85, N 4. P. 271—339.
43. Лукьяненко Н. Г., Богатский А. В., Кириченко Т. И. // ЖВХО. 1985. Т. 30, № 5. P. 571—578.
44. *Pedersen C. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, N 26. P. 7017—7026.
45. *Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P.* // Tetrahedron Letters. 1969. N 34. P. 2885—2888.
46. *Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P.* // Ibid. P. 2889—2892.
47. *Taura T.* // Inorg. chim. acta. 1985. Vol. 98, N 1. P. L15—L16.
48. *Endo T., Miyazawa T., Shiihashi S., Okawara M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, N 13. P. 3877—3879.
49. Гринберг А. А., Шульман В. М. // Изв. Ин-та платины. 1933. Вып. 11. С. 111—120.
50. Райхард Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. С. 26.
51. Высаливание—всаливание веществ из растворов: Сб. ст. Каунас, 1970. 138 с.
52. Миронов В. Е. // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 4. С. 702—717.
53. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.
54. Кузнецов В. В. // Успехи химии. 1986. Т. 55, № 9. С. 1409—1425.

With best wishes

Frank Hartley

ГЛАВА 3

«ПРИНУДИТЕЛЬНОЕ» ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ

§ 1. ОБЩИЙ ПОДХОД

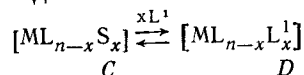
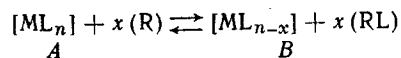
Целенаправленное формирование внутренней сферы комплексных соединений — важная задача не только для координационной химии, но также и для областей химии, которые являются потребителями комплексных соединений. Среди них в первую очередь необходимо отметить металлокомплексный катализ.

Давно известно, что в растворах многие реакции замещения и обмена лигандов во внутренней сфере комплексов протекают через промежуточное образование сольватоккомплексов.* С этим связан широко распространенный эффект «старения» растворов комплексных соединений. Он проявляется в том, что замещение или его частный случай — обмен лигандов во внутренней сфере комплекса в свежеприготовленном растворе протекает более медленно, чем в выдержанном растворе. Сущность эффекта старения сводится к промежуточному образованию координационных соединений, содержащих одну или несколько молекул растворителя. Обычно молекулы растворителя являются относительно слабыми донорами электронов и довольно легко замещаются на другие лиганды. Вхождение молекул растворителя во внутреннюю сферу комплексов приводит к изменению ряда их параметров, и в частности заряда комплексного иона. Последнее отражается на скоростях реакций замещения, которые становятся особенно высоки, если замещающий лиганд несет на себе заряд, противоположный заряду комплексного иона. Отметим, что с эффектом «старения» связан индукционный период в целом ряде процессов гомогенного катализа.

В результате «старения» растворов комплексных соединений сольватоккомплексы образуются самопроизвольно. В данной главе пойдет речь о способах целенаправленного введения молекул растворителя во внутреннюю сферу координационных соединений.

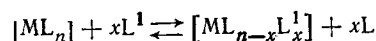
Суть метода «принудительного» образования сольватоккомплексов состоит в том, что в результате какого-либо взаимодействия реагента R с внутрисферными лигандами в комплексе А

* Термином «сольватоккомплексы» обозначаются соединения, содержащие, помимо других лигандов, координированные молекулы растворителя. Комплексы, содержащие во внутренней сфере только молекулы растворителя, обозначены термином «однородные сольватоккомплексы».

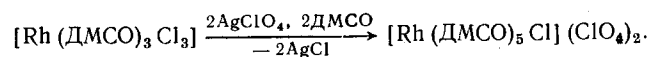


равновесие смещается в сторону образования координационно ненасыщенного интермедиата В. Если растворитель (S), в котором осуществляется реакция, обладает достаточной донорной способностью, то координационная емкость центрального иона насыщается за счет его молекул. При этом образуется сольватоккомплекс С. Если молекулы растворителя не склонны к образованию координационной связи, то интермедиат В часто вступает в разнообразные реакции, приводящие к координационному насыщению.

В комплексе С координированные молекулы растворителя, как правило, легко замещаются на другие лиганды с образованием комплексов типа D. Отметим, что прочность комплекса D, полученного таким путем, может быть значительно ниже прочности исходного соединения А. Вследствие этого непосредственное замещение

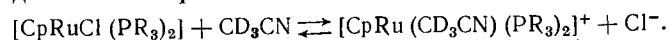


либо не реализуется, либо идет лишь при большой действующей массе L^1 . Так, известно, что при взаимодействии $Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$ с диметилсульфоксидом в мольном соотношении 1 : 2 получается комплекс $Na[Rh(ДМСО)_5Cl_4]$ [1]. При десятикратном избытке ДМСО удается дополнительно заместить еще один хлоридный ион. При этом образуется $[Rh(ДМСО)_5Cl_3]$ [2]. Дальнейшее замещение стало возможно только с применением метода «принудительного» образования сольватоккомплексов; для этой цели в качестве дегалоидирующего агента использовали перхлорат серебра [3]. Реакция протекала в среде диметилсульфоксида по уравнению



Устранение последнего хлоридного иона во внутренней сфере комплекса $[Rh(ДМСО)_5Cl](ClO_4)_2$ не удается провести даже при избытке перхлората серебра [3].

Отличие метода «принудительного» образования сольватоккомплексов от обычного сольволиза наглядно продемонстрировано в работе [4]. В ней с помощью метода ПМР исследован процесс замещения хлоридного иона молекулами CD_3CN в серии комплексов рутения(II) $[CpRuCl(PR_3)_2]$ (PR_3 — разнообразные фосфины и фосфиты). Установлено, что при растворении указанных комплексов в дейтероацетонитриле достигается равновесие:

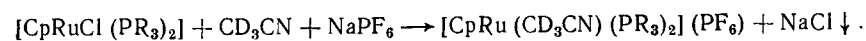


В данной реакции скорость сольволиза и степень конверсии исходного продукта сильно зависят от основности координированной

ay 94

молекулы PR_3 . Авторы [4] считают, что введение в молекулу комплекса более основных лигандов PR_3 приводит к увеличению отрицательного заряда на металлическом центре и, как следствие, к уменьшению прочности связи металл—галоген и облегчению сольволиза. Действительно, максимальный процент конверсии комплекса $[CpRuCl(PR_3)_2]$ (83 %) достигается в случае довольно основного триметилфосфина.

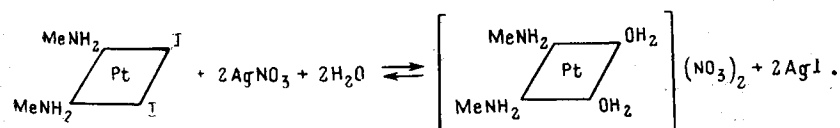
С использованием метода «принудительного» образования сольватоккомплексов удается полностью сместить равновесие реакции в сторону получения комплексов $[CpRu(CD_3CN)(PR_3)_2]^+$. Так, взаимодействие исходных соединений $[CpRuCl(PR_3)_2]$ с акцепторами хлоридных ионов — гексафторфосфатами серебра, натрия или аммония — приводит к выделению в твердую фазу соответствующих хлоридов и 100%-ной конверсии исходного продукта в конечный сольватоккомплекс. Например, при использовании гексафторфосфата натрия реакция описывается следующим уравнением:



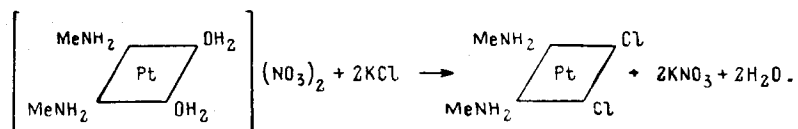
Получение относительно лабильных сольватоккомплексов широко используется в практике препаративной координационной химии. Для устранения лигандов из исходных соединений используют различные приемы, о которых пойдет речь в данной главе.

§ 2. РЕАКЦИИ ДЕГАЛОИДИРОВАНИЯ

Наиболее распространенным методом дегалоидирования является взаимодействие соответствующих комплексных соединений с солями серебра. В литературе содержится большое число ярких примеров таких реакций. Так, комплекс *цис*- $[Pt(NH_2Me)_2Cl_2]$ невозможно получить прямым взаимодействием метиламина с тетрахлороплатинатом(II) калия. Основным продуктом при этом является двухкомплексное соединение $[Pt(NH_2Me)_4][PtCl_4]$. Иодидный аналог *цис*- $[Pt(NH_2Me)_2I_2]$ получается при взаимодействии метиламина с $K_2[PtI_4]$ очень легко и с хорошим выходом. Превращение *цис*- $[Pt(NH_2Me)_2I_2]$ в хлоридное соединение при действии на него раствора хлорида калия препаративно не может быть достигнуто, так как иодидный комплекс значительно более прочен, чем хлоридный. Однако это превращение становится возможным при использовании метода «принудительного» введения растворителя. В соответствии с ним на комплекс *цис*- $[Pt(NH_2Me)_2I_2]$ действуют рассчитанным количеством нитрата серебра. Реакция протекает в соответствии с уравнением:

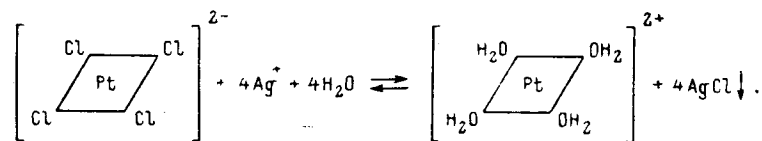


После удаления осадка иодида серебра к раствору добавляют хлорид калия, и в результате в твердую фазу выделяется целевой продукт [5]



Данный путь целенаправленного синтеза комплексов типа *цис*-[Pt(амин)₂Cl₂] разработан в лаборатории А. А. Гринберга в 1951 г. [5]. В 1969 г. [6, 7] была открыта значительная противоопухолевая активность соли Пейроне *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], а также других комплексных соединений платины с координированными аминами. С тех пор соединения типа *цис*-[Pt(амин)₂Cl₂] являются объектами постоянных исследований химиков и биологов в различных странах. В настоящее время широкий круг таких соединений (см., например, [8—11]) получен по методу Гринберга [5] через стадию «принудительного» образования аквокомплексов типа [Pt(амин)₂(H₂O)₂]²⁺. В последние 10—15 лет описанный в [5] метод замены галогенидных ионов в комплексах стал применяться и для соединений других металлов как в воде, так и в неводных средах (см., например, [12]).

Приведем еще один яркий пример «принудительного» образования аквокомплекса платины(II) в результате дегалоидирования. Так, довольно долгое время не удавалось получить однородный аквокомплекс [Pt(H₂O)₄]²⁺. Ливингстон в книге [13] даже отмечал, что это соединение, по-видимому, вообще не образуется. Однако в середине 70-х годов ион [Pt(H₂O)₄]²⁺ был получен Элдингом с использованием приема дегалоидирования солью серебра. В работах [14, 15] показано, что при действии на тетрахлолоплатинат(II) калия избытком перхлората серебра протекает реакция, описываемая суммарным уравнением

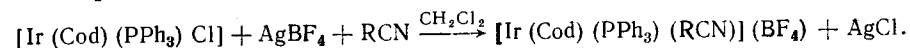


После достижения равновесия осадок хлорида серебра отфильтровывали, а избыток ионов серебра из раствора удаляли электрохимически. В работах [14, 15] были исследованы также некоторые реакции замещения внутрисферных молекул воды в ионе [Pt(H₂O)₄]²⁺.

Осаждение внутрисферных галогенидных ионов в виде солей серебра широко используется при синтезах комплексов в неводных растворителях. В этом случае в качестве исходных реагентов обычно применяют гексафторфосфат, гексафторантимонат, тетрафторборат, тетрафенилборат, перхлорат серебра, а также и другие соли серебра, которые растворимы в органических растворителях. Приведем не-

сколько примеров реакций «принудительного» образования сольваток комплексов в неводных средах. Так, в результате взаимодействия гидридного комплекса платины(II) [Pt(H)Cl(AsBu₃)₂] с гексафторфосфатом серебра в метаноле было выделено соединение [Pt(H)·(MeOH)(AsBu₃)₂](PF₆), которое лабильно в отношении реакций замещения. В данном комплексе координированная молекула растворителя легко замещается на такие лиганды, как оксид углерода, ацетонитрил или вода, которые обладают большим сродством к иону платины(II), чем молекула метанола [16]. При взаимодействии комплекса Cr₂NbCl₂I с двумя молями перхлората серебра в ацетоне образуется сольватоккомплекс [Cr₂NbCl(Me₂CO)₂](ClO₄)₂ [17]. Это соединение было выделено в твердую фазу и охарактеризовано элементным анализом, ИК- и ПМР-спектрами. При обработке данного сольватоккомплекса 2,2'-бипиридом или 1,10-фенантролином происходит замещение внутрисферных молекул растворителя гетероциклическим бидентатным лигандом.

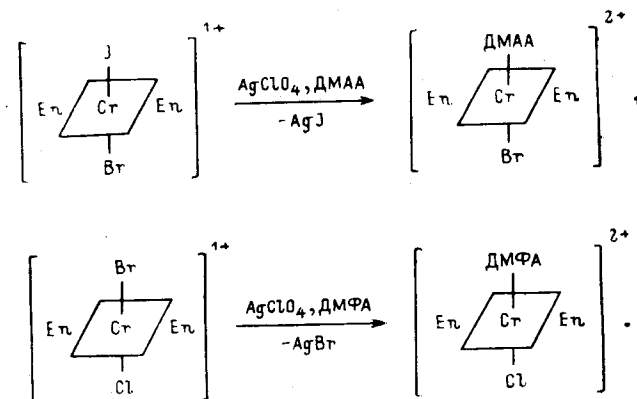
В работе [18] была осуществлена реакция



И в этом случае удаление внутрисферного хлоридного иона приводит к образованию комплекса, содержащего молекулу растворителя во внутренней координационной сфере.

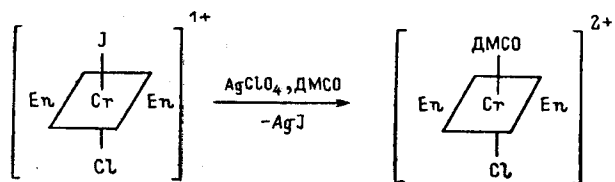
При проведении реакций дегалоидирования солями серебра как в воде, так и в неводных растворах из смешанно-галогенидных комплексов удаляются в первую очередь те ионы, которые образуют с серебром наименее растворимые соли; отщепление идет в последовательности I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻. Так, взаимодействие упомянутого выше Cr₂NbCl₂I с одним молем перхлората серебра в ацетоне приводит к образованию сольватоккомплекса [Cr₂NbCl₂(Me₂CO)](ClO₄) и осаждению иодида серебра [17].

В работе [19] были осуществлены следующие реакции:

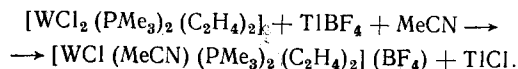


В обоих случаях в твердую фазу осаждается менее растворимый иодид серебра, а на освободившееся координационное место встает

молекула растворителя. Дегалоидирование аналогичного смешанного хлоридно-бромидного комплекса солью серебра приводит к осаждению менее растворимого бромида серебра и образованию сольватоконплеса

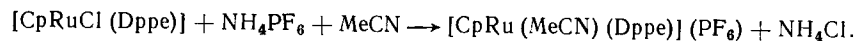


В рассматриваемых реакциях дегалоидирования вместо солей серебра можно использовать соли других металлов, а также некоторые кислоты Льюиса. Так, довольно широкое распространение получили реакции с участием солей таллия(I). Например, образование сольватоконплеса $[\text{WCl}(\text{MeCN})(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2](\text{BF}_4)$ было осуществлено путем устранения хлоридного иона из комплекса $[\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ в результате дегалоидирования тетрафторборатом таллия(I) в ацетонитриле [20]:



В обзорной статье [21] содержатся разнообразные сведения о реакции акватации галогенидных и псевдогалогенидных комплексов переходных металлов, катализируемой солями ртути(II).

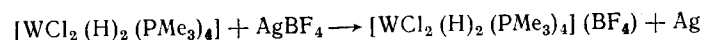
Устранение хлоридного иона из соединения рутения(II) $[\text{CrRuCl}(\text{Dppe})]$ проводили в смеси растворителей метанола с ацетонитрилом с использованием гексафторфосфата аммония [22]:



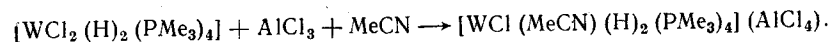
Движущей силой этого процесса является сдвиг равновесия за счет образования малорастворимого осадка хлорида аммония.

Кислоты Льюиса также являются весьма удобными дегалоидирующими агентами. Например, реакция тетрахлорида титана с SbCl_5 в растворе ацетонитрила приводит к образованию $[\text{TiCl}_3(\text{MeCN})_3] \cdot (\text{SbCl}_6)$ [23]. Дегалоидирование комплекса Cr_2TiCl_2 хлоридом железа(III) в MeCN дает сольватоконплес $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{MeCN})\text{Cl}](\text{FeCl}_4)$ [24]. Кипячением хлоридов титана или ванадия MCl_3 с ZnCl_2 в тетрагидрофуране получен комплекс, содержащий молекулы сольватолганда, координированного к ионам различных металлов, $[\text{MCl}_2(\text{THF})_4] \cdot [\text{ZnCl}_3(\text{THF})]$ [25, 26]. Образующиеся в таких реакциях комплексные катионы стабилизируются противоионом, получающимся в ходе реакции. Использование в подобных синтезах кислот Льюиса открывает возможности для дегалоидирования комплексов анионного типа, а применение для этих целей соединений серебра зачастую приводит к осаждению солей с комплексным анионом.

Известно, что соли серебра(I), особенно в неводных слабодонорных растворителях, являются сильными окислителями. Поэтому при синтезах сольватоконплесов реакция дегалоидирования может конкурировать с реакцией окисления. Именно в тех случаях, когда необходимо избежать процесса окисления, преимущество дегалоидирования солями таллия(I) или кислотами Льюиса становится особенно ощутимым. Например, взаимодействие хлоридного комплекса вольфрама $[\text{WCl}_2(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_4]$ с тетрафторборатом серебра протекало в соответствии с уравнением реакции

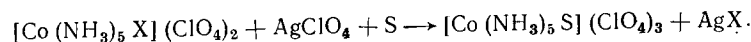


и приводило к образованию продукта одноэлектронного окисления $[\text{WCl}_2(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_4](\text{BF}_4)$ [27]. В отличие от этой реакции взаимодействие исходного комплекса с тетрафторборатом таллия или хлоридом алюминия приводит только к продукту дегалоидирования — ацетонитрильному сольватоконплесу. В частности, реакция с хлоридом алюминия описывается следующим уравнением:



В публикации [28] констатируется, что комплекс ванадия(III) хлоро-*n*-бутилбис(N-салицилиден-3-аминопропил(аминато)ванадий(III)) дегалоидируется в ацетоне тетрафторборатом таллия с образованием соответствующего сольватоконплеса и хлорида таллия. Использование солей серебра в такой реакции представляется невозможным из-за окисления исходного комплекса.

В заключение данного параграфа следует отметить, что при использовании солей серебра или солей других металлов в качестве галогенидсвязывающих реагентов всегда необходимо учитывать возможность координации к центральному атому комплекса аниона Y^- соли MY . Приведем лишь один пример. Известно, что перхлоратный ион обладает очень слабой донорной способностью по отношению к ионам металлов. Однако при взаимодействии комплекса палладия(II) $[\text{Pd}(\text{Dppe})\text{Cl}_2]$ с двумя молями перхлората серебра в среде метанола или тетрагидрофурана [29] образуются не соответствующие сольватоконплесы, а соединения $[\text{Pd}(\text{Dppe})(\text{OClO}_3)_2]$, содержащие координированные перхлоратные ионы. Пути синтеза комплексов с анионами очень сильных кислот читатель может найти в гл. 5. Здесь же отметим, что для предотвращения взаимодействия центрального атома с анионом Y^- реакцию необходимо проводить в растворителях, способных конкурировать с Y^- за координационное место. Например, связывание хлоридного иона в комплексах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) проводилось перхлоратом серебра в диметилсульфоксиде [30] или ацетонитриле [31]. Перхлоратный ион не может конкурировать с молекулами данных растворителей за места во внутренней сфере, и в результате образуются соответствующие сольватоконплесы:



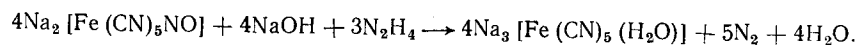
Таким образом, «принудительное» введение в комплекс молекулы растворителя посредством дегалогенирования основано на связывании галогенидных лигандов подходящим реагентом. В роли такового принципиально может выступать любой акцептор галогенидных ионов (Ак). Вероятно, в качестве интермедиата образуется комплекс со связью М—галогенид—Ак. В таком промежуточном соединении галогенидный ион становится мостиковым. Это приводит к ослаблению его связи с центральным ионом металла [32, 33] и, как следствие, к замещению молекулой растворителя.

§ 3. ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Окислительно-восстановительные превращения N-донорных лигандов

По-видимому, наибольшее количество примеров редокс-реакций N-донорных лигандов связано с превращениями координированного нитрозила. Известно, что для внутрисферных NO-лигандов электрофильная реакционная способность особенно ярко проявляется в реакциях двух типов: в нуклеофильной атаке реагентом атома азота и в реакциях восстановления [34, 35]. Здесь мы рассмотрим только те реакции, в которых реагент, атакующий нитрозильный комплекс, сочетает в себе свойства нуклеофила и восстановителя. Часто взаимодействие нитрозилсодержащих субстратов с такими соединениями (или ионами) приводит к образованию продуктов, обладающих слабой координационной способностью и покидающих внутреннюю сферу комплекса. Образующееся при этом вакантное координационное место занимает молекула растворителя.

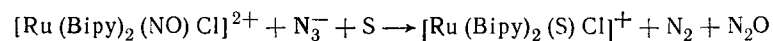
Одним из первых восстановление нитрозильного лиганда в комплексе исследовал Гофман в 1895 г. [36]. В этой работе было показано, что взаимодействие нитропруссид натрия с гидразином в водном растворе едкого натра приводит к образованию аквокомплекса и сопровождается бурным выделением азота. Суммарный процесс описывается следующим уравнением:



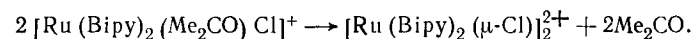
В этой же работе установлено, что реакция нитропруссид натрия с гидроксиламином также приводит к аквокомплексу $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ и выделению закиси азота в качестве продукта редокс-превращения нитрозильного лиганда. Кинетика последней реакции была изучена в работах [37, 38]. На основании полученных экспериментальных данных в [37, 38] был сделан вывод, что начальной стадией процесса является нуклеофильная атака гидроксиламином атома азота координированного нитрозильного лиганда. Разложение образующегося интермедиата приводит к образованию закиси азота и «принудительному» образованию аквокомплекса.

По-видимому, реакция внутрисферных нитрозильных лигандов с гидроксиламином не является специфичной только для нитропруссид натрия. Так, в работе [39] установлено, что взаимодействие с хлоридным или бромидным комплексом иридия $\text{K}[\text{IrX}_5(\text{NO})]$ в водном растворе приводит к образованию аквокомплексов $[\text{IrX}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и выделению закиси азота.

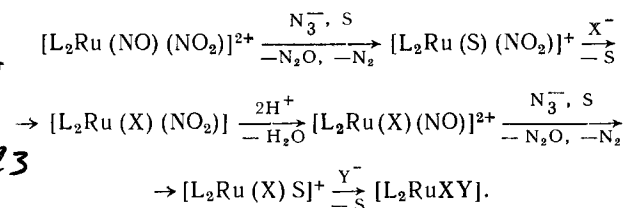
Другими нуклеофилами, способными вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие с координированными нитрозилами линейного типа, являются азидные ионы. По-видимому, впервые взаимодействие нитрозильного комплекса с азидом калия было осуществлено в работе Мейера [40]. В ней показано, что реакция



протекает достаточно быстро в воде, ацетонитриле или ацетоне. В результате образуется соответствующий сольватоккомплекс и выделяются газообразные продукты реакции — азот и закись азота. В этой же работе констатировано, что в соединении $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2 \cdot (\text{Me}_2\text{CO})\text{Cl}]^+$ молекула ацетона чрезвычайно лабильна и легко замещается молекулами воды, пиридина или хлоридным ионом. Позже показано, что сродство ацетона к иону рутения(II) в комплексе $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2(\text{Me}_2\text{CO})\text{Cl}]^+$ настолько мало, что с течением времени в растворе указанного соединения в смеси растворителей ацетона с метанолом идет спонтанное элиминирование сольватолиганда из внутренней сферы комплекса и димеризация координационно насыщенного интермедиата [41]:

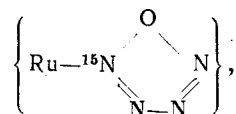


Значимость реакций координированных нитрозилов линейного типа с азидным ионом для препаративных целей была продемонстрирована в работе [42] на примере синтеза комплексов рутения(II) типа $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2\text{XY}]$ (где X, Y — разнообразные ацидолиганды). Схема их синтеза включает ряд окислительно-восстановительных и кислотно-основных превращений; при этом исходным соединением служит нитронитрозильный комплекс $[\text{Ru}(\text{Bipy})(\text{NO})(\text{NO}_2)]^{2+}$ (на схеме L-Bipy):



В работе [43] была исследована реакция комплекса $[\text{Ru}(\text{Diars})_2 \cdot (\text{NO})\text{Cl}]^{2+}$, где Diars — *o*-фенилен-бис(диметиларсин), с избытком азидата натрия в воде. Показано, что в условиях эксперимента образуется соединение $[\text{Ru}(\text{Diars})_2(\text{N}_3)\text{Cl}]$, а выделяющаяся закись азота

состоит из равных количеств $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ и $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$. На этом основании авторы [43] полагают, что реакция идет через стадию образования циклического интермедиата



который затем уходит из комплекса с разложением на азот и закись азота. Полученные в [43] данные об образовании циклического интермедиата согласуются с результатами более поздней работы [44], в которой исследовалось взаимодействие азиды натрия с комплексом $[\text{RuPy}_4(\text{NO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$.

Здесь же подчеркнем, что реакция нитрозильных комплексов с азидными ионами, по-видимому, не является характерной только для комплексов какого-то конкретного иона металла, например для иона рутения(II). Скорее, эта реакция специфична для соединений, содержащих нитрозил, проявляющий электрофильную реакционную способность, т. е. нитрозильный лиганд линейного типа. Так, нитропруссид натрия [38], а также нитроилы иридия [39] взаимодействуют с азидным ионом аналогично нитрозилам рутения(II).

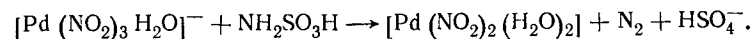
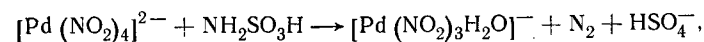
Рассмотрим образование сольваток комплексов в результате окислительно-восстановительных превращений азидных лигандов в комплексах при их взаимодействии с электрофильными нитрозирующими реагентами. По крайней мере с формальных позиций эта реакция аналогична взаимодействию нитрозильных комплексов с азидным ионом. Справедливости ради следует отметить, что впервые реакция азидного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ с NO^+ была осуществлена Г. Таубе [45] в начале 60-х годов — почти на 10 лет раньше публикации Мейера [40], о которой речь шла выше. Сейчас, когда обе реакции стали хрестоматийными, они почти всегда рассматриваются вместе и может создаться ложное впечатление очевидности логического перехода от системы «азидный комплекс—ион нитрозония» к системе «нитрозильный комплекс—азидный ион».

Как уже отмечалось, в 1963 г. в публикации [45] появилось сообщение о том, что реакция комплекса кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ с нитрозилхлоридом в воде приводит к образованию аквокомплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, азота и закиси азота. В работах [46, 47], в частности, установлено, что комплекс $[\text{CoEn}_2(\text{N}_3)\text{Cl}]^+$ нитрозируется в воде с образованием аквопродукта $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$. Позже подобный метод элиминирования азидного иона в результате редокс-превращений был осуществлен в неводных растворах. В ряде работ показано, что взаимодействие комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ с солями нитрозония в триметилфосфате [48], тетраметилсульфоне [49] или органонитрилах [50, 51] приводит к образованию соответствующих сольваток комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}]^{3+}$.

Образование сольваток комплексов в результате окислительно-восстановительных превращений можно осуществить также, исходя

из комплексов с иными, чем нитрозильный, N-донорными лигандами. Так, в работе [52, 53] установлено, что восстановление арендиазенатного лиганда в комплексе $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}]^{2+}$ на электродах в растворе ацетонитрила приводит к образованию сольваток комплекса $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2(\text{MeCN})\text{Cl}]^+$, а также молекул толуола и азота.

Элиминирование нитрогруппы в результате реакции тетранитропалладата(II) калия с сульфаминовой кислотой в водном растворе было осуществлено в работе [54]. Дозированием сульфаминовой кислоты удалось получить моно- и диакво комплексы:



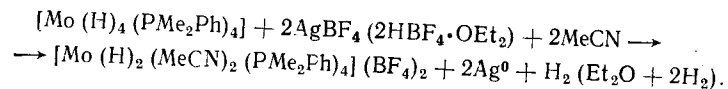
Методика авторов [54] была воспроизведена в работе Балча [55], в которой образующийся *цис*- $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ идентифицирован с помощью метода ЯМР. Установлено [55], что с течением времени *цис*-диаквокомплекс подвергается геометрической *цис* → *транс*-изомеризации, что согласуется с правилом геометрической изомеризации комплексов платины(II) и палладия(II) [56, 57].

Образование сольваток комплекса было осуществлено в результате восстановления нитролиганда в соединении $(\text{Ph}_3\text{PBz})_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3]$ при действии на него сульфата титана(III) в смеси растворителей ацетонитрила с водой. В результате реакции образуется моноацетонитрильный комплекс $(\text{Ph}_3\text{PBz})[\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$. Продуктами реакции предположительно также являются оксид азота(II) и $\text{TiO}(\text{SO}_4)$. Комплекс $(\text{Ph}_3\text{PBz})[\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ был получен встречным синтезом из соединения $(\text{Ph}_3\text{PBz})_2[\text{PtCl}_4]$ и эфира трехфтористого бора в ацетонитриле [58].

Элиминирование гидридных лигандов

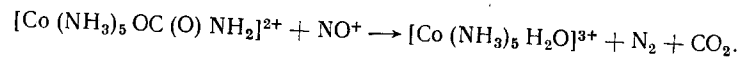
Одним из возможных путей синтеза сольваток комплексов является устранение координированных гидридных лигандов в среде растворителей с выраженными электрон-донорными свойствами. В данном разделе приведем несколько примеров образования сольваток комплексов в результате элиминирования гидридных лигандов. Более широко эти процессы освещены в гл. 7. Здесь же отметим, что в подавляющем большинстве случаев устранение лигандов H^- осуществляют с использованием кислот Льюиса — Alk^+ , CPh_3^+ , H^+ и Ag^+ . Например, при обработке гидридного комплекса $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PMe}_3)\text{H}](\text{PF}_6)$ тетрафторборатом триэтилоксония в ацетоне в результате отрыва лиганда H^- был получен сольваток комплекс $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PMe}_3) \cdot (\text{Me}_2\text{CO})](\text{BF}_4)_2$ и зафиксирован выделяющийся этан [59]. Сольваток комплекс $[\text{CrV}(\text{CO})_3(\text{TГФ})]$ был получен в результате отщепления гидридного лиганда из комплекса анионного типа $[\text{CrV}(\text{CO})_3\text{H}]^-$ катионом Ph_3C^+ в тетрагидрофуране [60]. В работе [61] в качестве реагентов, обеспечивающих разрыв связи $\text{Mo}-\text{H}$ и элиминирование гидридного лиганда из комплекса $[\text{Mo}(\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, использовали

тетрафторборат серебра или $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ в ацетонитриле. В обоих случаях в результате элиминирования гидридного лиганда образуется сольватоккомплекс молибдена:

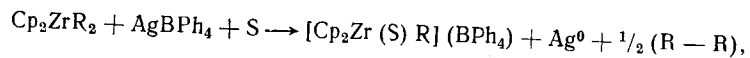


В распоряжении авторов данной книги имеются примеры реакций «принудительного» образования сольватоккомплексов в результате окислительно-восстановительных превращений ряда иных лигандов. В частности, известны реакции окисления молекулы диметилсульфоксида в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMCO}]^{3+}$ при взаимодействии с перманганатом калия [62, 63] или молекулярным хлором [64] в водном растворе. В результате протекающего процесса сульфоксид окисляется в сульфон. Молекула Me_2SO_2 по сравнению с DMCO обладает гораздо более низкой электрон-донорной способностью и в результате гидролиза покидает внутреннюю сферу комплекса. В конечном итоге при взаимодействии указанного сульфоксидного комплекса с окислителями происходит образование аквокомплекса.

Интересный пример образования сольватоккомплекса содержится в работе Г. Таубе [65]. Установлено, что нитрозирование лиганда в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OC}(\text{O})\text{NH}_2]^{2+}$ приводит к протеканию редокс-процесса, элиминированию продуктов конверсии из внутренней сферы комплекса и заполнению образовавшегося вакантного координационного места молекулой воды:



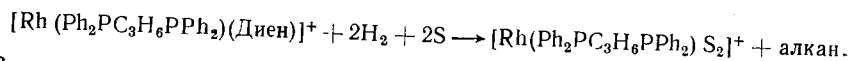
В работах [66—69] описан синтез сольватоккомплексов циркония путем окисления одного из алкильных лигандов в соединениях Cr_2ZrR_2 тетрафенилборатом серебра:



где $\text{R}=\text{Me}$, Bz ; S — ацетонитрил, ТГФ.

Этан, выделяющийся при получении комплекса $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{MeCN})\text{Me}] \cdot (\text{BPh}_4)$, был идентифицирован в спектре ПМР [68]. Авторы считают, что окисление метильного лиганда протекает через промежуточное образование соединения AgCH_3 .

Хартли и Девис [70] обсуждают возможность устранения донорной способности координированных диенов в результате их гидрогенизации. Так, при действии водорода на смешанный комплекс родия(I) $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{PPh}_2)(\text{Диен})]^+$ теряется донорная способность диенового лиганда и продукт реакции покидает внутреннюю сферу комплекса. Освободившееся место занимают молекулы растворителя — ацетона или ацетонитрила:



В работах [71, 72] исследован сложный процесс гидрогенизации внутрисферного циклооктадиена и окислительного присоединения водорода к комплексу $[\text{Ir}(\text{Cod})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$. Установлено, что данный процесс приводит к элиминированию циклооктана из внутренней сферы комплексного соединения с образованием сольватоккомплексов $[\text{IrH}_2\text{S}_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ (S — тетрагидрофуран, ацетонитрил, ацетон, спирты).

Окисление или восстановление центральных атомов в координационных соединениях

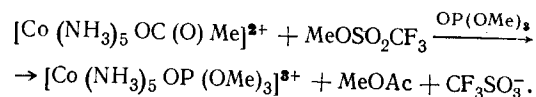
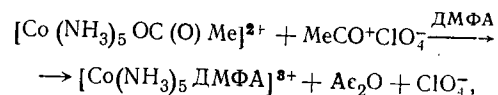
Хорошо известно, что лиганды с выраженными π -акцепторными свойствами имеют высокое сродство к ионам металлов в низких и низших степенях окисления центральных атомов. Довольно часто с увеличением степени окисления ионов металлов в комплексах прочность связи с такими лигандами ослабевает и они подвергаются легкому сольволизу. Например, в работах [73, 74] исследована реакция гексакарбонила молибдена с солями нитрозония NO^+X^- ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6$) в растворах ацетонитрила или нитрометана. В результате протекающего редокс-процесса происходит окисление центрального атома, элиминирование карбонильных лигандов и образование смешанных сольватоккомплексов $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{S}_4]\text{X}_2$. Сольватоккомплекс платины(II) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ был получен в результате окисления соединения платины(0) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ тетрафторборатом нитрозония в ацетонитриле [75]. В результате окисления центрального атома происходит дестабилизация координированной молекулы этилена и ее элиминирование из внутренней сферы комплекса. Вакантные координационные места заполняются молекулами растворителя.

В ряде случаев один и тот же ион металла, но в различных степенях окисления, имеет в комплексах различные координационные числа. В таких случаях образование сольватоккомплексов может произойти при изменении степени окисления. Так, например, для комплексов платины(II) характерно координационное число 4, тогда как для соединений платины(IV) координационное число чаще всего равно 6. В работе [76] показано, что электрохимическое окисление соединения $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ (PR_3 — различные фосфины) в ацетонитриле приводит к образованию комплекса $[\text{Pt}(\text{MeCN})_2(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$. При этом два вакантных координационных места, образующихся в результате окисления иона платины, заполняются молекулами ацетонитрила. Синтез сольватоккомплексов возможен и в результате реакций восстановления. Например, превращение пентакоординационного соединения ванадия(IV) $[\text{VO}(\text{Acacen})]$ в гексакоординационный сольватоккомплекс ванадия(III) $[\text{VCl}(\text{TГФ})(\text{Acacen})]$ происходит при восстановлении исходного продукта посредством $[\text{TiCl}_3(\text{TГФ})_3]$ в тетрагидрофуране [77, 78].

§ 4. ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С КООРДИНИРОВАННЫМИ ЛИГАНДАМИ

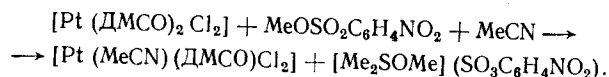
По сути дела данный параграф является логическим продолжением предыдущего. Различие состоит в том, что здесь приводятся примеры реакций внутрисферных лигандов, которые не относятся к типу окислительно-восстановительных.

В работах Джекмана [79, 80] было установлено, что ацетатный лиганд в комплексе может быть устранен из внутренней сферы соединения в результате реакции с сильными метилирующими или ацилирующими реагентами. Так, взаимодействие этого комплекса с ацетилперхлоратом в ДМФА или метилтрифторметансульфонатом в триметилфосфате описывается следующими уравнениями:

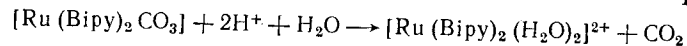


Предложенный авторами [79, 80] механизм этих реакций включает электрофильную атаку карбонильного кислорода ацетатного лиганда метилом или ацетилом. В результате ацетатная группа превращается в лиганд, который легко замещается молекулой растворителя.

В работе [58] установлено, что метилирование молекулы диметилсульфоксида в комплексе *cis*-[Pt(ДМСО)₂Cl₂] эквимолярным количеством метилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты приводит к образованию смешанного ацетонитрильного сольватоконплекса:



Разложение с помощью кислот координированных карбонатных или оксалатных ионов также можно рассматривать как один из путей «принудительного» образования сольватоконплексов. Приведем несколько примеров таких реакций. Так, в соответствии с реакцией



в работе [81] был получен диаквокомплекс рутения(II). Путем разложения карбонатного лиганда в комплексе кобальта K[CoRu₂(CO₃)₂] в среде 1.0 М хлорной кислоты было получено соединение [CoRu₂(CO₃)·(H₂O)₂](ClO₄)₂, содержащее внутрисферные молекулы воды [82]. Другой комплекс кобальта [Co(NH₃)₄CO₃](ClO₄) быстро взаимодействует с трифторметансерной кислотой с образованием соединения [Co(NH₃)₄(OSO₂CF₃)₂](SO₃CF₃). В данном веществе ацидолиганды

вытесняются молекулами воды с образованием диаквопродукта [83]. Наконец, ацидолиз комплекса рутения [Ru(NH₃)₄C₂O₄]⁺, содержащего бидентатный оксалатный ион, в среде водной трифторметансерной кислоты дает ион [Ru(NH₃)₄(H₂O)₂]³⁺ [84]. В работе [85] исследована кинетика декарбоксилирования комплекса [CoRu₂·(CO₃)(H₂O)](ClO₄)₂·2H₂O в водном растворе хлорной кислоты. В результате реакции образуется соединение [CoRu₂(H₂O)₃](ClO₄)₃·2H₂O. Установлено, что механизм реакции включает стадию протонирования группы С=О бидентатного лиганда и последующее расщепление хелатного цикла [85].

§ 5. РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ АКВОКОМПЛЕКСОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ

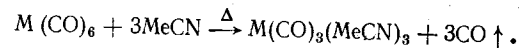
Дегидратацию аквокомплексов можно проводить с использованием молекулярных сит. Например, комплекс [Co(NH₃)₅H₂O](ClO₄)₃ деактивируется в присутствии цеолитов, и на освобождающееся координационное место встает молекула растворителя — алкил- или арилнитрила [86, 87]. В работе [88] дегидратацию этого же комплекса кобальта молекулярными ситами проводили в безводном диметилацетамиде. Судя по приведенным данным, в результате деактивации образуется сольватоконплекс [Co(NH₃)₅ДМАА](ClO₄)₃. Взаимодействие последнего с *n*-толуолсульфонамидом приводит к реакции замещения и образованию комплекса [Co(NH₃)₅·(NH₂SO₂C₆H₄Me)](ClO₄)₂ [88]. Дегидратация родиевого соединения [Rh(NH₃)₅H₂O](ClO₄)₃ в смеси ДМАА с ацетамидом в присутствии цеолитов дает комплекс [Rh(NH₃)₅(NHCOMe)](ClO₄)₂ [89]. Реакции дегидратации с использованием молекулярных сит можно применять для получения однородных сольватоконплексов. Например, деактивация комплексов [M(H₂O)₆](ClO₄)₂ (M=Mn [90], Cu [91]) в среде ацетонитрила приводит к образованию гексаацетонитрильных производных [M(MeCN)₆](ClO₄)₂. Данные соединения не могут быть получены замещением координированных молекул воды в исходных веществах даже при большой действующей массе MeCN. Поэтому получение этим путем комплексов [M(MeCN)₆](ClO₄)₂ может рассматриваться как реакция «принудительного» образования сольватоконплексов.

В настоящее время для дегидратации аквосоединений наиболее широко применяют химические методы. Так, о реакциях дегидратации с использованием 2,2-диалкоксипропанов или триалкилортоформатов можно прочесть в гл. 4, посвященной синтезу однородных сольватоконплексов. В этом же разделе главы приведем только один пример получения сольватоконплексов в результате химической реакции. Так, в работе [92] с высокими выходами были выделены сольватоконплексы урана MUO₂(AcOH)₄ (M=Mg, Ba, Co и Zn). Эти соединения образуются при взаимодействии M(OAc)₂·*n*H₂O и UO₂(OAc)₂·2H₂O с уксусным ангидридом в среде уксусной кислоты. Химическое разложение воды приводит к образованию вакантных координационных мест, которые заполняются молекулами растворителя.

Я предпочитаю фиксировать N₂ но это тоже интересно
 § 6. РЕАКЦИИ ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ И УДАЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ, АЦЕТИЛЕНОВЫХ, АРЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ, А ТАКЖЕ МОЛЕКУЛЫ N₂

Распространенными путями синтеза сольваток комплексов является химическое (см. гл. 8), электрохимическое (см. гл. 6), термолитическое или фотохимическое удаление карбонильных лигандов из комплексов. Число работ, касающихся элиминирования CO, поистине огромно. Заметим лишь, что в книге [93], переведенной на русский язык и изданной в 1970 г., уже содержалось достаточное количество обобщенного материала на эту тему. Причем число публикаций с того времени неуклонно возрастало. По-видимому, полный или даже частичный анализ путей и механизмов термоллиза или фотолиза карбониллов металлов мог бы быть предметом отдельной главы, но в данном разделе мы ограничимся лишь несколькими примерами реакций такого рода, а для более полного ознакомления с предметом отошлем читателей к работам [94—97] и библиографии, содержащейся в данных статьях.

Известно, что наиболее простым путем синтеза комплексов хрома, молибдена или вольфрама типа $M(CO)_3(MeCN)_3$ является термоллиз соответствующих гексакарбонильных соединений в среде ацетонитрила [98]:



В молекулах $M(CO)_3(MeCN)_3$ сольватилиганды обладают слабой электрон-донорной способностью и могут легко замещаться другими, более сильными электрон-донорными лигандами [99]. В этих реакциях в основном и проявляется значимость карбонилсодержащих сольваток комплексов для целей синтеза. В работе [98] установлено, что термоллиз соединений $M(CO)_6$ легче протекает в среде гомологов ацетонитрила — этил- и пропилацианидах. При этом скорость термоллиза с повышением температуры кипения растворителей закономерно растет в ряду $Me < Et < Pr$.

Фотолитические реакции устранения карбонильных лигандов используют для получения сольваток комплексов чаще, чем термолитические. Например, при облучении УФ-светом комплекса $CrRe(CO)_3$ в эфире [100] или ТГФ [101] был получен сольваток комплекс $CrRe(CO)_2S$. Взаимодействие последнего с тетрафторборатом арилдiazония приводит к замещению молекулы сольватилиганда и образованию комплекса $[CrRe(CO)_2(N_2Ar)I(BF_4)]$ [101]. Облучением раствора соединения $CrMn(CO)_3$ в тетрагидрофуране получен сольваток комплекс $CrMn(CO)_2(TGF)$, который при обработке цианидом калия превращается в $K[CrMn(CO)_2CN]$ [102].

Из приведенных примеров ясно, что в результате термоллиза или фотолиза карбонильных соединений происходит удаление газообразного оксида углерода, который таким образом выводится из сферы протекания процесса. Освободившееся координационное место в комплексе занимает молекула растворителя.

You can lead to a profit ... I wish to Vadim first scientific

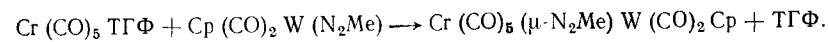
В заключение сошлемся также на реакции фотолиза или термоллиза, связанные с элиминированием из комплексов олефиновых [103—109], ацетиленовых [110], ареновых [111—113] лигандов, а также координированной молекулы N₂ [114—115]. В этих случаях устранение лигандов в среде электрон-донорных растворителей приводит к синтезу сольваток комплексов.

§ 7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ В СИНТЕЗАХ МОСТИКОВЫХ ГЕТЕРО- И ГОМОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

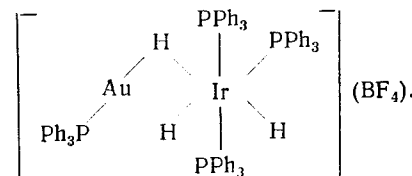
Часто молекулы растворителя, составляющие внутреннюю сферу сольваток комплексов, обладают слабыми электрон-донорными свойствами и могут замещаться другими лигандами. В большинстве случаев такие реакции протекают настолько легко, что авторы некоторых работ предлагают условно считать сольваток комплексы координационно ненасыщенными частицами. В рамках данной главы мы решили проиллюстрировать синтетическую значимость сольваток комплексов в реакциях замещения на примере получения мостиковых гетеро- и гомополиядерных соединений металлов.

В работе [116] установлено, что реакция сольваток комплекса молибдена [(диглим)Mo(CO)₃] с циклооктатетраеновым соединением $CrCo(Cot)$ в тетрагидрофуране приводит к легкому замещению сольватилиганда и образованию соединения $CrCo(\mu-Cot)Mo(CO)_3$, выделенного в твердую фазу. С помощью метода рентгеноструктурного анализа для этого вещества было установлено, что циклооктатетраеновый лиганд является мостиковым между фрагментами $CrCo$ и $Mo(CO)_3$, причем каждый атом металла связан с диеновой частью лиганда [116].

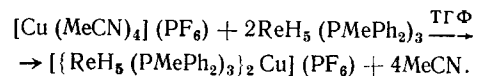
Координированная молекула тетрагидрофурана в сольваток комплексе хрома $Cr(CO)_5TGF$ относительно легко замещается в присутствии соединения $Cr(CO)_2W(N_2Me)$. В результате реакции, проведенной в растворе ТГФ, образуется гетеробиядерный комплекс с мостиковым диазенадным лигандом [117]:



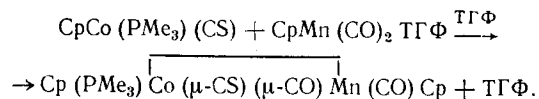
Взаимодействием сольваток комплекса $[Au(TGF)(PPh_3)]^+$ с полигидридным соединением $Ir(H)_3(PPh_3)_3$ получен мостиковый золотоиридиевый комплекс [118]



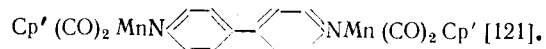
В работе [119] исследовалась следующая реакция:



В полученном соединении ион Cu(I) координирован с шестью гидридными лигандами в неожиданной октаэдрической координации: каждый фрагмент $\text{ReH}_5(\text{PMePh}_2)_3$ функционирует как тридентатный лиганд по отношению к иону меди. В публикации [120] приведены данные о синтезе биядерного мостикового комплекса со связью металл—металл. Изученная реакция выражается уравнением



Гомобиядерные комплексы образуются в результате замещения молекул растворителя в сольватокмплесе бифункциональным лигандом. Например, взаимодействие комплекса $\text{Cr}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{TГФ})$ с 4,4'-бипиридилем в молярном соотношении 2 : 1 привело к образованию соединения



Комплекс $[\text{M}(\text{CO})_5]_2(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{SEt})$ (где $\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) синтезирован путем взаимодействия $\text{M}(\text{CO})_5\text{TГФ}$ с $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{SEt}$ в растворе ТГФ [122].

Таким образом, в настоящее время при синтезе и превращениях комплексных соединений химики широко используют метод «принудительного» образования сольватокмплесов, которые сами по себе, как правило, не являются самоцелью, а играют роль интермедиатов, подвергающихся дальнейшим превращениям. В основе метода лежат три подхода к устранению лигандов из внутренней сферы исходных соединений: 1) связывание лигандов в малорастворимые продукты или превращение их в легколетучие, 2) связывание лигандов в более прочные соединения, чем исходные комплексы, 3) химические превращения координированных лигандов, в результате которых продукты реакции теряют донорную способность и уходят из внутренней сферы комплексных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин Ю. Н., Рубцова Н. Д. // ЖНХ. 1969. Т. 14, № 7. С. 1867—1870.
2. Кукушкин Ю. Н., Рубцова Н. Д. // ЖНХ. 1969. Т. 14, № 8. С. 2124—2126.
3. Кукушкин Ю. Н., Рубцова Н. Д., Иванникова Н. В. // ЖНХ. 1970. Т. 15, № 7. С. 2001—2003.
4. Treichel P. M., Vincenti P. J. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 2. P. 228—230.
5. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И. // Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР. 1951. Вып. 26. С. 115—123.
6. Rosenberg B., VanCamp L., Trosko J. E., Mansour V. H. // Nature. 1969. Vol. 222, N 5191. P. 385—386.

7. Cleare M. J. // Coord. Chem. Rev. 1974. Vol. 12, N 4. P. 349—405.
8. Cleare M. J., Hydes P. C., Malerbi B. W., Watkins D. M. // Biochimie. 1978. Vol. 60, N 9. P. 835—850.
9. Solin T., Matsumoto K., Fuwa K. // Inorg. chim. acta. 1982. Vol. 65, N 5. P. L171—L172.
10. Harrison R. C., McAuliffe C. A. // Inorg. chim. acta. 1980. Vol. 46, N 1. P. L15—L16.
11. Kuduk-Jaworska J., Jezowska-Trzebiatowska B. // Pol. J. Chem. 1981. Vol. 55, N 5. P. 1143—1149.
12. Mayer J. M., Thorn D. L., Tulip T. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 25. P. 7454—7462.
13. Люингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. С. 287.
14. Elding L. I. // Inorg. chim. acta. 1976. Vol. 20, N 1. P. 65—69.
15. Gröning O., Drakenberg T., Elding L. I. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 5. P. 1820—1824.
16. Goel R. G., Ogini W. O., Srivastava R. S. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 4. P. 1627—1632.
17. Royo P., Antinolo A., Fajardo M. e. a. // 4 FECHEM Conf. Organomet. Chem. Abstr. 1982. S. I., A—46: РЖ Химия. 1983. 4B86.
18. Crabtree R. H., Morehouse S. M. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 12. P. 4210—4213.
19. Fee W. W., Harrowfield J. N., MacB., Jackson W. G. // J. Chem. Soc. A. 1970. N 16. P. 2612—2620.
20. Sharp P. R. // Organometallics. 1984. Vol. 3, N 8. P. 1217—1223.
21. Banerjee R. // Coord. Chem. Rev. 1985. Vol. 68 (Complete). P. 145—167.
22. Morandini F., Consiglio G., Ciani G., Sironi A. // Inorg. chim. acta. 1984. Vol. 82, N 2. P. L27—L28.
23. Claire P. P. K., Willey G. R., Drew M. G. B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. N 14. P. 1100—1102.
24. Meirim M. G., Neuse E. W. // Transit. Metal. Chem. 1984. Vol. 9, N 9. P. 337—338.
25. Folting K., Huffman J. C., Bansemer R. L., Caulton K. G. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 21. P. 3289—3292.
26. Folting K., Huffman J. C., Bansemer R. L. e. a. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 26. P. 4589—4592.
27. Sharp P. R., Frank K. G. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 12. P. 1808—1813.
28. McNeese T. J., Mueller T. E. // Ibid. N 19. P. 2981—2985.
29. Davies J. A., Hartley F. R., Murray S. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 11. P. 2246—2249.
30. Dixon N. E., Jackson W. G., Marty W., Sargeson A. M. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 2. P. 688—697.
31. Buckingham D. A., Keene F. R., Sargeson A. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95, N 17. P. 5649—5652.
32. Барановский В. И., Давыдова М. К., Панина И. С., Панин А. И. // Координац. химия. 1976. Т. 2, № 3. С. 409—415.
33. Erickson L. E., Godfrey M., Larsen R. G. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 7. P. 992—997.
34. McCleverty J. A. // Chem. Rev. 1979. Vol. 79, N 1. P. 53—76.
35. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. С. 161.
36. Hofmann K. A. // Z. anorg. Chem. 1895. Bd 10. S. 262—276.
37. Lunak S., Veprek-Siska J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1974. Vol. 39, N 10. P. 2719—2723.
38. Wolfe S. K., Andrade C., Swinehart J. H. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13, N 11. P. 2567—2572.
39. Bottomley F., Clarkson S. G., Tong S.-B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 21. P. 2344—2346.
40. Miller F. J., Meyer T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. Vol. 93, N 5. P. 1294.
41. Johnson E. C., Sullivan B. P., Salmon D. J. e. a. // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, N 8. P. 2211—2215.

42. Adeyemi S. A., Miller F. J., Meyer T. J. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 5. P. 994—999.
43. Douglas P. G., Feltham R. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94, N 15. P. 5254—5258.
44. Bottomley F., Mukaida M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 10. P. 1933—1937.
45. Hain A., Taube H. // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 6. P. 1199—1204.
46. Reynolds W. L., Morey N., McFarlan S. C. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97, N 24. P. 7165—7166.
47. Lorliger D. A., Taube H. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 8. P. 1376—1380.
48. Jordan R. B., Sargeson A. M., Taube H. // Ibid. N 7. P. 1091—1094.
49. Hurst J. K., Taube H. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, N 5. P. 1174—1177.
50. Ellis W. R., Pursell W. L. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 2. P. 834—837.
51. Balahura R. J. // Canad. J. Chem. 1974. Vol. 52, N 9. P. 1762—1773.
52. Bowden W. L., Little W. F., Meyer T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 13. P. 4340—4345.
53. Bowden W. L., Little W. F., Meyer T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95, N 15. P. 5084—5085.
54. Кукушкин Ю. Н., Стефанова О. В. // ЖНХ. 1977. Т. 2. № 12. С. 3375—3377.
55. Wood F. E., Balch A. L. // Inorg. chim. acta. 1983. Vol. 76, N 2. P. L63—L64.
56. Кукушкин Ю. Н. // Координац. химия. 1979. Т. 5, № 12. С. 1856—1865.
57. Кукушкин Ю. Н. // Там же. 1982. Т. 8, № 2. С. 201—204.
58. Палькова Е. Ю., Кукушкин В. Ю. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по химии невод. растворов неорг. и комплекс. соединений. М.: Наука, 1987. С. 134.
59. Werner H., Werner R. // Chem. Ber. 1985. Bd 118, H. 11. S. 4543—4552.
60. Hoch M., Rehder D. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 288, N 2. P. C25—C29.
61. Rhodes L. F., Zubkowski J. D., Folting K. e. a. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 12. P. 4185—4192.
62. De Oliveira L. A., Toma H. E., Giesbrecht E. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1976. Vol. 12, N 2. P. 195—203.
63. Reynolds W. L. // Inorg. Chem. 1975. Vol. 14, N 3. P. 680—683.
64. Harrowfield J. MacB., Sargeson A. M., Singh B., Sullivan J. C. // Inorg. Chem. 1975. Vol. 14, N 11. P. 2864—2865.
65. Sargeson A. M., Taube H. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 7. P. 1094—1100.
66. Jordan R. F., Bajgur C. S., Echols S. F. // 193d ACS National meeting. Division Inorg. Chem. 1986. Abstr. 240.
67. Jordan R. F., Bajgur C. S., Willett R., Scott B. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 23. P. 7410—7411.
68. Jordan R. F., Dasher W. E., Echols S. F. // Ibid. Vol. 108, N 7. P. 1718—1719.
69. Jordan R. F., Bajgur C. S., Dasher W. E., Rheingold A. L. // Organometallics. 1987. Vol. 6, N 5. P. 1041—1051.
70. Davies J. A., Hartley F. R. // Chem. Rev. 1981. Vol. 81, N 1. P. 79—90.
71. Crabtree R. H., Demou P. C., Eden D. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 25. P. 6994—7001.
72. Shapley J. R., Schrock R. R., Osborn J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 10. P. 2816—2817.
73. Clamp S., Connelly N. G., Taylor G. E., Louttit T. S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 11. P. 2162—2169.
74. Legzdins P., Oxley J. C. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 8. P. 1053—1059.
75. Phillips D. A., Kubota M., Thomas J. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 1. P. 118—120.
76. Mazzocchin G., Bontempelli G., Nicolini M., Crociani B. // Inorg. chim. acta. 1976. Vol. 18, N 2. P. 159—163.
77. Mazzanti M., Gambarotta S., Floriani C. e. a. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 14. P. 2308—2314.
78. Mazzanti M., Floriani C., Chiesi-Villa A., Guastini C. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 23. P. 4158—4164.
79. Jackman L. M., Dormish J. F., Scott R. M. e. a. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 6. P. 1497—1502.
80. Jackman L. M., Dormish J. F., Scott R. M. e. a. // Ibid. P. 1503—1506.

81. Calvert J. M., Meyer T. J. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 11. P. 3978—3989.
82. Glenister J. F., Hyde K. E., Davies G. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 6. P. 2331—2336.
83. Ball S., Piriz MarColl C. R. // Z. anorg. allg. Chem. 1984. Bd 513, H. 6. S. 208—212.
84. Stanbury D. M., Gaswick D., Brown G. M., Taube H. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 14. P. 1975—1982.
85. Mallen T., Hyde K. E. // Inorg. chim. acta. 1987. Vol. 130, N 2. P. 177—181.
86. Мануйлов Ю. Н. // Координац. химия. 1979. Т. 5, № 12. С. 1827—1829.
87. Pinnell D., Wright G. B., Jordan R. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94, N 17. P. 6104—6106.
88. Laird J. L., Jordan R. B. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 3. P. 855—858.
89. Zanella A. W., Ford P. C. // Inorg. Chem. 1975. Vol. 14, N 1. P. 42—47.
90. Sisley M. J., Yano Y., Swaddle T. W. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 3. P. 1141—1145.
91. Sorrell T. N., Jameson D. L. // Ibid. P. 1014—1019.
92. Bhasin K. K., Jindal S., Singh S., Verma R. D. // Synth. React. Inorg. Metal-organ. Chem. 1985. Vol. 15, N 6. P. 733—744.
93. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М.: Мир. 1970. С. 47.
94. Albers M. O., Coville N. J. // Coord. Chem. Rev. 1984. Vol. 53 (complete). P. 227—259.
95. Langford C. H., Moralejo C., Sharma D. K. // Inorg. chim. acta. 1987. Vol. 126, N 2. P. L11—L12.
96. Kubota M., Chan M. K., Boyd D. C., Mann K. R. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 20. P. 3261—3264.
97. Lees A. J., Adamson A. W. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 12. P. 4381—4384.
98. Kubas G. J. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 4. P. 692—694.
99. Strohoff B. N., Lewis H. C. // Coord. Chem. Rev. 1977. Vol. 23, N 1. P. 1—29.
100. Herberhold M., Reiner D., Thewalt U. // Angew. Chem. 1984. Bd 95, H. 12. S. 1028—1029.
101. Barrientos-Penna C. F., Einstein F. W. B., Jones T., Sutton D. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 7. P. 2578—2585.
102. Le Maux P., Simonneaux G., Jaouen G. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 217, N 1. P. 61—77.
103. Haddleton D. M., Perutz R. N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 20. P. 1372—1374.
104. Belt S. T., Haddleton D. M., Perutz R. N., Smith B. P. H., Dixon A. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. N 18. P. 1347—1349.
105. Pope K. R., Wrighton M. S. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 18, P. 2792—2796.
106. Auffret J., Courtot P., Pichon R. e. a. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 262, N 2. P. C19—C23.
107. Courtot P., Rumin R., Peron A. // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 144, N 3, P. 357—369.
108. Кукушкин Ю. Н., Пахомова И. В. // ЖНХ. 1970. Т. 15, № 7. С. 1882—1885.
109. Пахомова И. В., Кукушкин Ю. Н., Коновалов Л. В., Струков В. В. // ЖНХ. 1984. Т. 29, № 4. С. 1000—1004.
110. Allen A. D., Theophanides T. // Canad. J. Chem. 1964. Vol. 42, N 7. P. 1551—1554.
111. Gill T. P., Mann K. R. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 14. P. 1986—1991.
112. Gill T. P., Mann K. R. // Organometallics. 1982. Vol. 1, N 3. P. 485—488.
113. McNair A. M., Schrenk J. L., Mann K. R. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 17. P. 2633—2640.
114. Pombeiro A. J. L., Jeffery J. C., Pickett C. J., Richards R. L. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 277, N 1. P. C7—C10.
115. Hughes D. L., Pombeiro A. J. L., Pickett C. J., Richards R. L. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 248, N 3. P. C26—C28.
116. Salzer A., Egolf T., Linovsky L., Petter W. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 221, N 3. P. 339—349.

117. Hillhouse G. L., Haymore B. L., Bistram S. A., Herrman W. A. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 2. P. 314—318.
118. Lehner H., Matt D., Pregosin P. S. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 24. P. 6825—6827.
119. Rhodes L. F., Huffman J. C., Caulton K. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, N 15. P. 5137—5138.
120. Kolb O., Werner H. // Angew. Chem. 1982. Bd 94, H. 3. S. 207—208.
121. Gaus P. L., Marchant N., Marsinek M. A. // ACS Division of Inorg. Chem. Winter Newsletter. 1984. Abstr. 187.
122. Ainscough E. W., Brodie A. M., Larsen N. G., Stevens M. R. // Inorg. chim. acta. 1981. Vol. 50, N 2. P. 215—220.

I trust a good start will
lead to a successful product!
July 1992. ГЛАВА 4 Jan Reedigh

ОДНОРОДНЫЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСЫ — ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРЕПАРАТИВНОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

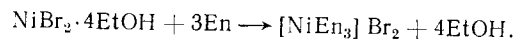
§ 1. ОБЩИЙ ПОДХОД

В связи с увеличивающимся объемом исследований, проводимых в неводных растворителях, все более актуальной становится задача выбора комплексов, которые могут служить исходными реагентами для синтезов путем замещения лигандов. Такие исходные соединения должны быть легкодоступны, обладать хорошей растворимостью в неводных растворителях и содержать лиганды, обладающие относительно слабыми электрон-донорными свойствами, а следовательно, способные к легкому замещению. Перечисленным условиям отвечают сольватоконплексы, т. е. соединения, которые в качестве внутрисферных лигандов содержат молекулы растворителя.* С одной стороны, как правило, эти вещества обладают хорошей растворимостью в том растворителе, молекулы которого составляют внутреннюю сферу. Это является отражением известного эмпирического правила: «подобное растворяется в подобном». С другой стороны, координированные молекулы растворителя часто обладают сравнительно слабыми электрон-донорными свойствами и легко вытесняются из внутренней сферы комплексов другими, более сильными донорами. Так, в обзоре [1] отмечается, что молекулы бензонитрила в соединении $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ замещаются настолько легко, что исходный комплекс можно рассматривать как растворимую форму дихлорида палладия. Яркие примеры замещения молекул бензонитрила в комплексе $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ содержатся в работах И. А. Захаровой с сотрудниками [4, 5]. Ими установлено, что реакция данного комплекса с тиоэфиром $\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ в растворе бензола приводит к быстрому замещению и синтезу $[\text{Pd}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\}_2\text{Cl}_2]$. При реакции $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ с солями R^+Br^- (где R^+ — различные ионы алкиламмония) образуются необычные комплексы типа $\text{R}_2^+[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]$, содержащие во внутренней сфере хлоридные и бромидные ионы одновременно. Аналогичным путем получен комплекс

* К этому же типу комплексов мы относим и соединения металлов с амбидентатными лигандами, которые координированы к центральному атому различными способами. Примером таких соединений могут быть комплексы платины (II) палладия (II) *cis*- $[\text{M}(\text{S-DMCO})_2(\text{O-DMCO})_2]$ [2, 3].

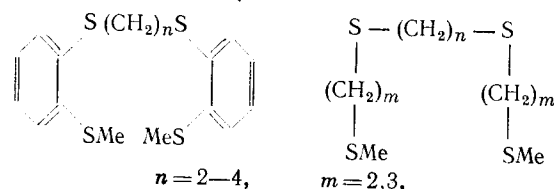
(N₂H₆)[PdCl₄] с катионом сильного восстановителя — ионом гидразина во внешней сфере. Резюмируя результаты работ [4, 5], можно отметить, что из-за низкого сродства бензонитрила к иону палладия(II) различия между вакантными и занятыми сольватолигандами координационными местами практически исчезают и комплекс [Pd(PhCN)₂Cl₂] можно даже условно считать «координационно насыщенным».

Использование сольваток комплексов открывает широкие перспективы для препаративной координационной химии. Например, известно, что первые синтезы диаминов и триаминов никеля(II) проводились в воде. Реакции завершались за несколько часов, а выделенные продукты содержали различные количества кристаллизационной воды в зависимости от техники высушивания образцов. Киршнер с сотрудниками [6] проводили в абсолютном этаноле реакцию



С использованием в качестве исходного продукта сольваток комплекса NiBr₂·4EtOH [7] в растворе этанола удается провести синтез [NiEn₃]Br₂ с высокой скоростью, получить хорошие выходы (85—95 %) и выделить соединение, не содержащее кристаллизационной воды.

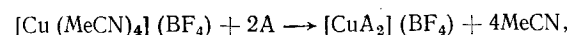
В некоторых случаях использование в качестве исходных соединений однородных сольваток комплексов в неводных растворах позволяет направить реакцию по иному пути, чем при синтезах из комплексов с лигандами, являющимися сильными донорами электронов. Например, Хартли с сотрудниками [8—11] исследовали взаимодействие комплексов платины(II) и палладия(II) с потенциально тетрадентатными тиоэфирами:



Установлено, что реакция тетрагалогенидных комплексов [MX₄]²⁻ (где M = Pt, Pd; X = Cl, Br, I) с данными лигандами в смеси растворителей этанола с дихлорметаном приводит к продуктам типа [M₂(μ-L)X₄]_n, имеющим полимерную структуру [8—10]. С использованием в качестве исходных соединений однородных сольваток комплексов [M(MeCN)₄](ClO₄)₂ удается выделить мономерные комплексы [ML](ClO₄)₂. В этом случае молекулы ацетонитрила в силу своей низкой донорной способности не могут конкурировать с входящим лигандом за места во внутренней сфере.

Известно, что все растворимые в воде соли меди(I) практически нацело и с высокой скоростью диспропорционируют на акватированный катион Cu²⁺ и металлическую медь. В книге [12] такая неустой-

чивость иона Cu(I) объяснена повышенными значениями энергии металлической решетки и энергии сольватации для иона Cu(II). Поэтому в воде комплексы меди(I) приходится получать обходным путем, исходя из солей меди(II) и подходящих восстановителей. Использование в качестве исходного соединения сольваток комплекса [Cu(MeCN)₄]⁺ позволяет значительно упростить получение комплексов меди(I). Действительно, в тетраацетонитрильном сольваток комплексе [Cu(MeCN)₄](BF₄) ион меди(I) стабилизирован лигандами, имеющими π-акцепторный характер. Сам ацетонитрил является относительно слабым донором электронов (DN 14.1) и легко вытесняется другими, более сильными донорными молекулами. Совокупность этих свойств позволяет проводить синтезы путем замещения быстро и получать продукты с хорошими выходами. Например, в работе [13] была осуществлена реакция



где A = 1-, 2- или 4-метилимидазол. В процессе синтеза в метаноле смешивали стехиометрические количества сольваток комплекса и соответствующего гетероциклического амина; растворитель сразу же отгоняли в вакууме. После кристаллизации выходы целевых продуктов составляли 60—70 %.

Одно из важных применений сольваток комплексов — это получение безводных солей. Молекулы воды являются хорошими лигандами координационных соединений и поэтому трудно удаляются из них. Удаление других лигандов часто происходит гораздо легче и при более низких температурах.

Приведенными примерами мы попытались проиллюстрировать значимость сольваток комплексов для препаративной координационной химии. Целью данной главы является обзор путей синтеза однородных сольваток комплексов.

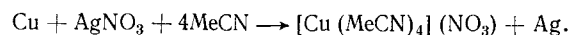
§ 2. СИНТЕЗ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В НЕВОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Для получения однородных сольваток комплексов путем окисления металла в неводном растворителе необходимо, чтобы продукты восстановления не могли конкурировать с молекулами растворителя за места во внутренней сфере образующегося комплекса. В работах [14, 15] в качестве окислителя, удовлетворяющего этому условию, было предложено использовать перхлорат нитрозония NO⁺ClO₄⁻. Установлено, что этот реагент в ацетонитриле окисляет медную пудру с образованием в растворе смеси однородных сольваток комплексов меди(I) и меди(II) — [Cu(MeCN)₄](ClO₄) и [Cu(MeCN)₄](ClO₄)₂. При кипячении данного раствора с металлической медью происходит восстановление комплекса меди(II) и получается [Cu(MeCN)₄](ClO₄). В упомянутых работах окисление меди перхлоратом нитрозония проводили также в безводных нитрометане и

этилацетате. На основании физико-химических исследований установлен следующий состав образующихся соединений: $\text{Sn}(\text{MeNO}_2)_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Cu}(\text{EtOAc})_{2.5}(\text{ClO}_4)_2$. Можно предположить, что в них перхлоратный ион координирован к центральному атому.

В работах [16, 17] синтез комплекса $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ был проведен с использованием металлического палладия и тетрафторбората нитрозония. Согласно методике [17], один эквивалент палладиевой губки смешивают в ацетонитриле с 2.2 эквивалентами NO^+BF_4^- . Смесь быстро вакуумируют для удаления кислорода и выделяющегося в результате реакции NO . Через 9 ч реакционную массу отфильтровывают и комплекс $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ осаждают медленным прибавлением этилового эфира. Таким же путем в работах [18, 19] был выделен ацетонитрильный комплекс европия $[\text{Eu}(\text{MeCN})_x]\text{Y}_3$ (где $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$). Отметим, что продукт восстановления солей нитрозония — оксид азота — может участвовать в образовании нитрозильных соединений и тем самым осложнять синтез сольваток комплексов.

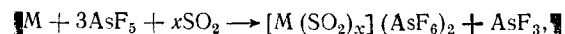
Удобными окислителями служат соли серебра, содержащие анион сильной кислоты, который является слабым донором. Так, металлическое золото в ацетонитриле реагирует с перхлоратом серебра с образованием комплекса $[\text{Au}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$ [20]. В работе [21] синтез $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{NO}_3)$ был осуществлен в соответствии с уравнением



Выделяющееся серебро может быть легко отделено от продукта реакции.

Комплекс $[\text{FeRu}_4]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) был получен окислением металлического железа бромом или иодом в метаноле. К образующемуся в результате реакции раствору прибавляют пиридин, и в осадок выпадают целевые пиридиновые комплексы [22].

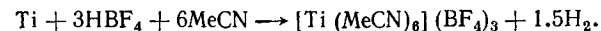
Взаимодействие металлического цинка или кадмия с избытком пентафторида мышьяка в жидком диоксиде серы приводит к образованию сольваток комплексов с различным содержанием молекул SO_2 в зависимости от условий [23, 24]. Исследованные реакции выражаются следующим уравнением:



где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $x = 2$ или 4 .

Однородные сольваток комплексы можно получить электрохимическим окислением металла в неводном растворителе. Так, окислением ванадия и индия в растворах диметилсульфоксида и ацетонитрила соответственно в присутствии HBF_4 были синтезированы комплексы $[\text{V}(\text{DMCO})_6](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{In}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_3$ [25, 26]. Этим путем в лабораторных условиях за несколько часов удается получить граммовые количества сольваток комплексов с выходами 80—90 %, считая на растворенный металл.

Окисление металла можно провести также растворами кислот в неводных растворителях. Например, взаимодействие металлического титана с HBF_4 в ацетонитриле приводит к образованию комплекса титана(III) $[\text{Ti}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_3$ по уравнению [25]

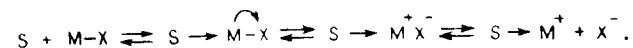


В работе [27] показана принципиальная возможность получения однородных сольваток комплексов путем окисления металла солями диазония или $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ в ацетонитриле. Однако данные способы синтеза не были рекомендованы как препаративные.

Известно, что карбонилы металлов относительно легко окисляются кислотами в безводных средах. Например, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в диглиме окисляется 100%-ной муравьиной кислотой с образованием формата $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$. Кипячением суспензии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в избытке HSO_3CF_3 была получена соль $\text{Mo}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ [28]. Можно предположить, что при проведении подобных реакций в относительно сильных донорных растворителях будут образовываться однородные сольваток комплексы.

§ 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ РАСТВОРЕНИЕМ БЕЗВОДНЫХ СОЛЕЙ

В монографии [29] Гутман рассматривает процесс растворения солей как донорно-акцепторную реакцию, результатом которой является координация молекул растворителя к иону металла. Бургер [30] процесс взаимодействия соли MX с растворителем S описывает следующей схемой:



Первой стадией является нуклеофильная атака донорного растворителя по электрофильному центру соединения MX . Образование координационной связи $\text{S} \rightarrow \text{M}$ способствует поляризации электронной плотности в направлении $\text{M} \rightleftharpoons \text{X}$. Первая стадия равновесия смещена вправо в том случае, когда растворитель S характеризуется большой величиной донорного числа. Так, качественно было показано, что растворимость NiCl_2 возрастает с увеличением DN растворителя в ряду: MeNO_2 (DN 2.7) < MeCN (DN 14.1) < H_2O (DN 18.0) < TMF (DN 23.0) < DMCO (DN 29.8) [29]. В книге [30] отмечается, что такие растворители, как DMFA и DMCO , в которых отрицательный заряд в большой степени локализован на атоме кислорода, хорошо сольватируют катионы растворяемых солей. Напротив, в нитрометане, где отрицательный заряд не локализован на атоме кислорода, катионы сольватируются довольно слабо.

При анализе нуклеофильности различных растворителей в [29] отмечается, что следует учитывать и пространственные факторы. Так, донорные числа ацетонитрила (DN 14.1) и пропандиол-1,2-карбоната (DN 15.1) близки по своему значению. Однако молекулы MeCN имеют меньшие стерические препятствия и растворяют многие соли лучше, чем пропандиол-1,2-карбонат.

На схеме Бургера положение равновесия реакции $S \rightarrow M^+X^- \rightleftharpoons S \rightarrow M^+ + X^-$ зависит от диэлектрической проницаемости растворителя и характера связи $M-X$. В работах [31, 32] исследовались комплексы, образующиеся при растворении $AlCl_3$ и $Al(ClO_4)_3$ в метаноле. В первом случае авторам [31] удалось идентифицировать два соединения: $AlCl_2(MeOH)_4^+$ и $AlCl(MeOH)_5^+$, тогда как при растворении $Al(ClO_4)_3$ образуется только гексасольват $Al(MeOH)_6^{3+}$ [32].

Из сказанного ясно, что путем растворения безводных солей с наибольшим успехом могут быть получены однородные сольваток комплексы с лигандами, характеризующимися относительно высокими значениями донорных чисел и небольшими стерическими препятствиями к комплексообразованию. Для синтеза лучше использовать соли, содержащие анионы сильных кислот, являющиеся слабыми донорами электронов.

Так, для получения комплекса $[In(ДМАА)_6](ClO_4)_3$ безводный $In(ClO_4)_3$ растворяют в диметилацетамиде. Образующееся соединение выделяют в твердую фазу путем удаления избытка растворителя [33]. Комплекс $[Ag(ДМФА)_2][NO_3]$ получали при растворении нитрата серебра в ДМФА с последующим выделением бисдиметилформамидного продукта в твердую фазу бензолом [34]. При растворении $Cu(BF_4)_2$ в ацетонитриле в присутствии восстановителя — металлической меди образуется $[Cu(MeCN)_4](BF_4)$ [35]. В ряде случаев удается получить однородные сольваток комплексы, содержащие во внешней сфере галогенидные ионы (см. таблицу). Необходимо отметить, что рассмотренный путь получения однородных сольваток комплексов имеет ограниченное применение, главным образом потому, что это связано с трудностями в получении безводных солей.

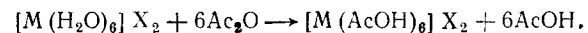
§ 4. СИНТЕЗ ПУТЕМ ДЕГИДРАТАЦИИ АКВОКОМПЛЕКСОВ И ГИДРАТИРОВАННЫХ СОЛЕЙ

Многие неорганические соли металлов содержат молекулы кристаллизационно или координационно связанной воды. Их взаимодействие с неводным растворителем можно представить как реакцию комплексообразования, при которой происходит конкуренция за ион металла между молекулами растворителя, молекулами воды и анионом X^- соли $M_mX_n \cdot qH_2O$. Для получения однородных сольваток комплексов обычно берут соли тех кислот, анионы которых являются слабыми донорами электронов — $HClO_4$, HBF_4 , HPF_6 , HSO_3CF_3 , HNO_3 и другие. Тем самым устраняется конкуренция аниона X^- за места во внутренней координационной сфере. Удаление молекул воды представляет иногда довольно трудную задачу, поскольку ее донорные свойства характеризуются сравнительно высоким значением DN ; вода легко образует не только прочные однородные и смешанные акво-, но также оксо- и гидроксокомплексы.

Разработанные к настоящему времени методы деаквации можно условно разделить на «разложение» и «замещение» координационной или кристаллизационной воды. Для разложения воды в практике

репаративной координационной химии используют ангидриды неорганических и карбоновых кислот. Например, в работе Викэндена Краузе [36, 37] однородный сольваток комплекс $[Ni(MeCN)_6](ClO_4)_2$ был получен в результате дегидратации $[Ni(H_2O)_6](ClO_4)_2$ фосфорным ангидридом в ацетонитриле. Согласно методике [36, 37], 15 г $[Ni(H_2O)_6](ClO_4)_2$ в 200 мл ацетонитрила при комнатной температуре перемешивали с тремя 10-граммовыми порциями P_4O_{10} . Для полной деаквации раствор кипятили в течение 1,5 ч над 15 г свежего P_4O_{10} . После этого образовавшийся $[Ni(MeCN)_6](ClO_4)_2$ осаждали доведением эфира. По этой методике были получены ацетонитрильные комплексы меди(II) и кобальта(II) [38].

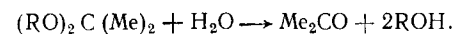
В работе [39] синтез сольваток комплексов $[M(AsOH)_6]X_2$ (где $M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$; $X = ClO_4, NO_3, BF_4$) был осуществлен в результате взаимодействия аквокомплексов $[M(H_2O)_6]X_2$ со стехиометрическими количествами уксусного ангидрида в отсутствие растворителя по реакции



Проведенные в [39] физико-химические исследования показали, что уксусная кислота в комплексах $[M(AsOH)_6]X_2$ координирована в молекулярной форме по карбонильному атому кислорода.

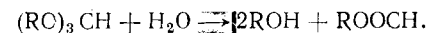
Метод деаквации гидратов ангидридами кислот не получил значительного развития в практике синтеза однородных сольваток комплексов. Однако он успешно используется для синтеза безводных солей [40, 41] или комплексов с разнородными лигандами [42—44].

Известно, что 2,2-диалкоксипропаны являются относительно сильными дегидратирующими реагентами [45, 46]. Их взаимодействие с водой выражается следующим уравнением:



Драго и Инхоф [47] предложили использовать этот реагент для синтеза однородных сольваток комплексов путем разложения воды в соответствующих аквокомплексах. Так, гексаметанольный продукт $[Ni(MeOH)_6](ClO_4)_2$ был получен в среде $MeOH$ из $[Ni(H_2O)_6](ClO_4)_2$ и $(MeO)_2C(Me)_2$, взятого в десятикратном избытке. Реакцию проводили при $4^\circ C$ в течение 10 ч [47].

В работах [48—50] установлено, что триалкилортоформиаты по сравнению с 2,2-диалкоксипропанами являются еще более активными дегидратирующими реагентами. Известно, что ортоэфиры муравьиной кислоты взаимодействуют с водой, согласно уравнению

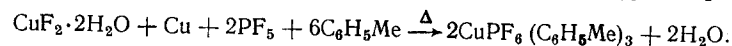
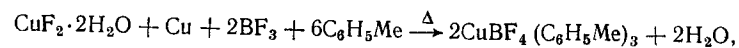


Реакция $[Ni(H_2O)_6](ClO_4)_2$ с небольшим избытком триметилортоформиата начинается сразу после прибавления ортоэфира и завершается за несколько минут [50]. С использованием данного метода

был получен широкий ряд однородных сольватокмплесков разнообразных металлов.

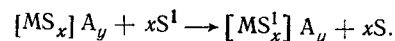
Из гидратов солей или аквокомплесков вода может быть удалена с помощью молекулярных сит. Освободившиеся координационные места занимают молекулы неводного растворителя, и образуются однородные сольватокмплески. Например, комплексы $[Mn(MeCN)_6] \cdot (ClO_4)_2$ и $[Fe(MeCN)_6](ClO_4)_2$ были получены в ацетонитриле «осушением» соответствующих аквокомплесков молекулярными ситами [51, 52]. Дегидратация однородных аквокомплесков с применением цеолитов протекает обычно медленно. Так, водный перхлорат алюминия при помощи цеолитов в метаноле был превращен в комплекс $[Al(MeOH)_6](ClO_4)_3$ за шесть суток [53].

Удаление координационной или кристаллизационной воды из комплексов и солей можно проводить азеотропной дистилляцией. Этим путем исходя из аквокомплеска $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_2$ в ацетонитриле был получен комплекс $[Fe(MeCN)_6](ClO_4)_2$ [54]. В кипящем толуоле с непрерывной азеотропной отгонкой растворителя были проведены реакции получения соединений $CuBF_4(C_6H_5Me)_3$ и $CuPF_6(C_6H_5Me)_3$ [55]:



§ 5. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕНИЕМ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСОВ

Этот путь синтеза можно выразить следующим уравнением:



Движущей силой данного процесса является большее сродство к иону металла молекул растворителя S^I по сравнению с S . Подобное замещение молекул растворителя обычно успешно реализуется в том случае, когда величина донорного числа растворителя S^I выше аналогичной величины растворителя S . Поэтому методы синтеза, основанные на пересольватации, обычно используют для получения однородных сольватокмплесков, содержащих молекулы ТМФ, ТЭФ, ДМФА, ДМАА, ДМСО, ГМП. Все эти соединения характеризуются высокими значениями донорных чисел. Результат может быть достигнут вытеснением молекул S при большой действующей массе растворителя S^I . Так, в работах [56, 57] перхлоратные соли гексааквокомплесков ряда переходных металлов растворяли в ацетоне, а затем прибавляли ДМСО. Образующиеся диметилсульфоксидные комплексы типа $[M(ДМСО)_6](ClO_4)_n$ ($M=Co, Ni, Mn, Fe, Zn, n=2$; $M=Ga, Fe, n=3$) практически сразу выпадали в осадок.

Соединения типа $[M(ДМСО)_6](ClO_4)_2$ Коттон и Френсис [58] получали при растворении гидратированных перхлоратов соответствующих металлов в диметилсульфоксиде. Образующиеся комплексы

деляли путем отгонки в вакууме избытка растворителя. Однако авторы [58] отмечают, что из полученных таким путем продуктов часто не удается удалить до конца воду.

В работе [17] комплексы $[PdL_4](BF_4)_2$ ($L=ДМСО, N$ -метилацетамид, N -метилформамид) получали полным замещением молекул ацетонитрила в однородном сольватокмплеске $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2$ в результате действия избытка соответствующих L . Полученный в работе [55] однородный сольватокмплеск $CuBF_4(C_6H_5Me)_3$ легко реагирует с нитрилами с образованием тетранитрильных продуктов $Cu(RCN)_4](BF_4)$. В частности, таким способом было выделено хорошо известное соединение $[Cu(MeCN)_4](BF_4)$.

При синтезах однородных сольватокмплесков, содержащих сольватолиганды с относительно высокой донорной способностью, Нинкольн с сотрудниками успешно применили модифицированный метод дегидратации аквокомплесков триэтилортоформатом (см. таблицу). Например, для получения $[Y(ТМФ)_6](ClO_4)_2$ в соответствии со стандартной методикой, при $60^\circ C$ в течение часа нагревают один эквивалент гидратированного перхлората иттербия с 20 эквивалентами триэтилортоформата. При этом в растворе в результате реакции образуется этанольный комплекс. Добавление к реакционной массе семи эквивалентов триметилфосфата приводит к пересольватации и образованию соединения $[Y(ТМФ)_6](ClO_4)_2$, выделенного в твердую фазу с выходом около 90 % [59].

§ 6. СИНТЕЗ ПУТЕМ ПОЛНОГО УСТРАНЕНИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ ИЗ БЕЗВОДНЫХ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСОВ

В предыдущей главе нами была сформулирована сущность метода «принудительного» образования сольватокмплесков. На широком круге примеров показаны приемы, используемые для получения этих соединений. Из анализа литературных данных следует, что для «принудительного» образования сольватокмплесков исследователи чаще всего используют путь дегалогенирования соответствующих комплексов солями серебра. Этот же путь весьма эффективен и для превращения галогенидных комплексов в однородные сольватокмплески.

Одним из наиболее интересных примеров такого рода синтезов может служить превращение $K_2[PtCl_4]$ в $[Pt(H_2O)_4](ClO_4)_2$, осуществленное в работах Элдинга [60—62]. Синтезы по получению аквокомплесков не являются предметом рассмотрения данной главы. Однако методика, примененная в работе [60], может быть с успехом использована и при работе с неводными растворителями. Она заключается в следующем: 3.5 г (8.5 ммоль) $K_2[PtCl_4]$ добавляют к 400 мл 1.00 М раствора хлорной кислоты. Смесь продувают аргоном для предотвращения окисления и помещают в закрытый от света воздушный термостат при $70^\circ C$. Через 1.5 ч весь тетрахлороплатинат(II) калия растворяется. К полученному раствору небольшими порциями добавляют 400 мл 0.2 М раствора перхлората серебра.

has been and continues to be fascinating, useful, and great fun.

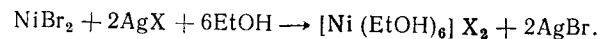
Полученную реакционную массу перемешивают в течение 6 сут. Затем отфильтровывают хлорид серебра, а избыток ионов Ag^+ удаляют с помощью электролиза. В этой же работе [60] в качестве дегаллоидирующего $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ реагента автор предлагает использовать перхлорат ртути. В более поздней работе [63], также посвященной получению $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$, отмечается, что в синтезе с $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ реакция на начальной стадии идет быстро, но ион Hg^{2+} не может до конца устранить все галогенидные ионы из $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Напротив, дегаллоидирование с использованием перхлората серебра приводит к полному связыванию хлоридных ионов. Однако реакция осложняется выпадением малорастворимого $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$. Авторы [63] показали, что для синтеза $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ путем полного дегаллоидирования целесообразно совместное применение перхлоратов ртути и серебра. Реакция идет относительно быстро и завершается образованием аквокомплекса $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$.

В литературе есть примеры синтезов однородных сольватокм-плексов путем дегаллоидирования соединений, содержащих одновременно координированные галогенид-ионы и молекулы растворителя. Известно, что PdCl_2 относительно легко растворяется в нитрилах, ДМФА и ДМСО с образованием комплексов типа $[\text{Pd}(\text{растворитель})_2\text{Cl}_2]$, которые могут быть выделены в твердую фазу [1, 64]. В обзоре [65] отмечается, что реакция $[\text{Pd}(\text{RCN})_2\text{Cl}_2]$ с солями серебра в избытке соответствующего органонитрила представляет собой простой путь синтеза комплексов $[\text{Pd}(\text{RCN})_4]^{2+}$. Именно так в работах [66, 67] был получен тетраацетонитрильный комплекс платины(II):



С использованием этого же приема Вейланд и Шрамм [17] синтезировали однородные комплексы палладия(II) с ДМСО, ДМФА и ДМАА.

Для получения сольватокм-плексов можно использовать безводные галогениды металлов. Так, в работе [68] прием дегаллоидирования был использован для синтеза гексаэтанольного комплекса $[\text{Ni}(\text{EtOH})_6]\text{X}_2$ (где $\text{X}=\text{ClO}_4, \text{NO}_3$). Реакция описывается уравнением



Бромид серебра отфильтровывают, а растворитель удаляют в вакууме. В качестве дополнительных примеров получения однородных сольватокм-плексов путем полного дегаллоидирования солей можно привести данные работ [69, 70] по устранению хлоридных ионов из CoCl_2 и CuCl_2 в метиловом спирте.

В ряде работ Гроеневельд с сотрудниками разработали метод синтеза однородных сольватокм-плексов путем дегаллоидирования безводных галогенидов металлов кислотами Льюиса — хлоридами бора(III), алюминия(III), галлия(III), индия(III), таллия(III), олова(IV), сурьмы(V) и железа(III) (см. таблицу).

Среди путей синтеза однородных сольватокм-плексов, не получивших значительного развития в практике препаративной коор-

Однородные сольватокм-плексы и пути их синтеза

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Применение
$[\text{Cu}(\text{TMII})_4](\text{ClO}_4)_2$	[71, 72]	Дегидратация гидратированного перхлората ТЭОФ или ДМН с последующим добавлением ГМП	Выход 91 % [72]
$[\text{CuA}_4](\text{ClO}_4)$ A = Py, γ -Pic	[73]	Замещение воды в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ в растворе соответствующего A в присутствии металлической меди	Кристаллизация из хлороформа
A = Py	[74]	Замещение ацетонитрила в $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$ молекулами пиридина	Кристаллизация из ДМСО [78]
$[\text{CuA}_4]\text{B}_2$ A = Py, γ -Pic	[75]	Растворение CuB_2 в эфире с последующим прибавлением стехиометрических количеств соответствующего A	
$[\text{Cu}(\text{DMCO})_4](\text{CuX}_4)$ X = Cl, Br	[76, 77]	Растворение безводного CuX_2 в ДМСО и осаждение образующегося комплекса бензолом	
$[\text{Cu}(\text{DMCO})_4](\text{ClO}_4)_2$	[56, 58, 78]	Растворение гидратированного перхлората меди в ацетоне с последующим добавлением ДМСО [56]; кипячение гидратированного перхлората меди в ДМСО с последующим удалением растворителя в вакууме [58, 78]	
$[\text{Cu}(\text{DMCO})_6](\text{BF}_4)_2$	[79]	Растворение гидратированного тетрагидробората меди в ДМСО с последующим удалением растворителя в вакууме	
$[\text{Cu}\{\text{OPMe}(\text{OPr}_2)\}_4](\text{ClO}_4)_2$	[49]	Дегидратация гидратированного перхлората меди(II) ТЭОФ с последующим добавлением лиганда	Малорастворимо в CHCl_3 , CCl_4 ; хорошо растворимо в MeNO_2 , Me_2CO
$[\text{Cu}(\text{MeCN})_n]\text{X}$ $n=4, \text{X}=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$; $n=6, \text{X}=\text{NO}_3$	[14, 15, 21, 27]	Окисление меди NO^+BF_4^- [14, 15], $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ или $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ [27],	Данное соединение хорошо растворимо в Me_2CO [81] и смеси MeOH с MeCN [82]; в [80] при-

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$n=4$, $X=ClO_4$, BF_4 , PF_6	[27, 83—86]	$AgNO_3$ [24] в ацетонитриле	Водится рентгеноструктурный анализ $[Cu(MeCN)_4](ClO_4)$; в [27] способ окисления солями трифенилкарбония и аридиазония не рекомендован в качестве пренаративного
$n=4$, $X=ClO_4$, BF_4	[35, 87]	Взаимодействие Cu_2O с HX или $BF_3 \cdot OEt_2$ [27] в ацетонитриле	
$n=4$, $X=BF_4$	[55]	Взаимодействие безводных солей с ацетонитрилом в присутствии металлической меди	
$n=4$, $X=BCl_4$, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$, $InBr_3$, $TlBr_3$, $1/2(SnCl_4)$, $1/2[Sn(NCS)_6]$	[88—93]	Замещение толуола в $Cu(BF_4) \cdot (C_6H_5Me)_3$	
$[Cu(RCN)_4](BF_4)$ $R=Et, Bz, Ph$	[27]	Дегалогенирование безводных солей соответствующих кислотами Льюиса в ацетонитриле	
$[Cu(MeCN)_n](ClO_4)_2$ $n=4$	[94]	Взаимодействие Cu_2O с $BF_3 \cdot OEt_2$ в среде соответствующего органического нитрила	
$n=6$	[38]	Дегидратация гидратированного перхлората меди $T_2O \cdot F$ с последующим добавлением ацетонитрила	
$[Cu(RCN)_6](SbCl_6)_2$ $R=Pr, Bu, Ph$	[95, 96]	Дегидратация $[Cu(H_2O)_6](ClO_4)_2$ фосфорным ангидридом в ацетонитриле	
$[Cu(MeOH)_6](ClO_4)_2$	[70]	Дегалогенирование безводного $CuCl_2$ посредством $SbCl_5$ в среде соответствующего органического нитрила	
$[Cu(MeOH)_6](SO_3CF_3)_2$	[97]	Дегалогенирование безводного $CuCl_2$ перхлоратом серебра в метаноле	
		Дегидратация гидратированной соли в среде $TMOF$	Соединение получено в растворе; состав установлен методом ЯМР

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[Cu(EtOH)_6](ClO_4)_2$	[48]	Дегидратация гидратированного перхлората $T_2O \cdot F$	В комплексах молекулы лиганда координированы по карбонильному атому кислорода
$[Cu(AcOH)_6]X_2$ $X=ClO_4, NO_3, BF_4$	[39]	Дегидратация гидратированных солей уксусным ангидридом	
$[CuL_6](SbCl_6)$ $L=EtOAc, Me_2CO$	[98]	Замещение нитрометана в $[Cu(MeNO_2)_6](SbCl_6)$ в среде соответствующего L	
$[Ag(TMP)_2](ClO_4)$	[72]	Растворение перхлората серебра в избытке ГМП	
$[Ag(TMP)](ClO_4)$	[72]	Взаимодействие перхлората серебра в ацетоне со стехиометрическим количеством ГМП и осаждение образующегося комплекса эфиром	
$[AgPy_2]X$ $X=ClO_4, NO_3$	[99, 100]	Взаимодействие соответствующих солей серебра с избытком пиридина [99] или со смесью пиридина с ацетонитрилом [100]	
$[Ag(DMCO)_2](ClO_4)$	[101]	Добавление избытка $DMCO$ к раствору перхлората серебра в ацетоне с последующим удалением растворителя в вакууме	
$[AgL_2](NO_3)$ $L=DMFA, DMAA$	[34]	Растворение нитрата серебра в избытке ДМФА (DMAA) с последующим осаждением комплекса бензолом	
$[Ag(MeCN)_4]X$ $X=NO_3, ClO_4$	[102]	Растворение AgX в ацетонитриле	Хорошо растворимо в $MeCN$, $EtOH$ Нитратный комплекс существует в растворе при концентрации меньше 4 М [102]; рентгеноструктурное исследование комплекса $[Ag(MeCN)_4](ClO_4)$ приведено в [103]

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{Ag}(\text{RCN})_n]\text{X}$ R = Me, $n=2$, X = TiCl_4 R = Me, $n=4$, X = SbCl_5	[88] [89—91]	Дегалогирование хлорида серебра соответствующей кислотой Льюиса в ацетонитриле	Данный способ синтеза не рекомендован в качестве препаративного Выход количественный Получение безводного тетрафторбората серебра см. [105]
R = Me, Et, Vz, $n=4$, X = BF_4	[27]	Взаимодействие Ag_2O с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в среде соответствующего органического нитрила	
R = Me, $n=4$, X = BF_4	[27]	Окисление металлического серебра $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ или $\text{AgN}^+\text{BF}_4^-$ в ацетонитриле	
$[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3](\text{ClO}_4)$	[104]	Взаимодействие суспензии безводного AgClO_4 с диоксаном	
$[\text{AgL}_n](\text{BF}_4)$ $n=3$, L = $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, Et_2O , $\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe}$; $n=4$, L = PhCN $[\text{Au}(\text{MeCN})_n](\text{SbCl}_6)$ $n=2, 3$	[27] [89—91, 106]	Растворение безводного AgBF_4 в соответствующем L	
$[\text{Au}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$	[20]	Дегалогирование безводного хлорида посредством SbCl_5 в ацетонитриле	Выход 92 %; хорошо растворимо в MeNO_2
$[\text{BeL}_4]\text{X}_2$ L = DMCO , DMFA , DMAA , X = ClO_4	[107—109]	Окисление золота перхлоратом серебра в ацетонитриле	
L = D_2AAA , X = ClO_4 , L = DMFA , X = ClO_4 , NO_3	[140] [141]	Дегидратация $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_2$ ТЭОФ или ДМП в среде уксусной кислоты	
$[\text{Be}(\text{MeCN})_n]\text{X}_2$ $n=4$, X = TiCl_4 $n=4$, X = $1/2(\text{SnCl}_4)$	[88] [89—91]	Дегалогирование безводного хлорида соответствующей кислотой Льюиса в ацетонитриле	
$[\text{M}(\text{TMF})_4]\text{X}_2$ M = Mg, Ca, Sr, Ba, X = ClO_4 M = Mg, X = BF_4 , BPh_4 , M = Ca, X = BF_4 , M = Sr, X = ClO_4	[71, 72] [151]	Дегидратация гидратированных перхлоратов соответствующих металлов ТЭОФ или ДМП в среде уксусной кислоты [71] с последующим добавлением ГМП	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{MgL}_6](\text{ClO}_4)_2$ L = DMFA , TMF	[113—115]	Дегидратация гидратированного перхлората ТЭОФ с последующим добавлением соответствующего L	Соединение охарактеризовано рентгеноструктурным анализом Малорастворимо в CHCl_3 , CCl_4 , хорошо растворимо в MeNO_2 , Me_2CO , EtOH , диоксане
$[\text{Mg}(\text{DMFA})_6](\text{ClO}_4)_2$	[116]	Взаимодействие безводного перхлората магния с ДМФА	
$[\text{M}\{\text{OPrMe}(\text{OPr})_2\}_4](\text{ClO}_4)_2$ M = Mg, Ca, Sr	[49]	Дегидратация соответствующих гидратированных перхлоратов ТЭОФ с последующим добавлением $\text{OPrMe} \cdot (\text{OPr})_2$	
$[\text{M}(\text{MeCN})_n]\text{X}_2$ M = Mg, $n=6$, X = BCl_4 , AlCl_4 , GaCl_4 , InCl_4 , TiCl_4 , FeCl_4 , InBr_4 , TlBr_4 , FeBr_4 , M = Ca, $n=6$, X = InCl_4 , TiCl_4 , InBr_4 ; $n=7$, X = AlCl_4 , GaCl_4 , FeCl_4 ; $n=8$, X = BCl_4 , M = Sr, $n=7$, X = AlCl_4 , InCl_4 , $n=8$, X = TiCl_4 , FeCl_4 , M = Ba, $n=8$, X = GaCl_4 , InCl_4 , TiCl_4 , FeCl_4 , M = Mg, Ca, $n=6$, 7, X = $1/2(\text{SnCl}_6)$; M = Sr, $n=6$, 8, X = $1/2(\text{SnCl}_6)$, M = Mg, $n=6$, X = $1/2[\text{Sn}(\text{NCS})_6]$ $[\text{Mg}(\text{RCN})_6](\text{SbCl}_6)_2$ R = Pr, Bu, Ph	[88, 93] [88] [88] [89, 91] [92] [95]	Дегалогирование безводных солей соответствующими кислотами Льюиса в ацетонитриле	
$[\text{Mg}(\text{MeOH})_6](\text{ClO}_4)_2$	[117]	Дегидратация $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ посредством ДМП	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[Mg(ROH)_6](ClO_4)_2$ R = Me, Et	[118—120]	Растворение безводного перхлората магния в соответствующем спирте	Соединения получены в растворе; состав установлен с помощью метода ЯМР
$[M(CROH)_6]X_2$ M = Mg, NO ₃ , BF ₄ R = Me, X = ClO ₄ , M = Mg, R = Et, X = ClO ₄ , NO ₃ ; M = Ca, R = Et, X = NO ₃	[50] [48]	Дегидратация соответствующих гидратированных солей ТЭОФ (ТМОФ [50])	
$[Mg(TTФ)_6] (FeCl_3)$	[121]	Дегалогенирование $[Mg(TTФ)_2Cl_2]$ посредством FeCl ₃ в TTФ	
$M(ClO_4)_2 \cdot 2C_4H_8O_2$	[122]	Взаимодействие $M(ClO_4)_2$ с диоксидом	Малорастворимо в Et ₂ O; хорошо растворимо в ROH, Me ₂ CO, TTФ; в [122] нет данных о структуре полученных соединений
$[Mg(AcOH)_6]X_2$ X = ClO ₄ , NO ₃ , BF ₄	[39]	Дегидратация гидратированных солей уксусным ангидридом	В комплексе молекулы сольват-лигандов координированы по карбонильному атому кислорода
$[M(EtOAc)_6] (SbCl_6)_2$ M = Mg, Ca	[123]	Дегалогенирование безводных хлоридов посредством SbCl ₅ в смеси этилацетат—нитрометан	
$[M(Me_2CO)_6] (M'Cl_4)_2$ M = Mg, Ca, Sr, M' = In, Fe	[124]	Дегалогенирование безводных хлоридов соответствующей кислотой. Льюиса в смеси нитрометана с ацетоном	
$[M(RNO_2)_6]X_2$ M = Mg, Ca, R = Ph, X = SbCl ₆ M = Mg, Ca, Sr, R = Me, X = SbCl ₆	[125] [126]	Дегалогенирование безводных хлоридов соответствующей кислотой	
$[M(TMP)_6]X_2$ M = Mg, R = Me, X = FeCl ₄ M = Zn, X = BF ₄ , BPh ₄ , ClO ₄ M = Cd, X = BF ₄ , ClO ₄	[127] [74, 112, 128, 129] [112]	Льюиса в смеси нитробензола с нитрометаном или в нитрометане Дегидратация гидратированных солей ТЭОФ или ДМП с последующим добавлением ГМП	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[ZnA_n]B_2$ $n=4$, A = Py, γ-Pic, B = CF ₃ CO ₂ , CCl ₃ CO ₂ $n=6$, A = Py, B = ClO ₄	[75] [130] [56, 58, 78, 101]	Взаимодействие ZnB ₂ с 4A в растворе эфира Растворение гидратированного перхлората цинка в избытке пиридина Взаимодействие гидратированного или безводного перхлората цинка с избытком ДМСО [58] или со смесью ДМСО с ацетоном [101] с последующим удалением избытка растворителя в вакууме или кристаллизацией комплекса после охлаждения	Кристаллизация из CHCl ₃ В [101] указано на несовершенство методики [58]; кристаллизация из ДМСО [78]
$[M(ДМСО)_6] (BF_4)_2$ M = Zn, Cd	[79]	Взаимодействие гидратированного тетрафторбората цинка с избытком ДМСО с последующим удалением растворителя в вакууме Электросинтез	Выход 80—90 %, считая на растворенный металл
$[Cd(ДМСО)_6] (ClO_4)_2$	[25, 26] [401]	Дегидратация гидратированного перхлората кадмия ДМП в растворе ацетона с последующим добавлением ДМСО	
$[Hg(ДМСО)_6] (ClO_4)_2$	[101]	Растворение гидратированного перхлората ртути в этаноле с последующим добавлением ДМСО	
$[ML_n] (BF_4)_2$ M = Zn, L = ДМФА; M = Cd, L = ДМАА $[ZnL_n] (ClO_4)_2$ $n=6$, L = ДМФА, ДМАА $n=5$, L = ТМФ	[131] [432] [129]	Дегидратация гидратированных солей ТЭОФ с последующим добавлением соответствующего амида Дегидратация гидратированного перхлората ТЭОФ с последующим добавлением соответствующего L	Выход 75—90 %

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[M(MeCN)_6]X_2$ M = Zn, X = GaCl ₃ , InCl ₃ , TlCl ₃ , FeCl ₃ , InBr ₃ , TlBr ₃ , $1/2[Sn(NCS)_6]$	[88, 92, 93]	Дегалогирование безводных солей соответствующей кислотой Льюиса в среде ацетонитрила	
$[Zn(RCN)_6] [SbCl_6]_2$ R = Pr, Bu, Ph	[88, 92] [95]	Дегалогирование безводного хлорида цинка посредством SbCl ₅ в среде соответствующего нитрила	
$[Hg(MeCN)_4] (TlCl_4)_2$	[88]	Дегалогирование безводного хлорида ртути посредством TlCl ₃ в ацетонитриле	
$[M(ROH)_6]X_2$ M = Zn, Cd, R = Me, Et, X = = ClO ₄ , NO ₃ , BF ₄	[43, 50]	Дегидратация гидратированных солей ТЭОФ или ТМОФ	
$[Zn(MeOH)_6] (ClO_4)_2$	[53]	Растворение безводного перхлората цинка в метаноле	Соединение получено в растворе; состав подтвержден с помощью метода ЯМР
$[Zn(C_4H_9O_2)_6] (ClO_4)_2$	[130, 133]	Растворение гидратированного перхлората в избытке диоксиана	
$[Zn(AcOH)_6]X_2$ X = ClO ₄ , NO ₃ , BF ₄	[39]	Дегидратация гидратированных солей уксусным ангидридом	В комплексе молекула сольват-лиганда координирована по карбонильному атому кислорода
$[ZnL_6]X_2$ L = EtOAc, X = SbCl ₅ L = Me ₂ CO, X = FeCl ₃ , InCl ₃ L = MeNO ₂ , X = SbCl ₅ L = PhNO ₂ , X = SbCl ₅ L = (TMH) ₆ (ClO ₄) ₃ M = Sc, Y, La, Ce—Lu	[123] [124] [126] [125] [134] [135]	Дегалогирование безводного хлорида цинка соответствующей кислотой Льюиса в смеси L с нитрометаном Дегалогирование безводных хлоридов посредством AgClO ₄ в этаноле с последующим добавлением ГМП Растворение гидратированных перхлоратов в этаноле с последующим добавлением ГМП	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$M(DMCO)_7, 3(CF_3SO_3)_3$ M = La—Lu, Y	[136]	Дегидратация M(CF ₃ SO ₃) ₃ ·9H ₂ O посредством ТЭОФ в ДМСО	С помощью метода ИК-спектроскопии доказано, что в этих комплексах анион не координирован к ионам металлов
$[M(DMCO)_n] (ClO_4)_3$ n = 7, M = Sm, Gd, Y; n = 8, M = La, Ce, Pr, Nd $M_n(TMCO)_m (NO_3)_l$ M = La, n = 1, m = 4, l = 3; M = Nd, Sm, n = 2, m = 7, l = 6; M = Gd, Dy, Eu, Yb, n = 2, m = 6, l = 6 [Sc(DMCO) ₆] (ClO ₄) ₃	[137] [138]	Растворение гидратированного перхлората в метаноле с последующим добавлением ДМСО Дегидратация гидратированных нитратов ДМП в этаноле с последующим добавлением ТМСО	
$[Sc(DMCO)_6] (ClO_4)_3$	[139]	Растворение Sc(ClO ₄) ₃ ·7H ₂ O в ацетоне с последующим добавлением ДМСО	В [138] допускается возможность координации NO ₃ к ионам металлов
$M(PF_6)_3 \cdot 8DMFA$ M = La—Lu, Y	[140]	Взаимодействие концентрированных водных растворов соответствующих гексафторфосфатов с избытком ДМФА и последующей дегидратацией ТЭОФ	Хорошо растворимо в MeNO ₂ , MeCN, Me ₂ CO, MeOH, H ₂ O; не растворимо в C ₆ H ₆
$[ScL_6] (ClO_4)_3$ L = DMФА, ДМАА	[141]	Растворение гидратированного перхлората в избытке L с последующим удалением растворителя	
$[YL_6] (ClO_4)_3$ L = TMФ, ДМАА, ДЭАА	[59, 60]	Дегидратация гидратированного перхлората ТЭОФ с последующим добавлением соответствующего L	
$[LuL_6] (ClO_4)_3$ L = ДМАА, ДЭАА	[142]	Дегидратация гидратированных перхлоратов с последующим добавлением ДМАА (ДЭАА)	
$[ScL_6] (ClO_4)_3$ L = DMCO, DMФА, ДЭФА, ДМАА, ДЭАА	[143, 144]	Дегидратация гидратированного перхлората ТЭОФ с последующим добавлением соответствующего L	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$L = \text{TMФ}$ $L = \text{OPMe(OMe)}_2$ $\text{La(MeCN)}_9(\text{SbCl}_6)_3$	[145, 146] [147] [148]	Дегалогидирование безводного хлорида SbCl_5 в ацетонитриле	Состав комплексов не установлен
$[\text{Nd}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)_3$	[149, 150]	Растворение безводного $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ в ацетонитриле	
$[\text{Eu}(\text{MeCN})_x]\text{Y}_2$ $\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{MeCN}$ $\text{M} = \text{Er, Pr}$	[18, 19] [151]	Окисление европия NO^+Y^- в ацетонитриле Дегидратация гидратированных солей молекулярными ситами в ацетонитриле	
$[\text{UO}_2(\text{ГМП})_4](\text{ClO}_4)_2$	[152]	Дегидратация гидратированного перхлората TЭОФ с последующим добавлением ГМП	В [158] приводится кристаллическая и молекулярная структуры диметилсульфоксидного комплекса Выход 89 %
$[\text{UO}_2\text{L}_5](\text{ClO}_4)_2$ $\text{L} = \text{DMCO, DMФA, DMAA, ДЭAA, TMФ, ТЭФ}$	[153—158]	Дегидратация соответствующих гидратированных перхлоратов TЭОФ с последующим добавлением соответствующего L	
$[\text{M}(\text{ГМП})_4](\text{ClO}_4)_3$ $\text{M} = \text{Al}$ $\text{M} = \text{Al, In}$	[72] [71] [159]	Дегидратация гидратированных перхлоратов ДМП или TЭОФ с последующим добавлением ГМП	
$[\text{Al}(\text{DMCO})_6](\text{ClO}_4)_3$	[56, 159, 160]	Дегидратация гидратированных перхлората алюминия TЭОФ с последующим добавлением DMCO	Выход 80—90 %, считая на растворенный металл
$[\text{M}(\text{DMCO})_6](\text{ClO}_4)_3$ $\text{M} = \text{Ga, In}$	[25, 26]	Взаимодействие DMCO с растворами перхлоратов в ацетоне Электросинтез	
$[\text{In}(\text{DMCO})_6](\text{BF}_4)_3$			

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{InL}_9](\text{ClO}_4)_3$ $\text{L} = \text{DMCO, DMAA}$ $[\text{M}(\text{DMФA})_6](\text{ClO}_4)_3$ $\text{M} = \text{Al, Ga}$ $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$	[33] [161, 162] [159, 160]	Взаимодействие безводного перхлората индия с соответствующим L Дегидратация гидратированных перхлоратов посредством ДМП с последующим добавлением DMФA Взаимодействие DMФA с растворами соответствующих гидратированных перхлоратов в ацетоне	Кристаллизация из DMФA
$[\text{Al}(\text{DMФA})_6](\text{SbCl}_6)_3$	[163]	Дегалогидирование безводного хлорида алюминия посредством SbCl_5 в DMФA	
$[\text{M}(\text{TMФ})_6](\text{ClO}_4)_3$ $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ $\text{M}(\text{MeCN})_9(\text{SbCl}_6)_3$ $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ $[\text{In}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_3$	[164] [148] [25, 26]	Дегидратация гидратированных перхлоратов TЭОФ с последующим добавлением TMФ Дегалогидирование безводных хлоридов SbCl_5 в ацетонитриле Электросинтез	
$[\text{Al}(\text{MeOH})_6]\text{X}_3$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3$ $\text{X} = \text{ClO}_4$	[32] [53]	Растворение безводного AlX_3 в метаноле Дегидратация гидратированного перхлората цеолитами за 150 ч	Выход 80—90 %, считая на растворенный металл Комплексы получены в растворе; состав доказан с помощью метода ЯМР
$[\text{Ti}(\text{MeCN})_2](\text{SbCl}_6)$	[89—91]	Дегалогидирование безводного хлорида посредством SbCl_5 в ацетонитриле	
$[\text{Ti}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_3$ $[\text{SnL}_9](\text{ClO}_4)_2$ $\text{L} = \text{DMCO, } n=4;$ $\text{L} = \text{DMФA, } n=3$	[25, 26] [165]	Окисление титана посредством HBF_4 в DMCO Дегидратация гидратированного перхлората олова TЭОФ в этаноле с последующим добавлением соответствующего L	
			Хорошо растворимо в DMФA , MeCN , MeNO_2 ; нерастворимо в CHCl_3 , EtOH , TГФ

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ $[\text{Pb}(\text{ГМП})_3] (\text{ClO}_4)_2$	[166] [72]	Электросинтез Дегидратация гидратированного перхлората ДМП в среде ацетона с последующим добавлением ГМП Взаимодействие $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ с диоксидом	Выход 90 % Малорастворимо в Et_2O ; хорошо растворимо в RON , Me_2CO , ТГФ; в [122] нет данных о структуре полученного продукта Выход 80—90 %, считая на растворенный металл Кристаллизация из ДМСО
$[\text{V}(\text{DMCO})_6] (\text{BF}_4)_2$ $[\text{V}(\text{DMCO})_6] (\text{ClO}_4)_3$	[25, 26] [167]	Электросинтез Добавление ДМСО к водному раствору перхлората ванадия; упаривание части растворителя и фильтрование выпавшего осадка Дегалогидирование безводного хлорида посредством SbCl_5 в ацетонитриле	
$\text{V}(\text{MeCN})_9(\text{SbCl}_6)_3$	[168, 169]	Дегидратация гидратов соответствующих галогенидов ТЭОФ или ТМОФ	
$\text{VBBr}_2 \cdot 6\text{EtOH}$ $\text{VI}_2 \cdot 6\text{MeOH}$	[170]	Взаимодействие $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{TГФ})_6] \cdot [\text{AlCl}_3\text{Et}_2]$ с метанолом	В тексте авторы указывают, что молекулы спирта составляют внутреннюю сферу комплекса
$[\text{V}(\text{MeOH})_6]\text{Cl}_2$ $[\text{V}(\text{MeOH})_6]\text{Cl}_3$	[171]	Растворение безводного VCl_3 в метаноле с последующим удалением растворителя в вакууме	
$[\text{Cr}(\text{ГМП})_6] (\text{ClO}_4)_3$	[172]	Дегидратация гидратированного перхлората ДМП с последующим добавлением ГМП	Выход 81 %
$[\text{Cr}(\text{DMCO})_6] (\text{BF}_4)_3$ $[\text{Cr}(\text{DMCO})_6] \text{X}_3$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{Br}$	[25, 26] [57, 58, 172—174]	Электросинтез Растворение солей ДМСО с последующей отгонкой растворителя	Выход 80—90 %, считая на растворенный металл

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{Cr}(\text{DMCO})_6] \text{X}_3$ $\text{X} = \text{Cl}$ $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$	[175] [176]	Барботирование газообразного HCl [175]; добавление водных растворов KBr или KI [176] к растворам $[\text{Cr}(\text{DMCO})_6] \text{X}_3$ (где $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) в ДМСО	Соединение два раза кристаллизуется из ДМФА
$[\text{CrL}_6] (\text{ClO}_4)_3$ $\text{L} = \text{DMCO}, \text{DMFA}$	[177]	Нагревание гидратированного перхлората хрома в изопропанол в присутствии соответствующего L	
$[\text{Cr}(\text{DMFA})_6] (\text{ClO}_4)_3$	[178]	Растворение безводного $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ в ДМФА при 100 °С	
$[\text{Cr}(\text{DMAA})_6] (\text{ClO}_4)_3$	[179]	Дегидратация гидратированного перхлората ДМП с последующим добавлением ДМАА	
$[\text{Cr}(\text{MeCN})_6] (\text{BF}_4)_3$ $\text{Cr}(\text{MeCN})_9(\text{SbCl}_6)_3$	[25, 26] [148]	Электросинтез Дегалогидирование безводного хлорида хрома посредством SbCl_5 в ацетонитриле	
$[\text{Cr}(\text{MeOD})_6] (\text{O}_3\text{SCF}_3)$	[180]	Взаимодействие MeOD и HO_3SCF_3 с ацетатом хрома; удаление растворителя в вакууме с последующим двукратным повторением этого процесса	
$[\text{Cr}(\text{TГФ})_6] (\text{BF}_4)_3$	[181]	Дегалогидирование $[\text{Cr}(\text{TГФ})_3\text{Cl}_3]$ тетрафторборатом серебра в ТГФ	Соединение получено в растворе разлагается при попытках выделения в твердую фазу
$[\text{Mo}_2(\text{MeCN})_8] (\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$	[182]	Растворение $[\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2] \cdot (\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ в ацетонитриле	
$[\text{Mn}(\text{ГМП})_4] \text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4$ $\text{X} = \text{BF}_4$	[71, 72] [112]	Дегидратация гидратированной соли ТЭОФ или ДМП с последующим добавлением ГМП	
$\{\text{MnA}_4\} \text{B}_2$ $\text{A} = \text{Py}, \gamma\text{-Pic}$ $\text{B} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CCl}_3\text{CO}_2$	[75]	Взаимодействие MB_2 с 4A в растворе эфира	Кристаллизация из CHCl_3

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{Mn}(\text{DMCO})_6](\text{BF}_4)_2$	[25, 26]	Окисление металлического марганца HBF_4 в DMCO	
$[\text{Mn}(\text{DMCO})_6]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4$ $\text{X} = \text{Br}$, I $\text{X} = \text{BF}_4$	[56, 57, 78, 114] [174] [79]	Растворение гидратированной соли в ацетоне с последующим добавлением DMCO или в DMCO с последующим удалением растворителя в вакууме	
$[\text{Mn}(\text{DMCO})_4](\text{MnCl}_4)$	[76, 77]	Растворение безводного хлорида марганца в DMCO и осаждение образующегося комплекса этанолом	
$[\text{MnL}_6](\text{ClO}_4)_3$ $\text{L} = \text{DMCO}$, DMFA	[183, 184]	Растворение $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в L и осаждение комплекса хлорной кислотой	
$[\text{Mn}(\text{MeCN})_6](\text{ClO}_4)_2$	[51]	Дегидратация $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ молекулярными ситами в ацетонитриле	
$[\text{Mn}(\text{MeCN})_6]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{AlCl}_4$, GaCl_4 , InCl_4 , TlCl_4 , FeCl_4 $\text{X} = \text{InBr}_4$, TlBr_4 , FeBr_4 $\text{X} = 1/2[\text{Sn}(\text{NCS})_6]$ $\text{X} = 1/2[\text{SnCl}_6]$	[88] [93] [92] [89—91] [185]	Дегалондирование безводных солей соответствующими кислотами Льюиса в ацетонитриле	
$[\text{Mn}(\text{MeCN})_6](\text{MnI}_4)$			
$[\text{Mn}(\text{ROH})_6]\text{X}_2$ $\text{R} = \text{Me}$, Et , $\text{X} = \text{ClO}_4$, NO_3 , BF_4	[48, 50]	Растворение безводного иодида марганца в ацетонитриле	
$[\text{Mn}(\text{AcOH})_6]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4$, NO_3 , BF_4	[39]	Дегидратация $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ уксусным ангидридом	В комплексе молекула сольват-лиганда координирована по карбонильному атому кислорода
$[\text{MnL}_6]\text{X}_2$ $\text{L} = \text{EtOAc}$, $\text{X} = \text{SbCl}_6$ $\text{L} = \text{MeNO}_2$, $\text{X} = \text{SbCl}_6$, FeCl_4 $\text{L} = \text{PhNO}_2$, $\text{X} = \text{SbCl}_6$	[423] [126, 127] [125]	Дегалондирование безводного хлорида марганца соответствующими кислотами Льюиса в смеси L с нитрометаном	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{CO})_6]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{InCl}_4$, FeCl_4	[124]	Дегалондирование безводного хлорида марганца соответствующими кислотами Льюиса в смеси ацетона с нитрометаном	
$[\text{Fe}(\text{TMII})_n]\text{X}_m$ $n=4$, $m=2$, 3, $\text{X} = \text{ClO}_4$ $n=4$, $m=2$, $\text{X} = \text{BPh}_4$, BF_4 $n=6$, $m=3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$ $[\text{FeA}_4]\text{Cl}_2$ $\text{A} = \text{Py}$, $\gamma\text{-Pic}$, $\beta\text{-Pic}$, изохинолин	[74, 72] [112, 186] [72] [187, 188]	Дегидратация гидратированных солей FeO_4 или DMF с последующим добавлением TMII	
$[\text{FeA}_4]\text{X}_3$ $\text{A} = \text{Py}$, $\text{X} = \text{Br}$, I; $\text{A} = \gamma\text{-Pic}$, $\text{X} = \text{I}$ $[\text{Fe}(\gamma\text{-Pic})_4]\text{Cl}_2$	[22] [189]	Растворение безводного хлорида железа(II) в соответствующем A	
$[\text{Fe}(\text{DMCO})_6]\text{X}_m \cdot n\text{DMCO}$ $\text{X} = \text{ClO}_4$, $n=0$, $m=2$ $\text{X} = \text{BF}_4$, $n=0$, $m=2$ $\text{X} = \text{ClO}_4$, $n=0$, $m=3$ $\text{X} = \text{NO}_3$, $n=0$, $m=3$ $\text{X} = \text{ClO}_4$, $n=4$, $m=3$	[56] [79] [56, 57, 174] [58]	Окисление железа соответствующим X_2 в метаноле с последующим добавлением 4A Дегидратация $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ посредством DMF в среде этанола с последующим добавлением $\gamma\text{-Pic}$ Растворение гидратированной соли в DMCO с последующим удалением избытка растворителя в вакууме	
$[\text{Fe}(\text{DMCO})_6](\text{BF}_4)_3$	[25, 26]	Электролиз	Выход 80—90 %, считая на растворенный металл В [194] приводится рентгено-структурный анализ
$[\text{Fe}(\text{DMFA})_6]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4$	[190]	Растворение гидратированного перхлората в DMFA , отгонка воды и осаждение комплекса эфиром или тексаном	
$\text{X} = \text{SbCl}_6$	[163]	Дегалондирование безводного хлорида железа(II) посредством SbCl_5 в смеси растворителей DMFA с CCl_4	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$\text{Fe}(\text{MeCN})_n\text{X}_2$ $n=6$, $\text{X}=\text{BCl}_4$, AlCl_4 , GaCl_4 , InCl_4 , TiCl_4 , FeCl_4 , InBr_4 , TlBr_4 , FeBr_4 , $\frac{1}{2}[\text{Sn}(\text{NCS})_6]$, $\frac{1}{2}(\text{SnCl}_6)^-$; $n=7$, $\text{X}=\frac{1}{2}(\text{SnCl}_6)$ $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6](\text{ClO}_4)_2$	[88—93] [52] [192] [48] [123—127] [192, 193] [194] [195, 196] [196] [197]	Дегалогенирование безводных солей соответствующими кислотами Льюиса в ацетонитриле Дегидратация гидратированного перхлората молекулярными ситами в ацетонитриле Взаимодействие FeI_2 с иодом в ацетонитриле Дегидратация гидратированного перхлората ТЭОФ Дегалогенирование хлорида железа(II) соответствующей кислотой Льюиса в смеси L с нитрометаном Окисление железа соответствующим X_2 в растворе L Дегалогенирование $[\text{RuCl}_2(\text{DMCO})_4]$ перхлоратом серебра в смеси DMCO с этанолом Нагревание гидратированного хлорида рутения(III) в смеси DMCO с этанолом Дегалогенирование $[\text{Ru}(\text{DMCO})_6]\text{Cl}_3$ перхлоратом серебра в DMCO Дегидратация $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ посредством ТЭОФ в DMFA Окисление $[\text{Ru}(\text{DMFA})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ посредством $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ в DMFA	
$[\text{FeL}_6]\text{X}_2$ $\text{L}=\text{EtOAc}$, $\text{X}=\text{SbCl}_6^-$, $\text{L}=\text{Me}_2\text{CO}$, $\text{X}=\text{FeCl}_4^-$, InCl_4^- , $\text{L}=\text{MeNO}_2$, $\text{X}=\text{FeCl}_4^-$, SbCl_6^- , $\text{L}=\text{PhNO}_2$, $\text{X}=\text{SbCl}_6^-$ $[\text{FeL}_6](\text{FeX}_4)$ $\text{L}=\text{MeCN}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I ; $\text{L}=\text{EtOAc}$, MeNO_2 , $\text{X}=\text{Br}$ $[\text{Ru}(\text{DMCO})_6]\text{X}_2$ $n=2$, $\text{X}=\text{ClO}_4$ $n=3$, $\text{X}=\text{Cl}$ $n=3$, $\text{X}=\text{ClO}_4$	 [192, 193] [194] [195, 196] [196] [197]		
$[\text{Ru}(\text{DMFA})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_n$ $n=2$ $n=3$	 [196] [197]		

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{Co}(\text{TMPP})_4]\text{X}_2$ $\text{X}=\text{ClO}_4$, BF_4	[112, 128] [75]	Дегидратация гидратированных солей ТЭОФ или ДМП с последующим добавлением ГМП Взаимодействие CoV_2 с 4A в растворе эфира	Хорошо растворим в HCl_3 Кристаллизация из HCl_3
$[\text{CoA}_4]\text{B}_2$ $\text{A}=\text{Py}$, $\gamma\text{-Pic}$ $\text{B}=\text{CF}_3\text{CO}_2$, CCl_3CO_2 $[\text{Co}(\text{DMCO})_6]\text{X}_2$ $\text{X}=\text{ClO}_4$, NO_3 , BF_4 , I $[\text{Co}(\text{DMCO})_4](\text{CoCl}_4)$ $[\text{Co}(\text{DMCO})_6](\text{BF}_4)_3$	[56—58, 78—79, 174] [76, 77] [25, 26]	Растворение гидратированных солей в DMCO с последующим удалением избытка растворителя в вакууме Растворение безводного хлорида кобальта(II) в DMCO и осаждение комплекса этилацетатом Электросинтез	Выход 96 %; кристаллизация из смеси MeNO_2 — EtOAc Выход 80—90 %, считая на растворенный металл
$[\text{CoL}_6]\text{X}_2$ $\text{L}=\text{DMFA}$, ДЭФА , ДМАА , $\text{X}=\text{ClO}_4$, BF_4 $\text{L}=\text{DMFA}$, $\text{X}=\text{SbCl}_6$ $\text{L}=\text{DMAA}$, $\text{X}=\text{ClO}_4$	[131, 198] [163] [199] [38, 200, 201] [88—93] [185]	Дегидратация гидратированных солей кобальта ТЭОФ или ДМП с последующим добавлением соответствующего L Дегалогенирование безводного хлорида кобальта посредством SbCl_5 в DMFA Взаимодействие $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ с избытком DMAA с последующим удалением растворителя в вакууме Дегидратация $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ P_4O_{10} [38] или ДМП в MeCN Дегалогенирование безводных солей соответствующей кислотой Льюиса в ацетонитриле Растворение CoI_2 в ацетонитриле	Для получения чистого продукта процесс должен быть повторен три раза
$[\text{Co}(\text{MeCN})_6](\text{ClO}_4)_2$ $[\text{Co}(\text{MeCN})_6]\text{X}_2$ $\text{X}=\text{BCl}_4$, AlCl_4 , GaCl_4 , InCl_4 , TiCl_4 , FeCl_4 , $\frac{1}{2}[\text{Sn}(\text{NCS})_6]$, $\frac{1}{2}(\text{SnCl}_6)^-$ $[\text{Co}(\text{MeCN})_6](\text{CoI}_4)$	 [185]		

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{Co}(\text{RCN})_6] (\text{SbCl}_6)_2$ $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}$	[95]	Дегалонирование безводного хлорида посредством SbCl_5 в соответствующем органонитриле	В комплексе молекула сольват-лиганда координирована по карбонильному атому кислорода
$[\text{Co}(\text{ROH})_6] \text{X}_2$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{BF}_4$	[48, 50]	Дегидратация $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{X}_2 \cdot \text{TMOF}$ (TЭОФ) в отсутствие растворителя	
$[\text{Co}(\text{MeOH})_6] (\text{ClO}_4)_2$	[69]	Дегалонирование безводного CoCl_2 перхлоратом серебра в метаноле	
$[\text{Co}(\text{AcOH})_6] \text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{BF}_4$	[39]	Дегидратация $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{X}_2$ уксусным ангидридом	
$[\text{CoL}_6] \text{X}_2$ $\text{L} = \text{EtOAc}, \text{X} = \text{SbCl}_6;$ $\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}, \text{X} = \text{FeCl}_4, \text{InCl}_4;$ $\text{L} = \text{MeNO}_2, \text{X} = \text{FeCl}_4, \text{SbCl}_6;$ $\text{L} = \text{PhNO}_2, \text{X} = \text{SbCl}_6$	[123—127]	Дегалонирование безводного хлорида кобальта(II) соответствующей кислотой Льюиса в смеси L с нитрометаном	В [203, 204] указывается, что данный синтез не воспроизводится
$[\text{Rh}(\text{DMCO})_6] (\text{BF}_4)_3$	[202]	Взаимодействие $\text{Rh}(\text{OH})_3$ с HBF_4 в избытке ДМСО	
$[\text{Ni}(\text{TMIP})_4] \text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$	[71, 112, 128]	Дегидратация гидратированной соли TЭОФ или ДМП с последующим добавлением ГМП	
$[\text{NiA}_4] \text{B}_2$ $\text{A} = \text{Py}, \gamma\text{-Pic}; \text{B} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CCl}_3\text{CO}_2$	[75]	Взаимодействие NiB_2 с 4A в растворе эфира	
$[\text{Ni}(\text{DMCO})_6] \text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{I}$	[56—58, 77—78, 174]	Растворение гидратированных солей в ДМСО с последующим удалением избытка растворителя в вакууме	Кристаллизация из CHCl_3
$\text{X} = \text{ClO}_4$	[205]	Дегидратация гидратированного перхлората никеля TЭОФ в присутствии ДМСО	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$\text{X} = \text{BF}_4$		Электросинтез	Выход 80—90 %, считая на растворенный металл
$[\text{Ni}(\text{DMCO})_4] (\text{NiCl}_4)$	[25, 26] [76]	Растворение безводного хлорида никеля в ДМСО и осаждение образующегося комплекса бензолом	
$[\text{NiL}_n] \text{X}_2$ $\text{L} = \text{DMFA}, \text{ДЭФА}, \text{ДМАА}, \text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$	[131, 179, 198, 206]	Дегидратация гидратированных солей никеля TЭОФ или ДМП с последующим добавлением соответствующих L	В [36] отмечено, что дегидратация ДМП не приводит к полному разложению координационной воды
$\text{L} = \text{DMFA}, \text{X} = \text{SbCl}_6$	[163]	Дегалонирование безводного хлорида никеля посредством SbCl_5 в смеси ДМФА с CCl_4	
$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6] (\text{ClO}_4)_2$	[36—38, 200, 207]	Дегидратация $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_2$ посредством P_2O_5 [36—38], ДМП или TЭОФ в ацетонитриле	
$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6] (\text{NiCl}_4)$	[208]	Окисление никеля перхлоратом нитрогена в ацетонитриле	
$[\text{Ni}(\text{MeCN})_n] \text{X}_2$ $n=4, \text{X} = \text{BCl}_4, \text{AlCl}_4, \text{GaCl}_4, \text{InCl}_4, \text{TlCl}_4, \text{FeCl}_4;$ $n=6, \text{X} = 1/2(\text{ZnCl}_4), 1/2(\text{SnCl}_6), 1/2[\text{Sn}(\text{NCS})_6];$ $n=7, \text{X} = 1/2(\text{SnCl}_6)$	[185]	Взаимодействие безводного хлорида никеля в ацетонитриле	Дегалонирование безводного хлорида никеля соответствующей кислотой Льюиса в ацетонитриле
$[\text{Ni}(\text{RCN})_6] (\text{SbCl}_6)_2$ $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}$	[88—93, 209]	Дегалонирование безводного хлорида никеля посредством SbCl_5 в соответствующем органонитриле	
$[\text{Ni}(\text{ROH})_6] \text{X}_2$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{NO}_3$	[95]	Дегидратация гидратированной соли посредством TЭОФ , TMOF , ДМП или ДЭП	
$\text{R} = \text{Et}, \text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3$	[47, 48, 50] [68]	Дегалонирование безводного бромида никеля посредством AgX в этаноле	

Соединение	Литература	Путь синтеза и реагенты	Примечание
$[\text{Ni}(\text{AcOH})_6]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{BF}_4$	[39]	Дегидратация $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ уксусным ангидридом	В комплексе молекула сольватолганда координирована по карбонильному атому кислорода
$[\text{NiL}_6]\text{X}_2$ $\text{L} = \text{EtOAc}, \text{X} = \text{SbCl}_6;$ $\text{L} = \text{Me}_2\text{CO}, \text{X} = \text{FeCl}_4;$ $\text{L} = \text{MeNO}_2, \text{X} = \text{FeCl}_4;$ $\text{L} = \text{PhNO}_2, \text{X} = \text{SbCl}_6$	[124—127]	Дегалогенирование безводного хлорида никеля соответствующей кислотой Льюиса в смеси L с нитрометаном	
$[\text{PdL}_4](\text{BF}_4)_2$ $\text{L} = \text{DMCO}, \text{DMFA}, \text{DMAA}$	[3, 17]	Дегалогенирование $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ тетрафторборатом серебра в растворе соответствующего L; замещение ацетонитрила в $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ соответствующим L	В [3] приводятся рентгеноструктурный анализ $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{S-DMCO})_2(\text{O-DMCO})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{DMCO}$
$[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{TiCl}_4)_2$	[188]	Дегалогенирование безводного логрида TiCl_3 в ацетонитриле	
$[\text{Pd}(\text{MeCN})_4]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{BF}_4$	[16, 17]	Окисление палладия тетрафторборатом нитрозония в ацетонитриле	
$\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$	[66, 67]	Дегалогенирование $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ перхлоратом серебра в растворе ацетонитрила	
$[\text{PtRu}_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[210]	Взаимодействие $[\text{PtRu}_2\text{Cl}_2]$ с пиридином в водном растворе с последующим осаждением комплекса в твердую фазу путем добавления смеси спирта с эфиром	
$[\text{PtRu}_4](\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_2$	[211]	Дегалогенирование <i>trans</i> - $[\text{PtRu}_2\text{Cl}_2]$ солью $\text{TiO}_2\text{CC}_6\text{F}_5$ в пиридине	В [2] приводятся данные рентгеноструктурного анализа $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{S-DMCO})_2(\text{O-DMCO})_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$
$[\text{Pt}(\text{DMCO})_4](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$	[2]	Взаимодействие гидроксида платины(II) в смеси ДМСО с HO_3SCF_3	
$[\text{Pt}(\text{MeCN})_4]\text{X}_2$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$	[66, 67]	Дегалогенирование $[\text{Pt}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ солью серебра в ацетонитриле	

динационной химии, определенный интерес представляет методика, основанная на взаимодействии оксидов металлов с кислотами или ангидридами кислот в избытке неводного растворителя.

В заключение следует отметить, что ионы переходных металлов часто проявляют каталитические свойства в различных реакциях. В растворах, как правило, они существуют в виде сольватоккомплексов. Владение методами целенаправленного синтеза и превращений сольватоккомплексов может быть полезным для теоретических исследований и практических разработок в области гомогенного катализа.

В представленной таблице сведены различные пути синтезов однородных сольватоккомплексов металлов. Комплексы расположены по возрастанию номера группы центрального атома в периодической системе. В пределах группы комплексы металлов расположены сверху вниз. По сольватолгандам соединения расположены следующим образом: гексаметапол, пиридин, диалкилсульфоксиды, диалкилформамиды, диалкилацетамиды, триалкилфосфаты, органонитрилы, спирты, эфир, тетрагидрофуран, диоксан, уксусная кислота, этилацетат, ацетон, нитрометан.

Комплексы металлов могут быть представлены общей формулой, поэтому для поиска нужного соединения в каждом конкретном случае авторы рекомендуют просмотреть все вещества, относящиеся к данной группе металлов. Необходимо также отметить, что предлагаемая таблица не претендует на полноту. Однако в ней представлены многие важные соединения для целей синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Кукушкин Ю. Н., Данилина Л. И. // Изв. вузов, химия и хим. технология. 1981. Т. 24, № 2. С. 139—150.
- Elding L. I., Oskarsson A. // Inorg. chim. acta. 1987. Vol. 130, N 2. P. 209—213.
- Johnson B. F. G., Puga J., Raithby P. R. // Acta crystallogr. 1981. Vol. B37, N 4. P. 953—956.
- Zakharova I. A., Kurbakova A. P., Belyakova Z. V. e. a. // Polyhedron. 1987. Vol. 6, N 5. P. 1065—1070.
- Белякова З. В., Курбакова А. П., Захарова И. А., Гербэзэ Н. В. // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевск. совещ. по химии комплексов соединений. Красноярск, 1987. С. 369.
- Pearson K. H., Howell W. R., Jr., Reinbold P. E., Kirschner S. // Inorg. Synthesis. 1973. Vol. 14. P. 57—63.
- Ward L. G. L. // Inorg. Synthesis. 1972. Vol. 13. P. 154—164.
- Hartley F. R., Davies J. A. // Chem. Rev. 1981. Vol. 81, N 1. P. 79—90.
- Levason W., McAuliffe C. A., Murray S. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 15. P. 1567—1570.
- Levason W., McAuliffe C. A., Murray S. G. // Inorg. chim. acta. 1976. Vol. 17, N 2. P. 247—252.
- Hartley F. R., Murray S. G., Levason W. e. a. // Inorg. chim. acta. 1979. Vol. 35, N 2. P. 265—277.
- Комтон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3. С. 313.
- Sorrell T. N., Jameson D. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, N 19. P. 6013—6018.
- Hathaway B. J., Underhill A. E. // J. Chem. Soc. 1960. N 10. P. 3705—3711.
- Hathaway B. J., Holah D. G., Postlethwaite J. D. // J. Chem. Soc. 1961. N 8. P. 3215—3218.

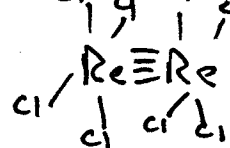
16. Schramm R. F., Wayland B. B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. N 15. P. 898—899.
17. Wayland B. B., Schramm R. F. // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, N 4. P. 971—976.
18. Albin M., Goldstone A. C., Withers A. S., Horrocks W. DeW., Jr. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 22. P. 3182—3184.
19. Thomas R. R., Chebolu V., Sen A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 14. P. 4096—4103.
20. Bergerhoff G. // Z. anorg. allg. Chem. 1964. Bd 327, H. 3—4. S. 139—142.
21. Morgan H. H. // J. Chem. Soc. 1923. Vol. CXXIII. Pt II. P. 2901—2907.
22. Golding R. M., Mok K. F., Duncan J. F. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 5. P. 774—778.
23. Roesky H. W., Thomas M., Noltemeyer M., Sheldick G. M. // Angew. Chem. 1982. Bd 94. H. 11. P. 861—862.
24. Roesky H. W., Thomas M., Bats J. W., Fuess H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 9. P. 1891—1893.
25. Habeeb J. J., Said F. F., Tuck D. G. // Ibid. 1981. N 1. P. 118—120.
26. Habeeb J. J., Said F. F., Tuck D. G. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1979. Vol. 15, N 2. P. 113—115.
27. Meerwein H., Henderich V., Wunderlich K. // Arch. Pharm. Bd 291, H. 11/12. S. 541—554.
28. Mayer J. M., Abbott E. H. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 19. P. 2774—2776.
29. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
30. Бурзер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
31. Коншин В. В., Чернышов Б. Н. // ЖСХ. 1983. Т. 24, № 4. С. 137—139.
32. Richardson D., Alger T. D. // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79, N 16. P. 1733—1739.
33. Carty A. J., Tuck D. G. // J. Chem. Soc. 1964. Suppl. II. P. 6012—6017.
34. Комаров В. П., Шапалагин П. С. // ЖНХ. 1982. Т. 27, № 11. С. 2974—2975.
35. Knol D., Koole N. J., De Bie M. J. A. // Org. Magn. Reson. 1976. Vol. 8, N 4. P. 213—218.
36. Wickenden A. E., Krause R. A. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 3. P. 404—407.
37. Lincoln S. F., West R. J. // Austral. J. Chem. 1973. Vol. 26, N 2. P. 255—262.
38. Kapur V. K., Wayland B. B. // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77, N 5. P. 634—637.
39. Van Leeuwen P. W. N. M., Groeneveld W. L. // Rec. trav. chim. 1968. Vol. 87, N 1. P. 86—96.
40. Beech G., Miller K. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 7. P. 801—804.
41. Pray A. R. // Inorg. Synthesis. 1957. Vol. 5. P. 153—155.
42. Chang J. C., Gerdorf L. E., Baenziger N. C., Goff H. M. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 12. P. 1739—1744.
43. Jackman L. M., Scott R. M., Portman R. H., Dormish J. F. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 6. P. 1497—1502.
44. Jackman L. M., Dormish J. F., Scott R. M. e. a. // Ibid. P. 1503—1506.
45. Starke K. // Trans. Kentucky Acad. Sci. 1959. Vol. 20, N 1. P. 41; Chem. Abstr. 1960. Vol. 54 : 19479h.
46. Starke K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 11, N 1. P. 77. Chem. Abstr. 1959. Vol. 53 : 21340 g.
47. Imhof V., Drago R. S. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 3. P. 427—428.
48. Van Leeuwen P. W. N. M. // Rec. trav. chim. 1967. Vol. 86, N 3. P. 247—253.
49. Karayannis N. M., Owens C., Pytlewski L. L., Labes M. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, N 7. P. 2059—2071.
50. Van Ingen Schenau A. D., Groeneveld W. L., Reedijk J. // Rec. trav. chim. 1972. Vol. 91, N 1. P. 88—94.
51. Sisley M. J., Yano Y., Swaddle T. W. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 3. P. 1141—1145.
52. West R. J., Lincoln S. F. // Austral. J. Chem. 1971. Vol. 24, N 6. P. 1169—1175.
53. Butler R. N., Symons M. C. R. // J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc. 1969. Vol. 65. Pt 4, N 556. P. 945—949.
54. Kratochvil B., Long R. // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48, N 9. P. 1414—1419.
55. Davis G. D., Makin E. C., Jr. // Separ. Purif. Methods. 1972. Vol. 1, N 1. P. 199—235.
56. Selbin J., Bull W. E., Holmes L. H., Jr. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 16, N 1/2. P. 219—224.
57. Vigee G. S., Ng P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. Vol. 33, N 8. P. 2477—2489.
58. Cotton F. A., Francis R. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, N 12. P. 2986—2991.
59. Pisaniello D. L., Lincoln S. F. // Austral. J. Chem. 1981. Vol. 34, N 6. P. 1195—1203.
60. Elding L. I. // Inorg. chim. acta. 1976. Vol. 20, N 1. P. 65—69.
61. Gröning Ö., Drakenberg T., Elding L. I. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 5. P. 1820—1824.
62. Elding L. I., Gröning Ö. // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, N 7. P. 1872—1880.
63. Okeya S., Kawaguchi S. // Inorg. Synthesis. 1980. Vol. 20. P. 65—69.
64. Mink J., Goggin P. L. // Kem. közl. 1982. Vol. 57, N 1—2. P. 161—185.
65. Hartley F. R., Davies J. A. // Rev. Inorg. Chem. 1982. Vol. 4, N 1. P. 27—43.
66. Hartley F. R., Murray S. G., McAuliffe C. A. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 5. P. 1394—1397.
67. De Renzi A., Panunzi A., Vitagliano A., Paiaro G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. N 2. P. 47—48.
68. Buffagni S., Vallarino L. M., Quagliano J. V. // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, N 4. P. 480—486.
69. Luz Z., Meiboom S. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, N 4. P. 1058—1066.
70. Poupko R., Luz Z. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57, N 8. P. 3311—3318.
71. De Bolster M. W. G., Groeneveld W. L. // Rec. trav. chim. 1972. Vol. 91, N 2. P. 171—184.
72. Donoghue J. T., Drago R. S. // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 6. P. 1158—1161.
73. Lewin A. H., Cohen I. A., Michl R. J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36, N 9. P. 1951—1957.
74. Kitagawa S., Munakata M., Higashie A. // Inorg. chim. acta. 1982. Vol. 59, N 2. P. 219—223.
75. Amasa S., Brown D. H., Sharp D. W. A. // J. Chem. Soc. A. 1969. N 19. P. 2892—2894.
76. Drago R. S., Meek D. // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65, N 8. P. 1446—1447.
77. Meek D. W., Straub D., Drago R. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, N 23. P. 6013—6016.
78. Libuś W., Pasteuski R., Sadowska T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. Vol. 78, N 1. P. 377—387.
79. Kutek F. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1968. Vol. 33, N 6. P. 1930—1932.
80. Csöregi I., Kierkegaard P., Norrestam R. // Acta crystallogr. 1975. Vol. B31, Pt 1. P. 314—317.
81. Linss M., Weller M. G., Weser U. // Inorg. chim. acta. 1983. Vol. 80, N 4. P. 201—206.
82. Kolomyjec C., Whelan J., Bosnich B. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 16. P. 2343—2345.
83. Heckel E. Пат. ФПГ. 1966. N 1.230.025. Chem. Abstr. 1967. Vol. 66 : 46487e.
84. Kubas G. J. // Inorg. Synthesis. 1979. Vol. 19. P. 90—92.
85. Hemmerich P., Sigwart C. // Experientia. 1963. Vol. 19, N 9. P. 488—489.
86. Barron P. F., Dyason J. C., Engelhardt L. M. e. a. // Austral. J. Chem. 1985. Vol. 38, N 2. P. 261—271.
87. Kubota M., Johnston D. L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 3. P. 769—773.
88. Reedijk J., Groeneveld W. L. // Rec. trav. chim. 1968. Vol. 87, N 6. P. 513—527.
89. Zuur A. P., Groeneveld W. L. // Rec. trav. chim. 1967. Vol. 86, N 11. P. 1089—1102.
90. Reedijk J., Groeneveld W. L. // Ibid. P. 1103—1126.
91. Reedijk J., Zuur A. P., Groeneveld W. L. // Ibid. P. 1127—1137.
92. Reedijk J., Vervelde J. B., Groeneveld W. L. // Rec. trav. chim. 1970. Vol. 89, N 1. P. 42—50.
93. Brokaar G., Groeneveld W. L., Reedijk J. // Ibid. N 10. P. 1117—1120.

94. *West R. J., Lincoln S. F.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 3. P. 281—284.
95. *Zuur A. P., Reintjes A. H. L., Groeneveld W. L.* // Rec. trav. chim. 1970. Vol. 89, N 4. P. 385—391.
96. *Jansen-Ligthelm C. D., Groeneveld W. L., Reedijk J.* // Inorg. chim. acta. 1973. Vol. 7, N 1. P. 113—116.
97. *Helm L., Lincoln S. F., Merbach A. E., Zbinden D.* // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 15. P. 2550—2552.
98. *Verheijdt P. L., Van der Voort P. H., Groeneveld W. L., Driessen W. L.* // Rec. trav. chim. 1972. Vol. 91, N 9—10. P. 1201—1204.
99. *Hulten F., Persson I.* // Acta chem. scand. 1987. Vol. A41, N 2. P. 87—92.
100. *Ignaczak M., Grzejdzia A.* // Monatsh. Chem. 1984. Bd 115, H. 8—9. S. 943—952.
101. *Ahrland S., Björk N.-O.* // Acta chem. scand. 1974. Vol. A28, N 8. P. 823—828.
102. *Chang T.-C. G., Irish D. E.* // J. Sol. Chem. 1974. Vol. 3, N 3. P. 161—174.
103. *Nilsson K., Oskarsson A.* // Acta chem. scand. 1984. Vol. A38, N 1. P. 79—85.
104. *Comyns A. E., Lucas H. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol. 76, N 4. P. 1019—1020.
105. *Olah G. A., Quinn H. W.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. Vol. 14, N 3/4. P. 295—296.
106. *Паддефет Р.* Химия золота. М.: Мир, 1982. С. 53.
107. *Lincoln S. F., Tkaczuk M. N.* // Ber. Buns. Phys. Chem. 1982. Bd 86, H. 3. S. 221—225.
108. *Tkaczuk M. N., Lincoln S. F.* // Ibid. H. 2. S. 147—153.
109. *Lincoln S. F., Tkaczuk M. N.* // Ibid. 1981. Bd 85, H. 5. S. 433—437.
110. *Tkaczuk M. N., Lincoln S. F.* // Austral. J. Chem. 1982. Vol. 35, N 8. P. 1555—1560.
111. *Matwiyoff N. A., Movius W. G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, N 24. P. 6077—6081.
112. *De Bolster M. W. G., Groeneveld W. L.* // Rec. trav. chim. 1971. Vol. 90, N 5. P. 477—507.
113. *Pisaniello D. L., Lincoln S. F.* // Austral. J. Chem. 1979. Vol. 32, N 4. P. 715—718.
114. *Crea J., Lincoln S. F., West R. J.* // Austral. J. Chem. 1973. Vol. 26, N 6. P. 1227—1233.
115. *Pisaniello D., Lincoln S. F., Williams E. H.* // Inorg. chim. acta. 1978. Vol. 31, N 2. P. 237—240.
116. *Rao Ch. P., Rao A. M., Rao C. N. R.* // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 14. P. 2080—2085.
117. *Matwiyoff N. A., Taube H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, N 11. P. 2796—2800.
118. *Nakamura S., Meiboom S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, N 8. P. 1765—1772.
119. *Alger T. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 9. P. 2220—2224.
120. *Stockton G. W., Martin J. C.* // Canad. J. Chem. 1974. Vol. 52, N 5. P. 744—748.
121. *Sobota P.* // Proc. 10th Conf. Coord. Chem., Smolenice—Bratislava, 4—7 June, 1985. S. 1., s. a. P. 357—362; РЖ ХИМИЯ, 1986. 6B249.
122. *Giesbrecht E., De Camargo W. G. R., Vicentini G., Perrier M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24, N 4. P. 381—386.
123. *Driessen W. L., Groeneveld W. L., Van der Wey F. W.* // Rec. trav. chim. 1970. Vol. 89, N 4. P. 353—367.
124. *Driessen W. L., Groeneveld W. L.* // Rec. trav. chim. 1969. Vol. 88, N 9. P. 977—988.
125. *Driessen W. L., Van Geldrop L. M., Groeneveld W. L.* // Rec. trav. chim. 1970. Vol. 89, N 12. P. 1271—1275.
126. *Driessen W. L., Groeneveld W. L.* // Rec. trav. chim. 1969. Vol. 88, N 5. P. 491—498.
127. *Driessen W. L., Groeneveld W. L.* // Ibid. N 6. P. 620—624.
128. *Donoghue J. T., Drago R. S.* // Inorg. Chem. 1962. Vol. 1, N 4. P. 866—872.

- Tkaczuk M. N., Lincoln S. F.* // Austral. J. Chem. 1980. Vol. 33, N 12. P. 2621—2626.
- Чудновская Л. И.* // ЖХХ. 1965. Т. 10, № 6. С. 1300—1306.
- De Bolster M. W. G., Driessen W. L., Groeneveld W. L., Van Kerkwijk C. J.* // Inorg. chim. acta. 1973. Vol. 7, N 3. P. 439—444.
- Tkaczuk M. N., Lincoln S. F.* // Austral. J. Chem. 1979. Vol. 32, N 9. P. 1915—1920.
- Al-Baldawi S. A., Gough T. E.* // Canad. J. Chem. 1969. Vol. 47, N 8. P. 1417—1421.
- Donoghue J. T., Fernandez E., McMillan J. A., Peters D. A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, N 5. P. 1431—1433.
- Giesbrecht E., Zinner L. B.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969. Vol. 5, N 7. P. 575—579.
- Zinner L. B., Vicentini G., Dunstan P. O.* // J. Less-Common Metals. 1985. Vol. 112. P. 393—399.
- Krishnamurthy V. N., Soundarajan S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 2. P. 517—521.
- Bertan P. B., Madan S. K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34, N 10, P. 3081—3087.
- Kutek F., Petru F.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1968. Vol. 33, N 1. P. 296—299.
- Vicentini G., Braga L. S. P.* // An. Acad. brasil. ciênc. 1981. Vol. 53, N 3. P. 453—456.
- Kutek F.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1967. Vol. 32, N 10. P. 3767—3770.
- Lincoln S. F., Hounslow A. M., Jones A. J.* // Austral. J. Chem. 1982. Vol. 35, N 12. P. 2393—2398.
- Pisaniello D. L., Lincoln S. F.* // Inorg. Chem. 1984. Vol. 20, N 11. P. 3689—3693.
- Pisaniello D. L., Lincoln S. F.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 4. P. 699—703.
- Pisaniello D. L., Lincoln S. F., Williams E. H.* // Ibid. 1979. N 9. P. 1473—1476.
- Pisaniello D. L., Lincoln S. F., Williams E. H.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. N 23. P. 1047—1048.
- Pisaniello D. L., Lincoln S. F.* // Inorg. chim. acta. 1979. Vol. 36, N 1. P. 85—88.
- Zuur A. P., Van Houte J. J., Groeneveld W. L.* // Rec. trav. chim. 1968. Vol. 87, N 8. P. 755—776.
- Eigenbrot C. W., Jr., Raymond K. N.* // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 20. P. 2972.
- Eigenbrot C. W., Jr., Raymond K. N.* // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 7. P. 2867—2870.
- Mühl siepen K.-M., Mattes R.* // Z. anorg. allg. Chem. 1983. Bd 506, H. 11. S. 115—124.
- Honan G. J., Lincoln S. F., Williams E. H.* // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, N 7. P. 1855—1857.
- Bowen R. P., Lincoln S. F., Williams E. H.* // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 9. P. 2126—2129.
- Lincoln S. F., Ekstrom A., Honan G. J.* // Austral. J. Chem. 1982. Vol. 35, N 12. P. 2385—2391.
- Crea J., Digiusto R., Lincoln S. F., Williams E. H.* // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16, N 11. P. 2825—2829.
- Hounslow A. M., Lincoln S. F., Marshall P. A., Williams E. H.* // Austral. J. Chem. 1981. Vol. 34, N 12. P. 2543—2548.
- Bowen R. P., Honan G. J., Lincoln S. F. e. a.* // Inorg. chim. acta. 1979. Vol. 33, N 2. P. 235—239.
- Harrowfield J. McB., Kepert D. L., Patrick J. M. e. a.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 2. P. 393—396.
- Ishihara K., Funahashi S., Tanaka M.* // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 16. P. 2898—2901.

160. Ishihara K., Funahashi S., Tamaka M. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 18. P. 2564—2567.
161. Movius W. G., Matwiyoff N. A. // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 4. P. 847—849.
162. Movius W. G., Matwiyoff N. A. // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, N 4. P. 925—931.
163. Lupu I., Petrovici E., Grigorescu F. // 2nd Nat. Congr. Chem., Bucharest, 7—10 Sept., 1981. Abstr. Pt I. S. I., s. a. P. 268—269; РЖ Химия. 1982. 7B152.
164. Crea J., Lincoln S. F. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 5. P. 1131—1132.
165. Bassoteli A. R., Angelo A. C. D., Tfouni E., Stradiotto N. R. // Polyhedron. 1984. Vol. 3, N 5. P. 627—630.
166. Schmidt H. // Z. anorg. allg. Chem. 1953. Bd 271, H. 5—6. S. 305—320.
167. Langford C. H., Chung F. N. // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48, N 19. P. 2969—2971.
168. Larkworthy L. F., O'Donoghue M. W. // Inorg. chim. acta. 1983. Vol. 71 (complete). P. 81—86.
169. Seifert H. J., Auel T. // Z. anorg. allg. Chem. 1968. Bd 360, H. 1—2. S. 50—61.
170. Cotton F. A., Duraj S. A., Manzer L. E., Roth W. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 13. P. 3850—3855.
171. Hartmann H., Schläfer H. L. // Z. Naturforsch. 1951. Bd 6a, H. 4. S. 754—758.
172. Habeeb J. J., Tuck D. G. // Inorg. Synthesis. 1979. Vol. 19. P. 123—127.
173. Carle D. L., Swaddle T. W. // Canad. J. Chem. 1973. Vol. 51, N 22. P. 3795—3798.
174. Schläfer H. L., Schaffernicht W. // Angew. Chem. 1960. Bd 72, H. 17. S. 618—626.
175. Макаров-Землянский Я. Я., Темяков Е. Д. // ЖОХ. 1981. Т. 51, № 11. С. 2644—2645.
176. Макаров-Землянский Я. Я. // ЖОХ. 1980. Т. 50, № 4. С. 954—955.
177. Макаров-Землянский Я. Я. // ЖОХ. 1977. Т. 47, № 1. С. 223—224.
178. Zawadzki H. // Pol. J. Chem. 1982. Vol. 56, N 4—6. P. 647—654.
179. Drago R. S., Meek D. W., Joesten M. D., LaRoche L. // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 1. P. 124—127.
180. Chong-de L., Jordan R. B. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 23. P. 3855—3857.
181. Jones P. J., Hale A. L., Levason W., McCullough F. R. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 18. P. 2642—2644.
182. Mayer J. M., Abbott E. H. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 19. P. 2774—2777.
183. Prabhakaran C. P., Patel C. C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 3. P. 867—869.
184. Nyholm R. S., Turco A. // J. Chem. Soc. 1962. N 3. P. 1121—1122.
185. Hathaway B. J., Holah D. G. // J. Chem. Soc. 1964. N 7—8. P. 2400—2408.
186. De Bolster M. W. G., Vermaas A., Groeneveld W. L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35, N 1. P. 83—88.
187. Baudisch O., Hartung W. H. // Inorg. Synthesis. 1939. Vol. 1. P. 184—185.
188. Goodgame D. M. L., Goodgame M., Hitchman M. A., Weeks M. J. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 4. P. 635—638.
189. Burbidge C. D., Goodgame D. M. L., Goodgame M. // J. Chem. Soc. A. 1967. N 3. P. 349—352.
190. Gritzner G., Linert W., Gutmann V. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43, N 6. P. 1193—1199.
191. Linert W., Gutmann V., Baumgartner O. e. a. // Inorg. chim. acta. 1983. Vol. 74 (complete). P. 123—130.
192. Pohl S., Saak W. // Z. Naturforsch. 1984. Bd 39b, H. 9. S. 1236—1240.
193. Hathaway B. J., Holah D. G. // J. Chem. Soc. 1964. N 7—8. P. 2408—2416.
194. Evans I. P., Spencer A., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 2. P. 204—209.
195. Бора Т., Сингх М. М. // ЖХХ. 1975. Т. 20, № 2. С. 419—421.
196. Bora T., Singh M. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38, N 10. P. 1815—1820.
197. Bernhard P., Sargeson A. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 21. P. 1516—1518.

8. Lincoln S. F., Hounslow A. M., Boffa A. N. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 7. P. 1038—1041.
9. Gutmann V., Beran R., Kerber W. // Monatsch. Chem. 1972. Bd 103, H. 3. S. 764—774.
10. Matwiyoff N. A., Hooker S. V. // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 6. P. 1127—1133.
11. West R. J., Lincoln S. F. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 7. P. 1688—1691.
12. Sen S., Singh M. M. // Ind. J. Chem. 1973. Vol. 11, N 5. P. 497.
13. Barnes J. R., Goggin P. L., Goodfellow R. J. // J. Chem. Res. Synop. 1979. N 4. P. 118—119.
14. Barnes J. R., Goodfellow R. J. // Ibid. N 11. P. 350—351.
15. Oliveira D., Osorio V. K. Lakatos // Polyhedron. 1987. Vol. 6, N 6. P. 1313—1317.
16. Matwiyoff N. A. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 5. P. 788—795.
17. Van Leeuwen P. W. N. M., Groeneveld W. L. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1967. Vol. 3, N 4. P. 145—146.
18. Van Ingen Schenau A. D., Groeneveld W. L., Reedijk J. // Spectrochim. acta. 1974. Vol. 30A, N 1. P. 213—221.
19. Nortia T., Arpalahti J., Karpptinen M. // Spectrochim. acta. 1984. Vol. 40A, N 3. P. 257—263.
10. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник. М.: Наука, 1964. С. 79.
11. Deacon G. B., Grayson I. L. // Transit. Metal. Chem. 1982. Vol. 7, N 2. P. 97—104.



I will remember preparing this beautiful compound.

Since this is both a Russian and an American molecule, it should be in every book. Now it is!

СИНТЕЗЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

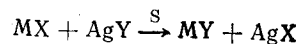
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПУТЕМ ИОННОГО ОБМЕНА

F. A. Cotton

В настоящее время одним из самых распространенных методов синтеза комплексных соединений является ионный обмен. Все реакции такого рода, проводимые как в воде, так и в неводных растворителях, имеют одну общую особенность: их равновесие смещается вправо из-за образования соединения с низкой растворимостью. Однако в большинстве случаев реакции ионного обмена в воде приводят к выделению в твердую фазу целевого комплекса, тогда как в неводных растворителях чаще всего выделяется побочный продукт синтеза, а целевой комплекс остается в растворе. Это, казалось бы, незначительное различие в характерах протекания процессов позволяет получать в неводных растворах чрезвычайно интересные соединения. Многие из них принципиально не могут образовываться в водных растворах из-за гидролиза исходных, промежуточных или целевых продуктов синтеза. В данной главе мы остановимся на том, какие задачи в получении тех или иных веществ решаются при использовании ионного обмена в неводных растворителях.

§ 1. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПУТЕМ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

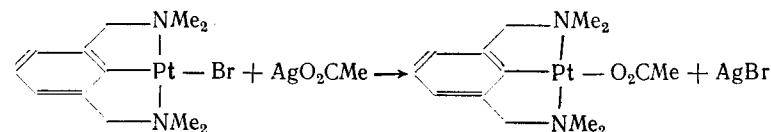
Для замещения лигандов в неводных растворителях в качестве исходных реагентов часто используют галогенидные или псевдогалогенидные комплексы и соли серебра, содержащие вводимый лиганд. Поскольку растворимость галогенидов серебра в неполярных апротонных растворителях ниже, чем в воде, то реакции обмена типа]



часто идут быстро и с хорошим выходом. В силу низкой электрон-донорной способности растворителя S продукт MY в условиях проведения реакции не подвергается сольволизу.

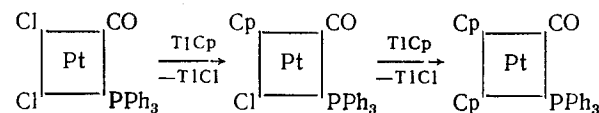
Анионы карбоновых кислот являются жесткими основаниями. Согласно теории Пирсона [1], они обладают низким сродством к мягким кислотам и, в частности, к иону платины(II). Напротив, бромид-

не комплексы платины достаточно прочны. При проведении реакции ионного обмена



дихлорметане бромидный лиганд удаляется из внутренней сферы комплекса в виде малорастворимого бромида серебра, а растворитель силу своей низкой донорной способности не конкурирует с ацетатным лигандом за место во внутренней сфере комплекса [2].

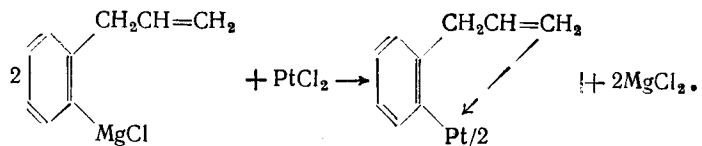
Используя традиционный подход к синтезам комплексов путем ионного обмена, некоторые исследователи при работе в неводных растворителях в качестве дегалогенирующих реагентов применяют соли ртути(I) и ртути(II). Так, в работе [3] в результате реакции $\text{cis-PtCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ с циклопентадиенилталлием в бензоле получен комплекс $[\text{PtCl}(\sigma\text{-Cp})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$. При дегалогенировании из исходного соединения в первую очередь устраняется хлоридный лиганд, занимающий трансположение относительно трифенилфосфина. Дальнейшее замещение идет при избытке циклопентадиенилталлия и приводит к выделению $\text{cis-}[\text{Pt}(\sigma\text{-Cp})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$:



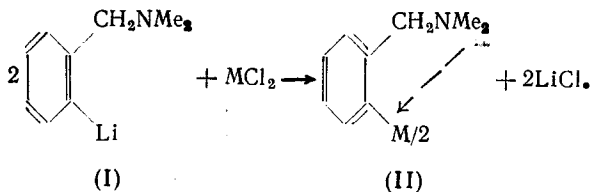
В этой же работе показано, что циклопентадиенильный лиганд может быть введен в реакцию с $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ в виде комплекса ртути HgCp_2 . При этом образуются соединения $[\text{PtCl}(\sigma\text{-Cp})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ и HgClCp .

В отличие от синтезов, проводимых в воде, при работе в неводных растворителях значительно расширяется круг солей металлов, которые можно использовать в качестве дегалогенирующих реагентов. Гутман [4] отмечает, что для того чтобы растворитель обеспечивал хорошую растворимость ионных соединений, он должен характеризоваться большой величиной донорного числа. В то же время высокая диэлектрическая проницаемость для процесса растворения не обязательна, хотя она и способствует диссоциации растворенного вещества на ионы. Поэтому при проведении реакций дегалогенирования в растворителях с низкими значениями донорного числа можно использовать соли большинства металлов, так как образующиеся в этих условиях галогениды будут обладать низкой растворимостью. Так, в реакциях замещения в неводных растворителях, обладающих слабыми донорными свойствами, могут быть использованы соли лития [5, 6], натрия [7, 8] и калия [9, 10]. Как правило, образующиеся галогениды металлов выпадают в осадок и могут быть легко отделены.

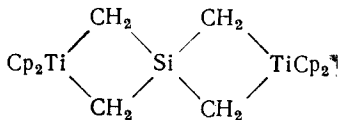
По аналогии с реакциями в органической химии для получения металлоорганических соединений применяют реактивы Гриньяра или литийорганические соединения. Так, хелатное соединение платины было получено в результате дегалогирования PtCl_2 в смеси растворителей бензола с тетрагидрофураном [11]:



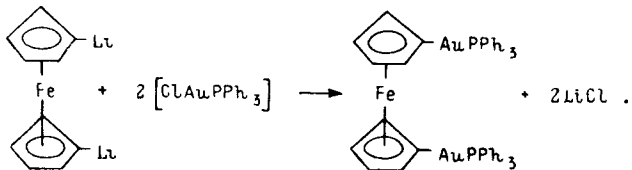
Комплексы типа (II) элементов II группы — цинка, кадмия и ртути — образуются в результате ионного обмена в ТГФ литийорганического соединения (I) и соответствующих хлоридов металлов [12]:



Интересный пример двух последовательных реакций ионного обмена с участием на каждой из стадий реактива Гриньяра приведен в работе [13]. Установлено, что реакция комплекса Cr_2TiCl_2 с $\text{CH}_2(\text{MgBr})_2$ в смеси растворителей эфира с бензолом дает $\text{Cr}_2\text{Ti} \cdot (\text{CH}_2\text{MgBr})_2$ и MgClBr . При добавлении к раствору $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{MgBr})_2$ тетрагидрида кремния в мольном соотношении 2 : 1 получено гетероядерное соединение мостикового типа



Реакции ионного обмена в неводных растворителях позволяют проводить замещение не только у иона металла, но и непосредственно в π -координированном лиганде. Например, согласно работе [10], реакция комплекса $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{PPh}_2\text{Cl})$ с KNSO в среде ацетонитрила приводит к образованию $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{PPh}_2\text{NSO})$ и осаждению хлорида калия. Паддефет [14] приводит пример аурирования циклопентадиенильных лигандов в ферроцене в результате ионного обмена:



Подобный же пример реакции $(C_5H_4Li)_2Fe$ с галогенидсодержащими комплексами ванадия приводится в [15].

§ 2. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ, ЯВЛЯЮЩИМИСЯ СЛАБЫМИ ДОНОРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ

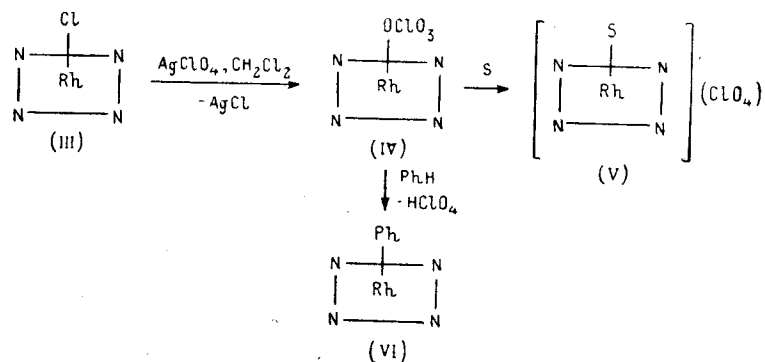
Хорошо известно, что некоторые анионы, такие как гексафторфосфатный, тетрафторборатный, перхлоратный, трифторметансульфонатный и другие, обладают очень слабой координационной способностью по отношению к ионам металлов. В 60-х, начале 70-х годов было выделено и охарактеризовано лишь незначительное количество соединений, содержащих эти ацидолиганды во внутренней сфере комплексов. По-видимому, именно в то время за данными анионами прочно закрепилось название «некоординирующиеся». Сейчас «миф о некоординирующихся анионах» [16] ушел в историю координационной химии. Однако в литературе термин «некоординирующиеся анионы» широко используется и в наши дни, хотя в его употреблении имеется определенная условность и точнее эти анионы было бы называть слабодонорными.

В конце 70-х годов рядом исследователей почти одновременно было показано, что рассматриваемые здесь слабодонорные анионы в комплексах легко замещаются разнообразными нейтральными лигандами. Легкость замещения таких анионов в ацидокомплексах обуславливает их использование в качестве удобных промежуточных продуктов в препаративной координационной химии. Важно и то, что некоторые комплексы со слабодонорными анионами нашли применение в гомогенно-каталитических процессах. Эти факторы стимулировали работы по синтезу и исследованию соединений металлов с такими анионами. В настоящее время известно большое количество примеров их координации к ионам металлов и многие вещества охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Анализируя структурные работы, следует отметить, что координация обычно мало сказывается на изменении геометрических параметров слабодонорных анионов. По мнению авторов [17], этот факт свидетельствует о значительном вкладе ионной составляющей в связь ацидолиганда с металлом.

Из литературы известны попытки оценок относительной координационной способности различных ацидолигандов. Среди них рассматриваются и анионы со слабой донорной способностью. В частности, в работе В. Бека с сотрудниками [18] получен ряд комплексов типа $[\text{Ir}(\text{H})(\text{PPH}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{анион})]$. Из сопоставления положения полос поглощения $\nu(\text{IrH})$ в ИК-спектрах и значений химических сдвигов $\delta(\text{IrH})$ в спектрах ПМР этих соединений установлено, что для комплексов данного типа координационная способность анионов падает в ряду: $\text{Cl}^- \gg \text{ReO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{BF}_4^-$. В другой работе Бека [19] на основе анализа спектров ПМР комплексов молибдена и вольфрама типа $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{M}(\text{анион})$ установлен ряд изменения координационной способности ацидолигандов, который выгля-

дит следующим образом: $\text{Cl}^- > \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^- \sim \text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^- > \text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^- \sim \text{CF}_3\text{SO}_3^- \sim \text{SO}_3\text{F}^- > \text{BF}_4^-$.

Для получения комплексов со слабодонорными анионами разработаны различные пути синтеза. Однако с уверенностью можно сказать, что наиболее продуктивным пока оказался путь, связанный с ионным обменом в среде растворителей, которые обладают малой способностью координации к ионам металлов. Приведем несколько примеров таких синтезов. В [20] из хлорида тетраоктаэтилпорфиринатородия(I) (соединение (III)) в дихлорметане был получен перхлоратный комплекс (IV):



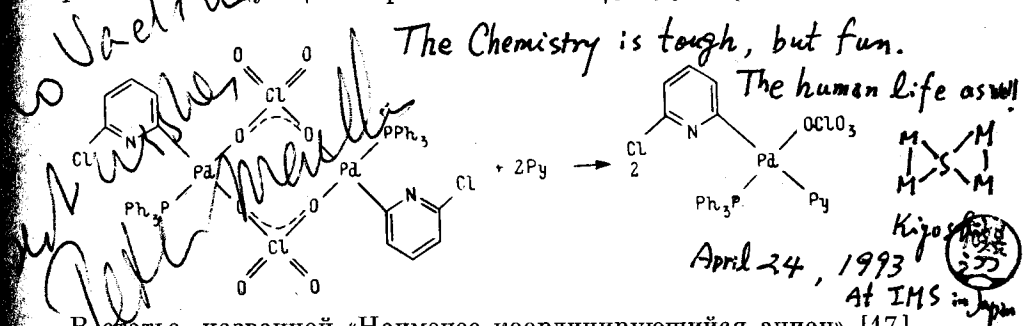
В соединении (IV) координированный перхлоратный ион легко замещается молекулами тетрагидрофурана или пиридина с образованием сольваток комплексов типа (V). Бензол обладает очень слабыми донорными свойствами, однако активность соединения (IV) настолько велика, что молекула этого растворителя подвергается C—H депротонированию с образованием вещества (VI).

В работах [21, 22] исследовалось взаимодействие комплекса $[\text{Pd}(\text{Dppe})\text{Cl}_2]$ с перхлоратом серебра в различных растворителях. Установлено, что в тетрагидрофуране или метаноле происходит осаждение хлорида серебра и образование сольваток комплексов типа $[\text{Pd}(\text{Dppe})\text{S}_2](\text{ClO}_4)_2$. При выделении этих соединений в твердую фазу происходит удаление сольватолигандов с образованием нейтральных продуктов $[\text{Pd}(\text{Dppe})(\text{OClO}_3)_2]$. Устранение галогенидных ионов из комплекса $[\text{Pd}(\text{Dppe})\text{Cl}_2]$ в бензонитриле привело к образованию и выделению в твердую фазу сольваток комплекса катионного типа $[\text{Pd}(\text{Dppe})(\text{PhCN})_2](\text{ClO}_4)_2$. При получении его ацетонитрильного аналога наряду с $[\text{Pd}(\text{Dppe})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ выделяется перхлоратный комплекс $[\text{Pd}(\text{Dppe})(\text{OClO}_3)_2]$. Авторы [21] указывают на то, что последнее соединение может быть получено непосредственно из исходного хлоридного комплекса и перхлората серебра в смеси растворителей бензола с дихлорметаном. Результаты работ [21, 22] свидетельствуют о том, что с понижением донорной способности используемых в синтезе растворителей уменьшается конкуренция с анионами сильных кислот, которые являются слабыми донорами электронов за места во внутренней сфере комплексов.

В работах [23, 24] проведен синтез соединений молибдена и вольфрама $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MX}$ ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6$). Эти соединения образуются в результате взаимодействия гидридов $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MH}$ с акцепторами гидридных ионов — солями трифенилкарбения $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$. В гл. 7 данной книги показано, что процессы такого типа можно рассматривать как реакции ионного обмена или как реакции окисления. В [23, 24] с помощью метода ИК-спектроскопии доказана координация тетрафторборатного и гексафторфосфатного анионов к центральному атому в соединениях $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MX}$. В работах [24—26] рассмотрены некоторые реакции комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MX}$ и найдено, что анионы X^- легко замещаются молекулами оксида углерода, трифенилфосфина, этилена, ацетона, тетрагидрофурана, ацетонитрила и воды.

В работе [27] приводятся сведения о мостиковой координации перхлоратного, тетрафторборатного и гексафторфосфатного ионов. Ионный обмен хлоридного лиганда в комплексе палладия(II) $[\text{PdCl}(\text{R})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R}=2\text{-(6-хлоропиридил)}$) путем взаимодействия с солями серебра AgX ($\text{X}=\text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) в смеси растворителей дихлорметана с бензолом приводит к синтезу димерных соединений $[\text{Pd}(\mu\text{-X})(\text{R})(\text{PPh}_3)_2]_2$. Прибавление к раствору этих комплексов в дихлорметане стехиометрического количества пиридина дает мономерные соединения. Так, для перхлоратного комплекса эта реакция выражается следующим образом:

To: Vadim.

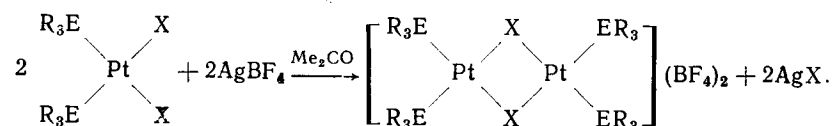


В статье, названной «Наименее координирующий анион» [17], сообщается о результатах синтеза и рентгеноструктурного исследования комплекса с карборановым анионом $(\text{TPP})\text{Fe}(\text{B}_{11}\text{CH}_{12})$. Это соединение было получено в результате ионного обмена между хлоридным комплексом $(\text{TPP})\text{FeCl}$ и $\text{Ag}(\text{B}_{11}\text{CH}_{12})$ в безводном толуоле. Показано, что карборановый анион связан с ионом железа по типу $\eta^1\text{-H}$. Авторы [17] приводят доказательства того, что анион $\text{B}_{11}\text{CH}_{12}^-$, по их мнению, является одним из самых слабодонорных анионов.

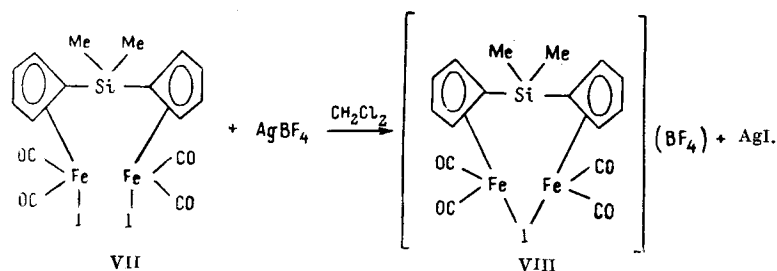
В заключение данного параграфа отметим, что с различными путями синтеза и применением комплексов с координированными анионами: PF_6^- [28, 29], AsF_6^- [30], SbF_6^- [31, 32], PO_2F_2^- [33], BF_4^- [23—24, 34—36], BPh_4^- [37, 38], $\text{B}_{11}\text{CH}_{12}^-$ [17, 39], ClO_4^- [40—50], CrO_4^- [51], ReO_4^- [18], OTeF_5^- [52—54], SO_3R^- [55—65] — читатели могут познакомиться, прочтя указанные статьи.

§ 3. СИНТЕЗЫ СОЕДИНЕНИЙ МОСТИКОВОГО ТИПА

Прием устранения лигандов из внутренней сферы комплексов в растворителях со слабой донорной способностью часто применяется для получения соединений мостикового типа. Например, взаимодействие комплексов платины(II) и палладия(II) типа $[M(Dppe)Cl_2]$ с одним молекул перхлората серебра в эфире или ацетоне приводит к осаждению хлорида серебра и образованию соединения $[(Dppe)M \cdot (\mu-Cl)]_2(ClO_4)_2$ [66]. В данной реакции в результате дегалогенирования образуется вакантное координационное место. По-видимому, координационная способность растворителей, используемых в синтезе, настолько низка, что идет димеризация за счет оставшегося во внутренней сфере хлоридного иона. Аналогичное взаимодействие псевдогалогенидного комплекса $[Pd(Dppe)(CN)_2]$ с перхлоратом серебра в ацетонитриле привело к получению продукта эмпирической формулы $Pd(Dppe)(CN)(ClO_4)$ [67]. На основании проведенных физико-химических исследований установлено, что это вещество имеет планарную четырехъядерную структуру с мостиками $Pd-C \equiv N$. Синтез мостиковых димеров $[(R_3E)_4Pt_2X_2](BF_4)_2$ (где $R=Me, Ph$; $E=P, As, Sb$; $X=Cl, Br, I$) был проведен в работах [68, 69]. Реакции протекали в соответствии с уравнением

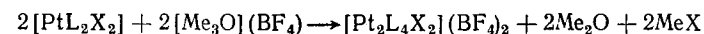


Мостиковое циклическое соединение (VIII) было получено в работе [70] в результате удаления одного из координированных иодид-ионов в биядерном металлоорганическом соединении (VII):



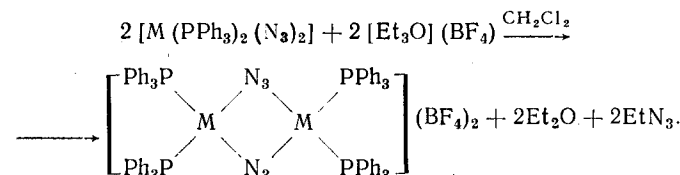
Механизм дегалогенирования комплекса $Cr(CO)_2FeI$ при действии на него тетрафторбората серебра в дихлорметане или хлороформе был исследован в работе [71] с помощью методов ИК- и ПМР-спектроскопии. Установлено, что вначале образуется аддукт с ионом серебра, для которого предложена формула $Cr(CO)_2FeIAg^+$. Последний в присутствии избытка исходного комплекса расщепляется с выделением иодида серебра и образованием катионного комплекса с мостиковым иодидным ионом $[(Cr(CO)_2Fe)_2(\mu-I)](BF_4)$.

Димеризация комплексов эффективно протекает в результате алкилирования координированных галогенидных или псевдогалогенидных ионов в среде растворителей с ограниченной электрон-донорной способностью. Так, в работе [72] исследовалось взаимодействие комплексов типа $[PtL_2X_2]$ (где L — различные третичные фосфины или органические изонитрилы; $X=Cl, Br, I$ — не во всех возможных сочетаниях) с сильным алкилирующим агентом — тетрафторборатом триметилосония в среде дихлорметана. В реакции алкилирования



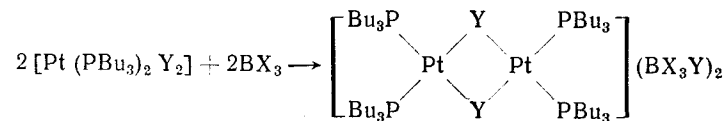
образуются гомобиядерные соединения платины(II) мостикового типа. В этом случае соль оксония алкилирует внутрисферный галогенидный ион. В результате протекающей реакции устраняется донорная способность этого лиганда. Поскольку синтез проводится в дихлорметане, то освободившееся в результате алкилирования координационное место не может занять молекула растворителя и поэтому идет димеризация. Аналогично при взаимодействии комплекса $(Pr_4N)[Pt(SMe_2)Cl_3]$ с метилирующим реагентом $MeSO_3F$ в дихлорметане был выделен димерный комплекс $[Pt_2Cl_4(SMe_2)_2]$ [73]. Анализ реакций алкилирования такого типа [74] показывает, что они могут рассматриваться как своеобразный случай обмена ионами.

Синтез мостиковых соединений в результате элиминирования алкилированных лигандов был осуществлен и для некоторых псевдогалогенидных комплексов. Так, в работе [75] устранение азидных ионов из внутренней сферы комплексов платины(II) и палладия(II) $[M(PPh_3)_2(N_3)_2]$ проводили действием рассчитанных количеств тетрафторбората триэтилоксония или диэтилсульфата в дихлорметане. В результате алкилирования азидный ион уходит из внутренней сферы комплекса в виде этилазида и далее идет димеризация координационно ненасыщенного интермедиата:

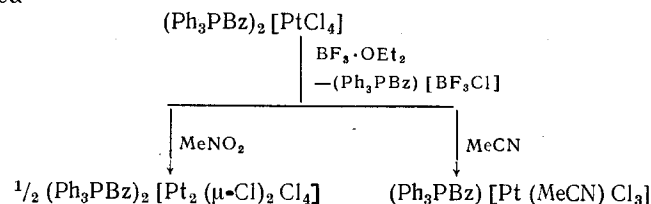


Интересный пример димеризации в результате алкилирования внутрисферного хлоридного или азидного иона приводится в работе [76]. Установлено, что взаимодействие комплексов родия и иридия типа $[MQX(\eta^2-CS_2)]$ (где $Q=MeC(CH_2PPh_2)_3$; $X=Cl, N_3$) в дихлорметане с $MeOSO_3F$ приводит к образованию биядерного соединения $[QM(\mu-C_2S_4)MQ](O_3SF)$ катионного типа. В этом веществе мостиковый лиганд C_2S_4 образуется в результате димеризации η^2 -координированного «гетероаллена» $\eta^2-S=C=S$ по типу «голова к голове».

Тригалогениды бора являются весьма эффективными средствами для дегалогенирования и получения веществ мостикового типа. Соединения типа BX_3 образуют с галогенидными или псевдогалогенидными лигандами прочные тетрагалогенидбораты, способствуя тем самым удалению лигандов из внутренней сферы комплексов. По-видимому, впервые трифторид и трихлорид бора для указанной цели применил Лапперт с сотрудниками в работах [77, 78]. Ими установлено, что при проведении реакции



(где $X=Cl$ или F , $Y=Cl$; $X=Cl$, $Y=NCO$ или N_3) в среде бензола или дихлорметана были выделены димерные соединения платины(II), содержащие хлоридные, бромидные, изоцианатные и азидные мостиковые лиганды [77, 78]. Позднее метод дегалогенирования комплексов трифторидом бора в недонорных растворителях был использован в работах [79—82] для получения мостиковых соединений платины(II) и палладия(II) типа $[M_2(PBu_3)_4 Y_2](BX_3 Y)_2$. С практической точки зрения более удобным реагентом для дегалогенирования по сравнению с газообразными трифторидом и трихлоридом бора является эфират $BF_3 \cdot OEt_2$. Данное соединение представляет собой жидкость с температурой кипения $155^\circ C$. Оно довольно устойчиво при хранении и его легко дозировать. Приведем пример использования эфирата трифторида бора в синтезе соединения мостикового типа. В [83] показано, что реакция тетрахлолоплатината(II) трифенилбензилфосфония с $BF_3 \cdot OEt_2$ в среде недонорного нитрометана или донорного ацетонитрила протекает с образованием различных продуктов. В первом случае получается мостиковое соединение, а во втором — осуществляется синтез ацетонитрильного сольватокмплеса



Любопытно, что при нагревании тетрахлолоплатината(II) калия в среде эфирата трифторида бора образуется только β - $PtCl_2$ [84].

Димеризация галогенидсодержащих комплексов с образованием соединений мостикового типа возможна в тех случаях, когда в реакцию ионного обмена вводят соль лиганда, способного к образованию мостиковых связей и взятого в стехиометрическом количестве. Например, взаимодействие комплекса Вaska $[IrCO(PPh_3)_2Cl]$ с Ph_2PLi в тетрагидрофуране приводит к осаждению хлорида лития и получению гомобиядерного соединения $[Ir(\mu-PPh_2)CO(PPh_3)_2]_2$ [85]. Реак-

ция комплекса ванадия Cr_2VBr с бифункциональным лигандом $LiC \equiv C - C_6H_4 - C \equiv CLi$ в эфире заканчивается образованием бромидатия, выпадающего в осадок, а также образованием мостикового соединения $[Cr_2V(\mu-C \equiv C - C_6H_4 - C \equiv C)VCr_2]$ [86].

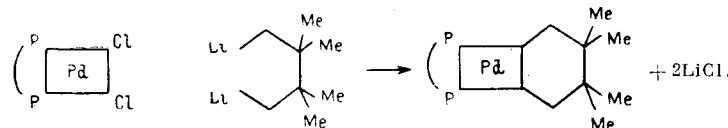
В данном разделе приводились примеры образования соединений мостикового типа в результате реакций устранения галогенидных или псевдогалогенидных ионов. Обилие материала по реакциям ионного обмена, протекающего в результате дегалогенирования, связано с распространенностью исходных галогенидсодержащих координационных соединений. Примеры ионного обмена с участием других ацидокомплексов в литературе есть, но их несравнимо меньше. Для иллюстрации такого процесса приведем реакцию устранения гидридного лиганда из соединения вольфрама. Так, в работе [87] установлено, что взаимодействие комплекса $CrW(NO)_2H$ с акцепторами гидридного иона $Ph_3C^+X^-$ ($X=BF_4, PF_6$) в ацетонитриле приводит к сольватокмплесу $[CrW(NO)_2(MeCN)]X$, тогда как в дихлорметане, не способном к координации, идет димеризация образующегося ненасыщенного интермедиата с образованием продукта состава $[Cr_2W_2(NO)_4H]X$. Данная реакция, по крайней мере по формальным признакам, подходит под тип ионного обмена.

§ 4. СИНТЕЗ ХЕЛАТОВ И ЗАМЫКАНИЕ ЦИКЛА В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОННОГО ОБМЕНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Если в процессе синтеза из исходного комплекса удаляются два монодентатных лиганда, то образующиеся вакантные места может занять бидентатный лиганд. Например, взаимодействие комплексов $CrMCl_2$ ($M=Ti, Zr, Hf$) с бифункциональным реагентом Гриньяра $BrMgCH_2C(Me)_2CH_2MgBr$ в эфире дает металлоциклобутаны с четырехчленным хелатным циклом [88]:



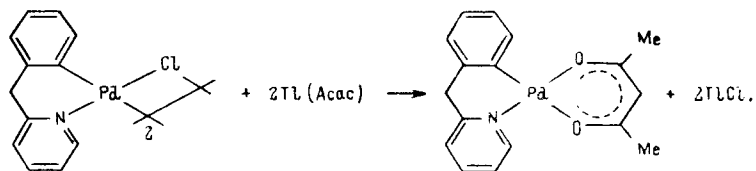
Синтез C,C-хелатного комплекса палладия(II) был осуществлен в работе [89]. Реакция ионного обмена с комплексом $[Pd(Dppe)Cl_2]$ протекала в соответствии с уравнением



Дополнительные примеры синтезов металлоциклобутанов и металлоциклопентанов читатель может найти в работах [90, 91].

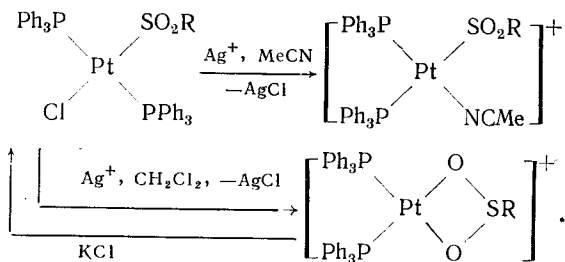
Комплекс палладия(II), содержащий в качестве одного из лигандов координированный ацетилацетонатный ион, был получен в ре-

зультате устранения двух хлоридных ионов мостикового типа связыванием в осадок хлорида таллия и заполнением освободившихся вакантных мест бидентатным лигандом [92]:



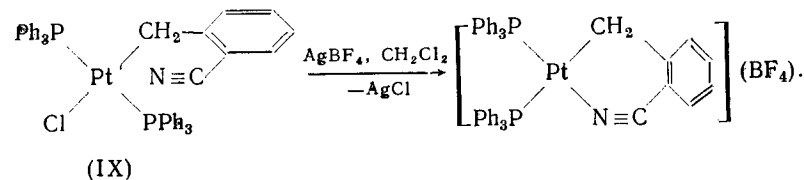
Устранение двух мостиковых хлоридных ионов в комплексах $[\text{Rh}(\text{Cod})(\mu\text{-Cl})_2]$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ перхлоратом серебра в ацетоне в присутствии 2-формилпиридина [93] или N,N'-диоксида-2,2'-бипиридила [94] приводит к образованию хелатных соединений соответственно с пятичленным и напряженным семичленным хелатными циклами.

Приведенными примерами авторы пытались показать, что синтез, проведенный путем ионного обмена, позволяет получать хелатные соединения с довольно напряженными металлоциклами и/или комплексы с хелатными лигандами, обладающими низким сродством к центральному атому в координационных соединениях. Проведение подобных реакций становится возможным в результате того, что растворитель с низкой донорной способностью не может конкурировать с лигандом за места во внутренней координационной сфере. Проиллюстрируем последнее положение о влиянии координационной способности растворителя на пути реакции ионного обмена. Авторы работы [95] изучали взаимодействие комплекса *транс*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SO}_2\text{R})\text{Cl}]$ с гексафторфосфатом серебра в двух растворителях — ацетонитриле и дихлорметане. Оказалось, что в первом случае происходит образование сольватокompлекса $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SO}_2\text{R}) \cdot (\text{MeCN})](\text{PF}_6)$. При проведении данной реакции ионного обмена в дихлорметане, не обладающем донорными свойствами, наблюдается трансцисизомеризация и замыкание напряженного четырехчленного цикла с O,O'-координацией сульфатного лиганда к иону платины(II):

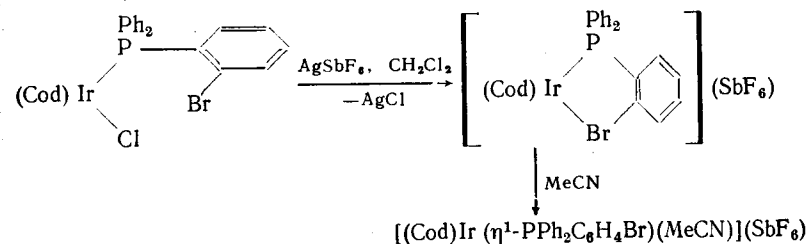


Ионный обмен, проводимый в недонорных растворителях, можно использовать также и для замыкания цикла бидентатными лигандами, координированными к центральному атому только одним

донорным атомом. Так, устранение хлоридного иона из комплекса (IX) в дихлорметане привело к трансцисизомеризации и замыканию цикла [96]:

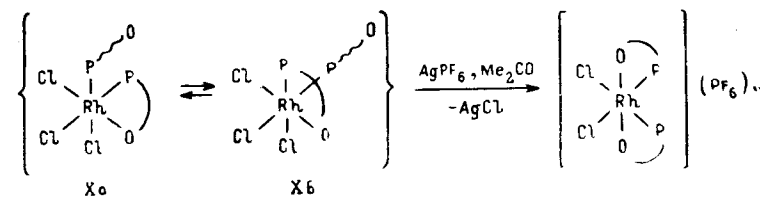


В комплексе иридия $[(\text{Cod})\text{Ir}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{Cl}]$ фосфиновый лиганд координирован к центральному атому посредством атома фосфора. Реакция ионного обмена в дихлорметане приводит к устранению хлоридного иона из внутренней сферы данного координационного соединения и замыканию цикла [97]:



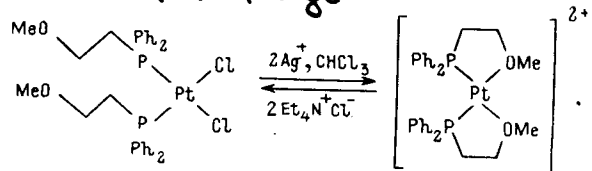
В работе [97] образующийся хелатный комплекс охарактеризован с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Установлено также, что в присутствии ацетонитрила металлоцикл легко размыкается с образованием сольватокompлекса.

По данным работы [98], в ацетоне существуют две изомерные формы (Ха) и (Хб):



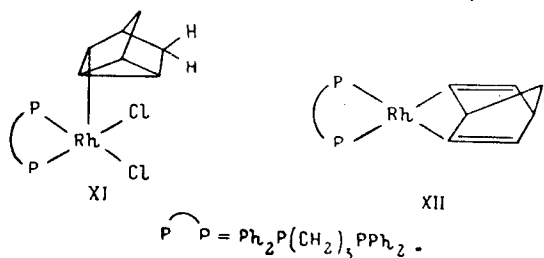
И в той и в другой форме один из бидентатных лигандов $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C} \cdot (\text{O})\text{OEt}$ координирован атомом фосфора. Прибавление к равновесному раствору $(\text{Ха}) \rightleftharpoons (\text{Хб})$ гексафторфосфата серебра приводит к удалению из комплекса хлоридного иона и замыканию металлоцикла. Сходное по характеру превращение было осуществлено в работе [99]:

... (и я в том числе) сделай в укислительной среде! Именно так надо книги писать!

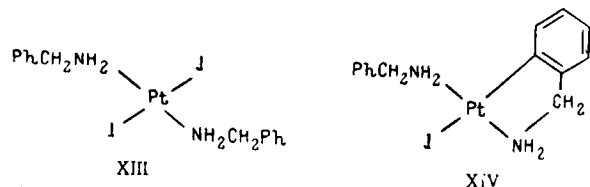


Следует отметить, что добавление к синтезированному хелатному комплексу хлорида тетраэтиламмония приводит к достаточно легкому размыканию цикла и регенерации исходного соединения.

В работе [100] установлено, что взаимодействие нортрициклического соединения (XI) с солью серебра в ацетонитриле приводит к образованию сольватоккомплекса, содержащего молекулы растворителя. В слабодонорном ацетоне вслед за дегалогенированием следует изомеризация лиганда, замыкание цикла и образование норборнадиенового металлоорганического хелата (XII).



Интересный пример реакции замыкания цикла в результате ионного обмена приводится авторами работы [101]. Ими установлено, что взаимодействие комплекса (XIII) с тетрафторборатом серебра в ацетоне приводит к дегалогенированию и далее к циклометаллированию с образованием соединения (XIV):

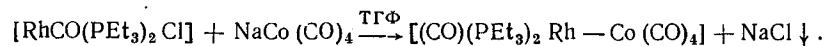


§ 5. СИНТЕЗЫ КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ—МЕТАЛЛ

В работах [102—105] приведены обзоры синтезов комплексов со связями металл—металл. Из литературных данных следует, что большое распространение получил путь, основанный на ионном обмене лигандов в неполярных апротонных растворителях. В обзоре [102] отмечается, что использование в препаративной координационной химии этих реакций открывает широкие перспективы для на-

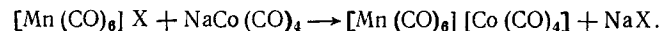
правленного синтеза комплексов с гетероядерной связью металл—металл, поскольку исходные реагенты доступны, а сами реакции идут чисто и с хорошим выходом. Методика, основанная на ионном обмене, рекомендуется для практики и авторами статей в многотомном справочнике «Синтезы неорганических веществ» [103, 106]. В настоящее время накоплен большой фактический материал по получению комплексов со связью металл—металл.

Для синтеза соединений со связью металл—металл можно использовать галогенидсодержащие соединения и карбонильные комплексы анионного типа. Именно такие соединения выбрали авторы работы [107] для синтеза гетеробиметаллического комплекса со связью родий—кобальт:



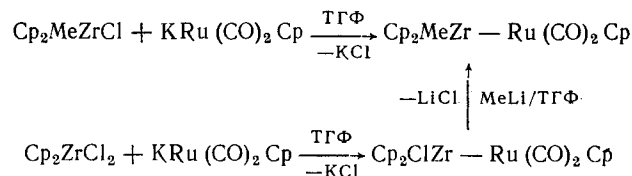
Движущей силой данной реакции ионного обмена является образование малорастворимого в тетрагидрофуране хлорида натрия. Это положение, в частности, подтверждается тем фактом, что добавление раствору соединения $[(\text{CO})(\text{PET}_3)_2\text{RhCo}(\text{CO})_4]$ в ТГФ раствора $[\text{PPN}]\text{Cl}$ приводит к легкому расщеплению связи родий—кобальт, регенерации исходного родиевого соединения и образованию комплекса $(\text{PPN})[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

В работах [108—110] исследована реакция ионного обмена в тетрагидрофуране между двумя карбонильными комплексами, один из которых — анионного, а другой — катионного типа. Установлено, что при -20°C ионный обмен приводит к образованию соединения оиевого типа и осаждению NaX :

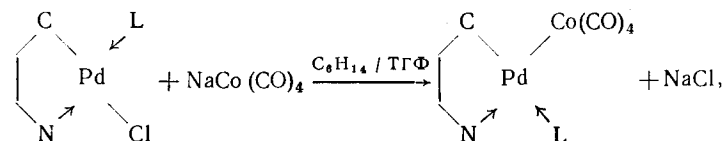


При 20°C соединение $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]$ отщепляет одну молекулу оксида углерода с образованием комплекса $(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{Co}(\text{CO})_4$.

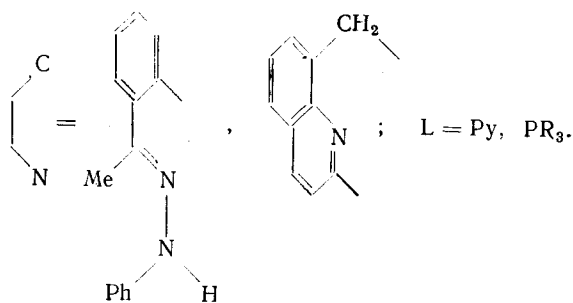
Интересный пример синтеза комплекса со связью цирконий—рутений $\text{Cr}_2\text{MeZr} - \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}$ содержится в работе [111]. Комплекс получен двумя путями, каждый из которых основан на реакции ионного обмена:



В работе [112] была изучена реакция обмена, сопровождающаяся изомеризацией:

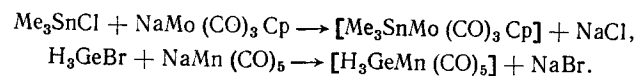


где

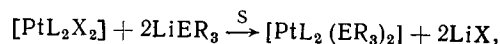


§ 6. СИНТЕЗЫ КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ—ЭЛЕМЕНТ IV ИЛИ V ГРУППЫ

Пути образования соединений со связями металл—элемент IV или V группы мало отличаются от путей синтеза комплексов со связью металл—металл. В данном разделе приведем лишь конкретные примеры. Так, соединения со связями молибден—олово и марганец—германий образуются при ионном обмене в ТГФ в соответствии с уравнениями [103, 106]:



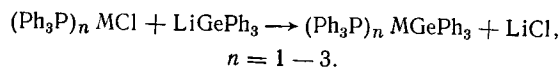
В ряде работ [113—117] по одной и той же схеме были осуществлены синтезы комплексов со связями платина—олово, германий—кремний:



где $\text{L}_2 = \text{Dppe}$, 2PPh_3 , 2PEt_3 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ; $\text{E} = \text{Si}$, Ge , Sn ; $\text{R} = \text{Me}$, Ph ; $\text{S} = \text{тетрагидрофуран}$, эфир, бензол (не во всех возможных сочетаниях).

В указанных примерах в реакцию вводили галогенидсодержащие соединения платины(II) и литиевые соли соответствующих анионов. Обмен, сопровождающийся осаждением галогенидов лития, проводили в тщательно осушенных растворителях.

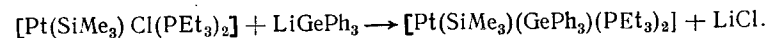
Синтез комплексов со связями германий—медь, серебро, золото был осуществлен в работах [118—119]. В них использован все тот же путь ионного обмена — действие LiGePh_3 на соответствующий хлоридный комплекс:



При проведении данных реакций в качестве растворителей были использованы диэтиловый эфир, этиленгликоль и тетрагидрофуран.

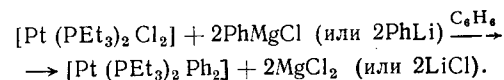
Взаимодействие суспензии тетраиодида кремния с карбонильным соединением $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ в изопентане приводит к получению соединения $\text{ISi}[\text{Re}(\text{CO})_5]_3$, в котором имеется связь кремний—рений, и к осаждению иодида натрия, практически нерастворимого в данном растворителе [120]. При увеличении времени проведения реакции соединения $\text{ISi}[\text{Re}(\text{CO})_5]_3$ реагирует еще с одним молем $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ с образованием в качестве конечного продукта комплекса $\text{Si}[\text{Re}(\text{CO})_5]_4$. Аналогичные соединения были получены из SiI_4 и $\text{NaMn}(\text{CO})_5$. Комплекс $[\text{Pt}(\text{SiCl}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ со связью платина—кремний был выделен с выходом 93 % из гидридного комплекса $[\text{PtHCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ и HSiCl_3 в среде трихлорсилана [113—114].

Интересное соединение, содержащее связи Si—Pt—Ge , было синтезировано в работе [121] в результате проведения реакции ионного обмена в эфире:

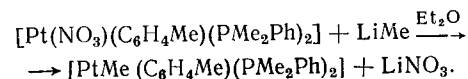


Известно, что C—H кислоты практически не ионизируются в водной щелочи [122]. Однако получить их металлизированные производные в апротонной среде — задача относительно несложная. Взаимодействие металлических производных C—H кислот с галогенидсодержащими комплексами в апротонной среде приводит к осаждению неорганических солей и образованию комплексов со связью металл— σ -углерод. Следует отметить, что это одна из наиболее часто используемых реакций в химии металлоорганических соединений.

Для синтеза комплексов со связью платина—фенил Чатт и Шоу [123] использовали методики, основанные на обмене в неводных растворителях. Изученные ими реакции выражаются уравнениями

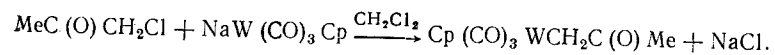


Реакциями галогенидсодержащих комплексов с литий- или магнийорганическими соединениями можно получить σ -алкильные производные. Например, взаимодействие комплекса IrLCl ($\text{L} = \text{PhP} \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{PPh}_2)_2$) с $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ в эфире, при комнатной температуре, в течение двух часов привело к выделению в твердую фазу хлорида лития и получению $\text{IrL}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ [124]. Реакция дигалогенида Cr_2TiCl_2 с одним молем реактива Гриньяра $\text{SiMgC}_3\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ в смеси растворителей эфира с дихлорметаном привела к получению комплекса $\text{Cr}_2\text{TiCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)$ со связью титан—углерод [125]. Аналогично из бромидного комплекса $\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{Viry}$ и двух молей MeMgCl в ТГФ был получен бисметильный продукт $\text{MoO}_2\text{Me}_2\text{Viry}$ [126]. Авторы работы [127] в качестве исходного продукта для синтеза комплекса $[\text{PtMe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ использовали нитратный комплекс платины(II). Реакция протекала в соответствии с уравнением

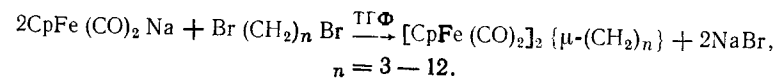


В этом случае наряду с образованием в эфире целевого продукта наблюдается образование осадка нитрата лития.

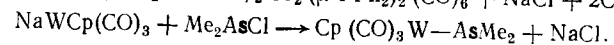
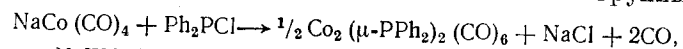
Интересные реакции, приводящие к образованию комплексов со связью металл—углерод, можно осуществить, исходя из карбонильных комплексов анионного типа и органических галогенидов. Например, в работе [128] исследована реакция ионного обмена:



В результате синтеза образуется соединение со связью вольфрам—углерод и выпадает малорастворимый хлорид натрия. Использование в таких реакциях бифункциональных дигалогенидов позволяет получать комплексы с мостиковыми лигандами [129]:



Дополнительные примеры реакций такого рода можно найти в работах [130—140]. В заключение без комментариев приведем примеры синтезов комплексов со связью металл—элемент V группы:



Данные реакции проводились в среде толуола [141] и бензола [142, 143] соответственно.

§ 7. ЗАМЕНА ВНЕШНЕСФЕРНОГО ИОНА

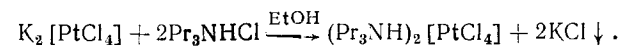
Подавляющее большинство синтезов комплексных соединений ведется в растворе. Поэтому актуальными являются вопросы растворимости исходных и конечных веществ (см. гл. 2). В препаративной координационной химии наибольшее распространение получили два пути изменения растворимости комплексов — замена координированных лигандов и замена внешнесферных ионов. Последний путь используется чаще, поскольку изменения во внешней сфере мало сказываются на реакционной способности комплексов.

При синтезах важным условием замены внешнесферного иона в комплексах является хорошая растворимость одного из продуктов реакции, тогда как другой должен выпадать в осадок. Это позволяет легко разделять образующиеся соединения. В большинстве случаев на практике используются два способа замены внешнесферного иона.

Первый способ, связанный с образованием малорастворимого осадка комплекса, можно проиллюстрировать следующими примерами. Добавлением хлорида тетрабутиламмония к водному раствору комплекса $\text{K}[\text{Pt}(\text{DMCO})\text{Cl}_3]$ в твердую фазу выделяется малорастворимое соединение $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{DMCO})\text{Cl}_3]$, а хлорид калия остается в растворе. Другим примером может служить реакция комплекса анионного типа $[\text{FeV}(\text{pyr})_3]\text{Cl}_2$ с перхлоратом натрия в вод-

ном растворе. Она приводит к осаждению комплекса $[\text{FeV}(\text{pyr})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$, который путем фильтрования отделяется от хлорида натрия, остающегося в растворе. Реакции такого рода обычно проводят в водном или водно-спиртовом растворе. Согласно [144], движущей силой таких процессов является низкая энергия сольватации крупных ионов.

Второй способ связан с образованием малорастворимого осадка побочного продукта реакции. Именно этим путем Л. А. Чугаев еще в начале текущего столетия осуществил синтез тетрахлоороплатината(II) триизопропиламмония [145]. Как уже отмечалось в гл. 2, это был один из первых случаев замены внешнесферного противоиона в комплексном соединении путем ионного обмена в неводном растворителе. Реакция протекала в соответствии с уравнением

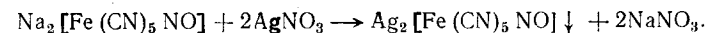


В результате этого процесса целевой комплекс оставался в растворе, а хлорид калия выпадал в осадок и отделялся фильтрованием. Далее удалялся растворитель и комплекс $(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{PtCl}_4]$ был выделен в твердую фазу в чистом виде. Позже по схеме Л. А. Чугаева в работах [146, 147] был осуществлен синтез многих осньюевых и тиурониевых тетрахлоороплатинатов(II) и тетрахлооропалладатов(II). По второму способу в работе [148] был получен комплекс палладия(II) $[\text{PdI}(\text{Tren})](\text{PF}_6)$ (Tren = три[2-(диметиламино)этил]амин). Так, взаимодействие комплекса $[\text{PdI}(\text{Tren})]\text{I}$ с гексафторфосфатом тетраэтиламмония в ацетоне приводит к осаждению иодида тетраэтиламмония и образованию в растворе $[\text{PdI}(\text{Tren})](\text{PF}_6)$, который был выделен в твердую фазу после проведения операций фильтрования и удаления растворителя.

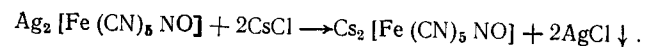
Заметим, что реакции, идущие по второму способу, чаще всего осуществляются в неводных растворах. По-видимому, их движущей силой является высокая энергия кристаллической решетки соединений, выделяющихся в твердую фазу.

Существуют также и комбинированные способы замены внешнесферного иона в комплексных соединениях. Приведем два примера такого рода реакций. Так, в работе [149] осуществлено замещение катиона натрия в комплексе $\text{Na}_3[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ на ион цезия. Для этого к водному раствору $\text{Na}_3[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ добавляли хлорид тетрапентиламмония и экстрагировали образующийся $(\text{R}_4\text{N})[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ в дихлорметан. Слои разделяли и к органической фракции прибавляли трихлорацетат цезия. Комплекс $\text{Cs}_3[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ отделяли фильтрованием. При этом трихлорацетат тетрапентиламмония оставался в растворе.

Из данных работы [150] следует, что нитропруссид цезия не выделяется в твердую фазу при добавлении CsCl к водному раствору нитропруссида натрия. Поэтому авторы [150] пошли следующим путем. Сначала в твердую фазу был выделен нитропруссид серебра:



Далее была осуществлена следующая реакция:



Образующийся осадок хлорида серебра отфильтровывали, фильтрат концентрировали, и комплекс $\text{Cs}_2 [\text{Fe} (\text{CN})_5 \text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ выделялся в твердую фазу при охлаждении раствора.

Таким образом, использование неводных растворителей открывает большие возможности перед химиками-синтетиками. В предыдущей главе внимание было сосредоточено на реакциях, в которых молекулы неводных растворителей вовлекаются в процесс комплексообразования. В данной главе рассмотрен фактический материал по использованию в препаративной координационной химии растворителей, молекулы которых не входят во внутреннюю сферу комплексов, но создают условия для процессов замещения лигандов или замены внешнесферных противоионов.

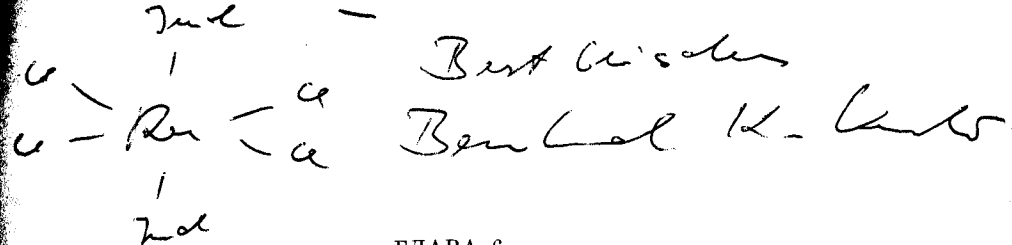
ЛИТЕРАТУРА

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. С. 105.
2. Van der Ploeg A. F. M. J., Van Koten G., Vrieze K. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 5. P. 2026—2031.
3. Cross R. J., McLennan A. J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 2. P. 359—362.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
5. Chisholm M. H., Corning J. F., Huffman J. C. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 1. P. 38—40.
6. Fryzuk M. D., Williams H. D., Rettig S. J. // Ibid. N 6. P. 863—868.
7. Barral M. C., Jimenez R., Santos A. // Inorg. chim. acta. 1982. Vol. 63, N 2. P. 257—260.
8. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A., Templeton D. H. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 7. P. 2644—2647.
9. Chatt J., Venanzi L. M. // J. Chem. Soc. 1957. N 12. P. 4735—4741.
10. Chivers T., Chiersink C., Richardson J. F. // Organometallics. 1986. Vol. 5, N 4. P. 819—821.
11. Aresta M., Nyholm R. S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. N 22. P. 1459—1460.
12. Atwood J. L., Berry D. E., Stobart S. R., Zaworotko M. J. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 23. P. 3480—3482.
13. Van der Helsteeg B. J. J., Schat G., Akkerman O. S., Bickelhaupt F. // Organometallics. 1986. Vol. 5, N 8. P. 1749—1750.
14. Паддесем П. Химия золота. М.: Мир, 1982. С. 101.
15. Köhler F. H., Geike W. A., Hofmann P. e. a. // Chem. Ber. 1984. Bd 117, H. 3. S. 904—914.
16. Rosenthal M. R. // J. Chem. Educ. 1973. Vol. 50, N 5. P. 331—335.
17. Shelly K., Reed C. A., Lee Y. J., Scheidt W. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 11, P. 3117—3118.
18. Heidrich J., Loderer D., Beck W. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 312, N 3. P. 329—333.
19. Appel M., Schlöter K., Heidrich J., Beck W. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 322, N 1. P. 77—88.

20. Aoyama Y., Yoshida T., Sakurai K., Ogoshi H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 8. P. 478—479.
21. Davies J. A., Hartley F. R., Murray S. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 11. P. 2246—2249.
22. Hartley F. R., Davies J. A. // Rev. Inorg. Chem. 1982. Vol. 4, N 1. P. 27—43.
23. Beck W., Schlöter K. // Z. Naturforsch. 1978. Bd 33b, H. 11. S. 1214—1219.
24. Appel M., Sacher W., Beck W. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 333, N 2. P. 237—244.
25. Sünkel K., Schlöter K., Beck W. e. a. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 241, N 3. P. 333—342.
26. Olgemöller B., Bauer H., Löbermann H. e. a. // Chem. Ber. 1982. Bd 115, H. 6. S. 2271—2286.
27. Isobe K., Nanjo K., Nakamura Y., Kawaguchi S. // Chem. Lett. 1979. N 10. P. 1193—1196.
28. Roberts G. W., Cummings S. C., Cunningham J. A. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 10. P. 2503—2510.
29. Berke H., Weiler G. // Z. Naturforsch. 1984. Bd 39b, H. 4. S. 431—437.
30. Buss B., Clegg W., Hartmann G. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 1. P. 61—63.
31. Shelly K., Bartczak T., Scheidt W. R., Reed C. A. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 25. P. 4325—4330.
32. Hersch W. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 15. P. 4599—4601.
33. Horn E., Snow M. R. // Austral. J. Chem. 1980. N 11. P. 2369—2376.
34. Tomlinson A. A. G., Bonamico M., Dessy G. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 15. P. 1674—1674.
35. Van Koten G., Timmer K., Noltes J. G., Spek A. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. N 6. P. 250—252.
36. Hitchcock P. B., Lappert M. F., Taylor R. G. // Ibid. 1984. N 16. P. 1082—1084.
37. Albano P., Aresta M., Manassero M. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, N 4. P. 1069—1072.
38. De Carvalho L. C. A., Dartiguenave M., Dartiguenave Y., Beauchamp A. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, N 22. P. 6848—6849.
39. Shelly K., Finster D. C., Lee Y. J. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 21. P. 5955—5959.
40. Gowda N. M., Naikar S. B., Reddy G. K. N. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1984. Vol. 28. P. 255—299.
41. Johansson L. // Coord. Chem. Rev. 1974. Vol. 12, N 3. P. 241—262.
42. Uson R., Fornies J., Espinet P., Navarro R. // Inorg. chim. acta. 1984. Vol. 82, N 2. P. 215—221.
43. Bianchini C., Chilardi C. A., Meli A., Orlandini A. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 15. P. 2188—2191.
44. Uson R., Oro L. A., Carmona D., Esteruelas M. A. // Inorg. chim. acta. 1983. Vol. 73, N 2. P. 275—279.
45. Alonso F. J. G., Riera V. // Polyhedron. 1983. Vol. 2, N 10. P. 1103—1104.
46. Riera V., Ruiz J., Mayor F. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 276, N 1. P. 47—54.
47. Reed C. A., Mashiko T., Bentley S. P. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. Vol. 101, N 11. P. 2948—2958.
48. Holland P. R., Howard B., Mawby R. J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 2. P. 231—237.
49. Peone J., Flynn B. R., Vaska L. // Inorg. Synthesis. 1974. Vol. 15. P. 68—72.
50. Vaska L., Peone J. // Suom. Kem. 1971. Vol. B44, N 10. P. 317—320.
51. Barbe J. M., Goulon J., Guillard R. // Abstr. of papers XXIV ICC. Athens, Greece. Aug. 24—29. 1986. P. 312.
52. Strauss S. H., Abney K. D., Long K. M., Anderson O. P. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 14. P. 1994—1995.
53. Strauss S. H., Noirot M. D., Anderson O. P. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 25. P. 4307—4311.
54. Noirot M. D., Anderson O. P., Strauss S. H. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 14. P. 2216—2223.
55. Lawrence G. A. // Chem. Rev. 1986. Vol. 86, N 1. P. 17—31.

56. Nitschke J., Schmidt S. P., Trogler W. C. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 13. P. 1972—1978.
57. Thewalt U., Lasser W. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 276, N 3. P. 341—347.
58. Griessmann K.-H., Stasunik A., Angerer W., Malisch W. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 303, N 2. P. C29—C32.
59. Humphrey M. B., Lamanna W. M., Brookhart M., Husk G. R. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 22. P. 3355—3358.
60. Lesch D. A., Richardson J. W., Jacobson R. A., Angelici R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, N 10. P. 2901—2906.
61. Curtis N. J., Sargeson A. M. // Ibid. N 3. P. 625—630.
62. Lay P. A., Magnuson R. H., Taube H. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 26. P. 7658—7659.
63. Thewalt U., Lasser W. // Z. Naturforsch. 1983. Bd 38b, H. 11. S. 1501—1505.
64. Mallela S. P., Aubke F. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 19. P. 2969—2975.
65. Legzdins P., Martin D. T. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 5. P. 1250—1254.
66. Davies J. A., Hartley F. R., Murray S. G. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, N 8. P. 2299—2303.
67. Davies J. A., Hartley F. R., Murray S. G. // Inorg. chim. acta. 1980. Vol. 41, N 2. P. 249—251.
68. Duddell D. A., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Norton M. G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. N 15. P. 879—881.
69. Cherwinski W. J., Clark H. C. // Canad. J. Chem. 1969. Vol. 47, N 14. P. 2665—2669.
70. McConnell W. W., Nelson G. O., Wright M. E. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 11. P. 1689—1691.
71. Mattson B. M., Graham W. A. G. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 10. P. 3186—3189.
72. Treichel P. M., Wagner K. P., Knebel W. J. // Inorg. chim. acta. 1972. Vol. 6, N 4. P. 674—675.
73. Goggin P. L., Goodfellow R. J., Reed F. J. S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 6. P. 576—585.
74. Belluco U. Organometallic and coordination chemistry of platinum. New York; London: Acad. Press, 1974. P. 33.
75. Beck W., Kreutzer P., Werner K. V. // Chem. Ber. 1971. Bd 104, H. 2. S. 528—532.
76. Bianchini C., Mealli C., Meli A. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, N 1. P. 185—198.
77. Druce P. M., Lappert M. F., Riley P. N. K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. N 10. P. 486—487.
78. Druce P. M., Lappert M. F., Riley P. N. K. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 3. P. 438—441.
79. Clark H. C., Dixon K. R., Jacobs W. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, N 9. P. 2259—2266.
80. Clark H. C., Dixon K. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 3. P. 596—599.
81. Clark H. C., Dixon K. R., Jacobs W. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 6. P. 1346—1350.
82. Fehlhammer W. P., Beck W., Pöhlmann P. // Chem. Ber. 1969. Bd 102, H. 11. S. 3903—3908.
83. Папьюкова Е. Ю., Кукушкин В. Ю. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по химии невод. растворов неорг. и комплекс. соединений. М.: Наука, 1987. С. 134.
84. Воробьев-Десятовский Н. В., Смородина Т. П., Парамонов В. А. и др. // ЖПХ. 1985. Т. 58, № 5. С. 977—984.
85. Kreier P. E., Meek D. W. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 2. P. 319—326.
86. Köhler F. H., Prösdorf W., Schubert U. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 12. P. 4096—4101.
87. Hames B. W., Legzdins P. // Organometallics. 1982. Vol. 1, N 1. P. 116—124.
88. Seetz J. W. F. L., Schat G., Akkerman O. S., Bickelhaupt F. // Angew. Chem. 1983. Bd 95, H. 3. S. 242—243.
89. Diversi P., Fasce D., Santini R. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 269, N 3. P. 285—293.
90. Diversi P., Ingrosso G., Lucherini A. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 5. P. 967—973.
91. De Boer H. J. R., Heistee B. J. J. van der, Flöel M. e. a. // Angew. Chem. 1987. Bd 99, H. 1. S. 88—89.
92. Hiraki K., Fuchita Y., Takechi K. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 12. P. 4316—4320.
93. Oro L. A., Lamata M. P., Valderrama M. // Transit. Metal Chem. 1983. Vol. 8, N 1. P. 48—51.
94. Usón R., Oro L. A., Ciriano M. A., Lahoz F. J. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 240, N 4. P. 429—439.
95. Kubota M., Rothrock R. K., Kernan M. R., Haven R. B. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 6. P. 2491—2493.
96. Ros R., Renaud J., Roulet R. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 87, N 3. P. 379—387.
97. Burk M. J., Crabtree R. H., Holt E. M. // Organometallics. 1984. Vol. 3, N 4. P. 638—640.
98. Braunstein P., Matt D., Dusaouy Y. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 14. P. 2043—2047.
99. Anderson G. K., Kumar R. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 20, N 24. P. 4064—4068.
100. McGuggan M. F., Pignolet L. H. // 183rd ACS National Meeting. Division of Inorg. Chem. Abstr. 97 (1982).
101. Avshu A., O'Sullivan R. D., Parkins A. W. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 8. P. 1619—1624.
102. Chisholm M. H., Rothwell I. P. // Progr. Inorg. Chem. 1982. Vol. 29. P. 1—72.
103. Bichler R. E. J., Booth M. R., Clark H. C., Hunter B. K. // Inorg. Synthesis. 1970. Vol. 12. P. 60—67.
104. Vyazankin N. S., Razuvaev G. A., Kruglaya O. A. // Organometallic Chem. Rev. 1968. Vol. A3, N 3. P. 323—423.
105. Коммон Ф. А., Уолтон Р. Кратные связи металл—металл. М.: Мир, 1985. 536 с.
106. Stobart S. R. // Inorg. Synthesis. 1974. Vol. 15. P. 174—177.
107. Roberts D. A., Mercer W. C., Geoffroy G. L., Pierpont C. G. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 9. P. 1439—1444.
108. Kruck T., Höfler M. // Angew. Chem. Int. Ed. 1964. Vol. 3, N 4. P. 701—703.
109. Kruck T., Höfler M. // Chem. Ber. 1964. Bd 97, H. 8. S. 2289—2300.
110. Kruck T., Höfler M., Noack M. // Chem. Ber. 1966. Bd 99, H. 4. S. 1153—1167.
111. Casey C. P., Jordan R. F., Rheingold A. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, N 3. P. 665—667.
112. Pfeffer M., Grandjean D., Le Borgne G. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 12. P. 4426—4429.
113. Chatt J., Eaborn C., Ibekwe S. D., Kapoor P. N. // J. Chem. Soc. A. N 8. P. 1343—1351.
114. Chatt J., Eaborn C., Ibekwe S. D., Kapoor P. N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. N 19. P. 869—870.
115. Brooks E. H., Cross R. J., Glockling F. // Inorg. chim. acta. 1968. Vol. 2, N 1. P. 17—21.
116. Cross R. J., Glockling F. // J. Chem. Soc. 1965. N 10. P. 5422—5432.
117. Baird M. C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 2. P. 367—373.
118. Glockling F. // Quart. Rev. 1966. Vol. 20, N 1. P. 45—65.
119. Glockling F., Hooton K. A. // J. Chem. Soc. 1962. N 7. P. 2658—2661.
120. Aylett B. J., Taghipour M. T. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 249, N 1. P. 55—61.
121. Glockling F., Hooton K. A. // J. Chem. Soc. A. 1967. N 7. P. 1066—1075.
122. Реутов С. А., Белецкая И. П., Бутин К. П. СН-кислоты. М.: Наука, 1980. 247 с.
123. Chatt J., Shaw B. L. // J. Chem. Soc. 1959. N 12. P. 4020—4033.
124. Арпаз Е., Dahlenburg L. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 251, N 3. P. 361—368.
125. Lehmkuhl H., Tsien Y.-L., Jannsen E., Mynott R. // Chem. Ber. 1983. Bd 116, H. 7. S. 2426—2436.

126. Schrauzer G. N., Hughes L. A., Strampach N. e. a. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 4. P. 481—485.
127. Jawad J. K., Puddephatt R. J., Stalteri M. A. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 1. P. 332—337.
128. Burkhardt E. R., Doney J. J., Bergman R. G., Heathcock C. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, N 7. P. 2022—2039.
129. Moss J. R., Scott L. G., Brown M. E., Hindson K. J. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 282, N 2. P. 255—266.
130. Jacobsen E. N., Bergman R. G. // Organometallics. 1984. Vol. 3, N 2. P. 329—331.
131. Kuo G.-H., Helquist P., Kerber R. C. // Organometallics. 1984. Vol. 3, N 5. P. 806—808.
132. Bailey N. A., Chell P. L., Mukhopadhyay A., Tabbron H. E., Winter M. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 4. P. 215—217.
133. Le Maux P., Simonneaux G., Jaouen G. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 217, N 1. P. 61—77.
134. Lin Y. C., Milstein D., Wreford S. S. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 10. P. 1461—1463.
135. Francalanci F., Gardano A., Abis L., Foa M. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 251, N 1. P. C5—C8.
136. Botha C., Moss J. R., Pelling S. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 220, N 2. P. 21—24.
137. Azran J., Orchin M. // Organometallics. 1984. Vol. 3, N 2. P. 197—199.
138. Peiri W., Beck W. // Chem. Ber. 1984. Bd 117, H. 11. S. 3265—3269.
139. De Boer E. J. M., De With J., Meijboom N. // Organometallics. 1985. Vol. 4, N 2. P. 259—264.
140. Bly R. S., Silverman G. S., Bly R. K. // Organometallics. 1985. Vol. 4, N 2. P. 374—383.
141. Harley A. D., Guskey G. J., Geoffroy G. L. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 1. P. 53—59.
142. Malisch W., Luksza M., Sheldrick W. S. // Z. Naturforsch. 1981. Bd 36b, H. 12. S. 1580—1587.
143. Luksza M., Jörg K., Malisch W. // Inorg. chim. acta. 1984. Vol. 85, N 2. P. L49—L50.
144. Basolo F. // Coord. Chem. Rev. 1968. Vol. 3, N 2. P. 213—223.
145. Tchugaeff L. // Compt. rend. 1914. T. 159, N 2. P. 188—189.
146. Сибирская В. В., Воробьев-Десятовский Н. В., Кукушкин Ю. И., Постникова Е. С. // ЖНХ. 1980. Т. 25, № 9. С. 2486—2490.
147. Кукушкин Ю. И., Данилина Л. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24, № 2. С. 139—150.
148. Bhattacharya S. N., Senoff C. V. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 11. P. 1607—1610.
149. Schulz H., Preetz W. // Z. Naturforsch. 1982. Bd 37b, H. 12. S. 1553—1557.
150. Vergara M. M., Varette E. L. // J. Phys. and Chem. Solids. 1987. Vol. 48, N 1. P. 13—19.



ГЛАВА 6

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. ОБЩИЙ ПОДХОД

Электросинтез является одним из наиболее интересных и доступных методов получения координационных соединений. Его привлекательность отчасти связана с тем, что электрохимические реакции не требуют использования окислителей или восстановителей. По выражению авторов книги [1] в данном случае используется самый универсальный «химический реагент» — электрон.

Электросинтез комплексных соединений характеризуется значительной селективностью протекающих реакций, обусловленной возможностью регулирования в широких диапазонах потенциала электродов. В целом ряде случаев такие окислительно-восстановительные процессы удается проводить до пределов, обычно не достигаемых химическими методами. Важным преимуществом электролиза является и то, что, как правило, электрохимические реакции легче, чем химические, поддаются регулировке. Обычно протекающие процессы можно прекращать в любой нужный момент.

В конце XIX—начале XX века вслед за быстрым развитием электролиза органических соединений этот метод был применен для получения металлоорганических и комплексных соединений. В 1882 г. учеником Дрекслея — Гердесом был разработан электрохимический метод получения гексааминов платины(IV). Он состоит в анодном растворении платинового электрода в растворе углекислого аммония под действием переменного тока [2, 3]. Л. А. Чугаев [4] в 1908 г. провел опыты по получению аммиакатов кобальта путем электролиза в приборе с кобальтовым анодом и платиновым катодом. Для получения аммиакатов платины и хелатов никеля с диметилглиоксимом и этилендиамином им рекомендован электролиз постоянным и переменным током. Опыты проводились как в воде, так и в метаноле. Появляющиеся в последнее время обзорные работы по электролизу комплексных соединений отражают возрастающий интерес к этому способу синтеза [5—15]. В данной главе мы попытаемся показать возможности электролиза для получения различных типов комплексных соединений.

Восхищен
В. С. и М.
В. С. и М.

В координационной химии,
где детали имеют значение!

12.11.04

С. М. и М.

§ 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Часто встречающийся подход к синтезам комплексов путем электролиза включает предварительное определение полярографическими методами потенциала, при котором протекает реакция. Синтез соединений при найденных значениях потенциала может привести к ожидаемым конечным продуктам или к интермедиатам, которые затем превращаются в требуемые соединения. Поэтому следует помнить, что продукты электросинтеза могут отличаться от соединений, идентифицированных полярографическими методами. Наглядный пример, подтверждающий это положение, содержится в книге Будникова [16]. В ней, в частности, сообщается о результатах электрохимического исследования комплекса $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ и последующего его окисления, проведенного в препаративных количествах. Установлено, что первой стадией процесса полярографического окисления является обратимый отрыв одного электрона. Однако в результате электросинтеза, проведенного при предварительно определенном потенциале окисления, был выделен не ожидаемый комплекс никеля(III), а соединение никеля(IV) $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3](\text{BF}_4)$. По мнению автора [16], одним из возможных путей его образования является диспропорционирование образующегося в результате окисления комплекса никеля(III) на исходный и конечный продукты синтеза.

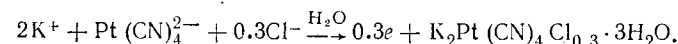
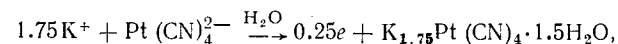
Олсон и Кейм [17] считают, что электросинтез имеет большие преимущества для получения комплексов в низких и низших степенях окисления по сравнению с традиционными химическими методами. В указанной работе рассмотрен синтез комплексов родия(0) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Rh}(\text{PMePh}_2)_4$. Для получения $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4$, в соответствии с методикой [17], комплекс $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ восстанавливают при -2.3 В в смеси растворителей ацетонитрила с толуолом в присутствии 0.1 М перхлората тетраэтиламмония и десятикратного избытка трифенилфосфина. Соединение $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4$ осаждается в твердую фазу по мере протекания реакции. Выход составил 70% . В работе [18] в результате окисления комплекса $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{P}(\text{OEt})_3)_4]$ в ацетонитриле был получен $\text{Co}(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$.

Известно, что низшие состояния окисления ионов металлов стабилизируются лигандами с выраженными π -акцепторными свойствами, тогда как σ -донорные лиганды лучше стабилизируют высшие степени окисления [19]. Поэтому электрохимические реакции окисления или восстановления центрального атома часто сопровождаются замещением лигандов. Так, электровосстановление комплекса $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ в ацетонитриле приводит к элиминированию двух σ -донорных хлоридных лигандов и к стабилизации соединения рутения(0) за счет координации молекул ацетонитрила, обладающих π -акцепторными свойствами. В результате образуется комплекс $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{MeCN})_2$. Аналогично катодное восстановление $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ в метаноле в присутствии сильных π -акцепторов — трифенилфосфина и 1,3-бутадиена — приводит к образованию

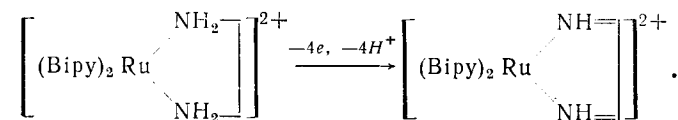
$\text{Fe}(1,3\text{-бутадиен})_2(\text{PPh}_3)[20]$. Электрохимическое восстановление комплексов с электронной конфигурацией центрального атома d^6 типа $\text{M}(\text{R})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{R}=\text{алкил}$) приводит к элиминированию двух хлоридных ионов и образованию комплексов электронной конфигурации d^8 типа $\text{M}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [21]. В работе [21] указывается, что данные соединения довольно трудно получаются химическими методами.

Одной из наиболее известных реакций электрохимического окисления центрального атома является превращение ферроцианидов щелочных металлов в соответствующие феррицианиды. При проведении электролиза в аппарате с диафрагмой электроокисление может быть проведено практически количественно. Резюмируя ряд работ по исследованию окисления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, авторы книги [22] отмечают, что скорость превращения ферроцианидного аниона в процессе его окисления зависит от многочисленных факторов, и в том числе от плотности тока, концентрации растворенного вещества, материала электродов, температуры, значения pH раствора.

В работе [23] описан электросинтез частично окисленных мостиковых комплексов платины. Изученные реакции выражаются следующими суммарными уравнениями:



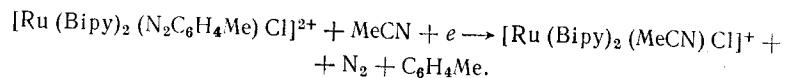
В процессе электролиза редокс-превращениям могут подвергаться координированные лиганды. Разнообразные и эффектные примеры такого рода реакций известны для соединений рутения. Приведем лишь некоторые из них. Так, в [24] установлено, что координированная молекула аммиака в комплексе $[\text{Ru}(\text{Tpy})(\text{Bipy})(\text{NH}_3)]^{2+}$ в водном растворе подвергается шестиэлектронному окислению с образованием нитросоединения $[\text{Ru}(\text{Tpy})(\text{Bipy})\text{NO}_2]^{1+}$. Электролиз алкиламиновых комплексов $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{R})_2]^{2+}$ (алкиламин — аллиламин, бензиламин, *n*-бутиламин) в среде 0.1 М соляной кислоты приводит к окислительному дегидрогенированию лигандов с образованием соответствующих бисорганонитрильных производных $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2(\text{NCR})_2]^{2+}$ [25]. Путем электролиза соединения $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2\text{En}]^{2+}$ был получен соответствующий дииминовый комплекс [26]



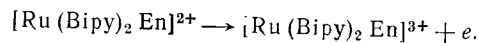
Электролиз изопропиламинового комплекса рутения(II) $[\text{Ru}(\text{Tpy}) \cdot (\text{Bipy})(\text{NH}_2\text{CHMe}_2)]^{2+}$ в водном растворе соляной кислоты с последующим добавлением к реакционной массе водного раствора гексафторфосфата аммония приводит к выделению в твердую фазу комплекса $[\text{Ru}(\text{Tpy})(\text{Bipy})(\text{NH}=\text{CMe}_2)](\text{PF}_6)$. Дальнейшее окисле-

ние этого соединения дает комплекс $[\text{Ru}(\text{Trpy})(\text{Bipy})(\text{NCMe}_2)](\text{PF}_6)_3$, содержащий во внутренней сфере изопропилиденамидный анион. Данный комплекс был выделен в твердую фазу и охарактеризован рентгеноструктурным анализом [27, 28].

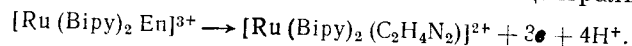
Арилдиазенатный комплекс $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}]^{2+}$ в растворе ацетонитрила подвергается необратимому одноэлектронному окислению. Протекающий при этом процесс выражается следующим уравнением [29]:



В рассмотренных здесь примерах в конечном итоге окислению подвергается координированный лиганд. Однако авторы [24—29] при изучении механизмов реакций важное место уделяют окислительно-восстановительным превращениям, связанным с центральным атомом. Так, например, установлено [26], что при окислении координированного этилендиамина в комплексе $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2\text{En}]^{2+}$ первой стадией процесса является окисление иона рутения(II) в ион рутения(III):

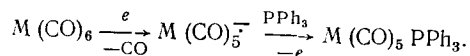


Далее следует конверсия внутрисферного этилендиамина в соответствующий диимин, при этом восстанавливается центральный атом:



§ 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ

Из литературы хорошо известны реакции термического или фотохимического индуцированного замещения координированного оксида углерода (см. гл. 3). Сравнительно недавно появились сообщения об электрохимически индуцированном замещении CO в карбопилах металлов [11]. Так, электролиз раствора $(\text{PhCCPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ и трифенилфосфина в ацетоне приводит к замещению одной молекулы оксида углерода и образованию комплекса $(\text{PhCCPh})\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ [30]. В работах [31, 32] изучалось электрохимически индуцированное замещение лиганда в гексакарбонилах металлов $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Установлено, что в результате замещения образуются соединения типа $\text{M}(\text{CO})_6 \xrightarrow{n} \text{M}(\text{CO})_5 \text{L}_n$ (где $\text{L} = \text{ТГФ}, \text{Py}, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$; $n = 1-3$). Авторы предполагают следующий механизм протекания реакций:

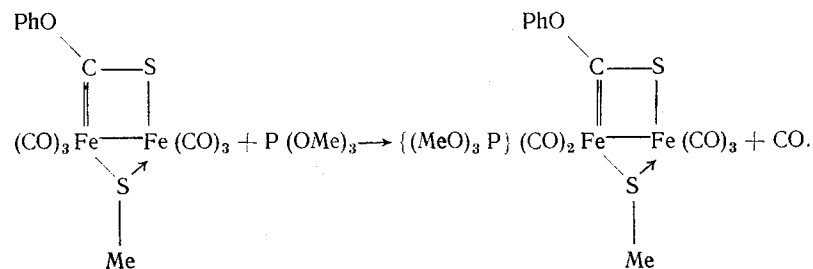


Возможно также, что процесс протекает в результате нуклеофильной атаки молекулой растворителя анион-радикала $\text{M}(\text{CO})_6^-$ [11].

В тезисах доклада [33] описано замещение оксида углерода в комплексе $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (L_2 — ароматический диамин). Реакция идет в мягких условиях в ацетонитриле посредством электровосстановления

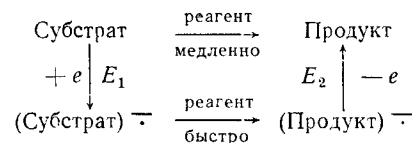
$\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$. Авторы [33] указывают, что сольватоккомплексы получаются с высоким выходом.

В [34, 35] исследовались реакции термически и электрохимически индуцированного декарбонилирования биядерного комплекса железа. Установлено, что замещение CO под действием электрического тока идет селективно:



Напротив, термолиз исходного комплекса протекает неселективно и выделенный продукт содержит молекулы триметилфосфита, координированные у каждого атома железа.

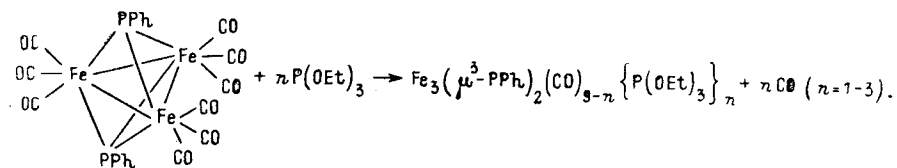
В последние годы значительный интерес у химиков-синтетиков вызывают реакции каталитического, электрохимически индуцированного замещения карбонильных лигандов в комплексах. Общая схема редокс-катализа представлена в работе [36]:



Для эффективного протекания этого процесса необходимо соблюдение по крайней мере двух условий: 1) анион-радикал (субстрат) $^-$ должен быть более реакционноспособен, чем исходное соединение; 2) значение E_2 должно быть меньше, чем E_1 . В тех случаях, когда $E_1 < E_2$, процесс перестает быть каталитическим.

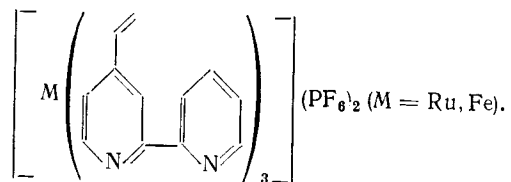
Приведем конкретные примеры редокс-каталитических реакций. Известно, что замещение триметилфосфитом карбонильных лигандов в кластере $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9(\text{C}_3\text{H}_2\text{S})$ протекает неселективно. Обычно термически индуцированная реакция приводит к получению одновременно продуктов моно-, бис- и трисзамещения [36]. Селективное замещение лигандов CO в указанном кластере удалось провести электрохимически в растворе ДМФА в присутствии тетрафторбората тетрабутиламмония. Меняя потенциал на электродах, процесс можно зафиксировать на каждой из последовательных стадий замещения. Авторы [36] приводят аргументы, свидетельствующие о каталитическом характере всего процесса.

В работе [37] исследованы процессы замещения карбонильных лигандов в кластере $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-PPh})_2(\text{CO})_9$. Реакция протекает с образованием смеси продуктов и выражается следующим уравнением:



В работах [38—40] установлено, что комплекс $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-PPh})_2(\text{CO})_9$ в ацетонитриле или ТГФ в присутствии перхлората тетрабутиламмония в условиях электрокатализа вступает в реакции быстрого замещения карбонильных лигандов триэтилфосфитом. В зависимости от потенциала на электродах удается получить продукты последовательного замещения трех карбонильных лигандов при каждом из ионов железа. Результаты исследований, проведенных авторами [38—40], свидетельствуют о том, что путь рассмотренной реакции вписывается в общую схему редокс-катализа. Необходимо заметить, что замещению в условиях редокс-катализа могут подвергаться не только карбонильные лиганды (см., например, [41—43]).

В заключение параграфа приведем данные работ [44—46] по синтезам полимеров в результате электрополимеризации винилзамещенных комплексов:



Эти реакции также можно отнести к типу электрохимически индуцированных.

§ 4. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРЯЮЩЕГОСЯ АНОДА

Получение безводных солей, галогенидных соединений и сольваток комплексов

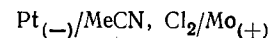
Безводные галогениды MX_n , смешанные галогенидосольватные комплексы MX_nS_m , а также однородные комплексы $[\text{MX}_k]^{(k-n)-}$ и $[\text{MS}_k]^{n+}$ относительно просто получают друг из друга (см. гл. 2, 3). Некоторые из реакций ионного обмена или координации молекул растворителя могут сопутствовать электросинтезу. Поэтому получение указанных соединений рассматривается нами в одном разделе.

Синтез безводных галогенидов представляет собой непростую задачу. В процессах термической дегидратации полному устранению воды часто мешает разложение веществ. Взаимодействие металлов с газообразным хлористым водородом или с галогенами обычно про-

ходит при высоких температурах и требует довольно сложного аппаратного оформления. Например, CrBr_3 может быть получен при действии брома на металл при температуре 750°C [47]. Авторы [48] предлагают альтернативный путь получения этого соединения путем анодного растворения хрома в присутствии брома в смеси бензола с метанолом. Электрохимическая ячейка может быть представлена в виде:



Электролиз идет быстро при комнатной температуре. За несколько часов образуются граммовые количества безводного бромид хрома. Химический выход при этом составляет 93 %. Этой же группой ученым путем электролиза в ячейке



был получен хлорид молибдена MoCl_2 [49].

Д. Тьюк считает, что механизм реакций такого рода включает ряд радикальных и цепных процессов, сопутствующих электролизу [9].

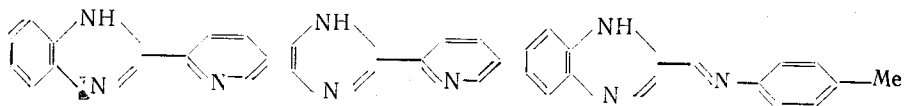
При использовании в синтезе растворителей, характеризующихся сравнительно высокими значениями донорного числа, продукты реакции могут выделяться в виде сольватов или смешанных галогенидосольватных комплексов. Так, электролиз раствора брома в ацетонитриле в ячейке с анодом из марганца и катодом из платины в присутствии перхлората тетраэтиламмония приводит к синтезу сольвата $\text{MnBr}_2 \cdot \text{MeCN}$ с выходом 75 % [50]. Анодным растворением ванадия в атмосфере азота в системе электролита, состоящей из MeCN , брома и перхлората тетрабутиламмония, был получен комплекс *транс*- $[\text{VBr}_2(\text{MeCN})_4]\text{Br}_3$ [51]. Данное соединение охарактеризовано рентгеноструктурным анализом. Сольваты $\text{ThX}_4 \cdot \text{MeCN}$ образуются при анодном растворении тория в ацетонитриле. Если этот синтез проводился в присутствии хлорида или бромид тетраэтиламмония, то в результате ионных реакций, следующих за электролизом, удалось выделить однородные галогенидные комплексы $(\text{Et}_4\text{N})[\text{ThX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [52]. Таким же образом были получены комплексы $(\text{Et}_4\text{N})[\text{AuCl}_2]$ [53], $(\text{Et}_4\text{N})[\text{AuBr}_4]$, $(\text{Et}_4\text{N})[\text{SnBr}_6]$ и ряд других [9].

Метод электролиза с успехом может быть применен для получения однородных сольваток комплексов. В этом случае электролиз ведется в присутствии сильной кислоты или ее соли с анионом, который является более слабым донором, чем молекула используемого растворителя. Например, электрохимическим окислением ванадия, кобальта, никеля, цинка и кадмия в диметилсульфоксиде в присутствии HBF_4 синтезированы гексадиметилсульфоксидные сольваток комплексы [54, 55]. В результате электролиза раствора перхлората серебра в ацетонитриле на аноде из олова и катоде из платины был синтезирован сольваток комплекс Sn(II) ; в твердую фазу выделен сольват $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ [56]. Электролиз тетрагидридобората натрия в жидком аммиаке с анодом из магния и катодом из ртути дает $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ с выходом 98 % [57]. Молекулы аммиака легко мо-

гут быть удалены в вакууме при температуре около 100 °С с получением тетрагидридобората $Mg(BH_4)_2$. В патенте [58] описан электрохимический способ получения комплекса $Al(BH_4)_3 \cdot 6NH_3$ путем электролиза $NaBH_4$ в аппарате с алюминиевым анодом и катодом из железа. Указывается, что целевой продукт выделяется с высоким выходом.

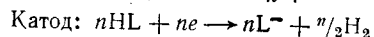
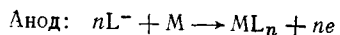
Электросинтез комплексов с анионами слабых кислот

Хорошо известно, что лиганды типа 2,2'-бипиридила образуют прочные хелатные комплексы с большинством ионов переходных металлов. К таким соединениям относятся и следующие имидазольные лиганды:



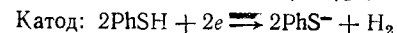
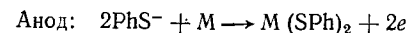
По-видимому, синтез катионных комплексов с данными имидазолами не должен встретить больших затруднений. Однако, как указывается в работе [59], известные методики получения нейтральных комплексов с депротонированными производными имидазола зачастую носят индивидуальный характер и характеризуются низкими выходами и загрязнением конечных продуктов. Синтез хелатов ML_2 ($M=Co, Ni, Cu$) с указанными выше лигандами в работах [13, 59] предлагается вести электрохимически, путем растворения анода из соответствующего металла в спиртовом растворе соответствующего имидазола. В результате комплексы ML_2 получаются с хорошими выходами и практически свободные от примесей.

Примеры электросинтеза хелатов типа ML_n с анионами слабых кислот (NH —ацетилацетон, диметилглиоксим, 8-оксихинолин, С-гетарилзамещенные моносахариды и др.) приведены в работах [60—64]. Во всех случаях предполагаемый механизм реакций включает анодное растворение металла с последующим комплексобразованием. На катоде выделяется водород:

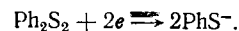


Электросинтез является одним из наиболее распространенных путей получения алкоксидов металлов. Уже в 1906 г. Сцилард указал на возможность получения метилатов меди или свинца путем анодного растворения соответствующего металла при электролизе раствора $NaOMe$ в метаноле [65]. В работах [66—69] синтез алкоголятов различных металлов был проведен за счет растворения анода из соответствующего металла в среде RON в присутствии фоновых электролитов — бромидов тетрабутиламмония. В патенте [70] показано, что алкоксиды металлов с атомным номером от 14 до 82 можно получать электросинтезом на растворяющемся аноде в безводном спирте

с числом атомов углерода от C_1 до C_4 в присутствии четвертичной алкиламмониевой соли в качестве фоновых электролитов. Аналогично синтезированы тиофеноляты $Sn(II)$, $Pb(II)$ [71], $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$ [72]. Процессы, протекающие на электродах, выражаются следующими уравнениями:



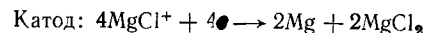
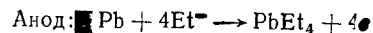
Авторы [72] отмечают, что для получения соединений $M(SPh)_2$ ($M=Zn, Cd, Hg$) в качестве реагентов можно использовать и дисульфиды. В этом случае на катоде идет процесс их восстановления:



Образующиеся тиофенолятные лиганды вступают во взаимодействие с ионами металлов.

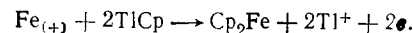
Синтез металлоорганических соединений

Одним из наиболее изученных процессов, который реализован в промышленном масштабе, является синтез тетраэтилсвинца. Согласно публикации [73], в электролизер подают реактив Гриньяра $EtMgCl$ в избытке хлористого этила. Катодом служит медная сетка, а анодом — свинцовые гранулы. При электролизе происходит растворение анода с образованием $PbEt_4$, а на катоде идет восстановление $MgCl^+$:



Металлический магний, выделяющийся на катоде, реагирует с избытком хлористого этила, образуя $EtMgCl$, который снова возвращается в реакцию. Химический выход тетраэтилсвинца составляет 96 %. Считают, что механизм анодной реакции образования многих соединений со связью металл—углерод имеет радикальный характер [6, 74].

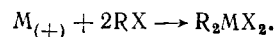
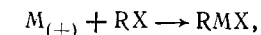
Из литературы известны примеры синтезов циклопентадиенильных комплексов путем электролиза металлических производных С—Н кислот. Так, ферроцен был получен с выходом 90 % при электрохимическом растворении железного анода в растворе циклопентадиенилталлия в диметилформамиде [75]:



При электролизе MCr ($M=Li, Na, K$) в растворе тетрагидрофурана или пиридина с анодом из марганца идет образование Cr_2Mn [76]. Аналогичным образом был получен Cr_2Ni [6].

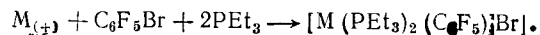
Электрохимические реакции окислительного внедрения

В 1966 г. группой советских ученых был предложен способ синтеза металлоорганических соединений олова путем электролиза алкилгалогенидов с применением анода из олова и магниевого катода [77]. Позже подобные электрохимические реакции стали широко исследоваться в работах Д. Тюка с сотрудниками (обзор этих работ см. [9]). Изученные реакции схематично выражаются следующими уравнениями:



По своему характеру реакции органогалогенидов с металлическим анодом напоминают такие известные процессы окислительного внедрения, как образование реактива Гриньяра или синтез Франкланда. Образующиеся продукты RMX или R_2MX_2 часто оказываются весьма реакционноспособными и легко диспропорционируют. Однако их можно стабилизировать путем комплексообразования с другими лигандами, присутствующими в растворе. Приведем несколько примеров анодного электросинтеза соединений типа $RMX \cdot nL$. Так, электрохимическое окисление кадмия в ацетонитрильном растворе арилгалогенидов $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) приводит к образованию промежуточного продукта $(o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CdX}$, который стабилизируется путем превращения в комплекс $(o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CdX}(\text{Bipy})$ с 2,2'-бипиридилем, присутствующим в растворе [78]. Электролиз алкили или арилгалогенидов RX (где $R=\text{Me}, \text{Et}, \text{CF}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Bz}$; $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ — не во всех возможных сочетаниях) в растворе ацетонитрила, согласно предположению авторов [79], приводит к образованию реакционноспособных частиц $RZnX$. Последние стабилизируются в результате ионной реакции с $\text{Pr}_4\text{N}^+\text{X}^-$ с образованием анионных комплексов $(\text{Pr}_4\text{N})[\text{RZnX}_2]$.

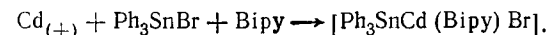
Соединения типа $[\text{ML}_2(\text{X})]$ ($M=\text{Ni}, \text{Pd}$) хорошо известны из литературы. Они могут образовываться в результате ионного обмена между комплексами $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ и солями LiR или реактивами Гриньяра RMgX . Возможен и альтернативный электрохимический путь их синтеза. Так, соединения $[\text{M}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}]$ получают прямым синтезом на анодах из никеля или палладия [9]:



Отметим, что, судя по данным [9], механизм электрохимических реакций образования соединений типа $RMX \cdot nL$ имеет радикальный характер.

Описанные реакции электрохимического окислительного внедрения могут быть реализованы не только для органогалогенидов, но также и для других соединений, не содержащих связи углерода с галогеном. Например, синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{SnCd}(\text{Bipy})\text{Br}]$ со связью

кадмий—олово может быть проведен с использованием электрохимического метода:



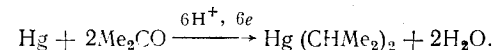
В [80] изучено анодное растворение цинка, кадмия и индия (M') в присутствии гомобиядерных карбонильных соединений $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Синтезы проводились в смеси растворителей метанола с бензолом с использованием перхлората тетраэтиламмония в качестве фоновой электролита. Изученные в [80] реакции приводят к образованию гетеробиядерных соединений со связью металл—металл $M'[\text{M}(\text{CO})_n]_m$ (где $M=\text{Co}, \text{Mn}$; $n=4, 5$; $m=2, 3$). Такие процессы, по крайней мере по формальным признакам, подходят под тип реакций окислительного внедрения.

§ 5. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НА РАСТВОРЯЮЩЕМСЯ КАТОДЕ

В некоторых случаях электролиз кетонов, галогеналкилов или ненасыщенных соединений может привести к образованию металлоорганических соединений за счет растворения металлического катода. Выбор металлов, используемых в качестве материала катода и способных к растворению, достаточно ограничен, и исследованные реакции касаются в основном соединений ртути, свинца и олова. Томилов и другие [81] отмечают, что сам по себе факт «катодного растворения металла» весьма парадоксален. Хотя электросинтез на растворяющемся катоде известен с 1902 г., механизм протекающих реакций до сих пор остается предметом дискуссий [6]. Большинство исследователей считают, что реакции идут по радикальному механизму за счет взаимодействия образующихся на электроде органических радикалов с металлом катода.

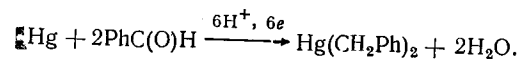
Электролиз галогенсодержащих органических соединений на растворяющемся катоде чаще всего приводит к получению симметричных металлоорганических соединений. Например, в результате электролиза водных растворов подпропионитрила на катоде из олова, свинца или ртути образуются комплексы $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_4$ или $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_2$ [82]. Процесс электролиза этилхлорида или этилбромиды на свинцовом катоде было предложено использовать для получения тетраэтилсвинца [6].

При электровосстановлении кетонов в водных растворах на катоде из свинца или ртути происходит образование металлоорганических соединений. Например, диизопропилртуть образуется в результате восстановления карбонильной группы на ртутном катоде [81]. Реакция в суммарном виде может быть представлена следующим уравнением:



В литературе практически отсутствует информация об образовании комплексов в результате электровосстановления альдегидов. Тедорадзе [6] отмечает, что единственным металлоорганическим сое-

динением, образующимся при электролизе альдегида, является дибензилрутуть:



Попытки проведения подобных реакций с рядом альдегидов различного строения оказались безуспешными.

Металлоорганические соединения могут образовываться также в результате растворения катода при восстановлении ненасыщенных органических соединений. Томилов и Каабак [83, 84] исследовали восстановление акрилонитрила $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$ на катоде из олова в водно-щелочном растворе. В результате электролиза было выделено соединение $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_4$. Некоторые другие реакции на растворяющемся катоде описаны в обзорах [6, 9].

Следует еще раз подчеркнуть, что существующие в настоящее время представления о путях и механизмах реакций на растворяющемся катоде не могут объяснить всего разнообразия протекающих реакций и не имеют предсказательной силы.

Один из энтузиастов электросинтеза координационных соединений Д. Тюк [9] выражает удивление по поводу того, что этот метод, несмотря на простоту, не нашел должного признания у химиков-синтетиков. Возможно, что барьером на пути широкого распространения электросинтеза является использование непривычного аппаратного оформления процессов. Некоторые ограничения накладывают также применяемые фоновые электролиты и растворители для синтеза. Так, при подборе растворителя необходимо учитывать такие параметры и факторы, как электрохимическая инертность при заданном значении потенциала, химическая инертность к исходным, промежуточным и конечным продуктам, сольвобилизирующая спо-

собность, легкость очистки и годность к относительно долговременному хранению и т. д. При выборе растворителя и фонового электролита для синтезов, по-видимому, могут оказаться полезными данные, приведенные в табл. 6.1 и 6.2.

Таблица 6.2

Граничные потенциалы для фоновых электролитов в различных растворителях, В (относительно н. к. э.) [10]

Электролит	Hg(-)/ТГФ	Pt(-)/ДМСО	Pt(+)/ДМСО
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	-2.95	-2.4	+1.45
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$	-2.94	-2.4	+2.1
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	-2.88		
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$	-2.87		
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BPh}_4^-$	-2.89		
$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$		-2.3	
$\text{Me}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$		-2.4	+1.52
LiCl		-2.68	+1.52
NaBPh_4	-1.68		
NaClO_4		-2.08	+2.10
NaBF_4	-1.7		
LiClO_4	-1.95	-2.60	+2.10
KClO_4		-2.33	+2.10

В заключение подчеркнем, что авторы не ставили целью собрать и изложить весь имеющийся в литературе материал по электрохимическому синтезу координационных соединений. В данной главе лишь указывается на большие возможности и перспективность данного метода в препаративной координационной химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутаев Ю. П., Тропольская Т. В., Будников Г. К. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях. М.: Наука, 1982. 216 с.
2. Gerdes B. // J. prakt. Chem. 1882. Bd 26. S. 257—276.
3. Гринберг А. А. Физическая химия комплексных соединений: Избранные труды. Л.: Наука, 1972. С. 131.
4. Замяткина В. М., Кукушкин Ю. Н., Макареня А. А. Лев Александрович Чугаев. М.: Наука, 1973. С. 102.
5. Laube B. L., Schmultach C. D. // Progr. Inorg. Chem. 1971. Vol. 14. P. 65—118.
6. Tedoradze G. A. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 88, N 1. P. 1—37.
7. Лемкуль Х. Синтезы металлоорганических соединений // Электрохимия органических соединений / Гл. ред. М. Байзер. М.: Мир, 1976. С. 442.
8. De Montauzon D., Poilblanc R., Lemoine P., Gross M. // Electrochim. acta. 1978. Vol. 23, N 12. P. 1247—1269.
9. Tuck D. G. // Pure and Appl. Chem. 1979. Vol. 51, N 9. P. 2005—2018.
10. Lehmkuhl H. // Synthesis. 1973. N 7. P. 377—396.
11. Albers M. O., Coville N. J. // Coord. Chem. Rev. 1984. Vol. 53 (complete). P. 227—259.
12. Oldham C., Tuck D. G. // J. Chem. Educ. 1982. Vol. 59, N 5. P. 420—421.
13. Гарновский А. Д., Рябухин Ю. И., Кузнецов А. С. // Координац. химия. 1984. Т. 10, № 8. С. 1011—1034.
14. Фиошин М. Я., Смирнова М. Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981. 212 с.

Таблица 6.1
Некоторые физико-химические свойства наиболее распространенных растворителей для электросинтеза [10]

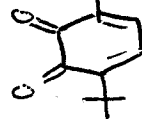
Растворитель	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$	Диэлектри- ческая про- ницаемость	Прилагаемый потенциал, В (относительно н. к. э.)		
	°C			Pt(-)	Hg(-)	Pt(+)
ТГФ	-80	+66	7.6	-3.2 ^а	-2.95 ^г	+1.6 ^а
ДМЕ	-58	+82	3.5		-2.95 ^г	
Диглим		+159			-2.95 ^г	
Ру	-42	+115	12.3	-2.2	-2.4	+3.3 ^б
ДМФА	-61	+153	38	-2.8 ^б	-2.95 ^г	
Ацетонитрил	-45	+82	38	-2.7 ^в	-2.8 ^б	+3.5 ^д
ДМСО	+18	+189	47	-2.3	-2.8 ^б	
Пропиленкарбонат	-49	+242	64	-1.9	-2.9 ^б	
Сульфолан	+28	+285	44			
ГМП	+7	+235	30	-3.3 ^а	-2.95	+1.0 ^а

Примечание. Измерения проводились в присутствии следующих фоновых электролитов: а) перхлорат лития, б) перхлорат тетраэтиламмония, в) перхлорат тетрабутиламмония, г) бромид тетрабутиламмония, д) тетрафторборат тетраэтиламмония.

15. Томилов А. П., Черных И. Н., Каргин Ю. М. Электрохимия элементоорганических соединений. М.: Наука, 1985. 254 с.
16. Будников Г. К. Электрохимические реакции хелатов металлов в органических и смешанных растворителях. Казань: Изд-во КГУ, 1980. 304 с.
17. Olson D. C., Keim W. // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, N 9. P. 2028—2031.
18. Schiavon G., Zecchin S., Zotti G., Pilloni G. // Inorg. chim. acta. 1976. Vol. 20, N 2. P. L1—L2.
19. Рыкушкин Ю. Н. // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 3. С. 335—344.
20. Schäfer W., Kerrinnes H.-J., Langbein U. // Z. anorg. allg. Chem. 1974. Bd 406, H. 1. S. 101—104.
21. Zecchin S., Schiavon G., Pilloni G. // J. Organomet. Chem. 1976. Vol. 110, N 2. P. C45—C47.
22. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. С. 13.
23. Miller J. S. // Inorg. Synthesis. 1979. Vol. 19. P. 13—18.
24. Thompson M. S., Meyer T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol. 103, N 18. P. 5577—5579.
25. Keene F. R., Salmon D. J., Meyer T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, N 7. P. 1884—1889.
26. Brown G. M., Weaver T. R., Keene F. R., Meyer T. J. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 1. P. 190—196.
27. Adcock P. A., Keene F. R., Smythe R. S., Snow M. R. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 15. P. 2336—2343.
28. Adcock P. A., Keene F. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol. 103, N 21. P. 6494—6495.
29. Bowden W. L., Little W. F., Meyer T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 13. P. 4340—4345.
30. Bezems G. J., Rieger P., Visco S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. N 7. P. 265—266.
31. Grobe J., Zimmermann H. // Z. Naturforsch. 1981. Bd 36b, H. 3. S. 301—306.
32. Grobe J., Zimmermann H. // Ibid. H. 4. S. 482—484.
33. Bocarsly A. B., Bisson D. E. // ACS Division of Inorg. Chem. Winter Newsletter. 1984. Abstr. 81.
34. Darchen A., Lhadi El K., Patin H. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 259, N 2. P. 189—206.
35. Lhadi El K., Patin H., Benoit A., Le Marouille J.-Y. // Ibid. N 3. P. 321—335.
36. Darchen A., Mahe C., Patin H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 4. P. 243—245.
37. Treichel P. M., Dean W. K., Douglas W. M. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 7. P. 1609—1615.
38. Ohst H. H., Kochi J. K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. N 2. P. 121—123.
39. Ohst H. H., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 11. P. 2897—2908.
40. Ohst H. H., Kochi J. K. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 12. P. 2066—2074.
41. Hershberger J. W., Klinger R. J., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 11. P. 3034—3043.
42. Hershberger J. W., Kochi J. K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 4. P. 212—214.
43. Hershberger J. W., Klinger R. J., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, N 1. P. 61—74.
44. Denisevich P., Abruña H. D., Leidner C. R. e. a. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 6. P. 2153—2161.
45. Leidner C. R., Sullivan B. P., Reed R. A. e. a. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 6. P. 882—891.
46. Abruña H. D., Denisevich P., Umaña M. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol. 103, N 1. P. 1—12.
47. Sime R. J., Gregory N. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, N 1. P. 93—98.
48. Habeeb J. J., Tuck D. G. // Inorg. Synthesis. 1979. Vol. 19. P. 123.
49. Habeeb J. J., Oldham C., Tuck D. G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43, N 9. P. 2087—2088.
50. Habeeb J. J., Neilson L., Tuck D. G. // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, N 2. P. 306—310.
51. Cotton F. A., Lewis G. E., Schwotzer W. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 19. P. 3528—3529.
52. Kumar N., Tuck D. G. // Canad. J. Chem. 1982. Vol. 60, N 20. P. 2579—2582.
53. Goolsby A. D., Sawyer D. T. // Anal. Chem. 1968. Vol. 40, N 13. P. 1978—1983.
54. Habeeb J. J., Said F. F., Tuck D. G. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1979. Vol. 15, N 2. P. 113—116.
55. Habeeb J. J., Said F. F., Tuck D. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 1. P. 118—119.
56. Schmidt H. // Z. anorg. allg. Chem. 1953. Bd 271, H. 5—6. S. 305—320.
57. Huff G. F., McElroy A. D., Adams R. M. Пат. США 2.855.353 (1958); Chem. Abstr. 1959. Vol. 53 : 1965a.
58. Plešek J., Hermanek S., Gregor V. Пат. СССР 116. 107 (1965); Chem. Abstr. 1966. Vol. 65 : 3354d.
59. Боздашев Н. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А. и др. // ЖОХ. 1976. Т. 46, № 3. С. 675—680.
60. Lehmkuhl H., Eisenbach W. // Liebigs Ann. 1975. N 4. S. 672—691.
61. Habeeb J. J., Tuck D. G., Walters F. H. // J. Coord. Chem. 1978. Vol. 8, N 1. P. 27—33.
62. Bustos L., Green J. H., Hencher J. L. e. a. // Canad. J. Chem. 1983. Vol. 61, N 9. P. 2141—2146.
63. Жданов Ю. А., Осипов О. А., Гонтмазер Н. М. и др. // ДАН СССР. 1976. Т. 227, № 4. С. 882—883.
64. Жданов Ю. А., Осипов О. А., Григорьев В. П. и др. // Координац. химия. 1977. Т. 3, № 1. С. 3—11.
65. Szilard B. // Z. Elektrochem. 1906. Bd 12, N 22. S. 393—395.
66. Туревская Е. П., Турова Н. Я. // Координац. химия. 1983. Т. 9, № 8. С. 1064—1066.
67. Шрейдер В. А., Туревская Е. П., Козлова Н. И., Турова Н. Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 8. С. 1687—1692.
68. Shreider V. A., Turevskaya E. P., Koslova N. I., Turova N. Ya. // Inorg. chim. acta. 1981. Vol. 53, N 2. P. L73—L76.
69. Рогова Т. В., Турова Н. Я., Жданов Б. В. // Координац. химия. 1985. Т. 11, № 6. С. 784—788.
70. Пат. Франция 2.091.229 (1972); Chem. Abstr. 1972. Vol. 77. 96297r.
71. Hencher J. L., Khan M., Said F. F. e. a. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 7. P. 2787—2791.
72. Said F. F., Tuck D. G. // Inorg. chim. acta. 1982. Vol. 59, N 1. P. 1—4.
73. Chem. Eng. 1965. Vol. 72. November 8. P. 249—250.
74. Galli R. // J. Electroanal. Chem. 1969. Vol. 22, N 1. P. 75—84.
75. Valcher S. // Corsi Semin. Chim. 1968. N 12. P. 37; Chem. Abstr. 1970. Vol. 72. 17834j.
76. Giraitis A. P., Pearson T. H., Pinkerton R. C. Пат. США 2960450 (1960); Chem. Abstr. 1961. Vol. 55. 8430h.
77. Коротаевский К. Н., Лысенко Е. Н., Смолян З. С. и др. // ЖОХ. 1966. Т. 36, № 1. С. 167—168.
78. Said F. F., Tuck D. G. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 224, N 2. P. 121—124.
79. Habeeb J. J., Osman A., Tuck D. G. // J. Organomet. Chem. 1980. Vol. 185, N 1. P. 117—127.
80. Habeeb J. J., Tuck D. G., Zhandire S. // Canad. J. Chem. 1979. Vol. 57, N 16. P. 2196—2199.
81. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968. С. 481.
82. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Варшавский С. Л. // ЖОХ. 1965. Т. 35, № 2. С. 391—393.
83. Томилов А. П., Каабак Л. В. // ЖПХ. 1959. Т. 32, № 11. С. 2600—2601.
84. Каабак Л. В., Томилов А. П. // ЖОХ. 1963. Т. 33, № 9. С. 2808—2810.

With Bert Weber

Al Shih.

RUSSIAN
QUINONE

Best Regards

Cord Ruppert

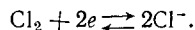
(1713)

ГЛАВА 7

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ В ПРЕПАРАТИВНОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Использование окислителей в препаративной координационной химии определяет многие способы синтеза различных соединений. К числу традиционных окислителей относятся: галогены, кислород, перекись водорода, концентрированная азотная кислота, перманганаты, броматы, персульфаты и другие. Выбор окислителей зависит от поставленной задачи. Иногда требуется окислить центральный атом комплекса, но не затронуть лиганд, иногда же, наоборот, необходимо окислить лиганд, не затронув центральный атом. Поскольку продукты восстановления окислителей часто сами являются лигандами, то это обстоятельство бывает определяющим в выборе окислителя. Чем шире набор окислителей, имеющих в распоряжении химика-синтетика, тем легче решаются конкретно поставленные задачи.

В последние 10—15 лет диапазон окислителей в координационной химии значительно расширился вследствие интенсивного внедрения в нее неводных растворителей. Растворитель, как правило, сильно влияет на окислительно-восстановительный потенциал систем. Одной из причин этого является различная сольватация молекулы окислителя и продукта его восстановления. Например, высокий окислительный потенциал хлора в полярных растворителях, в частности, связан со значительно большей энергией сольватации двух хлоридных ионов по сравнению с молекулой Cl_2 :



Это способствует смещению равновесия вправо, т. е. повышению окислительного потенциала. В слабосольватирующих растворителях разница между энергиями сольватации молекулы хлора и хлоридных ионов меньше, что выражается в снижении окислительного потенциала. На практике это воспринимается так, что хлор в слабосольватирующем растворителе становится более мягким окислителем. Так, в работе [1] показано, что попытки получения комплексных соединений платины(IV) с гидроксилмином окислением $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) галогенами в водном растворе привели к разрушению координированной молекулы NH_2OH и образованию ацидо- и гидроксокомплексов $\text{Pt}(\text{IV})$. При проведении данной реакции в слабосольватирующем четыреххлористом углеороде получены соответству-

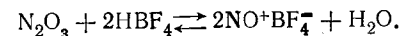
ющие комплексы платины(IV) с координированным гидроксилмином.

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

§ 1. СОЛИ НИТРОЗОНИЯ И НИТРОНИЯ

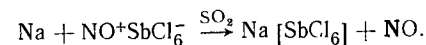
Соли нитрозония относятся к наиболее часто применяемым в последнее десятилетие одноэлектронным окислителям. По данным [2, 3], редокс-потенциал пары NO^+/NO в водном растворе составляет 1.45 В (1.23 В по отношению к потенциалу хлорсеребряного электрода). При использовании солей нитрозония в неводных растворителях, обладающих слабовыраженными донорными свойствами, уменьшается разница в сольватации NO^+ и NO и растет активность в отношении реакций окисления [4]. Действительно, потенциал пары NO^+/NO в нитрометане по отношению к потенциалу хлорсеребряного электрода составляет уже 1.58 В [5].

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



Аналогичным способом получают перхлорат нитрозония [11—14].

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

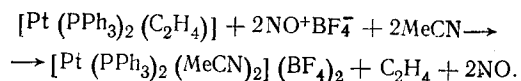


Позже окисление металлов солями нитрозония в среде донорных растворителей стало использоваться для получения однородных сольватоксеплексов. Так, окислением меди в ацетонитриле посредством NO^+X^- ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$) были получены комплексы $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ [16, 17]; перхлорат $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$ в MeCN способен окис-

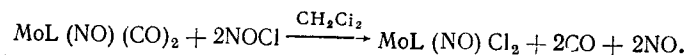
лить металлическое золото с образованием комплекса $[\text{Au}(\text{MeCN})_4] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ [18]. Окислением металлов солями нитрозония были получены сольваты $[\text{Eu}(\text{MeCN})_9]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) [19], $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{ClO}_4)_2$ [20] и $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ [21, 22].

Окисление комплекса со связью металл—металл $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ одним молекул гексафторфосфата нитрозония в ацетонитриле привело к получению $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4](\text{PF}_6)_2$ с выходом 73 %. В результате взаимодействия исходного продукта с 3.5 моль NO^+PF_6^- был выделен комплекс $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4](\text{PF}_6)_2$ с выходом 90 % [23].

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



Окислению комплекса $\text{MoL}(\text{NO})(\text{CO})_2$ (L — трис(3.5-диметилпиразол)борат) нитрозилхлоридом сопутствует замещение координированных карбониллов хлоридными ионами [26]:



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

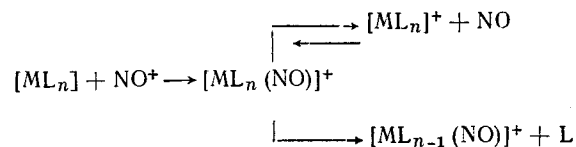


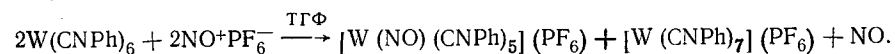
Схема иллюстрирует тот факт, что изменение условия реакции может привести к сдвигу равновесия и к возможности получения либо продукта окисления $[\text{ML}_n]^+$, либо замещенного нитрозильного комплекса $[\text{ML}_{n-1}(\text{NO})]^+$. Последний также можно рассматривать как продукт окисления, если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

В работе [30] исследовалось взаимодействие комплекса $(\text{Et}_4\text{N}) \cdot [\text{V}(\text{CO})_6]^-$ с тетрафторборатом нитрозония в дихлорметане, в результате которого образуется замещенный комплекс $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{NO})]$. Было показано, что ИК-спектры продуктов, полученных при взаимодействии $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ с NO^+ и $[\text{V}(\text{CO})_6]$ с NO , идентичны. Авторы [18] предполагают следующую схему реакций:

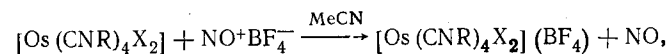


Предложенная схема не противоречит схеме Коннелли, а дополняет ее.

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие двойственную реакционную способность солей нитрозония. При смешивании изонитрильного комплекса вольфрама $\text{W}(\text{CNPh})_6$ с гексафторфосфатом нитрозония в тетрагидрофуране образуются два продукта [31]:



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



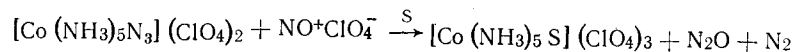
где $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

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

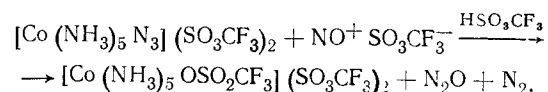
Отмечается [35–38], что соли нитрозония могут двойным образом реагировать также и с кластерными соединениями. Например, окислением аниона $[\text{Os}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}]^-$ солями NO^+X^- ($\text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$) в ацетонитриле получены кластеры $[\text{Os}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}(\text{MeCN})_2]\text{X}$ с выхо-

дом около 35 %. Замена ацетонитрила на дихлорметан или ТГФ приводит к образованию в этой реакции соединения состава $[\text{Os}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}(\text{NO})]$ [38].

Соли нитрозония способны селективно взаимодействовать с координированными лигандами комплексных соединений. В частности, в практике препаративной химии широко используется способность солей нитрозония окислять внутрисферный азидный ион:



(S — тетраметилсульфон [39], триэтилфосфат [40] или органонитрилы [41, 42]). В результате реакции выделяются газообразные продукты окислительно-восстановительного процесса, а вакантное место в координационной сфере занимают молекулы растворителя. При проведении подобной реакции в среде растворителя, не обладающего электрон-донорной способностью, образуются соединения с внутрисферным анионом X^- соли NO^+X^- . В качестве примера такой реакции приведем следующий [43]:



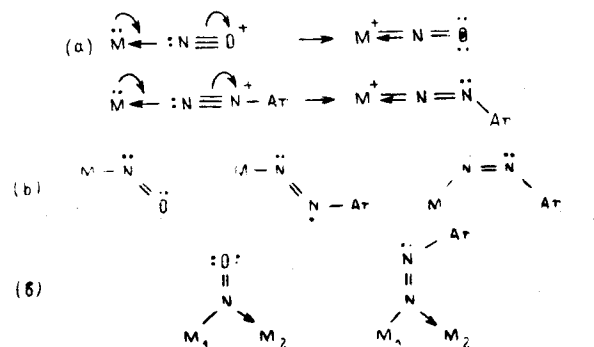
В [44] опубликованы данные о превращении метильного лиганда в формальдоксимный. Установлено, что взаимодействие соединения $\text{CrCr}(\text{NO})_2\text{Me}$ с гексафторфосфатом нитрозония в дихлорметане приводит к образованию комплекса $[\text{CrCr}(\text{NO})_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{OH}))](\text{PF}_6)$. Предположено [44], что реакция включает стадию атаки ионом нитрозония связи $\text{Cr}-\text{Me}$. В работах [45—47] исследовалась реакция между фосфиновыми комплексами никеля(II) $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$) и нитрозилхлоридом в смеси бензола с циклогексаном. Не останавливаясь на путях образования продуктов окисления, авторы констатируют, что в результате взаимодействия образуются димеры $[\text{Ni}(\text{OPPh}_3)\text{XCl}]_2$. В публикации [48] отмечается, что соли нитрозония используются как источник для введения нитридного лиганда в карбонильные кластеры различных металлов.

Из литературы [49] известны немногочисленные примеры окисления координационных соединений солями нитрозония. Тетрафторборат нитрония [50] взаимодействует с комплексами $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ или $[\text{IrCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ с образованием $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ и $[\text{IrCO}(\text{NO})\cdot(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^+$ соответственно [51]. В [51, 52] отмечается, что действие солей нитрония и нитрозония на комплексы различного типа в большинстве случаев приводит к одинаковым продуктам окисления.

§ 2. СОЛИ АРИЛДИАЗОНИЯ

Реакциям окисления и арилирования металлоорганических соединений, и в частности ферроцена, солями арилдиазония посвящены классические работы Несмеянова с сотрудниками [53].

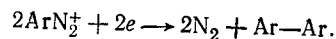
В обзоре [54] рассмотрены некоторые аспекты координационной химии арилдиазония и проведена аналогия между нитрозильными и арилдиазенатными комплексами переходных металлов. Это касается общих черт в валентных структурах комплексов в линейной (а), угловой (б) и мостиковой (в) координациях:



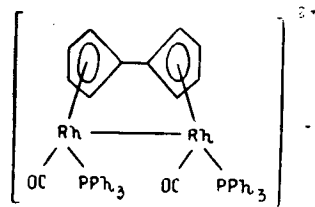
а также сходства в реакционной способности. В работах [29, 55] эта аналогия была распространена и на редокс-реакции с участием солей нитрозония и солей арилдиазония.

В работе [55] отмечается, что в литературе отсутствуют данные о величинах окислительных потенциалов нитрозония и диазония в каком-либо одном неводном растворителе, т. е. в сопоставимых условиях. Однако из значений потенциалов следует, что NO^+ (1.58 В, нитрометан, хлорсеребряный электрод) является более сильным окислителем, чем ArN_2^+ (0.295 В, сульфолан, насыщенный каломельный электрод), хотя, строго говоря, приведенные потенциалы прямо несопоставимы. Проведено сравнительное исследование взаимодействия комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (L — различные фосфины и фосфиты) с гексафторфосфатами нитрозония и фенилдиазония в смеси бензола с метанолом и в дихлорметане соответственно [55]. Установлено, что в случае соли нитрозония образуются только продукты замещения CO или L, а именно $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)](\text{PF}_6)$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)](\text{PF}_6)$. Взаимодействие с солью диазония приводит к образованию, наряду с продуктами замещения $[\text{Cr}(\text{CO})\cdot(\text{N}_2\text{Ph})\text{L}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)](\text{PF}_6)$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{Ph})(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)](\text{PF}_6)$, продукта одноэлектронного окисления $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)](\text{PF}_6)$. Для объяснения этого факта авторы [29, 55] обращаются к предложенной ими схеме взаимодействия карбонильных комплексов с солями нитрозония (см. предыдущий раздел). Исходя из сходства в реакционной способности NO^+X^- и ArN_2^+X^- , они распространяют эту схему и на реакцию комплексов типа $[\text{ML}_n]$ с ArN_2^+X^- . Из анализа следует, что, несмотря на более отрицательный потенциал пары $\text{ArN}_2^+/\text{ArN}_2$ по сравнению с потенциалом пары NO^+/NO , соли диазония могут оказаться более активными одноэлектронными окислителями. С одной стороны, это объясняется большими стерическими препятствиями лиганда ArN_2^+ к образованию интермедиата $[\text{ML}_n(\text{ArN}_2)]^+$. С другой

стороны, получению продукта окисления $[ML_n]^+$ благоприятствует необратимое образование N_2 и биарила:



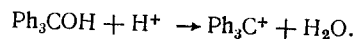
Окислительная способность солей диазония может быть использована в препаративной координационной химии. Так, комплекс $[Mo(NO)(MeCN)(Dppe)_2](PF_6)$ окисляли действием стехиометрического количества $[n-FC_6H_4N_2]^+(PF_6)^-$ в дихлорметане [56]. Реакция завершается за 30 мин; из реакционной смеси с выходом 92 % выделен $[Mo(NO)(MeCN)(Dppe)_2](PF_6)_2$. В результате взаимодействия димерного комплекса $[(\eta-C_5Ph_5)Co(\mu-NO)]_2$ с $[n-FC_6H_4N_2]^+(PF_6)^-$ образуется $[(\eta-C_5Ph_5)Co(\mu-NO)]_2(PF_6)_2$ [57]. Реакцией $[Co(Salen)]$ с $[n-XC_6H_4N_2]^+(BF_4)^-$ ($X=H, OMe, NO_2$) в дихлорметане или ацетоне, содержащих следы воды, получен продукт одноэлектронного окисления $[Co(Salen)(H_2O)](BF_4)$ [58]. В работе [59] указано, что соли диазония в ацетонитриле способны окислить металлическую медь или серебро с образованием соответствующих однородных сольваток комплексов. Окисление может затронуть и координированные лиганды. Так, взаимодействие $[Rh(CO)(PPh_3)(\eta-Cp)]$ с $[n-FC_6H_4N_2]^+(BF_4)^-$ в дихлорметане дает фульфаленовый комплекс [60]:



§ 3. СОЛИ ТРИФЕНИЛКАРБЕНИЯ И ТРОПИЛИЯ

В 1958 г. предложено [61] использовать соли трифенилкарбеня (катион Ph_3C^+ в литературе часто называют тритилом) в качестве мощного акцептора гидридных ионов. Применение $Ph_3C^+X^-$ в препаративной координационной химии можно рассматривать по крайней мере в трех аспектах. Во-первых, тритил используется в качестве одноэлектронного окислителя. Во-вторых, он способен отщепить гидридный ион от органического лиганда. В-третьих, соли трифенилкарбеня способны акцептировать координационно связанный гидридный ион.

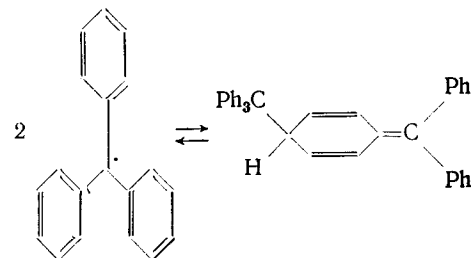
В публикациях [62, 63] приведены данные о синтезе трифенилметилперхлората и трифенилметилтетрафторбората. Данные реагенты получают взаимодействием трифенилметилкарбинола с 71 % $HClO_4$ или 48 % HBF_4 в присутствии пропионового ангидрида. Последний вводят для удаления воды [63]:



Выходы составляют 76 и 92 % соответственно. Тетрафторборат $Ph_3C^+BF_4^-$ имеет преимущества перед перхлоратом $Ph_3C^+ClO_4^-$ ввиду большей устойчивости [62].

В работе [59] установлено, что $Ph_3C^+BF_4^-$ может выступать в качестве одноэлектронного окислителя и способен окислить металлическую медь с образованием однородного сольваток комплекса $[Cu(MeCN)_4](BF_4)$. Фосфиновые комплексы палладия(II) $[Pd(PPh_3)_4]X_2$ ($X=BF_4, PF_6$) и $[Pd(P(OPh)_3)_4](PF_6)_2$ синтезированы с выходами 60 и 50 % соответственно при окислении комплексов $[Pd(PPh_3)_4]$ и $[Pd(P(OPh)_3)_4]$ тритильным катионом [64].

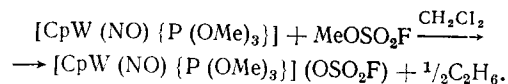
Трифенилметильный радикал, образующийся в процессе восстановления, димеризуется с образованием 1-дифенилметил-4-триметил-2,5-циклогексадиена [65, 66]:



При одноэлектронном окислении комплекса $[CrW(NO)(P(OMe)_3)]$ тетрафторборатом трифенилкарбеня в дихлорметане на воздухе в смеси продуктов реакции был выделен с выходом 13 % [67] известный ранее [68] $Ph_3COOCPh_3$. Комплексы кобальта(II) с общей формулой $[CoHL_4]X$ (где $L=P(OEt)_2Ph, P(OMe)_2Ph, P(OPh)_3$; $X=PF_6, BF_4$) получены реакцией соответствующих гидридов $[CoHL_4]$ со стехиометрическим количеством соли трифенилкарбеня [69]. В данном случае тритильный катион выступает не как акцептор гидридного иона, а как одноэлектронный окислитель. Автор [69] объясняет это значительной прочностью связи $Co-H$.

Зависимость реакционной способности трифенилкарбениевого иона от свойств растворителя наглядно продемонстрирована при исследовании взаимодействия гексафторфосфата трифенилкарбеня с полигидридом $Re_2H_8(PPh_3)_4$ [70]. В ацетонитриле благодаря отрыву гидридного иона образуется координационно ненасыщенный интермедиат, который стабилизируется в виде сольваток комплекса $[Re_2H_7(PPh_3)_4(MeCN)](PF_6)$. При проведении реакции в дихлорметане $Ph_3C^+PF_4^-$ выступает в качестве одноэлектронного окислителя, и в результате образуется $[Re_2H_3(PPh_3)_4](PF_6)$.

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

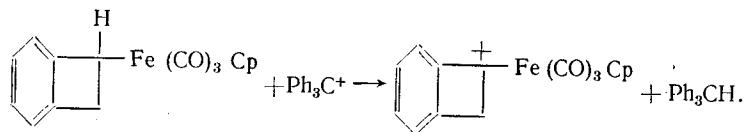


Выделяющийся этан был зафиксирован с помощью метода ГЖХ [67].

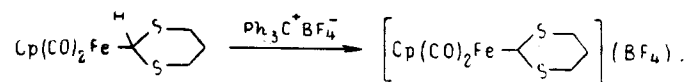
При одноэлектронном окислении комплекса $[\text{MoCl}_2(\text{Dppe})_2]$ соединениями $[\text{Et}_3\text{O}]^+(\text{BF}_4)^-$ и MeOSO_2F в дихлорметане образуется комплекс молибдена(III) $[\text{MoCl}_2(\text{Dppe})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OSO}_2\text{F}$) [71]. Тетрафторборат триэтилоксония окисляет $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ до соответствующего комплекса $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$. Хотя в работе [71] не были идентифицированы продукты восстановления, по аналогии с данными [67] можно предположить, что в результате реакции восстанавливаются ионы Me^+ и Et^+ .

Краткий обзор применения солей трифенилкарбеня в химии металлоорганических соединений представлен в [72]. Приведем лишь несколько дополнительных примеров.

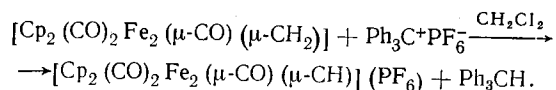
В работе [73] осуществлена реакция



Аналогично выделен карбеновый комплекс при окислении дитианового производного [74]:

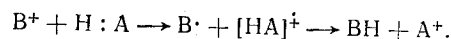
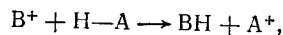


Из комплекса с мостиковым метиленовым лигандом образуется μ -метилириновое соединение [75, 76]



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

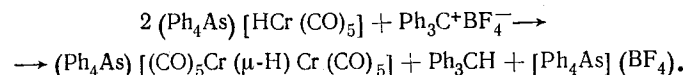
Вопрос о механизме гидридных перемещений является предметом дискуссий. В монографии [77] отмечается, что реакция гидридного перемещения может осуществляться либо в один, либо в два акта:



В некоторых работах показана возможность протекания гидридного перемещения по механизму, включающему одноэлектронный перенос. К настоящему времени вопрос о распространенности этого механизма остается открытым [77].

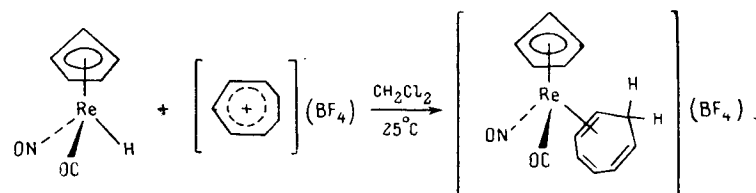
Способность тритильного катиона взаимодействовать с внутрисферным гидридным ионом можно наглядно продемонстрировать на

примере комплекса $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ [78]. Действием рассчитанного количества гексафторфосфата трифенилкарбеня на этот комплекс был получен $[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_4](\text{PF}_6)$. В результате окисления гидридного лиганда может образоваться мостиковый комплекс [79]:



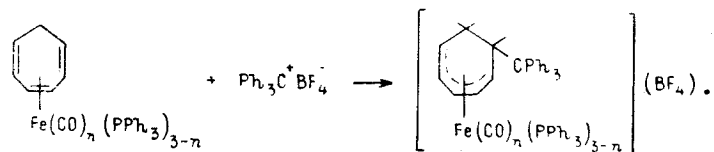
Убедительно показано [80], что при реакции между $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) и гидридным соединением $[\text{CpW}(\text{NO})_2\text{H}]$ характер продукта зависит от донорной силы растворителя. Так, в ацетонитриле образуется сольватоккомплекс $[\text{CpW}(\text{NO})_2(\text{MeCN})]\text{X}$, а в дихлорметане, не обладающем электрон-донорными свойствами, — димер $[\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{NO})_4\text{H}]$. Окисление гидридного комплекса $[\text{Mn}(\text{CO})_5 \cdot \{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{H}]$ посредством гексафторфосфата трифенилкарбеня в дихлорметане приводит к образованию соединения $[\text{Mn}(\text{CO})_5 \cdot \{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{H}](\text{PF}_6)$ [81]. Это вещество образуется потому, что молекула CH_2Cl_2 не может конкурировать с гексафторфосфатным анионом за место во внутренней координационной сфере. Приведем еще два примера устранения гидридного лиганда из комплексов с помощью гексафторфосфата трифенилкарбеня в среде дихлорметана. Так, реакция ренийового комплекса $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}]$ с $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{PF}_6^-$ в CH_2Cl_2 дает в качестве конечного продукта $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-PhCHPh}_2)](\text{PF}_6)$ [82]. Взаимодействие гидрида молибдена $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ с $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{PF}_6^-$ в дихлорметане при мольном соотношении реагентов 2 : 1 приводит к получению димерного продукта $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\mu\text{-H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}](\text{PF}_6)$ [83], тогда как при мольном соотношении реагентов 1 : 1 образуется соединение $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{FPPF}_5)]$ [84].

В качестве акцепторов гидридных ионов в препаративной координационной химии кроме тритильных катионов могут использоваться и другие ионы карбеня. Хотя катион тропилия является значительно менее активным акцептором гидридных ионов, чем катион трифенилкарбеня [77], тем не менее в работе [85] описано окисление кластерного аниона $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ ионом тропилия. Данная реакция включает отщепление гидридного лиганда и образование соединения $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$ в присутствии окиси углерода ($\text{L} = \text{CO}$) или донорного растворителя ($\text{L} = \text{MeCN}$). В отсутствие доноров электронов в инертном дихлорметане образуется с хорошим выходом $[\text{Re}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$. Взаимодействие тетрафторбората тропилия с комплексом $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}]$ приводит к дегидрированию комплекса с последующей координацией образующегося триена [86]:



Дегидрирование комплекса $[\text{CrOs}(\text{CO})_2\text{H}]$ тетрафторборатом тропилия в дихлорметане при 25 °С в течение 6 сут дает $[\text{CrOs}(\text{CO})_2(1,2-\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)](\text{BF}_4)$ с выходом 80 % [87]. Дополнительные примеры использования солей тропилия в качестве окислителей координационных соединений можно найти в работах [88—90].

В заключение этого раздела отметим, что тритильный катион может алкилировать координированные лиганды, например, [91, 92]:



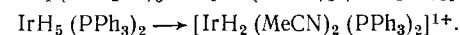
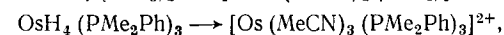
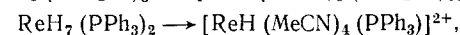
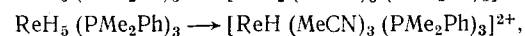
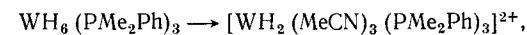
§ 4. ПРОТОННЫЕ КИСЛОТЫ

При работе в неводных растворителях протон может выступать в качестве одноэлектронного окислителя. Так, металлический титан или хром окисляются HBF_4 в ацетонитриле с образованием $[\text{Ti}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_3$ и $[\text{Cr}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_3$ [93]. При кипячении гексакарбонила молибдена(0) с безводной муравьиной кислотой в течение 3 ч в диглиме с выходом 65 % был выделен $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ [94]. Взаимодействие комплекса $(\eta^5\text{-L})\text{Co}(\text{PEt}_3)_2$ ($\text{L} = 2,4\text{-диметилпентадиенил}$) с трифторметансульфокислотой в результате окислительно-восстановительного процесса приводит к образованию соединения катионного типа $[(\eta^5\text{-L})\text{Co}(\text{PEt}_3)_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)$ [95]. Комплекс $[\text{CrRh}(\text{PPh}_3)_4] \cdot (\text{PhC}_2\text{Ph})$ реагирует с избытком трифторуксусной кислоты при 40 °С с вытеснением ацетиленового лиганда и образованием продукта окисления $[\text{CrRh}(\text{PPh}_3)_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ [96].

Реакция димерного комплекса $[\text{CrCr}(\text{NO})_2]_2$ с двумя молями $\text{HBF}_4 \cdot \text{OMe}_2$ в дихлорметане приводит к окислительному расщеплению с образованием мономерного соединения $\text{CrCr}(\text{NO})_2\text{BF}_4$, которое при обработке ацетонитрилом переходит в стабильный комплекс $[\text{CrCr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ [97]. Аналогично при взаимодействии изоэлектронного комплекса $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ с *n*-толуолсульфокислотой в ацетонитриле происходит окислительное расщепление связи железо—железо с образованием сольватоконплеса $[\text{CrFe}(\text{CO})_2(\text{MeCN})] \cdot (\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me})$ [98]. В этой работе предполагается, что именно протонная кислота ответственна за окисление комплекса. Однако выделение свободного водорода не обнаружено.

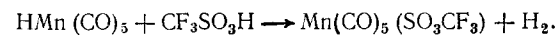
Протонные кислоты наряду с солями трифенилкарбеня и солями серебра используются для окисления иона H^- в гидридных комплексах. Установлено [99], что $\text{MoH}_4(\text{PMePh}_2)_4$ реагирует с HBF_4 или с HPF_6 в ТГФ с образованием катиона $[\text{MoH}_3(\text{PMePh}_2)_3]^+$. С более слабыми кислотами — трифторуксусной или *n*-толуолсульфокислотой — в толуоле образуются соединения $[\text{MoH}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PMePh}_2)_3]$ и $[\text{MoH}_2(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2(\text{PMePh}_2)_3]$. Комплекс $[\text{CrW}(\text{NO})_2\text{H}]$ окисляется безводной *n*-толуолсульфокислотой в ТГФ до $[\text{CrW}(\text{NO})_2 \cdot$

$(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]$ [100]. При взаимодействии комплекса $[\text{H}_2\text{RhCp}(\text{PPr}_3)]$ с трифторуксусной кислотой в метаноле в присутствии гексафторфосфата аммония происходит быстрая реакция, сопровождающаяся выделением водорода и образованием биядерного комплекса $[\text{Cr}(\text{PPr}_3)\text{Rh}(\mu\text{-H})_3\text{Rh}(\text{PPr}_3)\text{Cp}](\text{PF}_6)$ со связью родий—родий [96]. В работе [101] исследовано взаимодействие полигидридных соединений вольфрама, рения, осмия и иридия с $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ в ацетонитриле. Ниже схематично представлены исходные и конечные продукты синтезов [101]:



Авторы [101] констатируют, что комплексы $\text{WH}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ и $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ имеют d^0 -электронную конфигурацию центрального атома. Поэтому для них вряд ли можно ожидать протонирования иона металла. Наиболее вероятно, что при взаимодействии с H^+ образуется линейный интермедиат $\text{M} \dots \text{H} \dots \text{H}^+$. Напротив, комплексы $\text{OsH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, $\text{ReH}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$, скорее всего, протонируются по атому металла. Во всех случаях протонированные аддукты малостабильны и при комнатной температуре разлагаются с выделением водорода, а образующиеся вакантные места во внутренней сфере заполняются молекулами растворителя. Анализируя собственные экспериментальные и литературные данные по ацидолизу полигидридных соединений, авторы [101] замечают, что зачастую в результате реакции стабилизируется бис-катионный комплекс. Однако причины этого явления остаются невыясненными.

В результате взаимодействия $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ с трифторметансульфокислотой в тетрагидрофуране получено соединение $\text{HMn}(\text{CO})_5$ [102]. Известно, что оно является довольно сильной кислотой ($\text{p}K_a = 7$) [103]. Следовательно, водород в $\text{HMn}(\text{CO})_5$ практически не имеет гидридного характера. Тем не менее взаимодействие комплекса $(\text{PPN})[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ в отсутствие растворителя с чистой $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ приводит к образованию комплекса $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ и выделению водорода [103]. Данная реакция идет через стадию

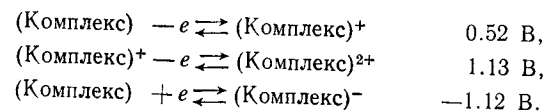


Таким образом, при изменении характера среды окислению подвергается лиганд, не проявляющий в других растворах свойств гидрида.

§ 5. СОЛИ СЕРЕБРА И СОЛИ РТУТИ

В обзорной статье [104] была подчеркнута значимость солей серебра в качестве дегалогидирующих реагентов. Однако соли AgX применяются, так же как одноэлектронные окислители, при синтезах

в неводных средах. Согласно данным [105], редокс-потенциал пары Ag^+/Ag в водном растворе составляет 0.799 В. В литературе нет данных о значении редокс-потенциала пары Ag^+/Ag в слабодонорных растворителях. По-видимому, это объясняется ограниченной растворимостью в них солей серебра [106]. В работе [106] для оценки окислительной способности AgBF_4 в неводных растворителях были исследованы его реакции с $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-n)_3$ ($E=1.16$ В), NPh_3 ($E=0.88$ В) и Cr_2Fe ($E=0.38$ В) в дихлорметане, толуоле, ацетонитриле и тетрагидрофуране. Во всех растворителях ферроцен окисляется до катиона ферроцена, тогда как амины окисляются только суспензией AgBF_4 в дихлорметане. Следовательно, тетрафторборат серебра является сильным окислителем в CH_2Cl_2 , но более мягким в толуоле, ацетонитриле и тетрагидрофуране, что согласуется с их сольватирующей способностью. Относительно мягкие окислительные свойства солей серебра в толуоле можно проиллюстрировать следующим примером. В работе [107] методом циклической вольтамперометрии в дихлорметане изучены превращения палладиевого соединения $[\text{Pd}_2(\mu\text{-PhC}_2\text{Ph})(\eta\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2]$ и определены потенциалы соответствующих редокс-реакций:



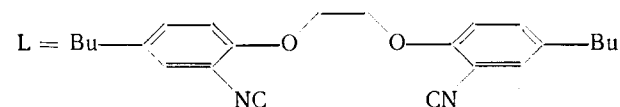
В этой же работе показано, что окисление исходного соединения под действием гексафторфосфата серебра в толуоле дает только монокаатионный комплекс $[\text{Pd}_2(\mu\text{-PhC}_2\text{Ph})(\eta\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2]^+$.

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

Согласно [108], тетрафторборат серебра рекомендуется получать из AgF и BF_3 . Это же соединение также может быть получено при растворении оксида серебра в 45 % HBF_4 [109]. Перхлорат серебра получают реакцией Ag_2CO_3 с 10%-ной HClO_4 . Синтез включает фильтрацию, удаление воды в вакууме и азеотропную сушку бензолом [62].

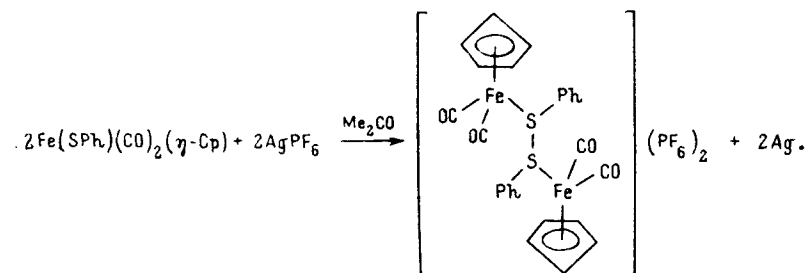
Использование иона Ag^+ в препаративной координационной химии известно давно. Например, уже в 1923 г. Морган [110] предложил получать комплекс $[\text{Cu}(\text{MeCN})_6](\text{NO}_3)$ путем окисления металлической меди AgNO_3 в среде ацетонитрила. Широкое использование солей серебра в качестве окислителя началось в последнее десятилетие. Согласно данным [111], изонитрильный комплекс хрома $[\text{Cr}(\text{CNPh})_6]$ в ацетоне мгновенно окисляется одним эквивалентом AgPF_6 с образованием $[\text{Cr}(\text{CNPh})_6](\text{PF}_6)$. При взаимодействии последнего еще с одним эквивалентом AgPF_6 или при взаимодействии

исходного комплекса с двумя молями гексафторфосфата серебра был получен $[\text{Cr}(\text{CNPh})_6](\text{PF}_6)_2$. Аналогично были синтезированы хелатные соединения $[\text{CoL}_3](\text{PF}_6)$ и $[\text{CoL}_3](\text{PF}_6)_2$ [112]:

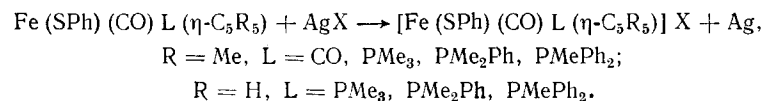


Окисление комплекса $\text{CrCo}(\text{PPh}_3)_2$ галогенидами серебра AgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в ТГФ привело к образованию соединений $[\text{CrCo}(\text{PPh}_3)\text{X}]$ [113].

Соединения серебра могут взаимодействовать с координационными соединениями, окисляя не центральный атом, а внутрисферные лиганды. Так, в [114] изучена реакция окислительной димеризации, проходящая за счет окисления лиганда:

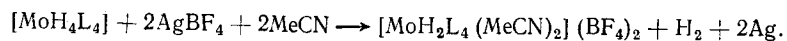


Авторы [114] предполагают, что в исходном комплексе ВЗМО локализована в основном на атоме серы, а не на ионе железа. Потеря одного электрона с этой орбитали приводит к образованию радикальной частицы с неспаренным электроном, локализованным на лиганде. Из двух таких частиц образуется конечный димерный комплекс. В комплексах $\text{Fe}(\text{SPh})(\text{CO})\text{L}(\eta\text{-C}_5\text{R}_5)$ окислению подвергается центральный атом:



В результате реакции эквимольных количеств комплекса осмия $[\text{Os}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{L}_4]$ (L —триметилфосфин) и гексафторфосфата серебра в дихлорметане получено соединение $[\text{Os}(\eta^3\text{-PhC}\equiv\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{CPh})\text{L}_4](\text{PF}_6)$, которое содержит новый C_4 -лиганд, образующийся в результате окислительного сочетания двух алкинильных лигандов C_2Ph [115]. В серии работ [116—119] установлено, что тетрафенилборат серебра в растворе ацетонитрила способен окислить метильный или бензильный лиганд (R) в комплексах Cr_2ZrR_2 . В результате реакции образуются сольватоккомплексы $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{MeCN})\text{R}](\text{BPh}_4)$, выделяется металлическое серебро, а также этан или дифенилэтан.

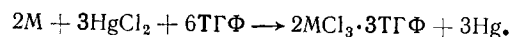
Показана возможность окисления гидридных комплексов $[\text{MoH}_4\text{L}_4]$ ($\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$, PMePh_2) тетрафторборатом серебра в ацетонитриле [120]:



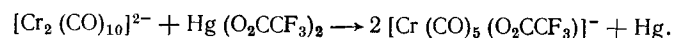
Реакции завершались за несколько минут, и продукты были получены с хорошими выходами.

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

Окислением лантанидов — самария, эрбия, иттербия [121], а также скандия и иттрия [122] — в результате действия HgCl_2 в ТГФ были получены тетрагидрофуранаты соответствующих трихлоридов:



Реакция металлического лантана с HgBr_2 в ТГФ приводит к образованию LaBr_3 , который далее расщепляет молекулу тетрагидрофурана. В результате сложного процесса получается $\text{BrLa}(\text{H})(\text{OCH}=\text{CH}_2) \cdot 2\text{TГФ}$ [123]. Комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{O}_2\text{CCF}_3)]^-$ образуется в результате окислительного замещения под действием трифторацетата ртути [124]:



В заключение раздела отметим, что многочисленные примеры окисления металлоорганических соединений солями серебра и ртути содержатся в книге [125].

§ 6. ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ PCl_5 И SOCl_2 И ДРУГИЕ ГАЛОГЕНИДЫ НЕМЕТАЛЛОВ

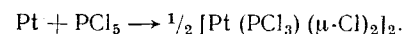
За последние 15—20 лет в связи со все более широким использованием неводных растворителей в координационную химию стали активно внедряться новые вещества или использоваться «хорошо забытые старье». В своих поисках специалисты по координационной химии зачастую обращаются к методам и реагентам органической химии. При этом иногда создается своеобразная ситуация, когда типичные неорганические соединения начинают применяться в неорганической и координационной химии, после того как многие годы они использовались в органическом синтезе.

По-видимому, такими «хорошо забытыми» реагентами оказались пентахлорид фосфора(V) и тионилхлорид. Эти типичные неорганические соединения применялись в основном в препаративной органической химии. Даже в «Химическом энциклопедическом словаре» [126] в разделах, посвященных PCl_5 и SOCl_2 , совсем не упоминается

о применении этих реагентов в препаративной неорганической и координационной химии. В то же время из литературы известно, что данные галогенангидриды можно применять для получения безводных хлоридов металлов путем взаимодействия с гидратированными хлоридами [127—132], а также оксидами металлов [133—142]. Эти соединения применяются для дезоксигенирования ванадиевых комплексов [143—151], а также для дезоксигенирования координированных лигандов [152—156].

В этой главе обращается внимание на довольно высокую реакционную способность галогенангидридов в реакциях окисления координационных соединений, а также на способность к дезоксигенированию координированных лигандов. В этот же раздел включены имеющиеся у авторов сведения о реакциях окисления комплексов с участием других галогенидов неметаллов.

На сильную окислительную способность PCl_5 одним из первых обратил внимание Шютценбергер в 70-х годах прошлого века [157—159]. Им было показано, что пентахлорид фосфора(V) взаимодействует с платиновой чернью с образованием гомобиядерного мостикового комплекса платины(II):

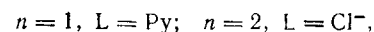
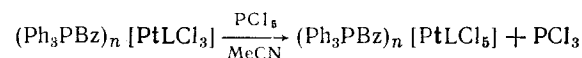


Методика синтеза $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)(\mu\text{-Cl})_2]_2$ была воспроизведена, подтверждена и подробно описана А. Е. Арбузовым с сотрудниками [160]. Заметим также, что PBr_5 реагирует с платиновой чернью аналогично пентахлориду фосфора(V) с образованием соединения $[\text{Pt}(\text{PBr}_3)(\mu\text{-Br})_2]_2$ [161].

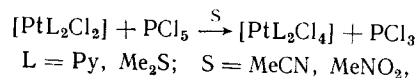
В настоящее время установлено, что PCl_5 способен не только взаимодействовать с металлической платиной, но и окислять комплексы платины(II) различного типа в соответствующие соединения платины(IV) [162]. По эффективности в реакциях окислительного хлорирования соединений $\text{Pt}(\text{II})$ пентахлорид фосфора(V) может конкурировать с традиционно применяемым для этих целей молекулярным хлором.

Особенно ощутимы преимущества PCl_5 в тех случаях, когда координированные лиганды сами обладают достаточно сильными восстановительными свойствами и процесс окисления комплексов платины(II) хлором протекает неселективно — идет окисление как центрального атома, так и внутрисферных лигандов; когда возникает необходимость строгой дозировки хлорирующего реагента; когда у исходных соединений низкая растворимость и для ускорения реакции процесс нужно вести при повышенных температурах.

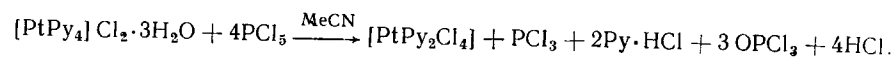
В качестве типичных примеров окислительного хлорирования комплексов платины(II) посредством пентахлорида фосфора(V) [163] приведем реакции с соединениями анионного типа:



неэлектролитного типа:



а также окисление пиридинового комплекса катионного типа:

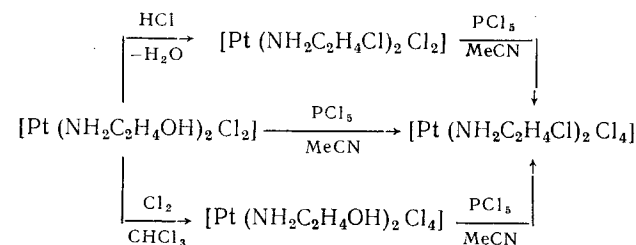


В последнем случае хлорирование сопровождается устранением двух молекул пиридина из внутренней сферы комплекса.

Как уже отмечалось, одно из основных преимуществ PCl_5 по сравнению с хлором состоит в том, что он является относительно мягким окислителем. Проиллюстрируем это положение следующим примером. Известно, что координированный гидроксилламин в соединении Александра $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4](\text{OH})_2$ обладает относительно выраженными восстановительными свойствами. При хлорировании данного соединения молекулярным хлором в воде окислению подвергаются как ион платины, так и координированные лиганды. При этом образуется смесь продуктов. Активность хлора может быть понижена путем использования неводных растворителей (в частности, хлороформа [1]). Однако все же окислительная способность Cl_2 остается высокой и конечный продукт выделяется с относительно низким выходом и содержит значительное количество примесей. Использование в данной реакции PCl_5 в нитрометане позволяет просто и с хорошим выходом получить чистый гидроксилламинный комплекс платины(IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_4]$. Возможно, что устранение двух молекул гидроксилламина из внутренней сферы комплекса происходит в результате их замещения хлоридными ионами. Подобный процесс наблюдался при реакции соединения $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с PCl_5 (см. выше). По-видимому, селективность окисления комплексов платины(II) в дальнейшем можно повышать с использованием еще более мягких окислителей, чем пентахлорид фосфора(V). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что такими веществами, в частности, могут быть производные SbCl_5 — комплексы $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ и $(\text{Et}_3\text{NBz})[\text{SbCl}_6]$ [162]. С одной стороны, эти соединения не взаимодействуют с комплексами *цис*- и *транс*- $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{SMe}_2$), которые имеют относительно высокий потенциал окисления. С другой стороны, указанные производные способны окислять аминные комплексы платины(II), которые имеют относительно низкий редокс-потенциал.

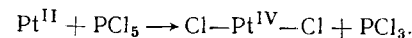
Хорошо известно, что PCl_5 является одним из наиболее активных дезоксигенирующих реагентов. Это связано с высокой прочностью связи $\text{P}=\text{O}$ в фосфоранах [164—166]. В [167] показано, что PCl_5 способен не только окислять соединения платины(II), но и взаимодействовать с кислородсодержащими внутрисферными лигандами. В частности, пентахлорид фосфора(V) легко взаимодействует с соединениями *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ с образованием соответственно *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2\text{Cl}_4]$. В этой реакции PCl_5 выполняет функции окислителя и реагента, замещающего спиртовую группу на хлор. Пентахлорид фосфора(V) также превращает ком-

плексы платины(IV) *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ в соответствующие β -хлорэтиламинные производные. Изученные в [167] процессы представлены следующей схемой:

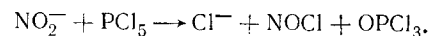


Аналогично протекает реакция PCl_5 с глицинным комплексом платины(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{Cl}_2]$ в хлороформе. В результате смешивания реагентов в исходном комплексе происходит окисление центрального атома и замещение OH -группы на хлор. Комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2\text{Cl}_4]$ был выделен в твердую фазу с хорошим выходом [168].

Показано [169], что пентахлорид фосфора(V) способен дезоксигенировать нитролиганды в комплексах платины. В частности, нитросоединения платины(II) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{PtEn}(\text{NO}_2)_2]$, а также *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ взаимодействуют с PCl_5 в ацетонитриле или расплаве PCl_5 с образованием хлоридных комплексов платины(IV). На примере реакции $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ с PCl_5 показано, что процесс протекает в двух направлениях. Первый путь состоит в окислительном хлорировании платины(II) (на схеме для простоты лиганды опущены):



Второй путь реакции состоит в дезоксигенировании нитрогрупп в соответствии с уравнением



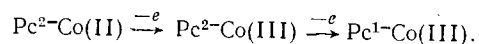
Реакция замещения NO_2^- лигандов хлоридными ионами протекает через стадию дезоксигенирования нитрогрупп посредством пентахлорида фосфора(V).

Сложный характер носит процесс взаимодействия PCl_5 с диметилсульфоксидными комплексами платины(II). В [170] установлено, что взаимодействие комплексов $\text{K}[\text{Pt}(\text{DMCO})\text{Cl}_3]$ и *цис*- $[\text{Pt}(\text{DMCO})_2\text{Cl}_2]$ с пентахлоридом фосфора(V) в ацетонитриле с последующей обработкой реакционной смеси изопропанолом, удаление растворителя в вакууме и добавление к остатку водного раствора хлорида тетраэтиламмония приводят в обоих случаях к выделению в твердую фазу диметилсульфидного соединения $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}_5]$. При использовании в данных реакциях воды вместо изопропанола образуются только продукты окислительного хлорирования — $(\text{Et}_4\text{N}) \cdot [\text{Pt}(\text{DMCO})\text{Cl}_5]$ и $[\text{Pt}(\text{DMCO})_2\text{Cl}_4]$ соответственно. Следовательно, при

взаимодействии диметилсульфоксидных комплексов платины(II) с PCl_5 с последующим добавлением изопропанола происходит дезоксигенирование (восстановление) внутрисферного диметилсульфоксида и окисление платины(II) в платину(IV) [170].

Известны также примеры использования пентахлорида фосфора(V) в качестве окислителя карбонильных комплексов молибдена и вольфрама [171, 172]. В частности, в [172] сообщается о том, что взаимодействие комплекса $\text{Cr}'\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ с PCl_5 в дихлорметане приводит к образованию димерных соединений вольфрама $(\text{Cr}'\text{WCl}_4)_2$ с выходом 90 %.

Тионилхлорид, как и PCl_5 , способен быть не только активным дезоксигенирующим реагентом, но и выступать в роли окислителя. Примеров таких реакций в литературе пока немного. Приведем некоторые из них. Так, в работе [173] исследовалась реакция окисления тионилхлоридом карбонильных комплексов молибдена и вольфрама анионного типа $\text{NaM}(\text{Cr}(\text{CO})_3)_2$. Процесс протекал в тетрагидрофуране при -97°C и приводил к образованию смеси комплексов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ и $[\text{CrM}(\text{CO})_3]_2$. Реакция SOCl_2 с $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ дает $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ [173]. Тионилхлорид может окислять фталоцианинаты кобальта(II) $\text{PcCo}(\text{II})$. При этом процесс состоит из двух одноэлектронных стадий — окисления центрального атома и окисления лиганда [174]:



В. Ю. Кукушкин и Е. Ю. Панькова показали, что тионилхлорид своеобразно реагирует с сульфоксидными комплексами платины(II). Например, соединение *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMCO})_2\text{Cl}_2]$ в ацетонитриле под действием SOCl_2 быстро превращается в комплекс *cis*- $[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{S}) \cdot (\text{DMCO})\text{Cl}_4]$. В результате этого процесса координированный сульфоксидный лиганд дезоксигенируется (восстанавливается), а ион платины(II) окисляется с образованием платины(IV).

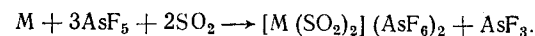
Отметим, что известно применение в качестве окислителей в препаративной координационной химии таких хлоридных соединений серы, как S_2Cl_2 [175, 176] и SO_2Cl_2 [177].

Оксалилхлорид и оксалилбромид также являются нетрадиционными окислителями координационных соединений. Установлено [178], что $(\text{COCl})_2$ в газовой фазе может окислять многие металлы, и в том числе платиновые — молибден, рений, рутений, родий, иридий и платину. В частности, в [178] констатировано, что соконденсация атомарных родия или платины с оксалилхлоридом приводит к образованию карбонилхлоридов $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ и *cis*- $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ соответственно.

В публикациях [179, 180] предложен новый эффективный способ синтеза карбиновых комплексов металлов, который состоит во взаимодействии ацильных производных с $(\text{COX})_2$ в дихлорметане. Например, установлено, что дезоксигенирование комплекса $(\text{Me}_4\text{N}) \cdot [(\text{CO})_5\text{M}(\text{COR})]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) оксалилгалогенидами дает $\text{X}(\text{CO})_4\text{M} \equiv \equiv \text{CR}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$) с хорошими выходами [180]. В данной реакции вместо оксалилхлорида можно использовать фосген [180].

Среди окислителей — галогенидов неметаллов следует указать также на высшие галогениды элементов V группы периодической системы. Так, в [181] проведена реакция окислительного галоидирования комплекса $[\text{Cr}_2\text{Mo}(\mu-\text{C}_8\text{Me}_8)]$ мягкими окислителями $[\text{Pr}_4\text{N}] \cdot (\text{SbCl}_6)$ или $[\text{PhCO}](\text{SbCl}_6)$ в дихлорметане. Комплекс $[\text{Cr}_2\text{Mo}(\mu-\text{C}_8\text{Me}_8)(\mu-\text{Cl})](\text{SbCl}_4)$ образуется с количественным выходом. Авторы [181] предполагают, что конечный продукт получается в результате окисления, за которым следует галоидирование образующегося катиона.

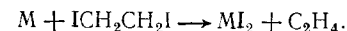
Для получения комплексов с координированной молекулой SO_2 широко применяется AsF_5 [182—184]. Так, реакция металлического цинка или кадмия с избытком пентафторида мышьяка в жидком диоксиде серы приводит к образованию однородных сольваток комплексов по реакции [183, 184]



Взаимодействием M ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$) и AsF_5 в мольном соотношении 1 : 5 в жидком SO_2 были получены комплексы $[\text{M}(\text{SO}_2)_2(\text{AsF}_6)_2]_n$ [182].

Результаты работы [185] свидетельствуют о том, что галогениды фосфора(III) также могут выступать в роли окислителей комплексных соединений. Например, метилциклопентадиенильный комплекс $\text{Cr}'_2\text{V}$ реагирует с PX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с образованием продукта окисления — соединения $\text{Cr}'_2\text{VBr}_2$. К сожалению, авторы [185] не останавливаются на соединениях, образующихся в результате восстановления PX_3 .

Органические 1,2-дигалогениды могут окислять некоторые металлы. Например, медленное прибавление самария или иттербия к раствору 1,2-диiodэтана в тетрагидрофуране приводит к получению соответствующих диiodидов с количественным выходом [186]. Реакция идет быстро при комнатной температуре в соответствии с уравнением



В тезисах доклада [187] сообщается, что в результате длительного взаимодействия металлического плутония с растворами диiodэтана в ТГФ получен комплекс $\text{PuI}_3(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot 4\text{TGF}$. Органические дигалогениды могут окислять и центральные атомы в молекулах координационных соединений. Например, реакция комплекса Вaska и его родиевого аналога $[\text{MCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$) с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном приводит к соединению $[\text{MCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3]$ и образованию *cis*-1,2-дихлорэтилена [188].

Среди реагентов для окислительного хлорирования комплексных соединений нельзя не упомянуть дихлоридбензол PhICl_2 . Это соединение образуется в результате окисления иодбензола молекулярным хлором в хлороформе. Оно представляет собой твердое вещество, достаточно устойчивое на воздухе и лишь при хранении медленно разлагающееся. Работа с PhICl_2 не требует принятия специальных мер предосторожности.

Дихлоридбензол является относительно мягким окислителем комплексов металлов. Однако это соединение способно превращать координационные соединения золота(I) в соответствующие дихлорпроизводные золота(III). Так, хлорирование $[(o-C_6H_4NO_2)Au(PPh_3)]$ посредством $PhICl_2$ дает смесь *цис*- и *транс*- $[(o-C_6H_4NO_2)AuCl_2 \cdot (PPh_3)]$ [189]. Важно подчеркнуть, что продукт восстановления дихлоридбензола — иодбензол обладает низкой координационной способностью по отношению к ионам металлов и не осложняет редокс-реакции последующим комплексообразованием. Иодбензол является жидкостью при комнатной температуре, хорошо смешивается со многими органическими растворителями и поэтому может быть легко отделен от твердых комплексов, образующихся в процессе окислительно-восстановительных процессов.

§ 7. АМИНОКСИДЫ И ДРУГИЕ ДОНОРЫ КИСЛОРОДА

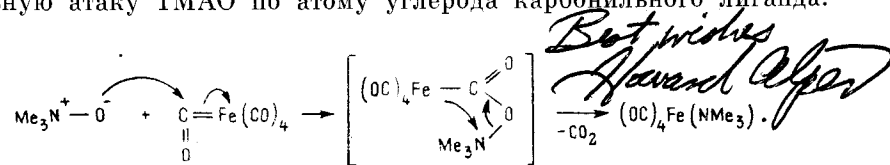
Известно, что у молекулы CO_2 способность к координации с ионами металлов выражена гораздо слабее, чем у оксида углерода. Поэтому один из путей направленного устранения CO из карбонильных соединений металлов заключается в окислении карбонильного лиганда до CO_2 с последующим замещением этой молекулы каким-либо более сильным донором электронов, и в частности молекулой растворителя. В настоящее время для процессов оксигенирования лигандов CO в комплексах широко используются органические доноры кислорода. Для этих целей наибольшее распространение получил триметиламиноксид [190, 191], но используются и другие соединения со связью $N-O$ — нитроарены [192], нитрозоарены [193, 194], оксимы [195], а также $[PPN](NO_2)$ [196—199]. Среди других доноров кислорода для оксигенирования карбонильных лигандов нашли применение иодозобензол [200, 201] и диметилсульфоксид [202, 203].

Вероятно, впервые способность аминоксидов к оксигенированию карбонильных лигандов в комплексах была установлена в 1959 г. [204]. В частности, было показано, что пиридин-N-оксид взаимодействует с пентакарбонилем железа при высоких температурах с образованием продуктов редокс-превращения — пиридина и оксидов железа. В 1965 г. [205] было опубликовано сообщение о восстановлении нитроариллов оксидом углерода в присутствии $Fe(CO)_5$. В результате суммы превращений из реакционной смеси были выделены ароматические азо- и аминсоединения; констатировано также превращение CO в CO_2 . Примерно еще через пять лет в литературе появились две статьи, которые информировали о способности нитрилоксидов [206], а также ряда алифатических, ароматических и гетероциклических соединений со связью $N-O$ [207] к оксигенированию карбонильных лигандов в комплексах кобальта и железа. В [207] предположено, что окисление карбонильных лигандов протекает через стадию нуклеофильной атаки атомом кислорода по атому углерода лиганда CO . Последний в результате координации имеет электрофильный характер.

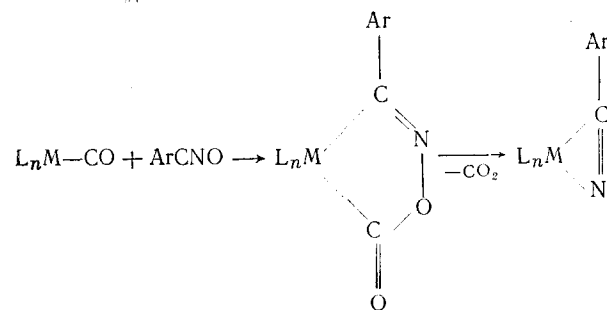
Использование реакции ТМАО с карбонильными соединениями металлов в препаративной координационной химии началось лишь с середины 70-х годов, после выхода в свет публикаций [208, 209]. В первой из них было предложено использовать ТМАО для разрушения карбонилсодержащих комплексов типа $L'M(CO)_n$ с целью выделения в свободном состоянии лиганда L' (обзор последующих работ, проводимых в этом направлении, можно найти в [210, 211]). Во второй [209] — в результате реакции ТМАО с пентакарбонилем железа в присутствии бидентатных диеновых лигандов L были получены замещенные комплексы $LFe(CO)_3$:



Работы [212—214] касаются выяснения механизма реакций оксигенирования карбонильных лигандов посредством ТМАО. Так, при взаимодействии $Fe(CO)_5$ с двукратным избытком ТМАО в тетрагидрофуране при $-30^\circ C$ наблюдалось выделение CO_2 ; из реакционной смеси с выходом 45 % получен комплекс $(CO)_4Fe(NMe_3)$ [212, 213]. На основании полученных данных в [212] был предложен механизм окислительного декарбонилирования, который включает нуклеофильную атаку ТМАО по атому углерода карбонильного лиганда:

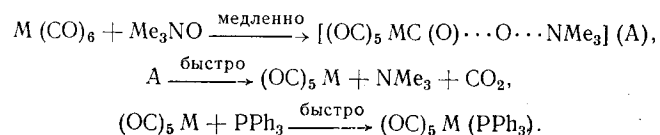


Триметиламин в нестабильном комплексе $(CO)_4Fe(NMe_3)$ легко замещается другими лигандами, если они присутствуют в реакционной смеси [215]. Отметим, что в настоящее время выделено и охарактеризовано довольно много промежуточных соединений с внутрисферным триметиламиновым лигандом [212, 216—222]. И в этой же связи упомянем работу [223], в которой исследовалась реакция оксигенирования различных карбонильных комплексов нитрилоксидами $ArCNO$. Это взаимодействие приводит к образованию металлхелатов в результате циклоприсоединения $ArCNO$. Далее следует элиминирование CO_2 и стабилизация нитрильных комплексов с боковой координацией лигандов:



И в этом примере продукт восстановления оксигенирующего реагента остается во внутренней сфере комплексного соединения.

В [214] с помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии изучена кинетика взаимодействия гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама с ТМАО в различных растворителях, как в присутствии, так и в отсутствие трифенилфосфина (окислительное декарбонилирование соединений $M(CO)_6$ посредством ТМАО изучалось также в работах [222, 224—225]). Установлено [214], что данные реакции имеют первый порядок по $M(CO)_6$ и ТМАО и нулевой — по трифенилфосфину. Показано также, что скорость реакции уменьшается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. На основании анализа большого экспериментального материала авторы [214] предполагают следующий механизм нуклеофильного оксигенирования:



В [214] сделан также вывод о том, что по отношению к карбонильным лигандам в комплексах $M(CO)_6$ триметиламиноксид является очень сильным нуклеофилом (второй после метиллития). Нуклеофильная активность реагентов убывает в ряду: $MeLi > Me_3NO > PhCH_2MgBr \gg N_3^- > NCO^- > NCS^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

В статьях [210, 220, 226] определены характерные особенности реакций карбонильных соединений металлов с ТМАО. Они сводятся к следующим:

1. В реакции нуклеофильного оксигенирования вступают замещенные, незамещенные карбонилсодержащие координационные соединения и кластеры, в которых частота $\nu(CO)$ в ИК-спектре превышает 2000 см^{-1} . Если в реакцию вводятся соединения катионного типа, то пороговое значение $\nu(CO)$ может быть ниже 2000 см^{-1} . В [220, 226] этот факт объяснен тем, что положительный заряд на комплексном ионе повышает электрофильность всего комплекса в целом и облегчает нуклеофильную атаку ТМАО.

2. В гетерометаллических карбонильных кластерах лиганды CO у различных центральных атомов могут иметь различную электрофильную активность. В этих случаях есть возможность селективного окисления внутрисферного оксида углерода у одного из атомов металлов [227—230].

3. Реакции оксигенирования с участием ТМАО можно проводить с использованием широкого круга растворителей: бензола, дихлорметана, хлороформа, тетрагидрофурана, ацетона, 2-метоксиэтанола, метанола, ацетонитрила.

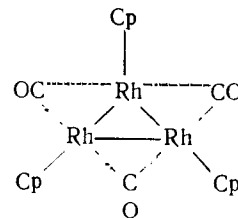
4. Реакции окислительного декарбонилирования посредством ТМАО протекают в довольно мягких условиях. Обычно процессы проводят при $25\text{—}70^\circ\text{C}$, но используют избыток ТМАО.

5. Характер продуктов реакции нуклеофильного оксигенирова-

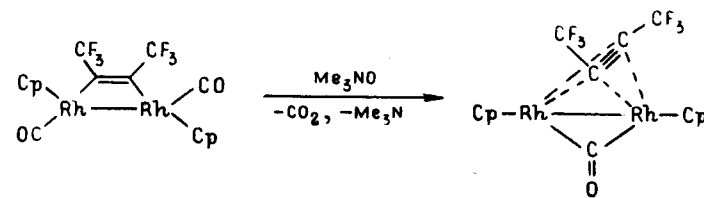
ния зависит от донорной способности растворителя. Рассмотрим это обстоятельство несколько подробнее.

Если окислительное декарбонилирование ведется в присутствии донорных растворителей, то в результате реакции могут образовываться сольватоккомплексы. Например, устранение карбонила из осмиевых кластеров [231—234], и в частности из соединения $Os_3(CO)_{12}$ [231], с помощью триметиламиноксида в присутствии ацетонитрила приводит к образованию моносольвата $Os_3(CO)_{11}(MeCN)$. Реакция последнего с еще одним молекул ТМАО дает с высоким выходом $Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2$. Дальше реакция не идет и трисольват не образуется. По мнению авторов, это объясняется взаимным влиянием лигандов, в результате чего уменьшается склонность карбонильных центров к нуклеофильной атаке.

В отсутствие донорного лиганда (или донорного растворителя) координационно ненасыщенная частица, генерируемая в результате устранения CO, может реагировать с исходным продуктом с образованием связи металл—металл [235]. Так, взаимодействие ТМАО с $CrRh(CO)_2$ в бензоле приводит к образованию в качестве доминирующего продукта тримера



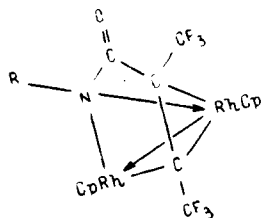
Декарбонилирование комплекса $(\eta\text{-Cp})_2Rh_2(CO)_2(CF_3C_2CF_3)$ триметиламиноксидом в сухом ацетоне сопровождается поворотом координированного алкина на 90° ; остающийся координированный карбонил занимает мостиковое положение [236—238]:



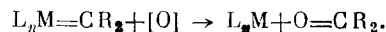
Взаимодействие $Ru_2(CO)_6(DAB)$ (DAB — 1,4-замещенный 1,4-диаза-1,3-бутадиен) с триметиламиноксидом в смеси недонорных растворителей (дихлорметан и толуол) приводит к образованию соединения $Ru_2(CO)_5(DAB)$ [239]. В результате реакции изменяется тип связывания лиганда DAB : вместо координации $6e$ ($\sigma\text{-N}$, $\mu^2\text{-N}'$, $\eta^2\text{-C-N}'$) — координация $8e$ ($\sigma\text{-N}$, $\sigma\text{-N}'$, $\eta^2\text{-C-N}$, $\eta^2\text{-C'-N}'$).

В последние годы выясняется, что реакция нуклеофильного оксигенирования органическими донорами кислорода может иметь довольно широкое распространение в координационной химии.

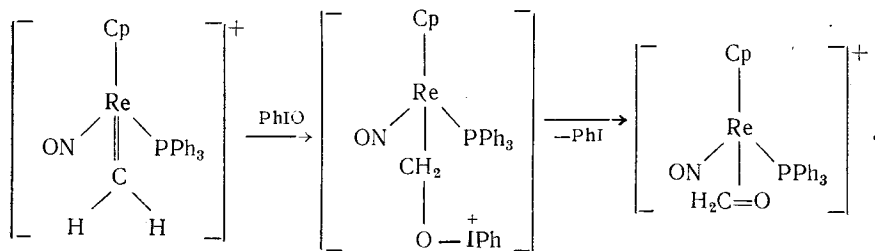
Во многом это определяется тем, что лиганды в результате координации приобретают электрофильный характер, который и объясняет их высокую реакционную способность в такого рода реакциях. Так, известно, что внутрисферные органические изоцианиды по многим химическим свойствам напоминают координированный оксид углерода [240]. В работе [241] TMAO используется для окисления изоцианидного лиганда RNC (R=Me, Pr, Bu, C₆H₁₁), координированного к атому родия в комплексе $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{CNR}) \cdot (\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$. При этом кислород с Me₃NO переносится на изоцианид с образованием изоцианата RNCO. В результате дальнейшей внутримолекулярной перестройки и выделения оксида углерода образуется соединение, которое, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет следующее строение:



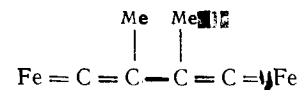
Довольно широкое распространение получили органические доноры кислорода для окисления карбеновых лигандов в комплексах [242—244]:



В работах [245, 246] исследовано взаимодействие электрофильного метилиденового комплекса рения с иодозобензолом, приводящее к образованию формальдегидного продукта:



Винилиденовый комплекс $[\text{CpFe}(\text{C}=\text{CHMe})(\text{Dppe})](\text{BF}_4)$ реагирует с избытком иодозобензола в ацетонитриле с образованием продукта окисления $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_4\text{Me}_2)(\text{Dppe})_2](\text{BF}_4)_2$ [247]. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что комплексный катион в этом соединении имеет гомобиядерную структуру, в которой два фрагмента CpFe(Dppe) связаны между собой мостиковым дивинилиденовым лигандом



Такой лиганд образуется за счет разрыва связи C—H и создания связи C—C. Комплексы вольфрама $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{R})\text{Ph}]$ (R=H, Ph, OMe) в дихлорметане при -15°C реагируют с Me₂S=O с окислением лиганда и образованием O=C(R)Ph и $(\text{CO})_5\text{W}(\text{SMe}_2)$ [248].

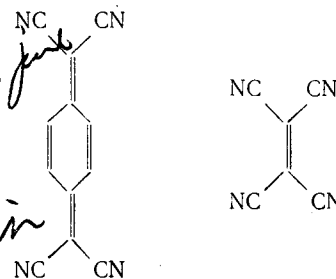
В заключение раздела отметим, что из литературы известны примеры нуклеофильного окисгенирования посредством аминоксидов фосфиновых лигандов [249, 250], координированных молекул SO₂ [251], органоборанов и оргоноалюминатов [252—256], а также окисления центральных атомов в комплексах с образованием соединений со связью M=O (см., например, [257—261]).

§ 8. ПРОЧИЕ ОКИСЛИТЕЛИ

Среди прочих окислителей прежде всего следует указать на соли с катионом ферроцена. Данные соединения являются мягкими окислителями координационных соединений, важным достоинством которых является довольно хорошая растворимость в среде апротонных органических растворителей. Примеров редокс-реакций с участием ферроений-катиона из литературы известно очень много. Для иллюстрации приведем здесь лишь несколько.

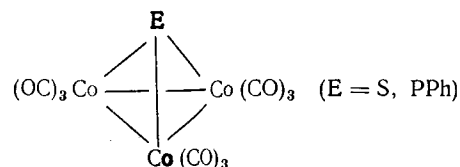
В [262] установлено, что одноэлектронное окисление комплекса вольфрама $\text{Cp}_2\text{W}(\text{Me})\text{Ph}$ посредством $[\text{Cp}_2\text{Fe}](\text{PF}_6)$ в дихлорметане приводит к образованию $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{Me})\text{Ph}](\text{PF}_6)$ и ферроцена. Взаимодействие биядерных комплексов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $[\text{CpNi}(\text{CO})_2](\text{PF}_6)$ в присутствии трифенилфосфина сопровождается окислительным расщеплением связи металл—металл и получением комплексов катионного типа $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)$ и $[\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)$ соответственно [263]. Реакция соединения $[\text{V}(\eta^3\text{-инденил})(\eta^5\text{-инденил})(\text{CO})_2]$ с $[\text{Cp}_2\text{Fe}](\text{PF}_6)$ дает продукт одноэлектронного окисления и последующей молекулярной перегруппировки — комплекс $[\text{V}(\eta^5\text{-инденил})_2(\text{CO})_2](\text{PF}_6)$ [264].

Известно, что тетрацианохинодимертан (TCNQ) и тетрацианоэтилен (TCNE):

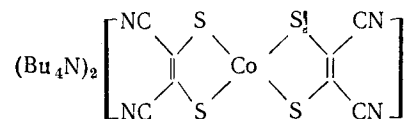


To a Russian Collection
Best Wishes
for Success in
the future
Richard H. J.

— являются довольно сильными акцепторами электронов [265, 266]. При одноэлектронном восстановлении образуются стабильные анион-радикалы TCNQ^- и TCNE^- . Значения потенциалов полуволны полярографического восстановления этих соединений в ацетонитриле (0.127 В для TCNQ и 0.152 В для TCNE) свидетельствуют о том, что они являются мягкими окислителями в данном растворителе [266]. Так, окисление $\text{Cr}'_2\text{Co}$ посредством TCNE в полном соотношении реагентов 2 : 1 в горячем ацетонитриле приводит к образованию комплекса $[\text{Cr}'_2\text{Co}]_2(\text{TCNE})^{2+}$ [267]. В работе [268] установлено, что кластеры



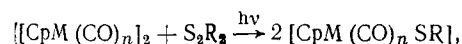
в этаноле, ацетоне, дихлорэтаноле, ТГФ или дихлорметане реагируют с TCNQ , образуя продукт одноэлектронного окисления $[\text{ECo}_3(\text{CO})_9]^+$. TCNE окисляет комплекс



с образованием димерного соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2]_2$ [269].

Смесь хлорида алюминия с CH_2Cl_2 проявляет довольно сильные окислительные свойства [270—272]. К сожалению, авторы не останавливаются на механизме окисления и не идентифицируют продукты восстановления. Хлорид алюминия в дихлорметане был использован для окисления комплекса молибдена $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Bipy})_2]$. После завершения реакции продукт был осажден в виде димера $[\text{Mo}(\text{CO})_2 \cdot (\text{Bipy})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ путем добавления тетрафторбората натрия к реакционной смеси [273].

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

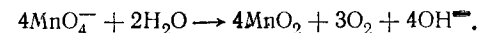


где $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{IR} = \text{Me}$, $n=2$ [274]; $\text{M} = \text{Ru}$, $\text{R} = \text{Me}$, Ph , Bz , $n=2$ [275]; $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Me}_2\text{NC}(\text{S})$, $n=3$ [276]. Механизм такого рода процессов включает образование в результате фотолиза крайне реакционно-способных металлкарбонильных радикалов, которые в темновой реакции окисляются органическим дисульфидом с образованием тиолатных комплексов [276].

В настоящее время для окисгенирования серосодержащих лигандов различного типа довольно широко применяют надкислоты

[277—281]. В качестве типичного примера приведем реакцию комплекса $[\text{Ir}(\eta^2\text{-S}_2)(\text{Dppe})_2](\text{PF}_6)$ с *m*-хлорнадбензойной кислотой. Установлено [282], что взаимодействие этих реагентов в мольном соотношении 1 : 1 дает $[\text{Ir}(\eta^2\text{-S}_2\text{O})(\text{Dppe})_2](\text{PF}_6)$, тогда как при мольном соотношении 1 : 2 получается бис-окисгенированный продукт $[\text{Ir}(\eta^2\text{-S}_2\text{O}_2)(\text{Dppe})_2](\text{PF}_6)$.

Представляет интерес направление работ, связанное с модификацией «традиционных» окислителей с целью придания им гидрофобных свойств. Например, синтезирован пиридиниевый аналог хромпика $(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [283]. Это соединение прекрасно растворимо в диметилформамиде, диэтилацетамиде, диметилсульфоксиде и ограниченно — в дихлорметане и хлороформе. Для синтезов комплексов в ацетонитриле применяют аналог перекиси водорода — соединение $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}_2$ [284, 285]. Подобным же образом модифицирован и перманганат калия KMnO_4 , который обычно используется для проведения реакций окисления в водной среде. При этом одним из его главных недостатков является распад реагента, протекающий в соответствии с уравнением реакции



Скорость этого процесса обычно невелика, но он каталитически ускоряется кислотами, основаниями и даже MnO_2 [286]. Поскольку сам диоксид марганца является одним из продуктов взаимодействия, то его выделение в ходе реакции способствует каталитическому разложению перманганата калия. Поэтому для полноты протекания реакций окислитель обычно берут в большом избытке. Соответственно выходы целевого продукта часто оказываются низкими из-за протекания дальнейшего окисления. Установлено также, что оптимальной кислотностью среды для проведения реакций окисления перманганатом калия является водный раствор с pH 4.5—5.5. В этих условиях при проведении синтезов комплексных соединений лиганды могут протонироваться или подвергаться кислотному гидролизу. Перечисленные факторы осложняют использование KMnO_4 в препаративной координационной химии.

В работе [286] в результате ионного обмена между KMnO_4 и $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, проведенного в водном растворе, было получено соединение $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{MnO}_4^-$. Оно оказалось хорошо растворимо в диметилформамиде, ацетоне, пиридине, хлороформе и дихлорметане. Редокс-потенциал MnO_4^- в диметилформамиде составил -0.73 В (относительно нормального каломельного электрода [287]). Следовательно, в ДМФА это соединение является более мягким окислителем по сравнению с водным раствором ($E = +0.32$ В) [287]. Важным фактором является и то, что в апротонных растворителях этот реагент устойчив к распаду и, следовательно, нет необходимости использовать избыток окислителя.

В работе [287] соединение $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{MnO}_4^-$ было использовано для синтеза комплексных соединений. Установлено, что $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

реагирует со стехиометрическими количествами $Bu_4N^+MnO_4^-$ в растворах ацетонитрила, этанола, ацетона или диметилформамида в присутствии пикотиновой кислоты (HL) с образованием $MnL_3 \cdot H_2O$. Реакция $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ с $Bu_4N^+MnO_4^-$ в смеси растворителей этанола с пиридином в присутствии салициловой кислоты (HSal) приводит к образованию комплекса $[Mn(EtOH)_4][Mn_2(Sal)_4Py_2]$.

Интересный пример использования традиционного окислителя продемонстрирован в работе [288]. Ее автором был получен тетраэтиламмониевый аналог красной кровяной соли $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$. Методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле и диметилформамиде показано, что по значению редокс-потенциала это соединение может быть отнесено к категории слабых окислителей. Однако его потенциал может быть сдвинут в более положительную область при добавлении в систему воды. Причем чем больше добавляется воды, тем сильнее изменения окислительного потенциала. В [288] доказано, что комплекс $(Et_4N)_3[Fe(CN)_6]$ в смесях ацетонитрила или диметилформамида с водой может быть использован в качестве окисляющего реагента с регулируемым потенциалом.

В заключение следует отметить, что ряд окислителей можно применять как в водных, так и неводных растворах. Так, известны примеры использования диоксида свинца в смеси ацетонитрила с трифторуксусной кислотой [289], $Pb(OAc)_4$ в дихлорметане [290], $TiCl_3$ в дихлорметане [291, 292] и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стеценко А. И., Нефедов В. И., Абзаева Т. Г., Салынь Я. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 3. С. 530—532.
2. Mussini T. // Chem. Ind. (Milan). 1968. Vol. 50, N 7. P. 783; Chem. Abstr. 1968. Vol. 69. 73417a.
3. Schmid G., Neumann U. // Z. phys. Chem. 1967. Bd 154, H. 3—4. S. 150—165.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. С. 45.
5. Cavaquis G., Serve D. // Compt. rend. C. 1968. T. 266, N 23. P. 1591—1594.
6. Ratcliffe C. T., Shreeve J. M. // Inorg. Synthesis. 1968. Vol. 11. P. 194—200.
7. Seel F., Birnkraut W., Werner D. // Chem. Ber. 1962. Bd 95, H. 5. S. 1264—1274.
8. Scott R. N., Shriver D. F. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 1. P. 158—160.
9. Wilke-Dörfurt E., Balz G. // Z. anorg. Chem. 1927. Bd 159, H. 1—2. S. 197—225.
10. Balz G., Mailänder E. // Z. anorg. Chem. 1934. Bd 217, H. 1. S. 161—169.
11. Руководство по препаративной неорганической химии / Гл. ред. Г. Брауер. М.: ИЛ, 1956. 896 с.
12. Росоловский В. Я., Румянцев Е. С. // ЖНХ. 1963. Т. 8, № 4. С. 1326—1331.
13. Hofmann K. A., Zedwitz G. A. // Ber. 1909. Bd 42, H. S. 2031—2034.
14. Пат. Франция 1.471.198 (1967); Chem. Abstr. 1967. Vol. 67. 75006y.
15. Seel F. // Z. anorg. Chem. 1950. Bd 261, H. 1—2. S. 75—84.
16. Hathaway B. J., Holah D. G., Postlethwaite J. D. // J. Chem. Soc. 1961. N 8. P. 3215—3218.
17. Hathaway B. J., Underhill A. E. // J. Chem. Soc. 1960. N 10. P. 3705—3711.
18. Bergerhoff G. // Z. anorg. allg. Chem. 1964. Bd 327, H. 3—4. S. 139—142.

19. Albin M., Goldstone A. C., Withers A. S., Horrocks W. DeW. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 22. P. 3182—3184.
20. Van Ingen Schenau A. D., Groeneveld W. L., Reedijk J. // Spectrochim. acta. 1974. Vol. 30A, N 1. P. 213—221.
21. Wayland B. B., Schramm R. F. // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, N 4. P. 971—976.
22. Schramm R. F., Wayland B. B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. N 15. P. 898—899.
23. Cotton F. A., Dunbar K. R., Falvello L. R. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, N 15. P. 4950—4954.
24. Wigley D. E., Walton R. A. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 21. P. 3138—3143.
25. Phillips D. A., Kubota M., Thomas J. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 1. P. 118—120.
26. Drake A. S., McCleverty J. A. // Polyhedron. 1983. Vol. 2, N 1. P. 53—57.
27. Connelly N. G., Demidowicz Z., Kelly R. L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 22. P. 2335—2340.
28. Connelly N. G., Johnson G. A. // J. Organomet. Chem. 1974. Vol. 77, N 3. P. 341—344.
29. Ashford P. K., Baker P. K., Connelly N. G. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 2. P. 477—479.
30. Fjare K. L., Ellis J. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, N 8. P. 2303—2307.
31. Klendworth D. D., Welters W. W., Walton R. A. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 213, N 2. P. C13—C16.
32. Tetrick S. M., Walton R. A. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 3. P. 379—382.
33. Legzdins P., Oxley J. C. // Ibid. N 8. P. 1053—1059.
34. Clamp S., Connelly N. G., Taylor G. E., Louttit T. S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 11. P. 2162—2169.
35. Johnson B. F. G., Lewis J., Nelson W. J. H. e. a. // Ibid. 1983. N 7. P. 1339—1344.
36. Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R., Zuccaro C. // Ibid. 1980. N 5. P. 716—720.
37. Johnson B. F. G., Raithby P. R., Zuccaro C. // Ibid. N 1. P. 99—104.
38. Johnson B. F. G., Lewis J., Nelson W. J. H. e. a. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 11. P. 610—612.
39. Hurst J. K., Taube H. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, N 5. P. 1174—1177.
40. Jordan R. B., Sargeson A. M., Taube H. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 7. P. 1091—1094.
41. Ellis W. R., Pursell W. L. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 2. P. 834—837.
42. Balahura R. J. // Canad. J. Chem. 1974. Vol. 52, N 9. P. 1762—1773.
43. Buckingham D. A., Cresswell P. J., Sargeson A. M., Jackson W. G. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 6. P. 1647—1653.
44. Legzdins P., Wassink B., Einstein F. W. B., Willis A. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 2. P. 317—318.
45. Sarma K. P., Poddar R. K. // Transit. Metal Chem. 1983. Vol. 8, N 4. P. 225—227.
46. Sarma K. P., Poddar R. K. // Ibid. N 1. P. 31—33.
47. Sarma K. P., Poddar R. K. // Polyhedron. 1983. Vol. 2, N 7. P. 672—673.
48. Johnson B. F. G., Lewis J., Mace J. M. e. a. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 321, N 3. P. 409—416.
49. Гук Ю. В., Илюшин М. А., Голод Е. Л., Гидаснов Б. В. // Успехи химии. 1983. Т. 12, № 3. С. 499—523.
50. Kuhn S. J., Olah G. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83, N 22. P. 4564—4571.
51. Reed J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38, N 12. P. 2239—2240.
52. Rabinowitz H. N., Karlin K. D., Lippard S. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 5. P. 1420—1426.
53. Несмеянов А. И. Элементоорганическая химия: Избранные труды 1959—1969 гг. М.: Наука, 1970. 874 с.

54. Sutton D. // Chem. Soc. Rev. 1975. Vol. 4, N 3. P. 443—470.
55. Connelly N. G., Demidowicz Z., Kelly R. L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 22. P. 2335—2340.
56. Clamp S., Connelly N. G., Taylor G. E., Louttit T. S. // Ibid. 1980. N 11. P. 2162—2169.
57. Connelly N. G., Raven S. J., Geiger W. E. // Ibid. 1987. N 2. P. 467—472.
58. Farrell N., De Oliveira Bastos M. N., Neves A. A. // Polyhedron. 1983. Vol. 2, N 12. P. 1243—1246.
59. Meerwein H., Henderich V., Wunderlich K. // Arch. Pharm. 1958. Bd 291, H. 11/12. S. 541—544.
60. Connelly N. G., Lucy A. R., Payne J. D. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 9. P. 1879—1885.
61. Dauben H. P., Honnen L. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, N 20. P. 5570—5571.
62. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1971. Т. 3. С. 399.
63. Dauben H. J., Honnen L. R., Harmon K. M. // J. Organic Chem. 1960. Vol. 25, N 8. P. 1442—1445.
64. Yamazaki S. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 4. P. 1638—1640.
65. Lankamp H., Nauta W. Th., MacLean C. // Tetrahedron Letters. 1968. N 2. P. 249—254.
66. Иоффе Д. В., Эфрос Л. С. // Реакционная способность органических соединений. 1972. Т. 9, вып. 3. С. 1165—1186.
67. Yu Yeung S., Jacobson R. A., Angelici R. J. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 8. P. 3106—3108.
68. Bachmann W. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. Vol. 53, N 2. P. 2758—2763.
69. Sanders J. R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 7. P. 748—749.
70. Allison J. D., Walton R. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 7. P. 401—403.
71. Eaborn C., Farrell N., Murphy J. L., Pidcock A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. N 1. P. 58—67.
72. Abel E. W., Tyfield S. P. // Adv. Organomet. Chem. 1970. Vol. 8. P. 126—165.
73. Sanders A., Bauch T., Magatti C. V. e. a. // J. Organomet. Chem. 1976. Vol. 107, N 3. P. 359—376.
74. McCormick F. B., Angelici R. J., Pickering R. A. e. a. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 12. P. 4108—4111.
75. Casey C. P., Fagan P. J., Miles W. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 4. P. 1134—1136.
76. Casey C. P., Fagan P. J., Miles W. H., Marder S. R. // J. Mol. Catal. 1983. Vol. 21, N 1—3. P. 178—188.
77. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинин М. И., Лойм Н. М. Ионное гидрирование. М.: Химия, 1979. 192 с.
78. Sanders J. R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 7. P. 743—747.
79. Daresbourg M. Y., Deaton J. C. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 6. P. 1644—1646.
80. Hames B. W., Legzdins P. // Organometallics. 1982. Vol. 1, N 1. P. 116—121.
81. Berke H., Weiler G. // Z. Naturforsch. 1984. Bd 39b, H. 4. S. 431—437.
82. Sweet J. R., Graham W. A. G. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 1. P. 135—140.
83. Markham J., Cutler A. // Organometallics. 1984. Vol. 3, N 5. P. 736—740.
84. Beck W., Schlöter K. // Z. Naturforsch. 1978. Bd 33b, H. 11. P. 1214—1222.
85. Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G. e. a. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 18. P. 2849—2852.
86. Sweet J. R., Graham W. A. G. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 217, N 3. P. C37—C40.
87. Hoyano J. K., May C. J., Graham W. A. G. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 8. P. 3095—3099.

88. Beringhelli T., D'Alfonso G., De Angelis M. e. a. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 322, N 2. P. C21—C23.
89. Moehring G. A., Fanwick P. E., Walton R. A. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 12. P. 1861—1866.
90. Moehring G. A., Walton R. A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. N 4. P. 715—720.
91. Dauben H. P., Bertelli D. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83, N 2. P. 497—498.
92. Chaudhari F. M., Pauson P. L. // J. Organomet. Chem. 1966. Vol. 5, N 1. P. 73—78.
93. Habeeb J. J., Said F. F., Tuck D. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 1. P. 118—120.
94. Mayer J. M., Abbott E. H. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 19. P. 2774—2777.
95. Bleeke J. R., Peng W.-J. // Organometallics. 1986. Vol. 5, N 4. P. 635—644.
96. Werner H., Wolf J. // Angew. Chem. 1982. Bd 94, H. 4. S. 308—314.
97. Legzdins P., Martin D. T., Nurse C. R., Wissink B. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 9. P. 1238—1244.
98. Callan B., Manning A. R. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 252, N 3. P. C81—C82.
99. Carmona-Guzman E., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. N 17. P. 1716—1721.
100. Legzdins P., Martin D. T. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 5. P. 1250—1254.
101. Crabtree R. H., Hlatky G. G., Parnell C. P. e. a. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 3. P. 354—358.
102. Gladysz J. A., Tam W., Williams G. M. e. a. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 4. P. 1163—1165.
103. Trogler W. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. Vol. 101, N 21. P. 6459—6460.
104. Кукушкин Ю. Н., Кукушкин В. Ю. // Координац. химия. 1984. Т. 10, № 12. С. 1576—1598.
105. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 310.
106. Baker P. K., Broadley K., Connelly N. G. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 9. P. 1710—1715.
107. Broadley K., Connelly N. G., Lane G. A., Geiger W. E. // Ibid. 1986. N 2. P. 373—376.
108. Olah G. A., Quinn H. W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. Vol. 14, N 3/4. P. 295—296.
109. Birch A. J., Keeton R. // J. Chem. Soc. C. 1968. N 2. P. 109.
110. Morgan H. H. // J. Chem. Soc. 1923. Vol. CXXIII. Pt II. P. 2901—2907.
111. Treichel P. M., Essenmacher G. J. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, N 1. P. 146—150.
112. Plummer D. T., Angelici R. J. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 26. P. 4063—4070.
113. McKinney R. J. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 5. P. 2051—2056.
114. Treichel P. M., Rosenheim L. D., Schmidt M. S. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 26. P. 3960—3965.
115. Gotzig J., Otto H., Werner H. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 287, N 2. P. 247—254.
116. Jordan R. E., La-Pointe R. F., Bajgur C. S. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, N 13. P. 4111—4113.
117. Jordan R. F., Dasher W. E., Echols S. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 7. P. 1718—1719.
118. Jordan R. F., Bajgur C. S., Dasher W. E., Rheingold A. L. // Organometallics. 1987. Vol. 6, N 5. P. 1041—1051.
119. Jordan R. F., Bajgur C. S., Willett R., Scott B. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 23. P. 7410—7411.

120. Rhodes L. F., Zubkowski J. D., Folting K. e. a. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 12. P. 4185—4192.
121. Deacon G. B., Koplick A. J. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1979. Vol. 15, N 5/6. P. 263—264.
122. Кравченко О. В., Кравченко С. Е., Махаев В. Д. и др. // Координационная химия. 1982. Т. 8, № 10. С. 1356—1359.
123. Thiele K.-H., Unverhau K., Geitner M., Jacob K. // Z. anorg. allg. Chem. 1987. Bd 548, H. 5. S. 175—179.
124. Schlientz W. J., Lavender Y., Welcman W. e. a. // J. Organomet. Chem. 1971. Vol. 33, N 3. P. 357—364.
125. Реутов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981. 155 с.
126. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
127. Pray A. R. // Inorg. Synthesis. 1957. Vol. 5. P. 153—155.
128. Manzer L. E. // Ibid. 1982. Vol. 21. P. 135—140.
129. Uson R., Laguna A. // Ibid. P. 71—74.
130. Chadha R. K., Drake J. E. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 286, N 1. P. 121—128.
131. Bagnall K. W., Brown D. // J. Chem. Soc. 1964. N 9. P. 3021—3025.
132. Buckingham D. A., Cresswell P. J., Sargeson A. M., Jackson W. G. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 6. P. 1647—1653.
133. Brown D., Colton R. // J. Chem. Soc. 1964. N 2. P. 714—717.
134. Bagnall K. W., Brown D., Colton R. // Ibid. N 9. P. 3017—3021.
135. Anderson I. R., Sheldon J. C. // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7, N 12. P. 2602—2606.
136. Buscaglione I., Stables C., Sutcliffe H. // Inorg. chim. acta. 1987. Vol. 128, N 1. P. 7—9.
137. Gutman V. // Quart. Rev. 1956. Vol. 10, N 4. P. 451—462.
138. Srivastava K. P., Jain I. K. // Proc. Ind. Nat. Sci. Acad. 1986. Vol. A52, N 2. P. 531—539.
139. Seddon K. R., Thomas V. H. // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, N 3. P. 749—751.
140. Crabtree R. H., Hlatky G. G. // Polyhedron. 1985. Vol. 4, N 3. P. 521—522.
141. Елисеев С. С., Вожаева Е. Е., Малышева Л. Е., Гайдаенко Н. В. // Изв. АН ТаджССР. Отд-ние физ.-мат., хим. и геол. наук. 1984. № 2. С. 34—39.
142. Нисельсон Л. А., Лызов Ю. Н., Третьякова К. В. // ЖНХ. 1975. Т. 20, № 9. С. 2362—2367.
143. Pasquali M., Torres-Filho A., Floriani C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. N 13. P. 534—535.
144. Pasquali M., Marchetti F., Floriani C. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 9. P. 2401—2404.
145. Bosserman P. J., Sawyer D. T. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 4. P. 1545—1551.
146. Richard P., Poncet J. L., Barbe J. M. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 8. P. 1451—1456.
147. Dutta R. L., Pal A. K. // J. Sci. Ind. Res. 1984. Vol. 43, N 12. P. 660—678.
148. Tirant M., Smith T. D. // Inorg. chim. acta. 1984. Vol. 90, N 2. P. 111—114.
149. Jezierski A. // Inorg. chim. acta. 1985. Vol. 98, N 1. P. L1—L2.
150. Seangprasertkij R., Riechel T. L. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 23. P. 4268—4271.
151. Behzadi K., Thompson A. // J. Less-Common Metals. 1987. Vol. 128, N 1—2. P. 281—296.
152. Несмеянов А. Н., Колобова Н. Е., Злотина И. Б., Анисимов К. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 6. С. 1362—1364.
153. Yang D., House D. A. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 8. P. 2999—3007.

154. Castillo M., Romero A., Ramorez E. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 17. P. 2668—2671.
155. Orlova T. Yu., Setkina V. N. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 304, N 3. P. 337—339.
156. Yi Dang, Yu-hong Zhang, Shu-jian Shi // Synth. React. Inorg. Metal-organ. Chem. 1987. Vol. 17, N 4. P. 347—360.
157. Schutzenberger M., Fontaine // Bull. Soc. chim. 1872. T. 17. P. 482—496.
158. Schutzenberger M. M., Fontaine // Ibid. T. 18. P. 101—113.
159. Schutzenberger M. M., Fontaine // Ibid. P. 148—159.
160. Арбузов А. Е., Зороастрова В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1952. № 5. С. 818—825.
161. Rosenheim A., Levy W. // Z. anorg. Chem. 1905. Bd 43. S. 34—47.
162. Кукушкин В. Ю., Панькова Е. Ю., Ткачук В. М., Киселева Н. П. // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевск. совещ. по химии комплекс. соединений. Красноярск, 1987. С. 329.
163. Кукушкин В. Ю., Киселева Н. П. // Координационная химия. 1988. Т. 14, № 5. С. 693—695.
164. Корбридж Д. Фосфор. М.: Мир, 1982. С. 190.
165. Hartley S. B., Holmes W. S., Jacques J. K. e. a. // Quart. Rev. 1963. Vol. 17, N 2. P. 204—223.
166. Cadogan J. I. G. // Quart. Rev. 1968. Vol. 22, N 2. P. 222—251.
167. Кукушкин В. Ю., Яковлев С. В., Украинцев В. Б. // Координационная химия. 1988. Т. 14, № 7. С. 969—971.
168. Beck W., Purucker B. // Chem. Ber. 1974. Bd 107, H. 11. S. 3476—3485.
169. Кукушкин В. Ю., Ткачук В. М. // ЖНХ. 1987. Т. 32, № 12. С. 3118—3119.
170. Кукушкин В. Ю., Панькова Е. Ю. // ЖОХ. 1987. Т. 57, № 10. С. 2391—2392.
171. Liu A. H., Murray R. C., Dewan J. C. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, N 14. P. 4282—4291.
172. Murray R. C., Blum L., Liu A. H., Schrock R. R. // Organometallics. 1985. Vol. 4, N 5. P. 953—954.
173. El-Hinnawi M. A. // Synth. React. Inorg. Metal-organ. Chem. 1987. Vol. 17, N 2. P. 191—199.
174. Hanack M., Fay R. // Rec. trav. chim. 1986. Vol. 105, N 10. P. 427—433.
175. Вировец А. В., Соколов М. Н., Федин В. П., Федоров В. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 10. С. 2413.
176. Федоров В. Е., Федин В. П., Кузьмина О. А., Семянников П. П. // ЖНХ. 1986. Т. 31, № 10. С. 2523—2526.
177. Davis R., Durant J. L. A., Rowland C. C. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 315, N 1. P. 119—133.
178. Brown P. R., Cloke F. G. N., Green M. L. H. // Polyhedron. 1985. Vol. 4, N 5. P. 869—873.
179. Mayr A., McDermott G. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 3. P. 548—549.
180. Mayr A., McDermott G. A., Dorries A. M. // Organometallics. 1985. Vol. 4, N 3. P. 608—610.
181. Bott S. G., Connelly N. G., Green M. e. a. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 7. P. 378—381.
182. Hoppenheit R., Isenberg W., Mews R. // Z. Naturforsch. 1982. Bd 37b, H. 9. S. 1116—1121.
183. Roesky H. W., Thomas M., Noltemeyer M., Sheldick G. M. // Angew. Chem. 1982. Bd 94, H. 11. S. 861—863.
184. Roesky H. W., Thomas M., Bats J. W., Fuess H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 9. P. 1891—1893.
185. Morán M., Masaguer J. R., Fernández V. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 291, N 3. P. 311—319.
186. Namy J. L., Girard P., Kagan H. B., Caro P. E. // Nouv. j. Chim. 1981. Vol. 5, N 10. P. 479—484.
187. Karraker D. G. // Plutonium Chem. Symp. 184th Meet. Amer. Chem. Soc. 1983. P. 41—48; РЖ Химия. 1985. 24В114.

188. *Al-Uajjar I.* // Inorg. chim. acta. 1987. Vol. 127, N 2. P. L47—L48.
189. *Vicente J., Arcas A., Mora M. e. a.* // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 309, N 3. P. 369—378.
190. *Вейганд-Хильгемат.* Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 533.
191. *Хиккинботтом В.* Реакции органических соединений. М.: ГОНТИ, 1939. С. 360.
192. *Basu A., Bhaduri S., Khwaja H. e. a.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. N 11. P. 2501—2503.
193. *Smieja J. A., Gladfelter W. L.* // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 15. 2667—2670.
194. *Porta F., Pizzotti M., Cenini S.* // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 222, N 2. P. 279—284.
195. *Charalambous J., Haines L. I. B., Morgan J. S. e. a.* // Polyhedron. 1987. Vol. 6, N 5. P. 1027—1032.
196. *Stevens R. E., Gladfelter W. L.* // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 14. P. 2034—2042.
197. *Stevens R. E., Liu P. C. C., Gladfelter W. L.* // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 287, N 1. P. 133—143.
198. *Henrick K., Johnson B. F. G., Lewis J. e. a.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 22. P. 1617—1618.
199. *Delgado E., Jeffery J. C., Simmons N. D., Stone F. C. A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. N 4. P. 869—873.
200. *Bonnesen P. V., Yau P. K. L., Hersch W. H.* // Organometallics. 1987. Vol. 6, N 7. P. 1587—1590.
201. *Richmond M. G., Kochi J. K.* // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 4. P. 541—548.
202. *Davies S. G.* // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 179, N 1. P. C5—C6.
203. *Drabowicz J., Togo H., Mikolajczyk M., Oae S.* // Org. Prep. Proc. Int. 1984. Vol. 16, N 3—4. P. 173—198.
204. *Hieber W., Lipp A.* // Chem. Ber. 1959. Bd 92, H. 9. S. 2085—2088.
205. *Kmeicik J. E.* // J. Organic. Chem. 1965. Vol. 30, N 6. P. 2014—2020.
206. *Beck W., Mielert A., Schier E.* // Z. Naturforsch. 1969. Bd 24b, H. 7. S. 936.
207. *Alper H., Edward J. T.* // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48, N 10. P. 1543—1549.
208. *Shvo Y., Hazum E.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. N 9. P. 336—337.
209. *Shvo Y., Hazum E.* // Ibid. 1975. N 20. P. 829—830.
210. *Albers M. O., Coville N. J.* // Coord. Chem. Rev. 1984. Vol. 53 (complete). P. 227—259.
211. *Luh T.-Y.* // Ibid. Vol. 60 (complete). P. 255—276.
212. *Elzinga J., Hogeveen H.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. N 20. P. 705—706.
213. *Elkhof J. H., Hogeveen H., Kellogg R. M.* // Ibid. 1976. N 12. P. 657—658.
214. *Shi Y.-L., Gao Y.-C., Shi Q.-Z. e. a.* // Organometallics. 1987. Vol. 6, N 7. P. 1528—1531.
215. *Clucas J. A., Dawson R. H., Dolby P. A. e. a.* // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 311, N 1—2. P. 153—162.
216. *Johnson B. F. G., Lewis J., Odiaka T. I.* // Ibid. Vol. 307, N 1. P. 61—64.
217. *Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R., Zuccaro C.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. N 20. P. 916—917.
218. *Adams R. D., Babin J. E., Kim H.-S.* // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 24. P. 4319—4320.
219. *Adams R. D., Babin J. E., Kim H.-S.* // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 8. P. 1122—1127.
220. *Кукушкин В. Ю., Егорова М. Б., Попов А. М.* // Координац. химия. 1987. Т. 13, № 11. С. 1507—1512.
221. *Blumer D. J., Barnett K. W., Brown T. L.* // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 173, N 1. P. 71—76.
222. *Koelle U.* // Ibid. 1977. Vol. 133, N 1. P. 53—58.
223. *Chetcuti P. A., Knobler C. B., Hawthorne M. F.* // 192d ACS Meeting. Division of Inorg. Chem. 1986. Abstr. 59.
224. *Andy H. T. S.* // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 319, N 2. P. 213—217.

225. *Andy H. T. S.* // Inorg. chim. acta. 1987. Vol. 128, N 1. P. L3—L4.
226. *Кукушкин В. Ю., Душина М. Е., Крылов В. К., Ирецкий А. В.* // Координац. химия. 1987. Т. 13, № 5. С. 650—655.
227. *Castiglioni M., Giordano R., Sappa F. e. a.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. N 1. P. 23—30.
228. *Johnston P., Hutchings G. J., Coville N. J.* // Inorg. chim. acta. 1986. Vol. 117, N 1. P. L11—L12.
229. *Guesmi S., Dirneuf P. H., Taylor N. J., Carty A. J.* // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 328, N 1—2. P. 193—207.
230. *Максаков В. А., Ершова В. А., Брагина И. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 12. С. 2829—2830.
231. *Johnson B. F. G., Lewis J., Pippard D.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 2. P. 407—412.
232. *Couture C., Farrar D. H.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 4. P. 197—198.
233. *Johnson B. F. G., Khattar R., Lewis J. e. a.* // Ibid. 1986. N 7. P. 507—508.
234. *Giannelis E. P., Pinnavaia T. J.* // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 22. P. 3602—3607.
235. *Lawson R. J., Shapley J. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, N 23. P. 7433—7435.
236. *Dickson R. S., Oppenheim A. P., Pain G. N.* // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 224, N 4. P. 377—386.
237. *Dickson R. S., Pain G. N.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. N 6. P. 277—278.
238. *Corrigan P. A., Dickson R. S., Johnson S. H. e. a.* // Austral. J. Chem. 1982. Vol. 35, N 11. P. 2203—2214.
239. *Keijsper J., Polm L., Van Koten G. e. a.* // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 14. P. 2142—2148.
240. *Coulton K. G., Fenske F. F.* // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7, N 7. P. 1273—1276.
241. *Dickson R. S., Nesbit R. J., Pateras H. e. a.* // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 265, N 2. P. C25—C28.
242. *Lukehart C. M., Zeile J. V.* // Ibid. 1975. Vol. 97, N 3. P. 421—428.
243. *Seitz F., Fisher H., Riede J., Vogel J.* // Organometallics. 1986. Vol. 5, N 11. P. 2187—2192.
244. *Bazzett A. G. M., Sturges M. A.* // Tetrahedron Letters. 1986. Vol. 27, N 33. P. 3811—3814.
245. *Buhro W. E., Patton A. T., Strouse C. E. e. a.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, N 4. P. 1056—1058.
246. *Buhro W. E., Georgiou S., Fernandez J. M. e. a.* // Organometallics. 1986. Vol. 5, N 5. P. 956—965.
247. *Iyer R. S., Selegue J. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, N 3. P. 910—911.
248. *Fisher H., Schmid J., Zeuner S.* // Chem. Ber. 1987. Bd 120, H. 4. S. 583—587.
249. *Beck W., Keubler M., Leidl E. e. a.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. N 10. P. 446—448.
250. *Крылов В. К., Душина М. Е., Кукушкин В. Ю., Ирецкий А. В.* // Координац. химия. 1988. Т. 14, № 3. С. 383—385.
251. *Hallam M. F., Mingos D. M. P.* // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 315, N 1. P. C35—C38.
252. *Köster R., Morita Y.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1966. Vol. 5, N 6. P. 580.
253. *Davies A. G., Roberts B. P.* // J. Chem. Soc. C. 1968. N 12. P. 1474—1478.
254. *Kabalka G. W., Hedgecock H. C.* // J. Organic. Chem. 1975. Vol. 40, N 12. P. 1776—1779.
255. *Kabalka G., Slayden S. W.* // J. Organomet. Chem. 1977. Vol. 125, N 2. P. 273—280.
256. *Kabalka G. W., Newton R. J.* // Ibid. 1978. Vol. 156, N 1. P. 65—69.
257. *Bottomley F., Paez D. E., Sutin L., White P. S.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 9. P. 597—598.
258. *Bottomley F., Paez D. E., White P. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 24. P. 7226—7227.

259. Bottomley F., Drummond D. F., Paez D. E., White P. S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. N 24. P. 1752—1753.
260. Dicken C. M., Woon T. C., Bruice T. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 7. P. 1636—1643.
261. Shin K., Goff H. M. // Ibid. 1987. Vol. 109, N 10. P. 3140—3142.
262. Jernakoff P., Cooper N. J. // Organometallics. 1986. Vol. 5, N 4. P. 747—752.
263. Schumann H. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 290, N 3. P. C34—C36.
264. Miller G. A., Therien M. J., Troglor W. C. 193d ACS Meeting. Division of Inorg. Chem. 1986. Abstr. 119.
265. Torrance J. B. // Accounts Chem. Res. 1979. Vol. 12, N 3. P. 79—86.
266. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol. 84, N 17. P. 3374—3387.
267. Dixon D. A., Miller J. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, N 12. P. 3656—3664.
268. Honrath U., Vahrenkamp H. // Z. Naturforsch. 1984. Bd 39b, H. 5. S. 555—558.
269. Vlcek A., Vlcek A. A. // Inorg. chim. acta. 1982. Vol. 64, N 6. P. L273—L274.
270. Bock H., Kaim W., Nöth H., Semkow A. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. Vol. 102, N 13. P. 4421—4428.
271. Bock H., Kaim W. // Chem. Ber. 1978. Bd 111, H. 11. S. 3552—3572.
272. Bock H., Brähler G., Henkel U. e. a. // Chem. Ber. 1980. Bd 113, H. 1. S. 289—301.
273. Connor J. A., James E. J., Overton C., El Murr N. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 218, N 2. P. C31—C33.
274. King R. B., Bisnette M. B. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 4. P. 482—485.
275. Killops S. D., Knox S. A. R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. N 10. P. 1260—1269.
276. Abrahamson H. B., Freeman M. L., Bilayet Hossain M., Van der Helm D. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 15. P. 2286—2293.
277. Schenk W., Leisner J., Burschka C. // Z. Naturforsch. 1985. Bd 40, H. 10. S. 1264—1273.
278. Lee C.-L., Besenyei G., James B. R. e. a. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 17. P. 1175—1176.
279. Vanarsdale W. E., Winter R. E. K., Kochi J. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 296, N 1—2. P. 31—54.
280. Herberhold M., Schmidkonz B. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 308, N 1. P. 35—45.
281. Herberhold M., Hill A. F. // Ibid. Vol. 309, N 1—2. P. C29—C33.
282. Hoots J. E., Lesch D. A., Rauchfuss T. B. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 20. P. 3130—3136.
283. Corey E. J., Schmidt G. // Tetrahedron Letters. 1979. N 5. P. 399—402.
284. Lim M.-C., Sawyer D. T. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 7. P. 2839—2841.
285. Yamaguchi K., Calderwood T. S., Sawyer D. T. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 8. P. 1289—1290.
286. Sala T., Sargent M. V. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. N 6. P. 253—254.
287. Vincent J. B., Folting K., Huffman J. C., Christou G. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 7. P. 996—999.
288. Mascharak P. K. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 3. P. 245—247.
289. Magnuson R. H. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 4. P. 387—392.
290. Debrov A., Mahajan M. P., Bhattacharjee M. N., Chaudhuri M. K. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 11. P. 2531—2532.
291. Дядченко В. П. // Успехи химии. 1982. Т. 51, № 3. С. 467—489.
292. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. С. 111.

ГЛАВА 8

ВОССТАНОВИТЕЛИ В ПРЕПАРАТИВНОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Стадия восстановления является одной из наиболее распространенных при синтезах координационных соединений. Объясняется этот факт тем обстоятельством, что в качестве исходных соединений часто используют оксиды и галогениды в высших и высоких степенях окисления металлов. Несмотря на большое число соединений, обладающих ярко выраженными восстановительными свойствами, в препаративной координационной химии по разным причинам используется их весьма ограниченное число. Например, газообразный водород обладает хорошими восстановительными свойствами, однако для препаративных целей (в особенности при работах с микроколичествами вещества) его трудно дозировать. В последние годы накапливается все больше экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что с рядом комплексов переходных металлов водород способен вступать в реакции окислительного присоединения. Важно отметить, что водород способен быть окислителем даже по отношению к соединениям благородных металлов. Все это осложняет его использование в препаративной координационной химии. Ограничения различного рода накладываются и на ряд других восстановителей.

В качестве восстановителей комплексных соединений часто применяются гидридные соединения, и в частности гидриды бора и алюминия. Использованию последних в препаративной координационной химии посвящена отдельная глава (гл. 9) данной книги. Восстановление комплексов на электродах является довольно перспективным направлением в развитии методов синтеза координационных соединений. Электросинтез характеризуется значительной селективностью протекающих реакций, обусловленной возможностью регулировать потенциал электродов. Использованию данного метода в препаративной координационной химии посвящена гл. 6.

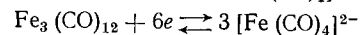
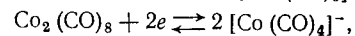
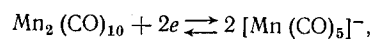
Известны восстановители и восстанавливающие системы, которые обладают большими возможностями в препаративной координационной химии, но пока используются не столь широко. Применению главным образом таких реагентов посвящена настоящая глава.

§ 1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛАМИ И АМАЛЬГАМАМИ

В препаративной органической химии распространенную группу сильных восстановителей составляют щелочные металлы, а также менее активные металлы: цинк, магний, железо, олово и некоторые другие. Эти восстановители используются для целенаправленного синтеза органических соединений уже более 130 лет [1]. Восстановление металлами все шире применяют и в препаративной координационной химии. Восстанавливающая способность металлов обычно оценивается по их относительным электродным потенциалам. Потенциалы некоторых металлов, используемых для восстановления координационных соединений, составляют, В: -2.9 (Li), -2.9 (K), -2.7 (Na), -1.34 (Al), -0.76 (Zn), -0.44 (Fe), -0.14 (Sn) [1]. Реакции с указанными восстановителями обычно осуществляют гетерогенно.

Для понижения активности щелочных металлов часто используют их амальгамы. В книгах [2, 3] констатируется, что в воде потенциалы амальгам примерно на 1 В выше потенциалов соответствующих щелочных металлов. Такие изменения связывают со значительным экзотермическим эффектом при образовании амальгам. Как восстановители амальгамы имеют ряд преимуществ по сравнению со щелочными металлами. Так, наличие ртути делает всю систему подвижной, что облегчает перемешивание, обеспечивает лучший контакт между восстановителем и восстанавливаемым комплексом и облегчает теплопередачу. Известно, что амальгамы довольно легко окисляются кислородом. Наименее активна в этом отношении амальгама натрия. С учетом перечисленных факторов становится понятно, почему в практике препаративной координационной химии чаще всего используют амальгамы натрия с содержанием этого металла менее 1.25 % (в этом случае амальгама является жидкой или полужидкой) [4]. При работе с Na/Hg в неводных средах самым распространенным растворителем является ТГФ, но используются также диэтиловый эфир, диметоксиэтан, бензол и толуол.

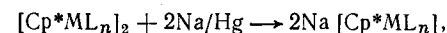
Известно, что в анионных карбонильных или нитрозильных комплексах центральный атом часто находится в отрицательной степени окисления. Это находит свое отражение в относительно низких отрицательных потенциалах таких соединений. Так, окислительно-восстановительные потенциалы систем:



— равны соответственно -0.68 , -0.40 , -0.74 В [5]. Для синтеза этого класса веществ чаще всего используют щелочные металлы, характеризующиеся высокой восстановительной способностью, либо их амальгамы. Например, комплекс $\text{K}[\text{Cr}'\text{Fe}(\text{CO})_2]$ может быть получен в результате восстановления соединения $[\text{Cr}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ металлическим калием в ТГФ [6]. Реакции $[\text{CrM}(\text{CO})_4]$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) с ме-

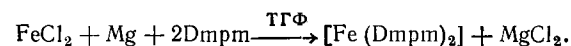
таллическим натрием в жидком аммиаке дают $\text{Na}_2[\text{CrM}(\text{CO})_3]$ [7]. В работе [8] в результате восстановления соединения $[\text{CrFe}(\text{NO})]_2$ суспензией натрия в диметоксиэтаноле получен $\text{Na}^+[\text{CrFe}(\text{NO})]_2^-$.

Для восстановления гомобиядерных карбонильных или нитрозильных металлоорганических комплексов широко применяется процесс, основанный на использовании амальгамы натрия. В результате восстановления образуются соединения анионного типа. Например, соединение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в тетрагидрофуране восстанавливается с помощью амальгамы натрия с образованием $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ [9]. В работах [9—11] был осуществлен процесс



где $\text{Cr}^*=\text{Cr}$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, $\text{L}=\text{CO}$, $n=3$ [9]; $\text{Cr}^*=\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{M}=\text{Mo}$, $\text{L}=\text{CO}$, $n=3$ [10]; $\text{Cr}^*=\text{Cr}$, $\text{M}=\text{Co}$, $\text{L}=\text{NO}$, $n=1$ [11].

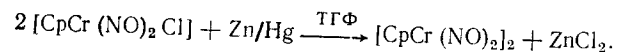
Метод восстановления растворяющимися металлами, а также амальгамами используется для изменения степени окисления центрального атома в комплексах, содержащих ацидологианды (чаще всего галогенидные ионы). Например, при восстановлении комплексов платины(II) $[\text{Pt}(\text{PPhBu}_2)_2\text{Cl}_2]$ амальгамой натрия в ТГФ был выделен комплекс платины(0) $[\text{Pt}(\text{PPhBu}_2)_2]$ [12]. Известно, что в комплексах ионы металлов в низших степенях окисления хорошо стабилизируются лигандами с выраженными π -акцепторными свойствами [13]. Поэтому синтезы, в которых осуществляется восстановление центрального атома, часто ведут в присутствии таких лигандов. Например, восстановление хлоридов MCl_5 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) металлическим калием в диглиме проводили в атмосфере оксида углерода [14]. При этом образуется комплекс $[\text{K}(\text{диглим})_3][\text{M}(\text{CO})_6]$. Взаимодействие $[\text{Cr}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$) с Mg/Hg в ТГФ в присутствии CO дает $[\text{Cr}_2\text{M}(\text{CO})_2]$ [15]. Хлорид железа(II) в присутствии 2 моль Dmpm был восстановлен металлическим магнием в ТГФ и из раствора выделен комплекс $[\text{Fe}(\text{Dmpm})_2]$ [16]:



В последнее время для восстановления комплексов все чаще применяют олигомерный «бутадиенмагнии» или комплекс $\text{Mg}(\text{бутадиен}) \cdot 2\text{ТГФ}$. Например, взаимодействие суспензии FeCl_2 в тетрагидрофуране с «бутадиенмагнием» в присутствии триэтилфосфина приводит к образованию комплекса железа(0) $[(\eta^4\text{-бутадиен})\text{Fe} \cdot (\text{PET}_3)_2]$ [17]. Восстановление комплексов CrMCl_2 ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$) посредством «бутадиенмагния» дает соединения $[\text{CrM}(\eta^4\text{-бутадиен})]$ [18]. По сути дела восстановление комплексных соединений «бутадиенмагнием» адекватно реакциям с участием системы металл-восстановитель и лиганд π -акцепторного типа. Однако преимуществом при использовании «бутадиенмагния» является его растворимость в ТГФ, что позволяет проводить синтезы в гомогенной фазе.

Восстановление центральных атомов часто сопровождается димеризацией комплексов, а также образованием соединений со связью

металл—металл. Так, в работах [19, 20] осуществлена реакция восстановительной димеризации:



В [19, 20] указано, что для проведения данного синтеза можно использовать амальгаму натрия, а также металлы — магний или иттербий.

В результате восстановления циклопентадиенильных комплексов циркония и гафния Cr_2MCl_2 амальгамой натрия в тетрагидрофуране были получены соединения мостикового типа $[\text{Cr}_2\text{M}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ [21].

Соединения вольфрама со связью металл—металл $\text{W}_2(\text{ТГФ})_4\text{Cl}_6$ и $\text{W}_2(\text{ТГФ})_4\text{Cl}_4$ образуются при восстановлении WCl_4 соответственно одним и двумя эквивалентами амальгамы натрия в тетрагидрофуране [22, 23].

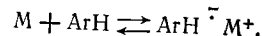
В заключение раздела необходимо отметить, что при использовании в качестве восстановителей металлов нужно учитывать возможность реакции переметаллирования. Так, в работе [24] предложен способ получения комплексов цинка с макроциклическими лигандами (L). Он состоит в восстановлении соответствующих соединений меди металлическим Zn с последующим переметаллированием. Реакция выражается уравнением



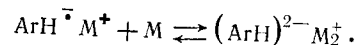
В работе Яцимирского с сотрудниками [25] в качестве эффективного восстановителя для такого рода процессов было предложено использовать амальгаму цинка в ацетонитриле. Этим способом получены комплексы цинка с этилендиамином, а также с азотсодержащими макроциклическими лигандами.

§ 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИОН-РАДИКАЛАМИ И АНИОНАМИ

Хорошо известно, что металлический натрий или литий реагирует с ароматическими углеводородами с образованием относительно стабильных ион-радикалов [26]:



Такие ион-радикалы образуются в том случае, если исходная органическая молекула имеет достаточно низколежащие незаполненные π -орбитали. В случае полициклических углеводородов с невысоким уровнем низших свободных молекулярных орбиталей реакция со щелочными металлами может привести даже к образованию дианиона за счет присоединения к анион-радикалу второго электрона:

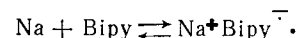


На сдвиг равновесия в сторону образования ион-радикала заметное влияние оказывает характер растворителя. Обычно реакции

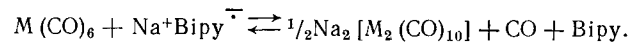
быстро завершаются в диметилловом эфире, диметоксиэтаноле, тетрагидрофуране или жидком аммиаке. Считается [27, 28], что это связано со значительной энергией сольватации образующихся катионов щелочных металлов в данных растворителях.

В последние годы реакции восстановления ароматическими ион-радикалами начинают все шире применяться в препаративной металлоорганической химии. Синтезы с участием $\text{Ar}^{\cdot-} \text{M}^+$ имеют много сходного с реакциями восстановления амальгамами. Часто в ряде синтезов амальгамы и ароматические ион-радикалы могут быть взаимозаменяемыми реагентами. Однако ион-радикальные восстановители обладают некоторыми преимуществами. Среди них следует отметить то, что вследствие высокой растворимости $\text{Ar}^{\cdot-} \text{M}^+$ восстановление идет в гомогенной среде. С использованием различных ароматических соединений достигается возможность широкого варьирования потенциалами восстановления. Наконец, в синтезах с участием $\text{Ar}^{\cdot-} \text{M}^+$ не возникает опасности переметаллирования.

Приведем несколько примеров синтезов с участием ароматических анион-радикальных восстановителей. В работе [29] циклооктатетраеновый комплекс урана $\text{U}(\text{Cot})_2$ в ТГФ восстанавливается стехиометрическим количеством $\text{Li}^+ \text{Np}^{\cdot-}$ с образованием $\text{Li}[\text{U}(\text{Cot})_2] \cdot \text{ТГФ}$. Взаимодействие нафталенидов лития или натрия с карбонильными соединениями $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) в тетрагидрофуране дает карбонильный комплекс $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ [30]. Попытки осаждения иона $[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ добавлением к реакционной массе раствора $[\text{PPN}]\text{Cl}$ в метаноле приводят к выделению гидридного соединения $(\text{PPN})[\text{HW}(\text{CO})_5]$ [31]. Авторы [31] считают, что источником водорода служит спирт. В публикации [32] констатировано, что комплекс анионного типа $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Bipy}_2]^-$ может быть получен восстановлением $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Bipy}_2]$ как нафталенидом натрия, так и амальгамой натрия в диметоксиэтаноле. В [33] предложен метод синтеза очень чистых комплексов $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) путем восстановления $\text{M}(\text{CO})_6$ избытком натрия в присутствии каталитических количеств 2,2'-бипиридила. Считается [33], что процесс восстановления включает стадию образования ароматического анион-радикала:



Далее он реагирует с молекулой карбонильного соединения:



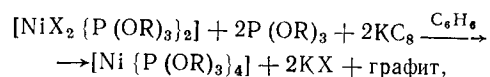
Восстановление комплекса циркония ZrQ_2Cl_2 ($\text{Q} = \eta\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$) с помощью $\text{Li}_2^+(\text{Cot})^{2-}$ в эфире в атмосфере оксида углерода дает $\text{ZrQ}_2(\text{CO})_2$ [34]. Восстановление Cr_2MX_2 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) действием $\text{Li}_2^+(\text{Cot})^{2-}$ или $\text{K}_2^+(\text{Cot})^{2-}$ в мольных соотношениях 1 : 1 в растворе тетрагидрофурана приводит к образованию комплексов Cr_2M [35]. При этом циклооктатетраен остается в растворе. В данной работе указывается, что комплексы Cr_2M можно получить и с использованием в качестве восстановителя нафталенида натрия. Однако

в этом случае синтезированные соединения трудно выделить в чистом виде из-за сложностей, связанных с отделением от нафталина. Взаимодействие соединения железа(III) $[\text{FeCl}(\text{TPP})]$ с двумя молями антраценида натрия в ТГФ приводит к образованию $[\text{Na}(\text{ТГФ})_3] \cdot [\text{Fe}(\text{TPP})]$. Если в реакцию вводится три моля восстановителя, то образуется комплекс железа(0) $[\text{Na}(\text{ТГФ})_3]_2[\text{Fe}(\text{TPP})]$ [36]. В работе [37] показано, что восстановление комплекса $[\text{Rh}(\text{Dppe})_2] \cdot (\text{BF}_4)$ в ТГФ, бензоле или толуоле нафталенидом натрия протекает через две дискретные одноэлектронные стадии. Вначале образуется $[\text{Rh}(\text{Dppe})_2]^-$, а далее следует его восстановление до $[\text{Rh}(\text{Dppe})_2]^-$. Оба продукта охарактеризованы в растворе спектроскопическими методами [37]. В этой же работе установлено, что соединение $[\text{Rh}(\text{Dppe})_2]^-$ реагирует с ацетонитрилом или метанолом с образованием известного ранее гидридного комплекса $[\text{HRh}(\text{Dppe})_2]$.

В обзорах [38, 39] рассмотрены характер связи и некоторые свойства интеркалата графит-калий K_8C_8 . Отмечается, что связь в этом соединении описывается предельной структурой K^+C_8^- . Считается, что данный анион образуется за счет передачи электрона атомом щелочного металла в проводящую зону графита. Новиков и Вольпин [39] отмечают существенную аналогию между ароматическими анион-радикалами и интеркалатами щелочной металл-графит. Авторы [39] приводят данные работы [40], в которой определены относительные потенциалы восстановления различных ароматических соединений по сравнению с дифенилом:

Соединение	E, В	Соединение	E, В
Дифенил	0.00	1,2,5,6-Дибензантрацен	0.69
Нафталин	0.09	Коронен	0.70
Фенантрен	0.17	Перилен	1.12
Хризен	0.38	Тетрацен	1.28
Пирен	0.60		

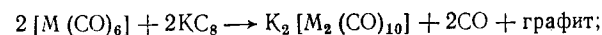
Из этих данных следует, что восстановление облегчается с увеличением числа конденсированных циклов, а потенциал восстановления графита — соединения с бесконечным числом конденсированных ароматических ядер — должен быть наивысшим из всех конденсированных ароматических углеводородов. Следовательно, можно предположить, что интеркалат K_8C_8 является стабильным и относительно мягким восстанавливающим реагентом. Примеров использования K_8C_8 для восстановления координационных соединений довольно мало. В качестве таковых приведем данные работы [41], в которой с помощью K_8C_8 был осуществлен синтез фосфитного комплекса никеля. Реакция протекала в соответствии с уравнением



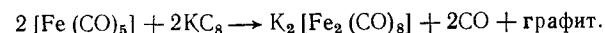
где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$.

Авторы [41] замечают, что восстановление комплекса $[\text{NiX}_2\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]$ может быть осуществлено посредством дисперсии

калия в толуоле. Однако продукт реакции получается сильно загрязненным неидентифицированными побочными соединениями. В публикации [42] описаны синтезы биядерных анионных карбонильных комплексов хрома, молибдена и вольфрама посредством восстановления K_8C_8 . Реакции протекают при 25 °С в тетрагидрофуране и описываются следующими уравнениями:

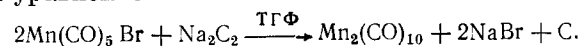


аналогично идет реакция с пентакарбонилем железа:



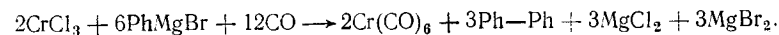
Отмечается [42], что реакции протекают быстро и с хорошими выходами.

Среди других анионсодержащих органических восстановителей следует указать на карбид натрия и реактив Гриньяра. Так, в работе [43] показано, что суспензия карбида натрия в тетрагидрофуране является эффективным восстановителем ряда карбонильных комплексов. Восстановительная способность Na_2C_2 несколько ниже, чем у металлического натрия. Однако работать с карбидом натрия легче, поскольку он относительно стабилен к кислороду и влаге воздуха, а следовательно, и работа с ним не требует специальных мер предосторожности. Сам карбид натрия и продукт его окисления — углерод нерастворимы в ТГФ, поэтому легко отделяются от реакционной массы. Некоторые синтезы с использованием в качестве восстановителя Na_2C_2 приведены в работе [43]. В частности, один из них описывается уравнением



Установлено также, что $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ восстанавливается карбидом натрия до кластерного аниона $\text{Co}_6(\text{CO})_{15}^-$ [43]. Как показано в работе [44], комплекс осмия $[(\eta^6\text{-Q})\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)](\text{PF}_6)$ ($\text{Q} = n$ -цимол) восстанавливается посредством карбида натрия в ацетоне при -78 °С с образованием $[(\eta^6\text{-Q})\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$, выделенного из раствора с выходом 60 %.

В 1940 г. Несмеянов с сотрудниками [45] нашли, что функции восстановителя в синтезах карбонильных комплексов может выполнять реактив Гриньяра. Так, реакция получения гексакарбонила хрома описывается уравнением [5]



В работе [46] установлено, что восстановление комплекса рутения $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4]\text{Cl}$ реактивами Гриньяра RMgCl ($\text{R} = \text{Bz}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2$) в тетрагидрофуране дает $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4(\text{ТГФ})_2]$.

Аналогично реактиву Гриньяра восстановителями комплексов в синтезах могут быть соединения алкил-, алкен- или ариллития (калия). Например, при взаимодействии комплекса циркония(IV) Cp_2ZrBz_2 с бензиллитием в эфире при -78 °С получен комплекс циркония(III) состава $\text{CpZrBz}_2 \cdot \text{OEt}_2$. В аналогичных условиях вос-

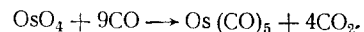
становление Cr_2ZrPh_2 фениллитием дает производное циркония(II) $\text{CrZrPh}\cdot 3\text{OEt}_2$ [47]. В работе [48] установлено, что восстановление комплексов ZrR_4 ($\text{R}=\text{Me}$, Bz) бутиллитием приводит к образованию комплекса циркония(II) $\text{Li}[\text{ZrR}_4]$, который был выделен в твердую фазу с выходом 80 %. Комплекс урана(IV) Cr_3UBu легко восстанавливается при взаимодействии с алкиллитием в ТГФ с образованием $\text{Li}[\text{Cr}_3\text{UBu}]$ [49]. Последнее соединение было выделено в твердую фазу в виде $(\text{Li}/\text{криптант}[2,1,1])[\text{Cr}_3\text{UBu}]$. В [50] сообщается, что взаимодействие димерного комплекса $\text{Cr}'\text{Co}(\mu\text{-Cl})_2\text{CoCr}'$ с двумя молями фениллития в эфире при 20 °С приводит к восстановлению соединения кобальта, образованию дифенила и его внедрению во внутреннюю сферу комплексного соединения. В результате реакции образуется трехядерное соединение $(\text{Cr}'\text{Co})_3(\mu^3, \eta^{12}\text{-C}_{12}\text{H}_{10})$, в котором двенадцатизлектронный лиганд координирован к каждому из трех атомов кобальта по η^4 -типу. Еще один пример восстановления комплексных соединений органическими анионами содержится в работе [51]. В ней, в частности, показано, что в результате реакции *фай*- $[\text{ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ с пентадиенилкалием в ТГФ при -78 °С получен комплекс $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. В этой реакции пентадиенил-анион является одновременно восстановителем и замещающим лигандом.

§ 3. ДРУГИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ

Методы восстановления органическими анионами были рассмотрены в предыдущем параграфе данной главы. Здесь мы остановимся на реакциях восстановления с участием оксида углерода, карбоновых кислот и их солей, спиртов и гидрохинона.

Оксид углерода в синтезах может выступать как восстановителем, так и карбонилирующим реагентом. Например, комплекс палладия(II) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ в дихлорметане восстанавливается и карбонилируется оксидом углерода. В результате суммы превращений образуется кластер палладия(0) $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ [52]. При нагревании хлорида родия(III) в атмосфере оксида углерода образуется мостиковый комплекс $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ [53], а взаимодействие хлоридов иридия(III) и лития с оксидом углерода в метоксиэтаноле приводит к соединению иридия(I) $\text{Li}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ [54].

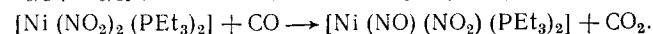
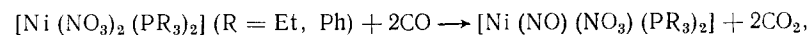
Пентакарбонил осмия $\text{Os}(\text{CO})_5$ можно получить восстановлением OsO_4 оксидом углерода при 300 °С. Реакция образования протекает в соответствии со следующим уравнением [5]:



В работе [55] сообщается, что комплекс $(\text{NH}_4)[\text{ReO}_4]$ реагирует с оксидом углерода в толуоле при давлении 90 атм и температуре 240—290 °С в течение 40 ч с образованием $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, выделенного из реакционной смеси с выходом 70 %. Сульфиды металлов, так же как и оксиды, могут восстанавливаться оксидом углерода с образованием нейтральных карбонильных соединений. Например, сульфид

кобальта реагирует с СО с образованием $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. В этом случае продуктом окисления оксида углерода является COS [5].

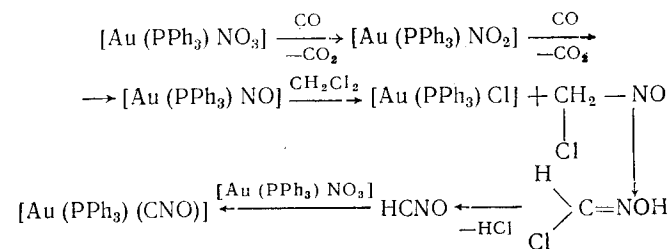
Оксид углерода может выступать в роли дезоксигенирующего реагента. Довольно хорошо изучены реакции восстановления посредством СО нитратного, нитритного, а также нитрозильного лигандов. Дж. Чатт [56] одним из первых обратил внимание на возможность дезоксигенирования нитратных и нитритных лигандов в комплексах посредством СО. Изученные в этой работе реакции описываются следующими уравнениями:



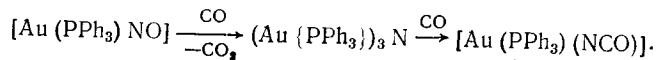
В настоящее время установлено, что дезоксигенированию такого типа подвергается значительное число нитритных комплексов никеля [56—62] и платины [62] типа $[\text{M}(\text{NO}_2)\text{XL}_2]$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Pt ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , NO_2 ; L — различные фосфины, OPh_3 или Py). Известно несколько работ, касающихся выяснения механизма данных реакций. Так, результаты кинетических исследований свидетельствуют об образовании в ходе процесса пятикоординационного карбонильного интермедиата [58, 59]. Эксперименты, проведенные с комплексом $[\text{Ni}(\text{N}^{18}\text{O}_2)_2(\text{PET}_3)_2]$, в котором координированный лиганд NO_2^- содержит изотоп ^{18}O , свидетельствуют о том, что источником кислорода в реакции дезоксигенирования является именно нитритный лиганд [57].

В работе [63] показано, что нитратный лиганд в комплексе золота $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$ восстанавливается оксидом углерода с образованием нитритного соединения $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_2]$. Авторы [63] считают, что данное превращение было первым примером конверсии координированного лиганда NO_3^- в NO_2^- . Во всех ранее вышедших работах констатировано, что реакция дезоксигенирования нитратов сразу шла с образованием нитрозильных комплексов. При этом не удавалось зафиксировать нитритный продукт.

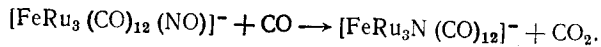
В работе [64] в продолжение своих исследований авторы установили, что реакции восстановления посредством оксида углерода может подвергаться и нитритный лиганд в комплексе $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_2]$. В конечном итоге процесс дезоксигенирования заканчивается образованием соединения $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{CNO})]$. Авторы [64] приводят схему протекания процесса, которая включает стадию взаимодействия нитрозильного комплекса с растворителем:



В [64] также установлено, что в отсутствие растворителя в атмосфере оксида углерода соединение $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}]$ может подвергаться дезоксигенированию:

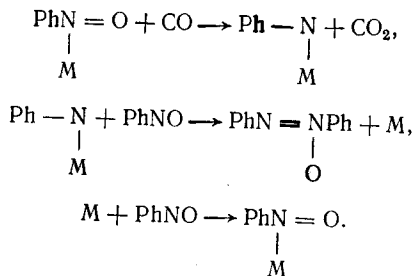


Процессу восстановления нитрозильного лиганда в соединении $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})_2$ посвящена работа [65]. В ней установлено, что реакция дезоксигенирования оксидом углерода протекает через стадию образования трирутенийнитридонитрозильного интермедиата, давая комплексы $\text{Ru}_4\text{N}(\text{CO})_{12}(\mu\text{-NO})$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_4\text{N}(\text{CO})_{12}(\mu\text{-NCO})$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NCO})$. В работе [66] исследована конверсия нитрозильного кластера $[\text{FeRu}_3(\text{CO})_{12}(\text{NO})]^-$ в нитридное соединение $[\text{FeRu}_3\text{N}(\text{CO})_{12}]^-$, протекающая в соответствии с уравнением



Авторы [66] замечают, что синтез нитридного комплекса может идти и в отсутствие свободного оксида углерода. На этом основании считается, что процесс дезоксигенирования носит внутримолекулярный характер.

В [67, 68] изучалась реакция дезоксигенирования нитрозоаренового комплекса родия $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}(\text{PhNO})]$. Процесс протекал в условиях термоллиза данного соединения в атмосфере оксида углерода в среде этанола. Среди продуктов реакции были идентифицированы CO_2 и анилин. В присутствии свободного нитрозобензола в смеси отмечено образование азоксибензола. Реакции схематично описаны следующими уравнениями:



Образование анилина в смеси связывается с реакцией нитреновых частиц с этанолом.

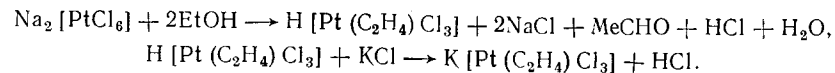
Таким образом, реакции дезоксигенирования комплексов со связями М—N—О оксидом углерода являются довольно распространенными. Из литературы известны примеры всей цепи превращений координированных лигандов: нитрат→нитрит→нитрозил→нитрен.

В данном параграфе настоящей главы кроме реакций с участием СО рассмотрим также процессы восстановления комплексов с помощью других углеродсодержащих реагентов. Так, известно, что карбоновые кислоты и их соли, а также спирты сочетают в себе свой-

ства мягких восстановителей и довольно активных лигандов. По-видимому, в связи с этим их применение в качестве восстановителей комплексных соединений носит несколько ограниченный характер. В качестве примеров реакции такого рода можно назвать восстановление гексахлорплатината(IV) калия оксалатом аммония [69]. В работе [70] показано, что взаимодействием водных растворов аскорбиновой кислоты с комплексом рутения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{O}_2]\text{Cl}_2$ в присутствии солей NaX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}, \text{CNS}$) получены соединения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$. Восстановление смеси гидратированных хлоридов рутения(III) и рутения(IV) глюкозой или аскорбиновой кислотой в воде в присутствии 2,2'-бипиридила приводит к образованию соединения $[\text{Ru}(\text{Bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [71]. В публикации [72] приводятся данные о восстановлении аниона $[\text{TcO}_4]^-$ глюконовой кислотой.

При восстановлении KReO_4 гидроксидом в среде концентрированной соляной кислоты с последующими добавлением к реакционной смеси насыщенного раствора хлорида магния и экстракцией образующегося продукта в метилэтилкетон получен раствор H_2ReOCl_5 [73].

В классическом синтезе соли Цейзе $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ из $[PtCl_6]^{2-}$ восстановителем и источником этилена служит этиловый спирт [74]. Реакции протекают в соответствии с уравнениями:



В работе [75] показано, что комплекс никеля(I) $[\text{Ni}(\text{катенанд})]^+$ образуется в результате восстановления соединения $[\text{Ni}(\text{катенанд})]^{2+}$ этанолом. Карбонильные соединения родия(I) *транс*- $[\text{RhCO}(\text{PR}_3)_2\text{X}]$ образуются в результате взаимодействия комплексов родия(III) $[\text{RhX}_3(\text{PR}_3)_3]$ и $[\text{RhHCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ с метанолом, этанолом или *n*-пропанолом. Реакция протекает при нагревании в присутствии оснований. В этих случаях спирты выступают в роли восстановителей и карбонилирующих реагентов [76].

Unfortunately, I cannot speak Russian.
 § 4. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ *Don gabaruti speaking. Not enjoyed*
jean Samira
Sig Oner

Хорошо известно, что центральные ионы в комплексах золота(III) и платины(IV) обладают относительно высокой окислительной способностью и могут восстанавливаться серосодержащими реагентами различного типа. Еще в начале века Ф. Геррманн [77, 78] установил, что диалкилсульфиды способны восстанавливать хлорид золота(III) с образованием тиоэфирного соединения золота(I) $[\text{AuCl}(\text{SR}_2)]$. В работе [79] показано, что восстановление комплекса $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ при помощи $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SH}$ в водно-ацетоновом растворе с последующим добавлением в реакционную массу бидентатных фосфинов L (Dppm или Dppe) приводит к образованию комплексов $(\text{AuCl})_2\text{L}$. В работах [80, 81] изучена кинетика восстановления золотохлористоводородной кислоты диметил-, диэтил-, дипропилсульфидами, а также

с нитрогеном и углеродом 19.03.90

метионином. На основании проведенного эксперимента в [81] предложен вероятный механизм процесса восстановления.

Тиоэфиры способны восстанавливать комплексы платины(IV) аналогично соединениям золота(III). Так, Л. А. Чугаев в работе [82] исследовал процесс взаимодействия диметилсульфида с платинохлористоводородной кислотой в водном растворе. В результате реакции в твердую фазу был выделен комплекс смешанной валентности $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{S})_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$. Из литературы известен также пример восстановления комплекса платины(IV) диметилсульфоксидом в водном растворе [83]. В этой работе показано, что реакция гексахлороплатината(IV) калия с избытком ДМСО в воде при 100 °C приводит к образованию смеси продуктов $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}_2]$ и $\text{K}[\text{Pt}(\text{ДМСО})\text{Cl}_3]$. В соответствии с данными [84], диметилсульфоксид в водном растворе способен восстанавливать также соединения платины(III). В частности, тетрамер $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ реагирует с ДМСО с образованием комплексов платины(II) $[\text{Pt}(\text{OAc})_2(\text{ДМСО})(\text{H}_2\text{O})]$ и платины(I) $[\text{Pt}(\text{OAc})(\text{ДМСО})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что в работах [77—84] продукты окисления серосодержащих восстановителей не были зафиксированы и идентифицированы, хотя априорно предполагалось превращение диалкилсульфидов в соответствующие сульфоксиды, а ДМСО в диметилсульфон.

Среди других серосодержащих реагентов-восстановителей для комплексов золота(III) и платины(IV) выделим диоксид серы. В работе [85] показано, что барботирование SO_2 через водный раствор $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ приводит к процессу восстановления центрального атома комплекса. В результате образуются бесцветные растворы, содержащие только хлориды золота(I). Добавление к такому раствору N-этил-1,3-имидазолин-2-тиона (L) приводит к выделению комплекса $[\text{AuLCl}]$ [85]. В работе Найхольма [86] установлено, что диоксид серы реагирует с комплексом $[\text{Pt}(\text{AsMePh}_2)_2\text{Cl}_2]_2$ в растворе хлороформа при комнатной температуре с образованием комплекса платины(II) $[\text{Pt}(\text{AsMePh}_2)_2\text{I}_2]$.

Тиомочевина может быть мягким восстановителем комплексов переходных металлов. В результате редокс-процесса она окисляется до формамидиндисульфида $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{S}]_2$. По данным работы [87], $E_{\text{2Thio}/[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{S}]_2}$ в воде составляет 0.427 В. Хорошо известно, что сама тиомочевина является прекрасным лигандом для ионов многих металлов, в особенности для металлов платиновой группы [88]. Поэтому в большинстве исследованных редокс-реакций она выступает одновременно в двух качествах — восстановителя и лиганда. Например, OsO_4 в сернокислом растворе реагирует с тиомочевинной с образованием комплекса $[\text{Os}(\text{Thio})_6]^{3+}$ [89]. Введение $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$ в раствор тиомочевины в смеси этанола с соляной кислотой приводит к образованию однородного тиомочевинного комплекса технеция(III) $[\text{Tc}(\text{Thio})_6]\text{Cl}_3$ [90]. В публикации [91] сообщается, в частности, о том, что тиомочевинный комплекс золота(I) $[\text{Au}(\text{Thio})_2]\text{Cl}$ может быть получен в результате реакции $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и тиомочевины в водном растворе.

В работе [92] исследовано взаимодействие цис- и трансизомеров $[\text{PtA}_2\text{Cl}_4]$ ($\text{A}=\text{NH}_3$, EtNH_2 , Py) с избытком тиомочевины в кислых водных растворах. Показано, что при этом тиомочевина выступает и в роли восстановителя, и в роли входящего в комплекс лиганда. С цисизомерами $[\text{PtA}_2\text{Cl}_4]$ тиомочевина образует зеленовато-желтый комплекс $[\text{Pt}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2$, а с трансизомерами — неокрашенный комплекс $\text{транс-}[\text{PtA}_2(\text{Thio})_2]\text{Cl}_2$. Изученную в [92] реакцию тиомочевины с изомерными комплексами типа $[\text{PtA}_2\text{Cl}_4]$ предложено использовать для определения их геометрической конфигурации.

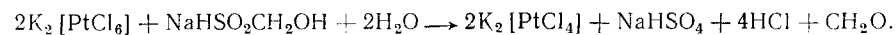
Для восстановления комплексов технеция и железа довольно часто используют дитионит натрия. Например, взаимодействием щелочного водного раствора $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$ и 2,5-диоксо-3,6-диаза-1,8-октандитиола (H_4L) с дитионитом натрия с последующим добавлением к реакционной смеси хлорида тетрафениларсония был получен $(\text{AsPh}_4)[\text{TcO}(\text{L})]$ [93]. Аналогичным путем в работе [94] синтезирован комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{TcOL}_2]$ ($\text{H}_2\text{L}=2$ -аминобензолтиол).

Комплекс $[\text{FeL}_2]^-$ (L^{2-} — 2,6-ди(карбодитиат)пиридин) в воде восстанавливается посредством $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ с образованием бисзарядного соединения $[\text{FeL}_2]^{2-}$ [95]. В работе [96] описан синтез комплекса $[\text{FeQ}]$ (H_2Q — дейтеропорфирин). Это соединение образуется при восстановлении комплекса железа(III) $[\text{FeQCl}]$ дитионитом натрия в щелочном водно-изопропанольном растворе. Реакция другого соединения железа — нитропруссида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с дитионитом натрия в воде с последующим добавлением к реакционной смеси 2,2'-бипиридила и бромид тетрафенилфосфония приводит к выделению в твердую фазу комплекса $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{NO})\text{Bipy}]$ [97].

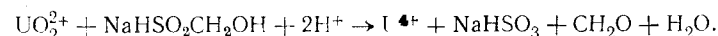
В работе [98] был синтезирован комплекс дитионита натрия с краун-эфиром — 18-краун-6. Это соединение, условно обозначаемое $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/18$ -краун-6, хорошо растворимо в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и спиртах. Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/18$ -краун-6 в данных растворителях может быть использован для восстановления комплексных соединений в неводных средах. В частности, данное макроциклическое соединение способно восстанавливать димер $(\text{PPh}_4)_2[\text{FeS}(\text{SPh})_2]_2$ с образованием соединения $(\text{PPh}_4)_2[\text{FeS} \cdot (\text{SPh})]_4$ [99].

В заключение этого раздела приведем примеры использования других серосодержащих восстановителей в препаративной координационной химии.

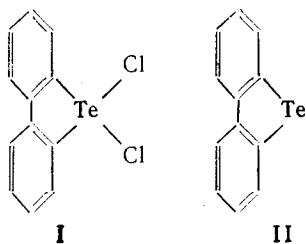
Гринберг с сотрудниками [100, 101] осуществил восстановление гексахлороплатината калия ронгалитом в водных ацетатных буферных растворах. Протекающая при этом реакция может быть выражена следующим уравнением:



Ронгалит и его аналоги находят применение в качестве эффективных восстановителей соединений урана и трансурановых элементов [101]. Так, восстановление уранильных соединений протекает по уравнению



В публикации [102] констатируется, что восстановление соединения I избытком гидратированного сульфида натрия приводит к образованию соединения II:



Процесс восстановления карбинового комплекса золота(III) $[\text{AuC}(\text{NMe}_2)(\text{Ph})\text{I}_3]$ тиосульфатом натрия исследован в диссертационной работе [103]. В результате реакции образуется комплекс золота(I) $[\text{AuC}(\text{NMe}_2)(\text{Ph})\text{I}]$. Восстановление комплекса меди(II) $\text{Cu}(\text{NN})_2^{2+}$ ($\text{NN} = 2,9$ -диметил-1,10-фенантролин) тиоцианатом калия в водном растворе описано в [104]. Окислительно-восстановительный процесс приводит к образованию комплекса меди(I) $\text{Cu}(\text{NN})_2^+$ и дитиоциана $(\text{SCN})_2$.

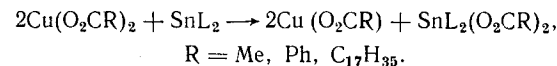
§ 5. ИОНЫ МЕТАЛЛОВ В НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ *

Использование ионов металлов в низких степенях окисления или их комплексных соединений в качестве восстановителей имеет ограниченное применение в препаративной координационной химии. Это связано с необходимостью специального приготовления таких реагентов, а также с тем, что продукты их окисления часто сами являются комплексообразователями и, следовательно, могут «загрязнять» реакционную смесь побочными веществами. В качестве двухэлектронного восстановителя относительно широко применяется дихлорид олова(II). Так, перренат калия $\text{K}[\text{ReO}_4]$ в соляной кислоте может быть восстановлен посредством $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $90-100^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Полученный раствор содержит смесь комплексов $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ [105]. Восстановление $(\text{NH}_4)[\text{TeO}_4]$ дихлоридом олова(II) в 0.1 М соляной кислоте в присутствии пенициллина приводит к комплексу $[\text{TeO}(\text{пеницилламинато})_2]^-$ [106]. С помощью $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут быть восстановлены галогенидные комплексы платины(IV). Так, из $[\text{PtL}_2\text{Br}_4]$ ($\text{L} = o$ -стирилдиметиларсин, o -аллилфенилдиметиларсин) в результате восстановления в ацетоне образуется $[\text{PtL}_2\text{Br}_2]$ [107].

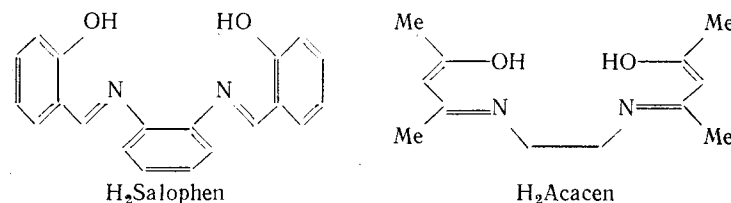
Восстановительные превращения с участием соединений олова(II) можно проводить и в среде апротонных аполиарных растворителей.

* В зарубежной литературе этот тип восстановителей принято обозначать LOMI-реагенты (low-oxidation-state metal ion).

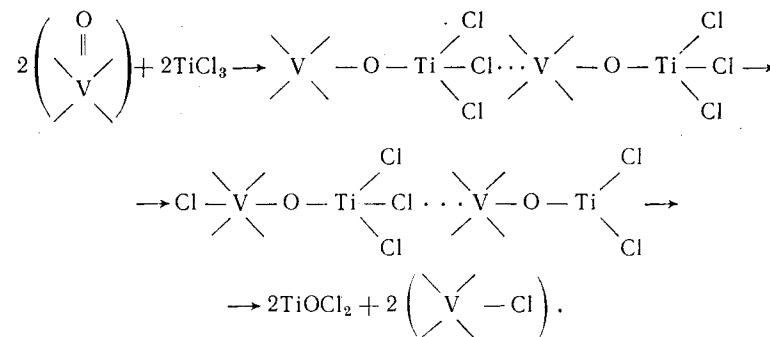
Хорошие примеры синтезов такого рода содержатся в публикации [108]. В данной работе предложена простая методика получения алифатических и ароматических карбоксилатов меди(I). Последние образуются при восстановлении соответствующих производных меди(II) 2-этилгексаноатом олова(II) (SnL_2). Крупный алифатический радикал обеспечивает гидрофобность молекулы SnL_2 и, как следствие, ее растворимость в дихлорметане. Синтез карбоксилатов меди(I) описывается уравнением реакции



Реакции восстановления с участием солей титана(III) имеют широкое распространение в препаративной органической химии [109]. Однако в координационной химии редокс-реакции такого типа пока встречаются относительно редко. В качестве примеров приведем следующие. В работах [110—112] исследовались реакции комплексов $[\text{VO}(\text{Salophen})]$ и $[\text{VO}(\text{Acacen})]$:



— с тетрагидрофурановым соединением титана(III) $[\text{TiCl}_3(\text{ТГФ})_3]$. В результате окислительно-восстановительных процессов образуются комплексы $[\text{VCl}(\text{Salophen})(\text{ТГФ})]$ и $[\text{VCl}(\text{Acacen})(\text{ТГФ})]$. В работе [112] приведены доказательства существования каждой из стадий предполагаемого механизма реакций (на схеме тетрадентатный лиганд и лиганды ТГФ опущены для простоты):

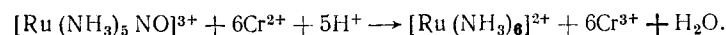


Из других ионов металлов в низких степенях окисления в качестве одноэлектронных восстановителей перспективными являются соединения хрома(II) и ванадия(II) [113—118]. Например, комплекс трис(пиколинато)ванадат(II) $\text{V}(\text{Pic})_3^-$ в воде имеет редокс-потенциал

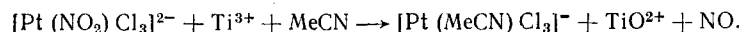
—0.41 В [119]. В ряде работ [113—115] показано, что это соединение в гетерогенной внешнесферной реакции восстанавливает Fe(III) в оксидах железа.

Комплексы меди(I) $[\text{CuL}_4](\text{ClO}_4)$ ($\text{L}=\text{MeCN}$, Py) способны восстанавливать соединения кобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot (\text{CO}_2\text{H})]^{2+}$ при проведении реакций в смеси растворителей воды с диметилсульфоксидом [120]. В этой же работе установлено, что активными частицами в процессе восстановления являются комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DMCO})_{4-n}]^+$.

Ионы металлов в низких степенях окисления могут представить интерес для селективного восстановления координированных лигандов. В литературе есть примеры реакций такого рода. В частности, в работе [121] исследовалось восстановление хлоридом хрома(II) координированного нитрозила в комплексе рутения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$. Данный лиганд подвергается быстрому шестиэлектронному восстановлению, и в результате образуется однородный аммиачный комплекс $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Описанная в [121] реакция протекает в соответствии с уравнением



В. Ю. Кукушкин и В. М. Ткачук показали, что взаимодействие комплекса $(\text{Ph}_3\text{PBz})_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3]$ с сульфатом титана(III) в смеси растворителей воды с ацетонитрилом приводит к образованию хлоридного сольватокмплеса $(\text{Ph}_2\text{PBz})[\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$. Реакцию можно описать следующим уравнением:



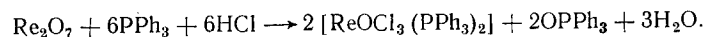
По мнению авторов данной книги, прогресс в использовании ионов металлов в низких степенях окисления будет в значительной степени связан с синтезом безводных солей или комплексов указанных металлов и их применением для реакций в неводных растворах. Отметим, что в настоящее время для препаративных целей синтезированы и используются в качестве восстановителей соединения титана(III) — $[\text{TiCl}_3(\text{TGF})_3]$ [122] и $[\text{TiCl}_3(\text{MeCN})_3]$ [123, 124], ванадия(III) — $[\text{VCl}_3(\text{TGF})_3]$ [122], хрома(II) — $(\text{Me}_4\text{N})[\text{CrX}_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) [125] и $\text{Cr}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ [126], а также некоторые другие комплексы. Все перечисленные вещества растворимы в ряде неводных растворителей и могут применяться для синтезов в апротонных средах.

§ 6. ТРЕТИЧНЫЕ ФОСФИНЫ И ФОСФИТЫ

Третичные фосфины и фосфиты являются распространенными дезоксигенирующими реагентами в препаративной координационной химии. Их реакционная способность по отношению к атому кислорода определяется высокой энергией связи $\text{P}=\text{O}$ в фосфоранах [127]. По данным [128—130], значения энергий диссоциации связи $\text{P}=\text{O}$ в различных соединениях фосфора(V), и в частности в соединениях

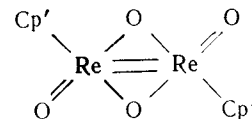
типа R_3PO , находятся в интервале 120—150 ккал/моль. Эти величины гораздо выше, чем, например, значения энергий диссоциации связей $\text{N}=\text{O}$ в аминоксидах (50—70 ккал/моль).

Возможности третичных фосфинов и фосфитов выступать одновременно как в роли мощных восстанавливающих реагентов, так и в роли активных лигандов ионов металлов были выявлены в начале 60-х годов. Так, в работе [131] осуществлен синтез ренийного комплекса $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ в среде водной соляной кислоты. Реакция протекала в соответствии с уравнением [131, 132]



Относительно недавно было установлено, что в пиридине реакция дезоксигенирования Re_2O_7 триэтилфосфином протекает в ином направлении. Оказалось, что этот оксид в указанном растворителе существует в виде комплекса $[\text{ReO}_3\text{Py}_3][\text{ReO}_4]$. Взаимодействие последнего с триэтилфосфином приводит к восстановлению катиона и образованию разновалентного соединения рения(V)-рения(VII), а именно соли $[\text{ReO}_2\text{Py}_4][\text{ReO}_4]$ [133].

Приведем еще несколько примеров дезоксигенирования ренийных соединений. Так, в ряде работ [134—137] показано, что в результате частичного дезоксигенирования металлоорганического производного рения(VII) $\text{Cp}'\text{ReO}_3$ посредством трифенилфосфина в ТГФ образуется гомобиядерный комплекс рения (V), содержащий двойную связь металл—металл,

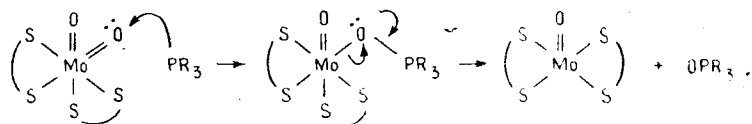


В статье [138] описан процесс относительно глубокого восстановления комплекса рения(V) с участием триэтилфосфита. Установлено, что кипячение комплекса $[\text{ReOCl}_3\text{Py}_2]$ с триэтилфосфитом в мольном соотношении 1 : 20 в бензоле приводит к двухэлектронному восстановлению центрального атома и образованию $[\text{ReCl}_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_3]$. Проведение аналогичной реакции с *цис*- $[\text{ReOCl}_3\{\text{P}(\text{Et})_3\}_2]$ дает *цис, мер*- $[\text{ReCl}_3\{\text{P}(\text{Et})_3\}_2\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ [138].

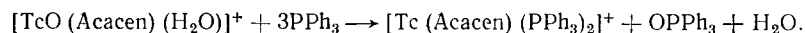
Перенос атома кислорода с комплексов молибдена(VI) на различные третичные фосфины изучен в работах [139—147], выполненных в различных лабораториях (см. также ссылки, приведенные в данных статьях). В публикации [139] показано, что константа скорости реакции



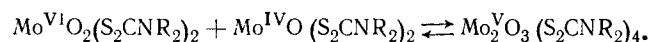
в зависимости от PR_3 растет в последовательности $\text{PEt}_3 < \text{PPhEt}_2 < \text{PPH}_2\text{Et} < \text{PPh}_3$. На основании проведенных работ авторы [139] предлагают следующий механизм реакции дезоксигенирования:



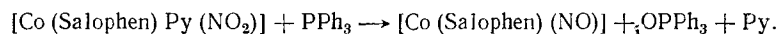
В комментариях статьи [139] указывается на малую вероятность того, чтобы стерически затрудненный фосфин атаковал центральный атом. По-видимому, во взаимодействие с PR_3 включаются вакантные π^* -орбитали фрагмента MoO . Далее следует двухэлектронное восстановление центрального атома, сопровождающееся разрывом связи $\text{Mo}=\text{O}$ и образованием связи $\text{P}=\text{O}$. Завершает реакцию элиминирование OPR_3 из внутренней сферы комплекса. К аналогичной интерпретации механизма дезоксигенирования соединений со связью $\text{M}=\text{O}$ третичными фосфинами приходят и авторы публикации [148]. В ней показано, что восстановление трифенилфосфином комплекса технеция(V) $[\text{TcO}(\text{Acacen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ приводит к образованию соединения технеция(III), содержащего PPh_3 в качестве лиганда:



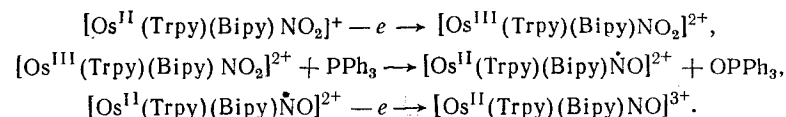
Продукты двухэлектронного восстановления оксокомплексов могут взаимодействовать с исходными веществами с образованием соединений промежуточной степени окисления. Так, в результате дезоксигенирования порфиринового оксокомплекса хрома(IV) $[\text{CrO}(\text{TPP})]$ трифенилфосфином образуется соединение $[\text{Cr}(\text{TPP})]$. Последний взаимодействует с $[\text{CrO}(\text{TPP})]$, и в результате образуется димерный продукт $[\text{Cr}(\text{TPP})]_2(\mu\text{-O})$ [149]. Реакция переноса атома кислорода с дисдиоксомолибденового комплекса $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ на PPh_3 приводит к образованию комплекса $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$. В зависимости от характера заместителя последний может находиться в равновесии с исходным соединением [140, 147]:



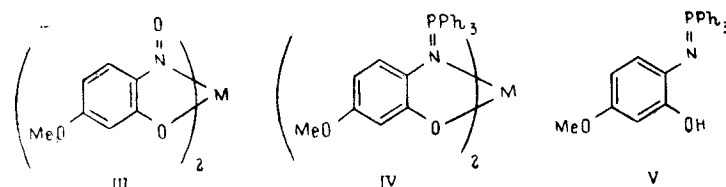
Из литературы известны примеры процессов дезоксигенирования координированных лигандов, протекающих без изменения степени окисления центрального атома. Так, нитритный лиганд в комплексе $[\text{Co}(\text{Salophen})\text{Py}(\text{NO}_2)]$ может быть восстановлен до нитрозильного действием PPh_3 в дихлорэтано [150]:



При взаимодействии соединений рутения и осмия типа $[\text{M}(\text{CO})_2 \cdot (\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ с трифенилфосфином получены комплексы $[\text{M}(\text{NO})_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2]$, трифенилфосфиноксид и оксид углерода [151]. В работе [152] исследовалось электрохимическое окисление комплекса $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{Trpy})(\text{Bipy})\text{NO}_2](\text{PF}_6)$. Двухэлектронное окисление этого соединения в присутствии PPh_3 приводит к $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{Trpy})(\text{Bipy})\text{NO}]^{3+}$ и образованию трифенилфосфиноксида. Протекающие реакции авторы [152] выражают последовательными уравнениями:

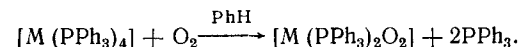


Нитрозофенолятные комплексы III никеля(II) и цинка(II) реагируют с избытком трифенилфосфина в хлороформе или пиридине с образованием иминофосфорановых соединений IV и трифенилфосфиноксида [153]. Действием соляной кислоты на эти продукты был выделен свободный лиганд V:

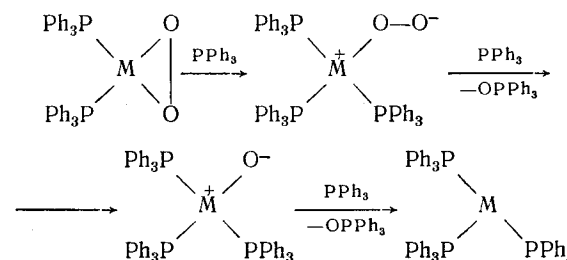


Авторы [153] считают, что в результате дезоксигенирования образуется нитреновый интермедиат, который далее реагирует с образованием комплекса IV. Реакция нитрозилкарбонильного комплекса молибдена $[\text{CrMo}(\text{CO})_2\text{NO}]$ с трифенилфосфином приводит к образованию $[\text{CrMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NCO})]$ наряду с другими продуктами взаимодействия. Путь реакции включает дезоксигенирование нитрозильного лиганда и образование промежуточного нитренового продукта [154].

Третичные фосфины могут восстанавливать пероксокомплексы. Так, Вилке с сотрудниками [155] показали, что соединения $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) катализируют окисление трифенилфосфина кислородом. Путь реакции включает образование пероксокомплексов:

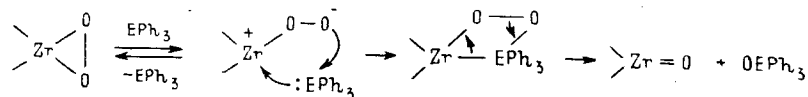


Позже был установлен дальнейший путь восстановления образующихся пероксокомплексов трифенилфосфином [156]. Последовательность реакций выражается схемой

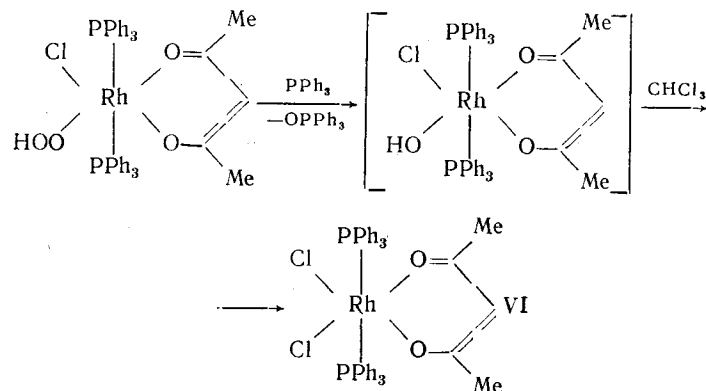


В [157] установлено, что пероксокомплекс циркония $[\text{ZrL}_2(\text{O}_2)]$ ($\text{HL}=\text{2-пиридинкарбоновая кислота}$) при взаимодействии с соединениями EPh_3 ($\text{E}=\text{P}, \text{As}$) в тетрагидрофуране превращается в оксо-

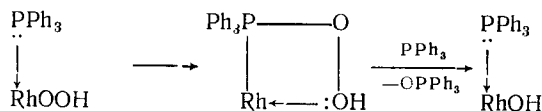
продукт $[ZrOL_2]$. Кроме того, получается $OEPPh_3$. Предполагаемая схема реакции включает нуклеофильную атаку $EPPh_3$ по центральному атому исходного комплекса, а также образование и последующее разложение циклического интермедиата [157]:



Координированные фосфины могут вступать в реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Так, в работе [158] был получен гидропероксородиивый комплекс $[(PPh_3)_2(Asac)ClRhOOH]$. Показано, что в среде хлороформа в присутствии трифенилфосфина протекает реакция дезоксигенирования. Образующийся гидроксокомплекс реагирует с молекулой растворителя с образованием дихлоридного продукта VI:



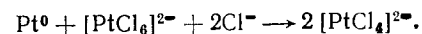
В результате детальных исследований, проведенных авторами [158], установлено, что механизм реакции включает в себя внутримолекулярный перенос атома кислорода на координированный трифенилфосфин. Далее следует замещение трифенилфосфиноксида во внутренней сфере комплекса:



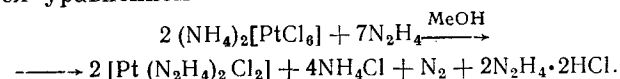
В публикации [159] описан процесс твердофазного термолитического разложения комплекса платины(II) $[Pt(PPh_2CF_3)(DMCO)(NO_3)_2]$. В результате дезоксигенирования нитратного лиганда координированным фосфином образуется соединение $[Pt(OPPh_2CF_3)(DMCO)(NO_2)_2]$, охарактеризованное спектральными методами.

§ 7. ПРОЧИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ

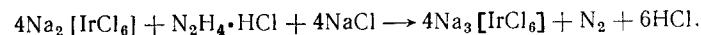
В данном разделе приведены примеры реакций с восстановителями, которые относительно мало используются в практике препаративной координационной химии или применение которых позволяет получать лишь относительно узкие классы координационных соединений. Среди таких восстановителей следует прежде всего назвать гидразин и его соли. Эти соединения являются сильными восстановителями, способными выделять благородные металлы из комплексов. Однако если их дозировать, то центральные атомы в комплексных соединениях можно восстановить до более низких степеней окисления. Так, хорошо известен синтез тетрахлороплатината(II) калия путем восстановления $K_2[PtCl_6]$ расчетным количеством гидразинсульфата. Согласно работе Гринберга [160], ставшей классической, механизм реакции включает образование платиновой черни. Последняя взаимодействует с гексахлороплатинатом(IV) калия в соответствии с уравнением реакции



Восстановление гексахлороплатината(IV) калия может быть проведено не только солями гидразина, но и гидразингидратом в воде [69]. При использовании безводного гидразина для восстановления $[PtCl_6]^{2-}$ в среде абсолютного метанола удается получить комплекс платины(II), содержащий N_2H_4 в качестве лиганда [69]. Реакция описывается уравнением



В публикации [161] приводятся данные об использовании $N_2H_4 \cdot HCl$ в синтезе гексахлороиридата(III) натрия. Реакция протекала в соответствии с уравнением



Взаимодействие MoO_3 с $N_2H_4 \cdot 2HCl$ в среде концентрированной соляной кислоты с последующим добавлением к реакционной смеси NH_4NCS и пирролидиндитиокарбамата натрия (NaL) приводит к образованию комплекса $[MoO(NCS)L_2]$ [162]. Натридный комплекс технеция $[Tc(=N)L_2]$ (L^- — дифенилдитиофосфинат) получен при восстановлении соли $[TcO_4]^-$ гидразином с последующим добавлением соответствующего лиганда [163]. В литературе есть примеры восстановления соединений металлов солями гидразина в неводных растворителях. Так, реакция MoO_3 с $N_2H_4 \cdot HX$ ($X=F, Cl, Br, I$) в ДМФА в присутствии соответствующих HX с последующим добавлением дитиокарбаматного лиганда HQ приводит к образованию $[MoOXQ_2]$ [164].

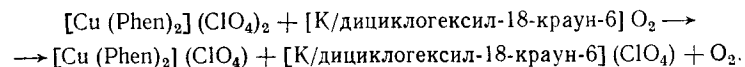
В литературе описано использование гидроксилamina в качестве восстановителя в синтезах координационных соединений, на-

пример [165, 166]. Так, электрохимическое поведение комплекса $[\text{RuCl}(\text{NO})\text{Py}_4](\text{PF}_6)$ в водном растворе характеризуется процессами одноэлектронного окисления (0.25 В) и восстановления (−0.58 В). Указанное вещество может быть получено в результате восстановления комплекса $[\text{RuCl}(\text{NO})\text{Py}_4](\text{ClO}_4)_2$ гидроксиламином с последующим добавлением к реакционной смеси гексафторфосфата аммония [165]. Аналогично гидразину гидроксилламин одновременно может быть как восстановителем, так и лигандом комплексных соединений. В работе [166] показано, что основание Александра $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4] \cdot (\text{OH})_2$ получается с хорошим выходом из гексахлороплатината(IV) калия путем его восстановления избытком гидрохлорида гидроксиламина в присутствии соды. Установлено, что взаимодействие Na_2WO_4 с гидрохлоридом гидроксиламина в среде 3-метилпиридина (L) с последующей обработкой реакционной смеси хлористым водородом приводит к образованию комплекса $[\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ [167]. В этом случае процесс восстановления сопровождается координацией к центральному атому продукта окисления гидроксиламина и получением нитрозильного соединения вольфрама. Среди других азотсодержащих восстановителей можно упомянуть азид натрия и нитрид лития. Примеры их использования в препаративной координационной химии содержатся в работах [168, 169].

Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ благодаря своим сильным восстановительным свойствам ($E = -1.57$ В в щелочной среде и $E = -0.50$ В в кислой среде) широко применяется в гальванотехнике для получения покрытий химическим способом [170]. Это соединение может также восстанавливать акватированные ионы металлов, но не до самих металлов, а до соединений в более низких степенях окисления. Так, в работах [171, 172] исследован процесс восстановления ионов ванадия(V) до ванадия(IV), а также ионов таллия(III) до таллия(I). В работе [170] показано, что $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реагирует с гипофосфитом натрия с образованием фосфита родия(I) $\text{RhH}_2\text{PO}_3\text{OH}$. Последний был выделен из раствора в твердую фазу.

Известно, что супероксидный ион в зависимости от условий проведения процессов может выступать как в роли восстановителя ($\text{O}_2^- - e \rightleftharpoons \text{O}_2$), так и в роли окислителя ($\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$). Для протекания последней реакции необходимо наличие протонов. Следовательно, при взаимодействии реагентов с супероксидным ионом в апротонных средах следует ожидать восстановления субстратов. Действительно, комплекс $[\text{NiQ}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ ($\text{H}_2\text{Q} = 1,4,7,10,13$ -пентаазаациклогексадекан-15-бензил-14,16-дион) в растворе безводного диметилсульфоксида восстанавливается супероксидом калия с образованием $[\text{NiQ}]$ [173]. Для повышения концентрации супероксидных ионов в растворе реакции восстановления посредством KO_2 можно проводить в присутствии краун-эфиров. Образующиеся при этом комплексы типа $[\text{K}/\text{краун-эфир}]\text{O}_2$ имеют относительно высокую растворимость в неводных растворителях, что способствует быстрому протеканию реакций. Например, в работе [174] сообщается о том, что комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{Phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ в растворе диметилсульфоксида быстро восстанавливается стехио-

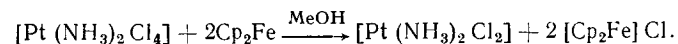
метрическим количеством супероксида $[\text{K}/\text{дициклогексил-18-краун-6}]\text{O}_2$ в соответствии с уравнением



В работе [175] установлено, что комплекс $[\text{K}/18\text{-краун-6}]\text{O}_2$ в смеси растворителей дихлорметана с диметилсульфоксидом восстанавливает соединения молибдена(V) $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{TPP})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$) с образованием $[\text{Mo}^{\text{IVO}}(\text{TPP})]$.

Для восстановления гидридного комплекса циркония $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]$ в работе [176] был использован фосфор (красный или белый), а также мышьяк и сурьма. Синтезы проводили в толуоле при комнатной температуре. В результате получено тетрамерное соединение $(\text{Cr}_2\text{Zr})_4$.

Ферроцен может служить довольно мягким восстановителем комплексных соединений. Так, в метаноле соль Жерара $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ восстанавливается посредством Cr_2Fe в соответствии с уравнением реакции [177]



В работе Кальдерazzo с сотрудниками [178] показано, что соединения Cr_2Co и $\text{Cr}'_2\text{Co}$ являются эффективными одноэлектронными восстановителями координационных соединений ($E = -0.95$ В, ацетонитрил [179]). Важным преимуществом данных реагентов является их относительно высокая растворимость в углеводородных растворителях. Соединения Cr_2Co и $\text{Cr}'_2\text{Co}$ способны восстанавливать производные титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV), окисляясь при этом до катионов кобальтиния. Например, Cr_2Co в тетрагидрофуране взаимодействует с $[\text{MCl}_4(\text{TF})_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ и Hf) с образованием $(\text{Cr}_2\text{Co})[\text{TiCl}_4(\text{TF})_2]$ и $(\text{Cr}_2\text{Co})[\text{MCl}_5(\text{TF})]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) [178]. Комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{NO})\text{L}](\text{PF}_6)$ ($\text{R/L} = \text{H/PPh}_3, \text{Ph/P}(\text{OMe})_3, \text{Ph/P}(\text{OPh})_3$) в дихлорметане восстанавливаются кобальтоценом [180]. С помощью метода ЭПР при -196°C были зафиксированы первичные продукты реакции — комплексы типа $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5) \cdot \text{Co}(\text{NO})\text{L}]$. Эти соединения нестабильны и легко отщепляют лиганды PR_3 с образованием димерных веществ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\mu\text{-NO})]_2$. Примеры использования кобальтоцена в качестве восстановителя кластерных соединений можно найти в публикациях [181, 182].

Таким образом, современная координационная химия использует довольно большой набор восстановителей. Их выбор в каждом конкретном случае определяется характером координационного соединения и условиями проведения реакции. В настоящей главе внимание было сосредоточено на препаративных реакциях, осуществляемых в растворах. Из изложенного материала видно, какую чрезвычайно важную роль играет растворитель. Часто растворитель и восстановитель связаны неразрывно и составляют восстанавливающую систему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hudlický M. Reductions in organic chemistry. Chichester: Horwood, 1984. 309 p.
2. Козловский М. Т., Зебрера А. И., Гладышев В. П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата: Наука, 1971. 392 с.
3. Смирнов В. А. Восстановление амальгамами. Л.: Химия, 1970. 228 с.
4. Бартошевич Р., Мечникова-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органическими соединениями. М.: ИЛ, 1960. С. 43.
5. Сыркин В. Г. Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 196 с.
6. Catheline D., Astruc D. // *Organometallics*. 1984. Vol. 3, N 7. P. 1094—1100.
7. Pfahl K. M., Ellis J. // *Ibid.* N 2. P. 230—233.
8. Seldner M. D., Bergman R. G. // *Organometallics*. 1983. Vol. 2, N 12. P. 1897—1899.
9. Pfeffer M., Fischer J., Mitschler A. // *Organometallics*. 1984. Vol. 3, N 10. P. 1531—1539.
10. Coolbaugh T. S., D'Santarsiero B., Grubbs R. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, N 21. P. 6310—6318.
11. Weiner W. P., Hollander F. J., Bergman R. G. // *Ibid.* N 24. P. 7462—7468.
12. Yoshida T., Otsuka S. // *Inorg. Synthesis*. 1979. Vol. 19. P. 101—102.
13. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
14. Ellis J. E., Davison A. // *Inorg. Synthesis*. 1976. Vol. 16. P. 68—69.
15. Sikora D. J., Rausch M. D. // *J. Organomet. Chem.* 1984. Vol. 276, N 1. P. 21—37.
16. Karsch H. H. // *Chem. Ber.* 1984. Bd 117, H. 10. S. 3123.
17. Hoberg H., Jenni K. // *J. Organomet. Chem.* 1986. Vol. 301, N 3. P. C59—C61.
18. Erker G., Mühlenbernd T., Benn R. e. a. // *Organometallics*. 1986. Vol. 5, N 5. P. 1023—1028.
19. Hoyano J. K., Legzdins P., Malito J. T. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. N 11. P. 1022—1025.
20. Kollthammer B. W. S., Legzdins P., Malito J. T. // *Inorg. Synthesis*. 1979. Vol. 19. P. 208—212.
21. Cuenca T., Royo P. // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 293, N 1. P. 61—67.
22. Cotton A. F., Wang W. // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 11. P. 1604—1610.
23. Schrock R. R., Sturgeooff L. G., Shap P. R. // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22, N 20. P. 2801—2806.
24. Coltrain B. K., Jackels S. C. // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20, N 7. P. 2032—2039.
25. Яцимирский К. Б., Павлицук В. В., Рыбак-Акимова Е. В. // *ЖНХ*. 1985. Т. 30, № 6. С. 1601—1604.
26. Тодрес З. В. Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. 238 с.
27. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии: Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971. Кн. 2. С. 1009.
28. Radical ions / Eds E. T. Kaiser, L. Kevan. New York: Intersci., 1968. 800 p.
29. Billiau F., Folcher G., Marquet-Ellis H. e. a. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, N 18. P. 5603—5604.
30. Maher J. M., Beatty R. P., Cooper N. J. // *Organometallics*. 1982. Vol. 1, N 1. P. 215—217.
31. Darensbourg M. Y., Slater S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, N 19. P. 5914—5915.
32. Connor J. A., James E. J., Overton C., El Murr N. // *J. Organomet. Chem.* 1981. Vol. 218, N 2. P. C31—C33.
33. Lindner E., Behrens H., Birkle S. // *J. Organomet. Chem.* 1968. Vol. 15, N 1. P. 165—175.
34. Antinolo A., Lappert M. F., Winterborn D. J. W. // *J. Organomet. Chem.* 1984. Vol. 272, N 3. P. C37—C39.
35. Jutzi P., Hielscher B. // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 291, N 3. P. C25—C27.
36. Mashiko T., Reed C. A., Haller K. J., Scheidt W. R. // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 20. P. 3192—3196.
37. Kunin A. J., Nanni E. J., Eisenberg R. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 13. P. 1852—1856.
38. Rüdorff W. // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1959. Vol. 1. P. 223—267.
39. Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // *Успехи химии*. 1971. Т. 40, № 9. С. 1568—1592.
40. Hoijtink G. J., De Boer E., Van der Meij P. H., Weijland W. P. // *Rec. trav. chim.* 1956. T. 75, N 5. P. 487—503.
41. Jensen K. A., Nygaard B., Elisson G., Nielsen P. H. // *Acta chem. scand.* 1965. Vol. 19, N 3. P. 768—770.
42. Ungureanu C., Palie M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975. N 10. P. 388—389.
43. Manning M. C., Trogler W. C. // *Inorg. chim. acta*. 1981. Vol. 50, N 2. P. 247—250.
44. Werner H., Zenker K. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. N 22. P. 1607—1608.
45. Кочешков К. А., Несмеянов А. Н., Нады М. М. и др. // *ДАН СССР*. 1940. Т. 26. № 1. С. 53—56.
46. Lindsay A. J., Tooe R. P., Motevalli M. e. a. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. N 20. P. 1383—1384.
47. Thiele K.-H., Krüger A. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1985. Bd 527, H. 8. S. 95—98.
48. Krüger A., Thiele K.-H. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1986. Bd 532, H. 1. S. 53—56.
49. Arnaudet L., Folcher G., Charpin P. e. a. // *J. Less-Common Metals*. 1986. Vol. 122, N 5. P. 603—608.
50. Lehmkühl H., Nehl H., Benn R., Mynott R. // *Angew. Chem.* 1986. Bd 98, H. 7. S. 628—629.
51. Bleeke J. R., Moore D. // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25, N 19. P. 3522—3526.
52. Feltham R. D., Elbaze G., Ortega R. e. a. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 10. P. 1503—1510.
53. Hieber W., Logally H. // *Z. anorg. Chem.* 1943. Bd 251, H. 1. S. 98—113.
54. Wang H.-H., Pignolet L. H., Reedy P. E. e. a. // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26, N 3. P. 377—383.
55. Calderazzo F., Poli R. // *Gazz. chim. ital.* 1985. Vol. 115, N 10. P. 573—574.
56. Booth G., Chatt J. // *J. Chem. Soc.* 1962. N 6. P. 2099—2106.
57. Doughty D. T., Gordon G., Stewart R. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. Vol. 101, N 10. P. 2645—2648.
58. Feltham R. D., Kriege J. C. // *Ibid.* N 17. P. 5064—5065.
59. Kriege-Simonsen J., Elbaze G., Dartiguenave M. e. a. // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21, N 1. P. 230—236.
60. Bhaduri S., Johnson B. F. G., Savory C. J. e. a. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974. N 20. P. 809—810.
61. Ugo R., Bhaduri S., Johnson B. F. G. e. a. // *Ibid.* 1976. N 17. P. 694—695.
62. Bhaduri S. A., Bratt I., Johnson B. F. G. e. a. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981. N 1. P. 234—239.
63. Bos W., Bour J. J., Steggerda J. J., Pignolet L. H. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 25. P. 4298—4301.
64. Bosman W. P., Bos W., Smits J. M. M. e. a. // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25, N 12. P. 2093—2096.
65. Attard J. P., Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R. // 12 Intern. Conf. Organomet. Chem. Vienna, 1985. Abstr. S. 1., s. a. 45.
66. Fiare D. E., Gladfelter W. L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, N 17. P. 4799—4810.
67. Vasapollo G., Giannoccaro P., Nobile C. F., Allegretta F. // *J. Organomet. Chem.* 1984. Vol. 270, N 1. P. 109—114.
68. Vasapollo G., Nobile C. F., Giannoccaro P., Allegretta F. // *Ibid.* Vol. 277, N 3. P. 417—422.
69. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Госхимиздат, 1953. 337 с.
70. Che C.-M., Jamal M., Poon C.-K., Chung W.-C. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 18. P. 2868—2869.

71. *Bujewski A., Warachim H., Grzeizicki K., Dobrowolski J.* // *Thermochim. acta.* 1985. Vol. 92: *Therm. Anal. Proc.* 8 Intern. Conf. Bratislava, 1985. Pt A. P. 779—782; *РЖ Химия.* 1986. 5B274.
72. *Abram U.* // *Zentralinst. Kernforsch. Rossendorf Dresden (Ber.).* 1984. N 538: *Jahresbericht, 1983. Bereich Radioaktive Isotope.* S. 24—25; *РЖ Химия.* 1986. 1B231.
73. *Yatirajam V., Kantam M. Lakshmi* // *Ind. J. Chem.* 1984. Vol. A23, N 9. P. 771—773.
74. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник.* М.: Наука, 1964. С. 24.
75. *Dietrich-Buchecker C. O., Kern J. M., Sauvage J. P.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. N 12. P. 760—762.
76. *Методы элементоорганической химии: Кобальт, никель, платиновые металлы* / Е. В. Леонова, В. Х. Сюндюкова, Ф. С. Денисов и др. М.: Наука, 1978. С. 376.
77. *Herrmann F.* // *Ber.* 1905. Bd 38. S. 2813—2825.
78. *Herrmann F.* // *Ber.* 1906. Bd 39. S. 3812—3816.
79. *Berner-Price S. J., Sadler P. J.* // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25, N 21. P. 3822—3827.
80. *Natile G., Bordignon E., Cattalini L.* // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, N 1. P. 246—248.
81. *Annibale G., Canovese L., Cattalini L., Natile G.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. N 7. P. 1017—1021.
82. *Чуаев Л. А., Беневоленский И.* // *Изв. ин-та по изучению платины.* 1926. Вып. 4. С. 127.
83. *Снегак В. Н.* Синтез и исследование комплексных соединений платины с органическими сульфоксидами: Автореф. дис. . . канд. хим. наук. Л., 1971.
84. *Рудый Р. И., Черкашина Н. В., Салынь Я. В., Мусеев И. И.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. № 8. С. 1866—1871.
85. *Hussain M. S., Isab A.* // *J. Coord. Chem.* 1985. Vol. 14, N 1. P. 17—26.
86. *Nyholm R. S.* // *J. Chem. Soc.* 1950. N 3. P. 843—848.
87. *Климкович Е. А., Нашиванько Л. В., Усатенко Ю. И.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1973. Т. 16, № 1. С. 43—46.
88. *Воробьев-Десятовский Н. В., Кукушкин Ю. Н., Сибирская В. В.* // *Координац. химия.* 1985. Т. 11, № 10. С. 1299—1328.
89. *Sauerbrunn R. D., Sandell E. B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75, N 14. P. 3554—3556.
90. *Abrams M. J., Davison A., Faggiani R. e. a.* // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 21. P. 3284—3288.
91. *Freeman D. W., Baglin F. G., Wilkes L. M., MacDougall J. J.* // *Spectroscopy.* 1986. Vol. 1, N 7. P. 32—35.
92. *Кукушкин Ю. Н., Воробьев-Десятовский Н. В., Патрабаниш К. М.* // *ЖОХ.* 1985. Т. 55, № 8. С. 1759—1762.
93. *Brenner D., Davison A., Lister-James J., Jones A.* // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 23. P. 3793—3797.
94. *Bandoli G., Gerber T. I. A.* // *Inorg. chim. acta.* 1987. Vol. 126, N 2. P. 205—208.
95. *Hildebrand U., Lex J., Taraz K. e. a.* // *Z. Naturforsch.* 1984. Bd 39b, N 11. S. 1607—1613.
96. *Wade R. S., Castro C. E.* // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 18. P. 2862—2863.
97. *Fiedler J., Masek J.* // *Inorg. chim. acta.* 1985. Vol. 105, N 1. P. 83—87.
98. *Mineey T., Traylor T. G.* // *Bioinorg. Chem.* 1978. Vol. 9, N 5. P. 409—420.
99. *Coucovanis D., Murphy C. N., Simhon E. e. a.* // *Inorg. Synthesis.* 1982. Vol. 21. P. 23—28.
100. *Гринберг А. А., Маршак Е. М., Любомирова К. Н.* // *ЖНХ.* 1965. Т. 10, № 3. С. 717—718.
101. *Буданов В. В.* Химия и технология восстановителей на основе сульфоксидной кислоты: Ронгалит и его аналоги. М.: Химия, 1984. С. 115.
102. *Srivastava T. N., Mehrotra S.* // *Synth. React. Inorg. Metal-organ. Chem.* 1985. Vol. 15, N 6. P. 709—722.
103. *Böck M.* Übertragungstreaktionen von Cadbenliganden zur Darstellung von Gold- und Palladium-Carben-Komplexen sowie Versuche zur Darstellung von Gold-Carbin-Komplexen: Diss. Dokt. der Naturwiss. Fak. Chem. Biol. und Geowiss. Techn. Univ. München. 1984. VI. 85 S; *РЖ Химия.* 1985. 11B120Д.
104. *Davies G., Loose D. J.* // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, N 3. P. 694—708.
105. *Аббасова Т. А., Османов Н. С., Алиев А. И.* // *Материалы респ. конф. молодых ученых-химиков, посвящ. 150-летию Д. И. Менделеева.* Баку, 1984. С. 63—64. *РЖ Химия.* 1985. 6B80.
106. *Johnson D. L., Fritzberg A. R., Hawkins B. L. e. a.* // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 25. P. 4204—4207.
107. *Bennett M. A., Chatt J., Erskine G. J. e. a.* // *J. Chem. Soc. A.* 1967. N 4. P. 501—509.
108. *Lockhart T. P., Haitko D. A.* // *Polyhedron.* 1985. Vol. 4, N 10. P. 1745—1746.
109. *McMurray J. E.* // *Accounts Chem. Res.* 1974. Vol. 7, N 9. P. 281—286.
110. *Gambarotta S., Mazzanti M., Floriani C., Zehnder M.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. N 16. P. 1116—1118.
111. *Mazzanti M., Gambarotta S., Floriani C. e. a.* // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25, N 14. P. 2308—2314.
112. *Mazzanti M., Floriani C., Chiesi-Villa A., Guastini C.* // *Ibid.* N 23. P. 4158—4164.
113. *Lannon A. M., Lappin A. G., Segal M. G.* // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 25. P. 4167—4170.
114. *Segal M. G., Sellers R. M.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1982. Vol. 78, N 4. P. 1149—1164.
115. *Segal M. G., Sellers R. M.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. N 20. P. 991—993.
116. *Lewis N. A., Ray A. M.* // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 22. P. 3649—3653.
117. *Hanson J. R., Mehta M. S.* // *J. Chem. Soc. C.* 1969. N 18. P. 2349—2350.
118. *Bennett L. E., Taube H.* // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, N 2. P. 254—261.
119. *Mercier R. C., Paris M. R.* // *Bull. Soc. chim. France.* 1965. N 12. P. 3577—3589.
120. *Harrofield J. McB., Spiccia L., Watts D. W.* // *Austral. J. Chem.* 1983. Vol. 36, N 10. P. 1923—1939.
121. *Armor J.* // *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12, N 8. P. 1959—1961.
122. *Manzer L. E.* // *Inorg. Synthesis.* 1982. Vol. 21. P. 135—140.
123. *McDonald G. D., Thompson M., Larsen E. M.* // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, N 4. P. 648—655.
124. *Duckworth M. W., Fowles G. W. A., Hoodless R. A.* // *J. Chem. Soc.* 1963. N 12. P. 5665—5673.
125. *Belitto C., Fiorani D., Viticoli S.* // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 12. P. 1939—1941.
126. *Zaidi S. A. A., Shakir M., Aslam M. e. a.* // *Ind. J. Chem.* 1983. Vol. A22, N 12. P. 1078—1080.
127. *Корбрудж Д.* Фосфор. М.: Мир, 1982. С. 190.
128. *Hartley S. B., Holmes W. S., Jacques J. K. e. a.* // *Quart. Rev.* 1963. Vol. 17, N 2. P. 204—223.
129. *Cadogan J. I. G.* // *Quart. Rev.* 1968. Vol. 22, N 2. P. 222—251.
130. *Chernick C. L., Skinner H. A.* // *J. Chem. Soc.* 1956. N 6. P. 1401—1405.
131. *Chatt J., Rowe G. A.* // *J. Chem. Soc.* 1962. N 10. P. 4019—4033.
132. *Parshall G. W.* // *Inorg. Synthesis.* 1977. Vol. 17. P. 110—112.
133. *Johnson J. W., Brody J. F., Ansell G. B., Zentz S.* // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 16. P. 2415—2418.
134. *Herrmann W. A., Serrano R., Bock H.* // *Angew. Chem.* 1984. Bd 96, H. 5. S. 364—365.
135. *Herrmann W. A., Serrano R., Kusthardt U. e. a.* // *Ibid.* H. 7. S. 498—500.
136. *Herrmann W. A., Serrano R., Kusthardt U. e. a.* // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 287, N 3. P. 329—344.
137. *Herrmann W. A., Voss E., Kusthardt U., Herdtweck E.* // *Ibid.* Vol. 294, N 3. P. C37—C40.

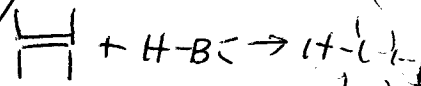
138. Rhodes L. E., Caulton K. G., Rybak W. K., Ziolkowsky J. J. // Polyhedron. 1986. Vol. 5, N 11. P. 1891—1893.
139. Reinolds M. S., Berg J. M., Holm R. H. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 20. P. 3057—3062.
140. McDonald D. B., Shulman J. I. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47, N 12. P. 2023—2024.
141. Boyd I. W., Spence J. T. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 4. P. 1602—1606.
142. Nakamura A., Nakayama M., Sugihashi K., Otsuka S. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, N 2. P. 394—400.
143. Topich J., Lyon J. T. // Polyhedron. 1984. Vol. 3, N 1. P. 61—65.
144. Ueyama N., Yano M., Miyashita H. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. N 7. P. 1447—1451.
145. Berg J. M., Holm R. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, N 10. P. 3035—3036.
146. Topich J., Lyon J. T. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 20. P. 3202—3206.
147. Devore D. D., Maatta E. A. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 18. P. 2846—2849.
148. Jurisson S. S., Daneey K., McPartlin M. e. a. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 26. P. 4743—4749.
149. Groves J. T., Kruper W. J., Haushalter R. C., Butler W. M. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 4. P. 1363—1368.
150. Tovrog B. S., Diamond S. E., Mares F. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. Vol. 101, N 1. P. 270—272.
151. Grundy K. R., Laing K. R., Roper W. R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. N 22. P. 1500—1501.
152. Pipes D. W., Meyer T. J. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 16. P. 2466—2472.
153. Charalambous J., Kensett M. J., Jenkins J. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. N 12. P. 400—401.
154. McPhail A. T., Knox G. R., Robertson C. G., Sim G. A. // J. Chem. Soc. A. 1971. N 2. P. 205—214.
155. Wilke G., Schott H., Heimbach P. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1967. Vol. 6, N 1. P. 92—93.
156. Sen A., Halpern J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 25. P. 8337—8339.
157. Tarafder M. T. H., Miah M. A. L. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 13. P. 2265—2268.
158. Suzuki H., Matsuura S., Moro-oka Y., Ikawa T. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 286, N 2. P. 247—258.
159. Кукушкин Ю. Н., Григорьев Е. И., Хохряков К. А. и др. // Координационная химия. 1984. Т. 10, № 4. С. 543—546.
160. Гринберг А. А. Физическая химия комплексных соединений: Избранные труды. Л.: Наука, 1972. С. 130.
161. Ram M. S., Stanbury D. M. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 19. P. 2954—2962.
162. Nagaraja K. S., Udupa M. R. // Polyhedron. 1984. Vol. 3, N 8. P. 907—909.
163. Abram U., Spies H., Görner W. e. a. // Inorg. chim. acta. 1985. Vol. 109, N 1. P. L9—L11.
164. Vasanthi S., Nagaraja K. S., Udupa M. R. // Transit. Met. Chem. 1984. Vol. 9, N 10. P. 382—384.
165. Aoyagi K., Mukaida M., Kakihana H., Shimizu K. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. N 8. P. 1733—1734.
166. Стеценко А. И. // ЖХХ. 1961. Т. 6, № 8. С. 1769—1770.
167. Sarkar S., Mohammad I. B., Sumbramanian P. // Chem. Lett. 1985. N 11. P. 1633—1634.
168. Ram M. S., Stanbury D. M. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 25. P. 4233—4234.
169. Kilner M., Parkin G. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 302, N 2. P. 181—191.
170. Вальсгюне Я. И., Юрвичюс А. Ю. // ЖХХ. 1984. Т. 29, № 10. С. 2600—2604.

171. Sengupta K. K., Pal B. B., Mukherjee D. C. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1970. Bd 72, H. 4—6. S. 230—240.
172. Poor J., Treindl L. // Chem. zvesti. 1969. Vol. 23, N 11—12. P. 816—821.
173. Machida R., Kimura E., Kushi Y. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 19. P. 3461—3466.
174. Valentine J. S., Curtis A. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97, N 1. P. 224—226.
175. Hasegawa K., Imamura T., Fujimoto M. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 13. P. 2154—2160.
176. Köpf H., Klapötke T. // Z. Naturforsch. 1985. Bd 40b, H. 4. S. 447—449.
177. Peloso A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. N 2. P. 249—254.
178. Biagini P., Calderazzo F., Pampaloni G., Zanazzi P. F. // Gazz. chim. ital. 1987. Vol. 117, N 1. P. 27—37.
179. Koelle U. // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 152, N 2. P. 225—228.
180. Connelly N. G., Raven S. J., Geiger W. E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. N 2. P. 467—472.
181. Ohst H. H., Kochi J. K. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, N 12. P. 2066—2074.
182. Moehring G. A., Fanwick P. E., Walton R. A. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 12. P. 1861—1866.

*It was a pleasure to learn
that our organoborane-carbon
work made its way to this volume*
Herbert C. Brown

КОМПЛЕКСНЫЕ ГИДРИДЫ БОРА И АЛЮМИНИЯ В ПРЕПАРАТИВНОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

ГЛАВА 9



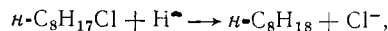
14.13

Тетрагидридоборат натрия и тетрагидридоалюминат лития были открыты Брауном и Шлезингером примерно 40 лет тому назад [1—3]. Этими учеными было показано, что $\text{Na}[\text{BH}_4]$ относится к мягким восстанавливающим реагентам, тогда как $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ — один из наиболее активных восстановителей. В конце 50-х — начале 60-х годов данные соединения стали все более широко внедряться в препаративную координационную химию и к настоящему времени являются довольно распространенными восстановителями.

Браун [4] наметил ряд путей изменения восстанавливающей силы комплексных гидридов. Они состоят в использовании в синтезах различных по характеру растворителей, в модификации внешней и внутренней сферы комплексного гидрида, а также во введении в реакционную смесь некоторых активирующих соединений. В данной главе акцент сделан на публикациях, появившихся в основном после выхода в свет книги [4] и касающихся исследования реакционной способности различных замещенных гидридов по отношению к комплексам металлов.

По-видимому, для изменения восстанавливающей способности комплексных гидридов бора и алюминия наиболее продуктивным оказался путь, связанный с замещением гидридных лигандов во внутренней сфере комплексов $[\text{BH}_4]^-$ или $[\text{AlH}_4]^-$ другими группами. Наибольшее количество комплексных гидридов синтезировано в результате замещения атомов водорода в тетрагидридоборатном анионе. Так, получены триалкилгидридобораты [1, 5—9] и триалкоксигидридобораты [8—12] щелочных металлов, а также цианотригидридобораты [13—17] и дицианодигидридобораты [15, 18] натрия и лития.

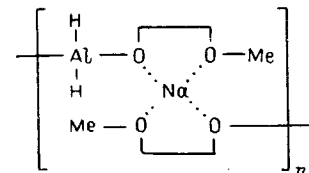
Восстанавливающая способность замещенных гидридоборатов меняется в широких пределах. В работе [19] на основании результатов исследования скоростей реакции взаимодействия *n*-октилхлорида с $\text{Na}[\text{BH}_4]$ и $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$:



были рассчитаны факторы нуклеофильности [20] данных соединений. Установлено, что замена трех гидридных лигандов в $[\text{BH}_4]^-$ этильными группами увеличивает восстановительную способность $[\text{HBEt}_3]^-$ в 10^4 раз. Суммируя результаты, приведенные в работах

[18—19, 21—23], можно сделать заключение, что нуклеофильная активность наиболее распространенных комплексных гидридов бора изменяется в последовательности: $\text{NaH} > \text{K}[\text{HB}(\text{OPr-}i)_3] > \text{Li}[\text{HBEt}_3] > \text{Li}[\text{AlH}_4] > \text{Na}[\text{BH}_4] > \text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}] > \text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$. Для сравнения в этот ряд включены гидрид натрия и тетрагидридоалюминат лития.

В [24] указывается, что реакционную способность комплексных гидридов алюминия также можно варьировать путем замещения гидридных лигандов в комплексе $[\text{AlH}_4]^-$ алкил- или алкоксигруппами. В настоящее время в практике препаративной химии довольно широко используются замещенные алюмогидриды $\text{Na}[\text{H}_2\text{AlEt}_2]$, $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OBu-}t)_3]$ и $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$. Пожалуй, наибольшее распространение получило использование дигидридобис(2-метоксиэтоксо)алюмината натрия $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$. Судя по данным, приведенным в книге [25], это соединение во многих реакциях гидрирования с успехом заменяет $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ или $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. В ряде синтезов комплексный гидрид $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ является более удобным и/или более эффективным реагентом, чем соединения $\text{M}[\text{AlH}_4]$. По мнению авторов [25], комплекс $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ по сравнению с соединениями $\text{M}[\text{AlH}_4]$ имеет по крайней мере два значительных преимущества. Во-первых, работа с $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ не требует применения жестких мер предосторожности. Во-вторых, это соединение хорошо растворимо в эфирах и ароматических углеводородах, что обусловлено сольватацией катионов натрия атомами кислорода алкоксигрупп:



Считается [25], что высокая реакционная способность дигидридобис(2-метоксиэтоксо)алюмината натрия во многом определяется его растворимостью в углеводородных растворителях.

Таким образом, введением во внутреннюю сферу комплексных гидридов бора и алюминия лигандов различного типа удастся получить спектр соединений для реакций селективного восстановления.

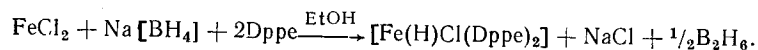
§ 1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ БОРА И АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЬЮ М—Н

В книге [26] и обзорных статьях [27—31] уделено много внимания путям синтеза гидридных комплексов. Из анализа литературных данных следует, что ионный обмен между ацидокомплексными и донорами гидридных ионов является одним из наиболее про-

стых и распространенных путей, приводящих к синтезу указанных соединений.

В реакциях образования гидридных комплексов традиционно применяют тетрагидридоалюминат лития и тетрагидридоборат натрия. В качестве растворителя в первом случае используют этиловый эфир, тетрагидрофуран или диглим, в которых $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ хорошо растворим. Синтез гидридных комплексов с участием тетрагидридобората натрия можно проводить в данных растворителях, а также в этаноле или изопропанол. Эти реакции редко проводят в метиловом спирте, поскольку $\text{Na}[\text{BH}_4]$ относительно быстро реагирует с данным растворителем.

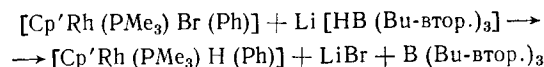
В работах [32, 33] показано, что FeCl_2 в этаноле реагирует с $\text{Na}[\text{BH}_4]$ в присутствии лигандов $\text{L} - \text{P}(\text{OEt})_3$ [32], $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ [33] — с образованием комплексов $[\text{FeH}_2\text{L}_2]$. Реакция образования гидридного комплекса $[\text{Fe}(\text{H})\text{Cl}(\text{Dppe})_2]$ протекает в этаноле в соответствии с уравнением [34]:



Взаимодействие комплекса $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ с $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ в тетрагидрофуране приводит к полному замещению хлоридных лигандов и образованию соединения $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ [35].

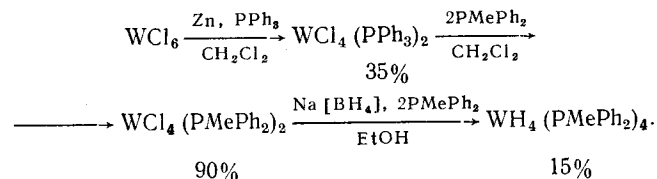
Для образования бисгидридных комплексов из бисгалогенидных обычно требуется значительный избыток $\text{Na}[\text{BH}_4]$ или $\text{Li}[\text{AlH}_4]$; при соотношениях, близких к эквимолярным, часто выделяется соединение лишь с одним гидридным лигандом. Например, взаимодействие комплекса $[\text{OsCl}_2(\text{Dppm})_2]$ с тетрагидридоалюминатом лития, взятым в двухкратном избытке, приводит к получению $[\text{Os}(\text{H})\text{Cl}(\text{Dppm})_2]$. Замещение обоих хлоридных лигандов в исходном соединении с образованием комплекса $[\text{Os}(\text{H})_2(\text{Dppm})_2]$ достигается лишь при десятикратном избытке $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ [36]. Успех в синтезе комплексов, содержащих несколько гидридных лигандов, легче достигается с использованием более активных доноров гидридных ионов. Так, в [37] показано, что реакция $[\text{Cp}'\text{IrCl}_2(\text{PMe}_3)]$ с 1.5 эквивалентами тетрагидридобората натрия в изопропанол дает моногидридный комплекс $[\text{Cp}'\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$. Дигидридный продукт можно получить в относительно жестких условиях при значительном избытке $\text{Na}[\text{BH}_4]$. В работе [37] установлено, что соединение $[\text{Cp}'\text{Ir}(\text{H})_2 \cdot (\text{PMe}_3)]$ значительно проще получается в реакции $[\text{Cp}'\text{IrCl}_2(\text{PMe}_3)]$ с сильным гидрирующим реагентом $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$. Реакция проводилась в бензоле в присутствии 2.5-кратного избытка данного гидридоалюмината. В публикации [38] описан синтез бисгидридного соединения рутения(II) $[(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2]$, идущий при взаимодействии комплекса $[(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ с эквимолярным количеством $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ в бензоле. Действие этого же реагента на комплекс родия $[\text{CpRh}(\text{PPr}_3)(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ в смеси бензола с эфиром приводит к образованию $[\text{CpRh}(\text{PPr}_3)_2\text{H}_2]$ [39]. Для замещения бромидного лиганда в комплексе $[\text{Cp}'\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{Br}(\text{Ph})]$

авторы работы [40] используют мощный донор гидридного иона $\text{Li}[\text{HB}(\text{Bu-втор.})_3]$. Реакция



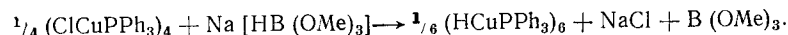
проводилась в ТГФ при 35 °C.

В обзорной статье [31] и работе [41] проанализированы пути синтеза полигидридных комплексов. В [41] указывается на то, что обычный метод их получения заключается во взаимодействии галогенидных комплексов с избытком тетрагидридобората натрия в этаноле. Так, путь получения комплекса $\text{WH}_4(\text{PMePh}_2)_4$ проходит через три стадии (под продуктами реакций указаны их выходы на каждой стадии):

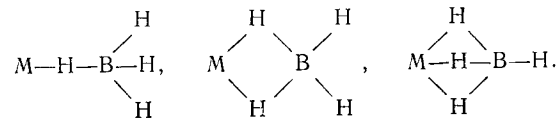


В работе [41] предложен простой метод получения $\text{WH}_4(\text{PMePh}_2)_4$, основанный на взаимодействии WCl_6 с $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ в тетрагидрофуране. Синтез протекает в одну стадию, причем выходы конечных продуктов достигают 50—70 %. Авторы [41, 42] считают, что успех в синтезе достигнут благодаря тому, что триэтилгидридоборат лития является мощным донором гидридного иона. Так как данный реагент содержит только один атом водорода, то он не проявляет тенденции к протеканию реакций с образованием бидентатных или мостиковых гидридоборатных комплексов. Непрореагировавший $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ разлагается этанолом. Поскольку продукты разложения сами растворимы в EtOH, то это облегчает операции выделения и очистки конечного продукта. В работе [43] триэтилгидридоборат лития в смеси растворителей гексана с бензолом был применен для синтеза полигидридного соединения $[\text{CpIrH}_4]$.

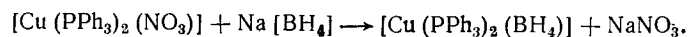
В публикации Осборна с сотрудниками [44] синтез олигомерного гидридного комплекса меди был проведен в диметилформамиде в соответствии с уравнением реакции



При взаимодействии комплексов, содержащих ацидолиганды, и гидридоборатов щелочных металлов могут образоваться соединения с тетрагидридоборатным анионом во внутренней сфере [45—47]. В публикациях [46, 48—49] отмечено, что принципиально существует три типа связи с металлом ковалентных гидридоборатов:

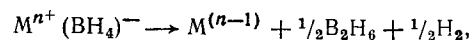


Большинство таких комплексов было получено путем ионного обмена в неводных растворителях. Например, комплекс меди(I) реагирует с тетрагидридоборатом натрия в смеси растворителей дихлорметана с этанолом в соответствии с уравнением [50]

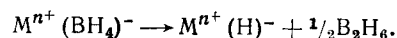


При взаимодействии комплексов никеля(II) и палладия(II) $[\text{M}(\text{H})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Ni}$, $\text{R}=\text{Cy}$; $\text{M}=\text{Pd}$, $\text{R}=\text{Bu}$) с $\text{Na}[\text{BH}_4]$ в мольном соотношении 1 : 1 в смеси растворителей этанола с ацетоном образуются комплексы $[\text{M}(\text{H})(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PR}_3)_2]$ [51]. В работах [48, 49] показано, что с большим избытком тетрагидридобората натрия комплекс $[\text{RuCl}_2\text{L}]$ ($\text{L}=\text{PhP}(\text{C}_3\text{H}_5\text{PPh}_2)_2$) в тетрагидрофуране реагирует с образованием соединения $[\text{Ru}(\text{H})(\eta^2\text{-BH}_4)\text{L}]$.

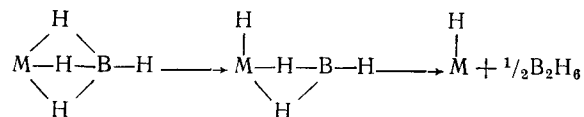
В обзоре [46] авторы обращают внимание на ряд факторов, которые определяют стабильность комплексов, содержащих тетрагидридоборатные лиганды. Так, термодинамические факторы связаны с тем, насколько легко координированный анион $[\text{BH}_4]^-$ может восстанавливать центральный атом:



или насколько стабильнее тетрагидридоборатный комплекс, чем соответствующий гидридный комплекс

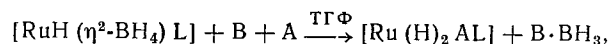


Наличие крупных лигандов, приводящих к стерическим затруднениям, является одним из определяющих факторов кинетической стабильности комплексов. Так, реакция разложения тетрагидридоборатного комплекса



протекает через стадию образования интермедиата с расширенной координационной сферой. Наличие стерически затрудненных лигандов подавляет эту реакцию.

Известно, что ряд тетрагидридоборатных комплексов взаимодействует с основаниями с образованием гидридных комплексов. Так, соединение $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2]$ в бензоле реагирует с одним или двумя молями триметиламина с образованием соответственно $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})\cdot(\text{BH}_4)]$ и $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})_2]_n$ [52]. Взаимодействие $[\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{BH}_4)]$ с трифенилфосфином дает гидрид $[\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{H})(\text{PPh}_3)]$ [53]. Реакция уже упомянутого здесь $[\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{L}]$ [48, 49] с основаниями В в присутствии лигандов А протекает в соответствии с уравнением



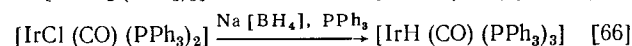
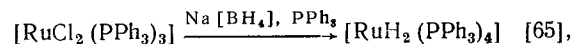
где $\text{B}=\text{NEt}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, NaOMe ; $\text{A}=\text{CO}$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 .

В работах Семененко с сотрудниками [54—56] предложен метод синтеза полигидридных комплексов вольфрама и молибдена $\text{MH}_4(\text{PR}_3)_4$ ($\text{M}=\text{Mo}$, W ; PR_3 — разнообразные фосфины и фосфиты). Суть метода состоит в том, что в результате ионного обмена между MCl_6 и $\text{Ca}[\text{BH}_4]_2$ в диметоксиэтаноле происходит образование тетрагидридоборатного комплекса $[\text{M}(\eta^2\text{-BH}_4)_x]$, идентифицированного в растворе с помощью метода ИК-спектроскопии по полосам поглощения ковалентно связанных с металлом BH_4 -групп. Введение в реакционную смесь основания PR_3 приводит к разрушению тетрагидридоборатных и выделению полигидридных соединений $\text{MH}_4(\text{PR}_3)_4$.

В публикациях [57—61] содержатся примеры взаимодействия комплексов переходных металлов с $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ и $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, приводящего к соединениям с координированными цианотригидридоборатным [57—60] и дицианодигидридоборатным [61] анионами. Примеры синтезов комплексов с координированными гидридоалюминатыми лигандами можно найти в работах [62—64].

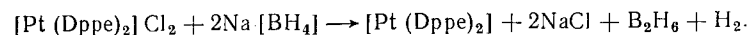
§ 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ БЕЗ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЬЮ М—Н

Уместно отметить, что превращения галогенидных соединений в гидридные, описанные в предыдущем разделе, часто рассматривают как восстановление [27]. С одной стороны, формальное рассмотрение зарядов на лигандах и центральном атоме в исходных и конечных комплексах:



— свидетельствует об отсутствии процесса восстановления. С другой стороны, как отмечается в [27], при замещении хлоридных ионов гидридными лигандами электронная плотность вокруг ядра центрального атома должна увеличиваться, что обычно происходит при реакциях восстановления в том аспекте, как их принято рассматривать в органической химии [67]. В книге Курсанова с сотрудниками [68] отмечается, что реакции такого типа можно назвать «реакциями нуклеофильного ионного гидрирования». Авторы [27] предлагают термины «восстановление» и «замещение» условно использовать как взаимозаменяемые. В данном разделе рассматриваются реакции, которые однозначно являются окислительно-восстановительными.

В работе Чатта с сотрудниками [69] было показано, что комплекс платины(0) $[\text{Pt}(\text{Dppe})_2]$ может быть получен при восстановлении соединения $[\text{Pt}(\text{Dppe})_2]\text{Cl}_2$ тетрагидридоборатом натрия в водном растворе в соответствии с уравнением реакции



По аналогии с данными [69] комплекс $[\text{Pd}(\text{Dppm})_2]$ образуется в результате восстановления $[\text{Pd}(\text{Dppm})\text{Cl}_2]$ тетрагидридоборатом

натрия в этаноле в присутствии избытка лиганда [70]. Соединения ванадия(0), хрома(0), молибдена(0) и вольфрама(0) типа $[M(Dmpe)_3]$ были получены при реакции хлоридов соответствующих металлов, трех эквивалентов лиганда, $Na[BH_4]$ или $Li[AlH_4]$ в ТГФ [71]. В [72] установлено, что восстановительное расщепление димерных комплексов: $[Mn(CO)_5]_2$, $[Co(CO)_4]_2$, $[Co(CO)_4(PPh_3)]_2$, $[CrMo(CO)_3]_2$ и $[CrFe(CO)_2]_2$ — гидридом калия в тетрагидрофуране или в смеси ТГФ с гексаметилфосфортриамидом описывается уравнением

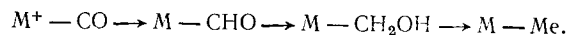


Продукт восстановления выделяется практически с количественным выходом. Авторы [72] отмечают, что столь же эффективно могут быть применены триалкилгидридобораты щелочных металлов, но образующийся в результате взаимодействия триалкилборан трудно отделяется от реакционной смеси.

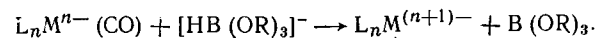
Возможно, что по крайней мере некоторые реакции, рассматриваемые в данном разделе, протекают через стадию образования гидридных комплексов металлов. Подтверждением тому могут служить результаты, приведенные в работе [73]. В частности, в ней установлено, что комплексы хрома $[CrCr(NO)_2 X]$ ($X=NO_3, NO_2, Cl, I, Cr, BF_4$) в бензоле или дихлорметане реагируют с $Na[H_2Al(OS_2H_4 \cdot OMe)_2]$ с образованием димерного продукта $[CrCr(NO)_2]_2$. Авторы [73] приводят доказательства того, что на первой стадии процесса образуется термически нестабильный гидридный комплекс. Разложение этого соединения и приводит к образованию димерного комплекса $[CrCr(NO)_2]_2$ и выделению водорода.

§ 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВНУТРИСФЕРНОГО КАРБОНИЛЬНОГО ЛИГАНДА

Работы по восстановлению внутрисферного карбонильного лиганда в значительной степени связаны с выяснением механизма процесса Фишера—Тропша — каталитического гидрирования оксида углерода с образованием смеси углеводородов. Стехиометрическое восстановление координированной молекулы CO до метильного лиганда было впервые изучено в 1967 г. [74]. В этой работе установлено, что при взаимодействии $Na[BH_4]$ с комплексами $[CrM(CO)_3 \cdot (PPh_3)]^+$ ($M=Mo, W$) в тетрагидрофуране образуются комплексы $[CrM(CO)_2 Me(PPh_3)]$. Авторы [74] высказали предположение, что данная реакция протекает через промежуточное образование формильного и оксиметильного комплексов:



В 1976 г. в работе [75] были исследованы реакции $Na[HB(OMe)_3]$ и $K[HB(OPr-i)_3]$ с различными карбонильными комплексами металлов. Реакции протекали в соответствии с уравнением



К настоящему времени подавляющее большинство формильных комплексов получено именно этим путем [76].

Например, восстановление одного карбонильного лиганда в комплексе рутения(II) $[Ru(CO)_2(Dppe)_2](SbF_6)_2$ проводили взаимодействием с $Na[HB(OEt)_3]$ в нитрометане или дихлорметане при $-30^\circ C$. В результате был получен формильный комплекс $[Ru(CHO)(CO) \cdot (Dppe)_2](SbF_6)$ [77]. Аналогично были синтезированы комплексы осмия $[Os(CHO)(CO)L_2](SbF_6)$ ($L=Dppm, Dppe$), охарактеризованные рентгеноструктурным анализом [78].

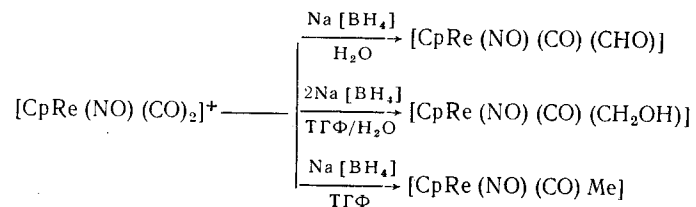
Очень часто формильные комплексы металлов оказываются термически нестабильными и даже при незначительном повышении температуры подвергаются быстрым превращениям с образованием новых продуктов. Так, реакция $[CrRe(CO)_2 NO](PF_6)$ с $K[HB(OPr-i)_3]$ в ТГФ при $-78^\circ C$ дает формильный комплекс $[CrRe(CHO)(CO)NO]$. Он разлагается при комнатной температуре с образованием гидридного соединения $[CrReH(CO)NO]$ [79]. Интересный пример синтеза и дальнейшего превращения формильного комплекса приводится в работе [80]. В ней установлено, что соединение молибдена $[Cr(CO)_2 Mo(CO)Me]$ реагирует с $Li[HB(Et)_3]$ в тетрагидрофуране с образованием формильного комплекса $[Cr(CO)_2 Mo(CHO)Me]$. Последний при нагревании перегруппировывается в гидридоацильное соединение $[Cr(CO)_2 Mo(H)(CMeO)]$ и далее в ацетальдегидный комплекс $[Cr(CO)_2 Mo(\eta^2-MeCHO)]$.

В большинстве случаев синтез формильных комплексов ведут в тетрагидрофуране с использованием мощных одногидридных доноров — триалкилгидридоборатов щелочных металлов. Среди них в препаративных целях наибольшее распространение получил $Li[HB(Et)_3]$ [76, 81—84]. При взаимодействии этого реагента с карбонильными комплексами, помимо формильных соединений, образуется газообразный BEt_3 . Данный продукт удаляется из реакционной смеси, что облегчает выделение целевого соединения. Однако при использовании $Li[HB(Et)_3]$ не всегда удается перевести карбонильные комплексы в формильные. В таких случаях в синтезе приходится использовать более сильные доноры гидридного иона, например $K[HB(Bu-втор.)_3]$ [76, 85]. Многие формильные комплексы термически нестабильны, поэтому отделение малолетучих BR_3 от реакционной смеси бывает либо затруднено, либо просто невозможно. В этом случае формильные соединения исследуют в растворе.

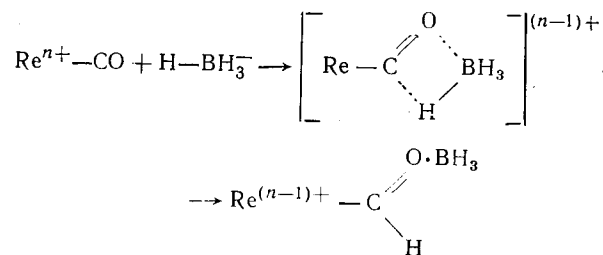
Рассматривая синтезы различных формильных комплексов с участием триалкоксигидридоборатных соединений, Гледиз [76] отмечает, что наилучшие результаты достигнуты для $K[HB(OPr-i)_3]$. В публикации [86] констатируется, что гидрид калия малоэффек-

тивен для синтеза формильных комплексов. Тетрагидридоалюминат лития в рассматриваемых реакциях является донором более чем одного гидридного иона, и реакции с ним обычно приводят к получению метильных комплексов [76].

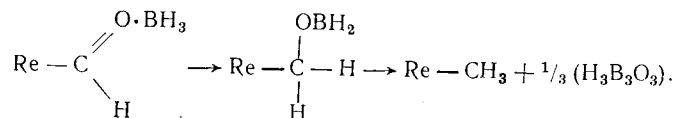
Растворитель может оказать существенное влияние на глубину протекания реакции восстановления карбонильных лигандов. В этом отношении показательными являются данные, полученные в работах [87, 88]. Проведенные исследования касаются реакции восстановления координированной молекулы CO в комплексе $[\text{CpRe} \cdot (\text{NO})(\text{CO})_2]^+$ тетрагидридоборатом натрия в тетрагидрофуране, воде или в их смеси. Установлено, что в зависимости от растворителя из реакционной смеси можно выделить формильный, оксиметильный или метильный комплекс:



Авторы приходят к заключению, что по отношению к комплексу $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})_2]^+$ ион $[\text{BH}_4]^-$ в безводном ТГФ является донором трех гидридных ионов, тогда как в водном растворе он отдает лишь один гидридный ион. Первая стадия предполагаемого механизма восстановления одинакова как в водном растворе, так и в растворе ТГФ:

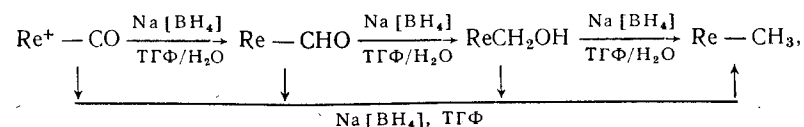


Образующийся на этой стадии интермедиат разлагается водой с образованием формильного комплекса, борной кислоты и водорода. В безводном тетрагидрофуране процесс восстановления идет дальше:



Данную схему подтверждает тот факт, что формильный комплекс реагирует с $\text{BH}_3 \cdot \text{ТГФ}$ с образованием метильного комплекса [89].

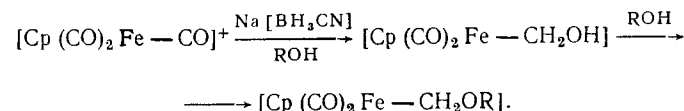
При использовании смеси тетрагидрофурана с водой реакцию удастся остановить на каждой стадии процесса, выраженного схемой



в том числе и на стадии образования оксиметильного продукта.

В работе [90] изучалась зависимость глубины восстановления тетрагидридоборатом натрия карбонильного лиганда в комплексе $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_3](\text{PF}_6)$ от типа растворителя. Показано, что в водном растворе или в смеси ТГФ с водой получается гидридный комплекс $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}]$. Авторы [90] считают, что он образуется при разложении малостабильного формильного комплекса или его боранового аддукта. В дихлорметане процесс восстановления приводит к синтезу оксиметильного продукта $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{OH})]$, а в безводном тетрагидрофуране — метильного комплекса $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$.

Судя по литературным данным, при восстановлении карбонильного лиганда труднее всего получить и выделить оксиметильные комплексы. В некоторых случаях эти соединения могут быть синтезированы при взаимодействии карбонильных комплексов с цианотригидридоборатом натрия в спиртах. Так, при восстановлении комплексов $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Fe}$) в метаноле четырехкратным избытком $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ при 25 °C получены нейтральные оксиметильные комплексы $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{OH}]$ с выходами 55 и 45 % соответственно [91, 92]. В [93] показано, что комплекс $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+$ в метаноле или этаноле восстанавливается до алкоксиметильного продукта:



Результаты работы [93] согласуются с данными публикации [94]. В последней показано, что при восстановлении $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})_3](\text{BF}_4)$ трехкратным избытком $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ в метаноле образуется нейтральный оксиметильный комплекс $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{OH}]$. Реакция исходного соединения с эквимолярным количеством цианотригидридобората натрия в том же растворителе дает в качестве главного продукта алкоксиметильный комплекс $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{OMe}]$. В [93] отмечено, что, несмотря на достигнутый прогресс в использовании $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ для синтеза оксиметильных комплексов, в ряде случаев эта реакция не реализуется. Так, комплексы $[\text{CpMo}(\text{CO})_4](\text{PF}_6)$ и $[\text{Mn}(\text{CO})_6](\text{PF}_6)$ реагируют с $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ в метаноле, давая лишь гидридные соединения $[\text{CpMo}(\text{H})(\text{CO})_3]$ и $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$; в реакции $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ и $[\text{CpMn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^+$ образуются цианидные комплексы $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{CN})(\text{PPh}_3)]$ и $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CN})(\text{PPh}_3)]$.

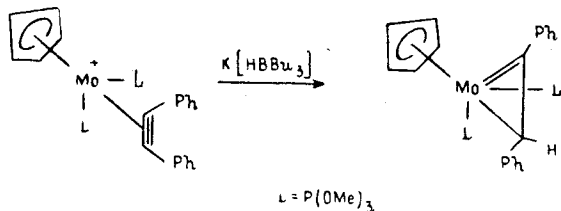
§ 4. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ненасыщенные углеводороды в обычных условиях не подвергаются реакциям нуклеофильного присоединения или замещения. Координация алкенов, алкинов или аренов к положительно заряженному иону металла увеличивает их реакционную способность к нуклеофилам, и в частности к присоединению гидридного иона. Электрон-акцепторный характер фрагмента L_nM комплексов



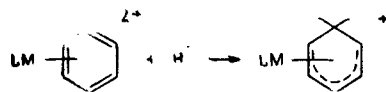
в основном обусловлен одновременным действием двух факторов — переносом электронной плотности с ненасыщенного углеводородного лиганда в результате координации и положительным зарядом на ионе металла. В [95] отмечено, что эффект координации к центральному атому оказывается сродни введению электрон-акцепторного заместителя в углеводородную цепь.

Так, эффективные примеры нуклеофильного гидрирования координированных η^2 -алкиновых лигандов в комплексах молибдена содержатся в авторском обзоре Грина [96]. В данной главе приведем лишь один — реакцию превращения η^2 -дифенилацетиленового комплекса молибдена(II) в соединение, содержащее двойную связь металл—углерод:



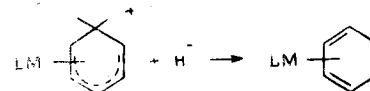
Данная реакция осуществляется под действием $\text{K}[\text{HBu}_3]$.

В зависимости от силы активирующего действия металлического центра и восстанавливающей силы комплексного гидрида к ареновым лигандам в комплексах может присоединиться один или даже два гидридных иона. Обычно присоединение первого нуклеофила к ареновым комплексам протекает в относительно мягких условиях. Например, присоединение гидридного иона к комплексу $\text{LM}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ($\text{LM} = \text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}$, $\text{Cp}'\text{Rh}$, $\text{Cp}'\text{Ir}$) идет в соответствии с уравнением реакции [97–99]

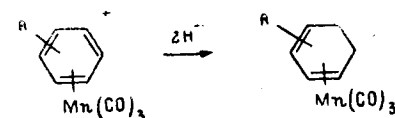


Активация координированного бензола бискатионным металлокомплексным фрагментом настолько велика, что присоединение протекает

с использованием относительно слабого донора гидридного иона — тетрагидридобората натрия в воде [100] или в диметоксиэтаноле [101]. Вследствие частичной дезактивации присоединение второго гидридного иона затруднено, и пока в литературе имеется небольшое количество примеров двойного нуклеофильного присоединения к комплексам такого типа. В упомянутых работах [98, 99] для образования комплекса с циклогексадиеном использовали сильные доноры гидридных ионов $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$) и $\text{Na}[\text{HBet}_3]$. Реакция протекала в соответствии с уравнением

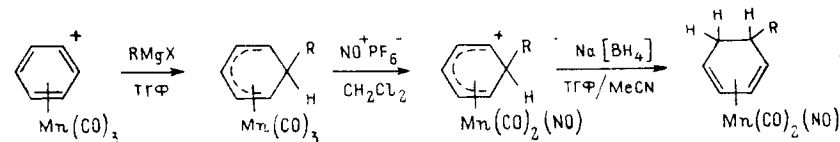


В работах [102, 103] установлено, что комплекс марганца $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{R})(\text{CO})_3]^+$ ($\text{R} = \text{Me}$, OMe , Ph) взаимодействует с сильным гидрирующим реагентом $\text{K}[\text{HB}(\text{OPr}-i)_3]$. Восстановление аренового фрагмента протекает в результате нуклеофильного присоединения двух гидридных ионов в соответствии со схемой



В этих же работах с помощью метода ПМР установлено, что скорость присоединения первого гидридного иона значительно выше скорости присоединения второго.

В [104] в результате реакции комплекса $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ с реактивом Гриньяра RMgX в ТГФ был получен комплекс $[\text{Mn}(\text{CO})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{R})]^+$. Для введения второго нуклеофила (гидридного иона) в ненасыщенный лиганд авторы пошли не по пути увеличения активности комплексного гидрида, а по пути активации металлокарбонильного фрагмента молекулы. Для этой цели один из карбонильных лигандов был заменен на нитрозил. Присоединение гидридного иона к модифицированному таким образом катионному комплексу протекало с использованием тетрагидридобората натрия. Вся последовательность проведенных реакций описывается следующей схемой:

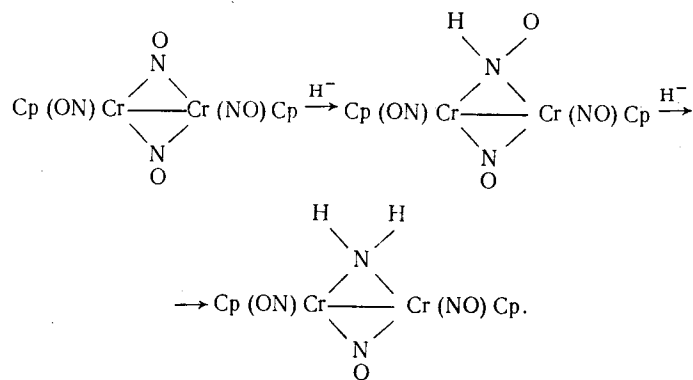


Таким образом, двойное нуклеофильное присоединение гидридного иона достигается с использованием мощных переносчиков H^- или за счет дополнительной активации металлокомплексного фрагмента.

При наличии в комплексе карбонильного и ненасыщенного углеводородного лигандов одновременно гидрирование может пойти по

обоим путям. В [105] отмечено, что выяснены далеко не все факторы, влияющие на направление этих реакций. Однако в [95, 105, 106] есть указание на то, что формильные комплексы являются кинетически контролируемыми изомерами реакции. Атака гидридного иона по ненасыщенному углеводородному лиганду дает термодинамически контролируемый изомер реакции.

В литературе содержатся разрозненные примеры взаимодействия ряда других координированных лигандов с комплексными гидридами бора и алюминия. Приведем лишь некоторые из них. Так, в работе [107] установлено, что реакция комплекса $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ с $Na[H_2Al(OC_2H_4OMe)_2]$ приводит к восстановлению лиганда N_2 с образованием аммиака (0.59 м на один моль комплекса) и небольших количеств гидразина. В [73] показано, что взаимодействие нитрозильного комплекса $[CrCr(NO)_2]_2$ с $Na[H_2Al(OC_2H_4OMe)_2]$ приводит к образованию амидных соединений: $[Cr_2Cr_2(NO)_3(NH_2)]$ (15 %), $[Cr_2Cr_2(NO)_2(NH_2)_2]$ (2 %) и $[Cr_2Cr_2(NO)_2(NH_2)(OH)]$ (3 %). Авторы [73] считают, что реакция восстановления нитрозильного лиганда в комплексе $[CrCr(NO)_2]_2$ протекает через нуклеофильную атаку мостикового нитрозильного лиганда гидридным ионом:



В [73] также указывается, что комплекс железа $[Fe(NO)_3Cl]$ взаимодействует с $Na[H_2Al(OC_2H_4OMe)_2]$ или тетрагидридоборатом натрия с образованием продукта восстановления — комплекса $[Fe_2(NO)_4(NH_2)_2]$.

В [108] исследован процесс восстановления органонитрилов в комплексах кобальта $[Co(NH_3)_5(NCR)](ClO_4)_3$ ($R = Me, CH_2CO_2Et$) посредством тетрагидридобората. Реакция осуществлялась в водном растворе при $pH \sim 9$ в течение 7—8 мин при 20 °C. С выходом примерно 50 % из реакционной массы были выделены алкиламинные соединения $[Co(NH_3)_5(NH_2CH_2R)](ClO_4)_3$. В [108] констатировано, что координация молекул органонитрилов к иону металла приводит к увеличению скорости восстановления на четыре порядка.

В заключение данной главы следует отметить, что возможности применения комплексных гидридов бора и алюминия в препаративной

координационной химии далеко не истощены. Вероятно, широкие горизонты откроются в их использовании для восстановительных превращений координированных лигандов различного типа.

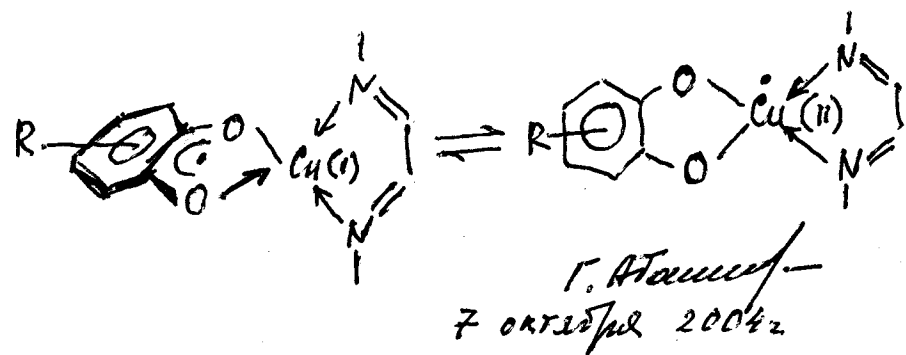
ЛИТЕРАТУРА

1. Brown H. C. Hydroboration. N. Y.: W. A. Benjamin Inc., 1962. P. 41.
2. Büchner W., Niederprüm H. // Pure and Appl. Chem. 1977. Vol. 49, N 6. P. 733—743.
3. Мальцева Н. Н., Хаун В. С. Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207 с.
4. Brown H. C. Boranes in organic chemistry. London: Cornell Univ. Press, 1972. P. 209.
5. Gladysz J. A. // Aldrichimica acta. 1979. Vol. 12, N 1. P. 13—17. (Из Chem. Abstr. 1979. Vol. 90 : 204164z).
6. Ashby E. C. // Inorg. Synthesis. 1977. Vol. 17. P. 1.
7. Brown H. C., Krishnamurthy S. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94, N 20. P. 7159—7161.
8. Хайоу А. Комплексные гидриды бора в органической химии. Л.: Химия, 1971. 624 с.
9. Hajós A. Complex hydrides and related reducing agents in organic synthesis. Budapest: Akad. Kiadó, 1979. 398 p.
10. Brown H. C., Cha J. S., Nazer B. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 19. P. 2929—2931.
11. Brown H. C., Mead E. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 24. P. 6263—6265.
12. Brown H. C., Mead E. J., Shoaf C. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78, N 15. P. 3616—3620.
13. Wittig G., Raff P. // Lieb. Ann. 1951. Bd 573, H. 2. S. 195—209.
14. Wade R. C., Sullivan E. A., Berschied J. R., Purcell K. F. // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9, N 9. P. 2146—2150.
15. Emri J., Györi B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 22. P. 1303—1304.
16. Lane C. F. // Synthesis. 1975. N 3. P. 135—146.
17. Hutchins R. O., Natale N. R. // Org. Prep. Proc. Intern. 1979. Vol. 11, N 5. P. 201—246.
18. Spielvogel B. F., Ahmed F. U., Das M. K., McPhail A. T. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 20. P. 3263—3265.
19. Brown H. C., Krishnamurthy S. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95, N 5. P. 1669—1671.
20. Streitwieser A., Jr. Solvolytic displacement reactions. McGraw-Hill, 1962. P. 9.
21. Bayoud R. S., Biehl E. R., Reeves P. C. // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 174, N 3. P. 297—303.
22. Kreevoy M. M., Hutchins J. E. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 15. P. 4329—4330.
23. Brown D. A., Glass W. K., Turkiubeid M. // Inorg. chim. acta. 1984. Vol. 89, N 3. P. L47—L48.
24. Aspects of mechanism and organometallic chemistry / Ed. J. H. Brewster. New York; London: Plenum Press, 1978. P. 181.
25. Strouf O., Casensky B., Kubanek V. Sodium dihydrido-bis(2-methoxyethoxy)-aluminate (SDMA). Prague: Academia, 1985. P. 236.
26. Гидриды переходных металлов / Ред. И. Л. Мьюттертиз. М.: Мир, 1975. 312 с.
27. Kaesz H. D., Saillant R. B. // Chem. Rev. 1972. Vol. 72, N 3. P. 231—281.
28. Махаев В. Д., Борисов А. П., Мозгина Н. Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. материалы. 1978. Т. 14, № 9. С. 1726—1731.
29. Venanzi L. M. // Coord. Chem. Rev. 1982. Vol. 43 (May). P. 251—274.
30. Moore D. S., Robinson S. D. // Chem. Soc. Rev. 1983. Vol. 12, N 4. P. 415—452.
31. Борисов А. П., Махаев В. Д., Семенов К. Н. // Координац. химия. 1980. Т. 6, № 8. С. 1139—1169.

32. Kruse W., Atalla R. H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. N 15. P. 921—922.
33. Titus D., Orio A. A., Gray H. B. // Inorg. Synthesis. 1972. Vol. 13. P. 117.
34. Giannoccaro P., Sacco A. // Inorg. Synthesis. 1977. Vol. 17. P. 69.
35. Cotton J. D., Bruce M. I., Stone F. G. A. // J. Chem. Soc. A. 1968. N 9. P. 2162—2165.
36. Ibekwe S. D., Raeburn U. A. // J. Organomet. Chem. 1969. Vol. 19, N 2. P. 447—448.
37. Isobe K., Bailey P. M., Maitlis P. M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 9. P. 2003—2008.
38. Werner H., Kletzin H. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 228, N 3. P. 289—300.
39. Werner H., Wolf J. // Angew. Chem. 1982. Bd 94, H. 4. S. 308.
40. Jones W. D., Fehér F. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 15. P. 4240—4242.
41. Crabtree R. H., Hlatky G. G. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 3. P. 1273—1275.
42. Crabtree R. H., Hladky G. G. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 16. P. 2388—2390.
43. Gillbert T. M., Bergman R. G. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 10. P. 1458—1460.
44. Churchill M. R., Bezman S. A., Osborn J. A., Wormald J. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 8. P. 1818—1825.
45. Семенов К. Н., Кравченко О. В., Полякова В. Б. // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 1. С. 1—25.
46. Marks T. J., Kolb J. R. // Chem. Rev. 1977. Vol. 77, N 2. P. 263—293.
47. Мирсаидов У., Дымова Т. Н. Борогидриды переходных металлов. Душанбе: Дониш, 1985. 123 с.
48. Letts J. B., Mazanec T. J., Meek D. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 14. P. 3898—3905.
49. Mazanec T. J., Letts J. B., Meek D. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 6. P. 356—358.
50. Gysling H. J. // Inorg. Synthesis. 1979. Vol. 19. P. 92.
51. Munakata H., Saito T. // Inorg. Synthesis. 1977. Vol. 17. P. 88.
52. James B. D., Nanda R. K., Wallbridge M. G. H. // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 11. P. 1979—1983.
53. Lucas C. R., Green M. L. H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. N 18. P. 1005.
54. Семенов К. Н., Махаев В. Д., Борисов А. П. // Координац. химия. 1978. Т. 4, № 1. С. 146.
55. Семенов К. Н., Махаев В. Д., Борисов А. П., Бойко Г. И. // Там же. № 10. С. 1550—1556.
56. Борисов А. П., Махаев В. Д., Семенов К. Н. // Координац. химия. 1982. Т. 8, № 6. С. 778—780.
57. Holah D. G., Hughes A. N., Khan N. I. // Canad. J. Chem. 1984. Vol. 62, N 6. P. 1016—1021.
58. Melmed K. M., Li T., Mayerle J. J., Lippard S. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. Vol. 96, N 1. P. 69—75.
59. Segal B. G., Lippard S. J. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13, N 4. P. 822—828.
60. Segal B. G., Lippard S. J. // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16, N 7. P. 1623—1629.
61. Egan P. G., Holah D. G., Morse K. W. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 14. P. 2203—2204.
62. Сизов А. И., Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. // Координац. химия. 1985. Т. 11, № 3. С. 339—345.
63. Barron A. R., Salt J. E., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. N 7. P. 1329—1332.
64. Barron A. R., Wilkinson G. // Polyhedron. 1986. Vol. 5, N 12. P. 1897—1915.
65. Young R., Wilkinson G. // Inorg. Synthesis. 1977. Vol. 17. P. 75.
66. Wilkinson G. // Inorg. Synthesis. 1972. Vol. 13. P. 127.
67. Бартошевич Р., Мечникова-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений. М.: Иностран. лит., 1960. С. 9.

68. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинин М. И., Лойм Н. М. Ионное гидрирование. М.: Химия, 1979. С. 10.
69. Chatt J., Rowe G. A. // Nature. 1961. Vol. 191, N 4794. P. 1191.
70. Denise B., Sneeden R. P. A. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 221, N 1. P. 111—116.
71. Chatt J., Watson H. R. // Nature. 1961. Vol. 189, N 4769. P. 1003—1004.
72. Inkrott K., Goetze R., Shore S. G. // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 154, N 3. P. 337—342.
73. Hames B. W., Legzdins P., Orley J. C. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, N 6. P. 1565—1571.
74. Treichel P. M., Shubkin R. L. // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 7. P. 1328—1334.
75. Casey C. P., Neumann S. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, N 17. P. 5395—5396.
76. Gladysz J. A. // Adv. Organomet. Chem. 1982. Vol. 20. P. 1—38.
77. Smith G., Cole-Hamilton D. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 9. P. 490—491.
78. Smith G., Cole-Hamilton D. J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. N 2. P. 387—393.
79. Casey C. P., Andrews M. A., McAlister D. R., Rinz J. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. Vol. 102, N 6. P. 1927—1933.
80. Trevor G. J., Taylor B. F., Winter M. J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. N 9. P. 1815—1820.
81. Darst K. P., Lukehart C. M. // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 171, N 1. P. 65—71.
82. Pruett R. L., Schoening R. C., Vidal J. L., Fiato R. A. // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 182, N 4. P. C57—C60.
83. Gladysz J. A., Selover J. C. // Tetrahedron Letters. 1978. N 4. P. 319—322.
84. Tam W., Marsi M., Gladysz J. A. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, N 10. P. 1413—1421.
85. Gladysz J. A., Tam W. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. Vol. 100, N 8. P. 2545—2547.
86. Winter S. R., Cornett G. W., Thompson E. A. // J. Organomet. Chem. 1977. Vol. 133, N 3. P. 339—346.
87. Sweet J. R., Graham W. A. G. // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 173, N 1. P. C9—C10.
88. Sweet J. R., Graham W. A. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 10. P. 2811—2815.
89. Tam W., Lin G.-Y., Wong W.-K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 1. P. 141—152.
90. Lapinte C., Astruc D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 8. P. 430—431.
91. Lin Y. C., Milstein D., Wreford S. S. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 10. P. 1461—1463.
92. Nelson G. O., Sumner C. E. // Organometallics. 1986. Vol. 5, N 10. P. 1983—1990.
93. Bodnar T., Coman E., Menard K., Cutler A. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 3. P. 1275—1277.
94. Nelson G. O. // Organometallics. 1983. Vol. 2, N 10. P. 1474—1475.
95. Davies S. G., Green M. L. H., Mingos D. M. P. // Tetrahedron. 1978. Vol. 34, N 20. P. 3047—3077.
96. Green M. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 300, N 1—2. P. 93—109.
97. Bailey N. A., Blunt E. H., Fairhurst G., White C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 5. P. 829—836.
98. Grundy S. L., Maitlis P. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 7. P. 379—380.
99. Grundy S. L., Maitlis P. M. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 272, N 2. P. 265—282.
100. White C., Maitlis P. M. // J. Chem. Soc. A. 1971. N 10. P. 3322—3326.
101. Jones D., Pratt L., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. 1962. N 11. P. 4458—4463.
102. Lamanna W., Brookhart M. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol. 103, N 4. P. 989—991.

103. Brookhart M., Lukacs A. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, N 15. P. 4161—4166.
104. Chung Y. K., Choi H. S., Sweigart D. A., Connelly N. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 15. P. 4245—4247.
105. Davies S. G., Hibberd J., Simpson S. J. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. N 4. P. 701—709.
106. Davies S. G., Hibberd J., Simpson S. J. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 264, N 1. P. C16—C18.
107. Hidai M., Takahashi T., Yokotake I., Uchida Y. // Chem. Lett. 1980. N 6. P. 645—646.
108. Butler D. G., Creaser I. I., Dyke S. F., Sargeson A. M. // Acta chem. scand. 1978. Vol. A32, N 9. P. 789—797.



На пороге
ты ищешь
в моём
приём
20 лет
в Петербурге
и тебе
в Мунку

July 22, 1992

Dear Vadim,

Best wishes to you in
your research.
Dyad

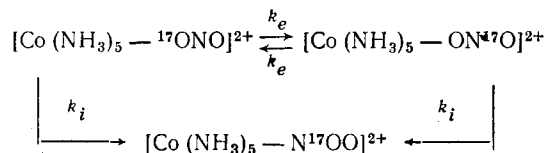
ГЛАВА 10

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В координационной химии, так же как и в органической, спланированные реакции и целенаправленный синтез иногда осложняются молекулярными перегруппировками. Целью настоящей главы является анализ фактического материала по этим процессам и их классификация. Молекулярной перегруппировкой авторы считают превращение, в результате которого происходит перестройка скелета координационного соединения, а его атомный состав остается неизменным. С этой точки зрения геометрическая изомеризация является частным случаем молекулярной перегруппировки. Поскольку изомеризация плоскоквадратных комплексов отражена в гл. 1, а октаэдрических будет изложена в гл. 11, то на этих процессах здесь останавливаться не будем. Авторы не относят к молекулярным перегруппировкам превращения высокоспиновых комплексов в низкоспиновые (и наоборот) и превращения, связанные с переносом заряда металл—лиганд, так как положение ядер при этих электронных переходах практически не меняется. В классификацию не вошли энантиометризация (взаимопереход оптических изомеров) и превращения комплексов, связанные с конформационными изменениями координированных лигандов. В настоящее время довольно интенсивно изучаются гаптотропные перегруппировки. Ввиду специфичности они также не рассматриваются, но с процессами такого типа можно познакомиться в работах [1—7].

§ 1. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ЦЕНТРА КООРДИНАЦИИ В ЛИГАНДЕ

К перегруппировке такого типа прежде всего относится связевая изомеризация. Она имеет место в комплексах с амбидентатными лигандами, т. е. с лигандами, содержащими несколько электрон-донорных центров, но выступающих как монодентатные. Впервые связевые изомеры были обнаружены Иергенсеном [8], а их изомеризация в деталях изучалась в ряде работ, и в частности в [9]. В последней методом ЯМР изучена скорость $O \rightarrow O$ и $O \rightarrow N$ изомеризаций в комплексах $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$:

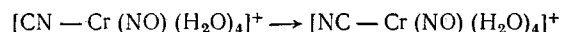


Соотношение значений констант скоростей составляет $k_g = 1.2k_i$, т. е. изомеризация $\text{O} \rightarrow \text{O}$ и $\text{O} \rightarrow \text{N}$ происходит со сравнимой скоростью. В работе [9] также установлено, что в равновесном состоянии в водном растворе примерно 99 % комплекса находится в виде нитроизомера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$.

Фактический материал по связевым изомерам и процессам их изомеризации до 1977 г. отражен в обзорных статьях [10–15]. Из работ более позднего времени по нитронитритной изомеризации целесообразно отметить публикации [16–23].

После нитронитритной изомеризации наиболее изученной оказалась тиоцианатизотиоцианатная. Она довольно подробно изложена в обзорах [13, 15], а дополнительные сведения можно почерпнуть из [24, 25].

В литературе имеются отдельные примеры связевой изомеризации цианидных, цианатных, сульфитных и тетраэзолятных комплексов. Так, в работе [26] изучена скорость связевой изомеризации цианидного комплекса

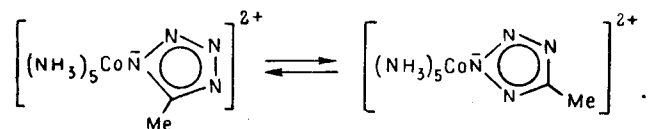


и показано, что она зависит от pH раствора. Авторы [26] установили, что протонированная по цианидному лиганду форма $[\text{HCN} - \text{Cr}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ изомеризуется с гораздо меньшей скоростью, чем непротонированная.

Изучена кинетика связевой изомеризации $\text{O} \rightarrow \text{S}$ сульфитных комплексов $[\text{Co}(\text{Tetren})(\text{OSO}_2)]^+$ (где Tetren — тетраэтиленпентамин) [27] и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OSO}_2)]^+$ [28]. Установлено, что их превращение в S-изомеры — $[\text{Co}(\text{Tetren})(\text{SO}_3)]^+$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_3)]^+$ — протекает по закону скорости первого порядка и примерно с одинаковыми скоростями.

Фульминатный комплекс $(\text{Et}_4\text{N})[\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$ изомеризуется в изоцианатный $(\text{Et}_4\text{N})[\text{W}(\text{NCO})(\text{CO})_5]$ в ряде растворителей [29]. Скорость изомеризации в зависимости от растворителя увеличивается в следующем порядке: тетрагидрофуран < ацетон < хлороформ < дихлорметан. В метаноле изомеризация не происходит, что связывают со стабилизацией фульминатного лиганда посредством водородных связей с молекулами этого растворителя.

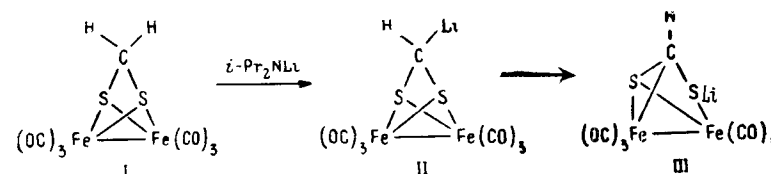
Связевая изомеризация 5-метилтетразолятного комплекса протекает в соответствии с уравнением [30, 31]



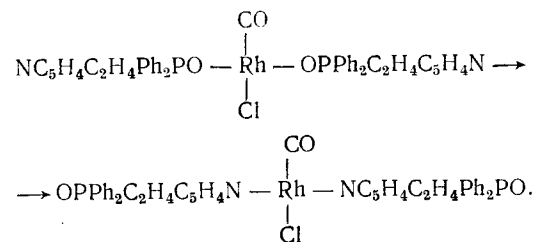
Равновесие практически полностью смещено вправо. Повышение кислотности среды приводит к увеличению скорости изомеризации. Она протекает и в твердом состоянии комплекса, но значительно медленнее.

Известно, что в подавляющем большинстве случаев молекулы диалкилсульфоксидов образуют связь с ионом платины(II) посредством атома серы [32, 33]. Преимущественное образование связи $\text{Pt}-\text{S}(\text{O})\text{R}_2$, а не $\text{Pt}-\text{OSR}_2$, хорошо объясняется с позиций теории ЖМКО (см. гл. 1): «мягкая» кислота предпочитает взаимодействовать с «мягким» основанием. В работе [34] установлено, что кинетически контролируемым продуктом реакции мостикового комплекса $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2]_2$ и дибензилсульфоксида является соединение *транс*- $[\text{Pt}(\text{O}-\text{Bz}_2\text{SO})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2]$. В этом веществе молекула сульфоксида связана с ионом платины(II) через атом кислорода. В [34] убедительно доказано, что полученный комплекс с течением времени претерпевает геометрическую изомеризацию и перестройку с изменением центра координации в лиганде. При этом образуется термодинамически контролируемый изомер *цис*- $[\text{Pt}(\text{S}-\text{Bz}_2\text{SO})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2]$.

Своеобразная перегруппировка была выявлена авторами работ [35, 36]. Они получили димерный комплекс (I) и действием на него диизопропиламидом лития $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ осуществили депротонирование по связи C—H с образованием комплекса (II). Последний подвергается перегруппировке с образованием комплекса (III):



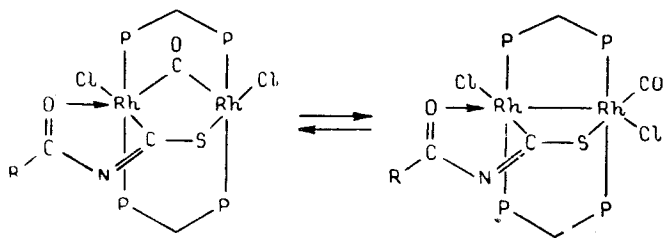
Необычная перекоординация лиганда в комплексе родия(I) была изучена в работе [37]. В ней установлено, что в комплексе $[\text{Rh}(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{CO})\text{Cl}]$ 1-дифенилфосфино-2-(2-пиридил)этан координирован к родию(I) посредством атома фосфора. При 170 °C в атмосфере воздуха этот лиганд окисляется до фосфиноксида и вслед за этим происходит перекоординация в соответствии со схемой



Пока атом фосфора имел неподеленную электронную пару, ион родия(I) предпочтительно образовывал с ним координационную связь

как с мягким основанием. После внедрения кислорода в связи родий—фосфор более предпочтительной оказалась связь с пиридиновым атомом азота, чем с кислородом фосфорильной группы.

Примером перегруппировки с изменением центра координации в лиганде может служить перестройка, происходящая в гомобиядерных соединениях родия $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{SCNC}(\text{O})\text{R}(\text{CO})(\text{Dppm})_2]$ ($\text{R}=\text{OEt}$, Ph). В работе [38] на основании изучения ИК- и ЯМР-спектров растворов этих соединений был сделан вывод о трансформации мостикового карбонильного лиганда в терминальный в процессе молекулярной перегруппировки:



По-видимому, динамическое равновесие, включающее разрыв одной из мостиковых связей лиганда с превращением его в терминальный, должно быть достаточно распространенным явлением.

§ 2. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С ИЗМЕНЕНИЕМ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИЭДРА

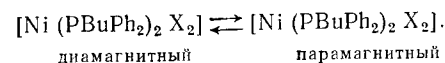
Для комплексов никеля(II) довольно характерны внутримолекулярные перегруппировки тетраэдр—квадрат. Для комплексов палладия(II) и платины(II) они лишь предполагаются при трактовке механизмов геометрической изомеризации. Пожалуй, самыми распространенными объектами для изучения равновесий тетраэдр—квадрат стали фосфиновые комплексы никеля(II) типа $[\text{Ni}(\text{PR}_{3-n}\text{Ar}_n)_2\text{X}_2]$ ($n=0-3$). Исследование молекулярных перегруппировок такого типа на соединениях никеля(II) облегчено тем, что тетраэдрическая форма комплексов парамагнитна, а плоскоквадратная диамагнитна. Приведем один пример. В работе [39] показано, что комплексы $[\text{Ni}(\eta^1\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{SR})_2\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I ; $\text{R}=\text{Me}$, Ph) в растворах существуют в виде изомеров диамагнитного плоскоквадратного и парамагнитного тетраэдрического типов. Как правило, в твердую фазу из раствора выделяется только одна из форм. Лишь для комплекса $[\text{Ni}(\eta^1\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{Br}_2]$ удалось получить в твердом состоянии как плоскоквадратную, так и тетраэдрическую форму.

Из обзорной статьи Толмана [40] следует, что электронный и стерический факторы являются основными, влияющими на положение равновесия тетраэдр—квадрат в фосфиновых комплексах никеля(II). В работе [41] рассмотрены теоретические толкования электронного влияния лигандов. Основной вывод [41] сводится к следующему:

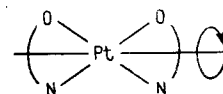
для лигандов, способных образовывать прочные π -связи с ионом металла, разность между энергиями стабилизации комплексов плоскоквадратной и тетраэдрической конфигураций может уменьшаться. Следовательно, в таких случаях перегруппировка типа тетраэдр—квадрат становится вероятной.

Влияние стерических факторов на положение равновесия тетраэдр—квадрат довольно подробно рассмотрено в [40, 42]. Не пересказывая материала, приводимого в этих обзорных статьях, отметим лишь общие закономерности. Во-первых, чем меньше стерический параметр θ для фосфинов PR_3 в комплексах типа $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$, тем больше вероятность существования комплекса в плоскоквадратной форме. Во-вторых, тенденция к стабилизации плоскоквадратной формы в ряду ацидолигандов X^- убывает в последовательности: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Важную роль в смещении равновесия плоский квадрат—тетраэдр может играть растворитель. Так, в работе [43] также было установлено, что алкилдиенилфосфиновые комплексы $[\text{Ni}(\text{PRPh}_2)_2\text{X}_2]$ (где R — метил, этил, пропил) могут существовать как в диамагнитной плоскоквадратной, так и в парамагнитной тетраэдрической форме. Диамагнитные комплексы имеют темно-красный или коричневый цвет, а парамагнитные — голубой или зеленый. Установлено, что в хлороформе и нитрометане указанные комплексы имеют зеленую окраску, а в бензоле и сероуглероде — темно-красную с примесью зеленой. В работе [44] показано, что комплексы $[\text{Ni}(\text{PBuPh}_2)_2\text{X}_2]$ (где $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I), полученные в спиртовой среде, обладают парамагнитными свойствами. При их растворении в бензоле магнитная восприимчивость снижается. Считают [45], что в бензоле парамагнитная форма частично переходит в диамагнитную, в результате чего устанавливается равновесие

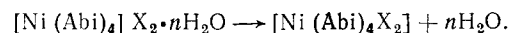


Следует отметить, что взаимопревращение плоскоквадратной и тетраэдрической форм комплексов никеля(II) происходит с довольно высокой скоростью. Эти равновесия изучены методом ЯМР в ряде работ [46—52]. В связи с данной перегруппировкой целесообразно указать на работу Ричардсона с сотрудниками [53], в которой с помощью модифицированного варианта расширенного метода Хюккеля вычислены кривые изменения полной электронной энергии глицинатного комплекса $[\text{PtGly}_2]$ при переходе из плоскоквадратной конфигурации в тетраэдрическую в основном и возбужденном состояниях. Расчет проводили для различного положения ядер атомов при скручивании молекулы относительно оси, как показано на схеме

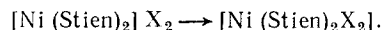


Расчет показал, что максимум на кривой полной электронной энергии для молекулы в основном состоянии приходится на тетраэдрическую конфигурацию. Опуская некоторые детали, отметим, что для молекулы, находящейся в возбужденном состоянии, тетраэдрическому расположению электрон-донорных атомов, наоборот, соответствует минимум на кривой полной электронной энергии. Поскольку энергия тетраэдрического комплекса в фотовозбужденном состоянии оказалась близкой по величине к энергии тетраэдрического комплекса в основном состоянии, то стал ясен механизм изомеризации с переходом комплекса из фотовозбужденного состояния в основное.

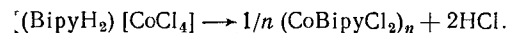
Перегруппировку плоскоквадратных комплексов никеля(II) в октаэдрические в твердой фазе наблюдали Ихара и Тзухия [54]. Они установили, что квадратные комплексы типа $[\text{Ni}(\text{Abi})_4]\text{X}_2$ (где Abi — 2-аминобензимидазол; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) при нагревании с отщеплением кристаллизационной воды превращаются в октаэдрические. Схематично реакция описывается следующим образом:



Еще раньше [55] в этой лаборатории такая же перегруппировка была обнаружена на примере бензимидазольного плоскоквадратного комплекса $[\text{Ni}(\text{Bimd})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{EtOH}$. При нагревании происходит удаление кристаллосольватных молекул этанола, а внешнесферные нитратные ионы приближаются к центральному иону вдоль вертикальной оси с образованием октаэдрического комплекса $[\text{Ni}(\text{Bimd})_4 \cdot (\text{NO}_3)_2]$. Данное явление было также обнаружено при исследовании твердофазных превращений хлоридного и бромидного комплексов $[\text{Ni}(\text{dl-Bua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ (где Bua — 2,3-бутандиамин) [56], а также $[\text{Ni}(\text{dl-Stien})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ (где Stien — 1,2-дифенил-1,2-этандин; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$) [57]. Вначале происходит процесс дегидратации с превращением исходных октаэдрических аквокомплексов в плоскоквадратные $[\text{Ni}(\text{Bua})_2]\text{X}_2$ и $[\text{Ni}(\text{Stien})_2]\text{X}_2$. При дальнейшем нагревании в результате перегруппировки вновь образуется октаэдрическое соединение типа



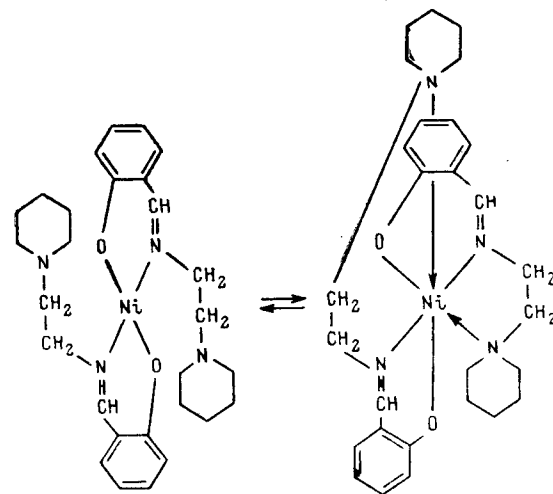
В работе [58] получен весьма интересный результат. Установлено, что в процессе андерсоновской перегруппировки комплекса $(\text{BipyH}_2) \cdot [\text{CoCl}_4]$ при нагревании в твердой фазе вначале получается полимерный комплекс с хлоридными мостиками и октаэдрическим строением координационного центра:



Этот полимерный комплекс в результате внутримолекулярной перегруппировки далее превращается в мономерное соединение тетраэдрического строения.

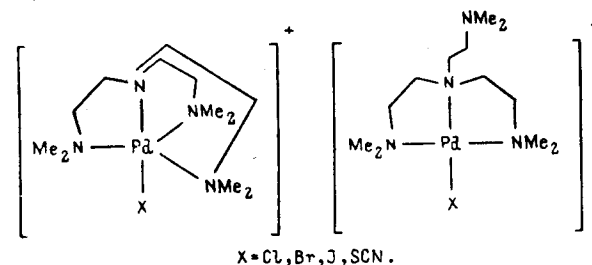
В работе [59] методом ультразвуковой релаксации изучена динамика процесса изомеризации плоский квадрат—октаэдр комплекса никеля(II) с N-(2-пиперидинэтил)салицилальдиминатным лигандом.

Схематично данная перегруппировка записывается следующим образом:



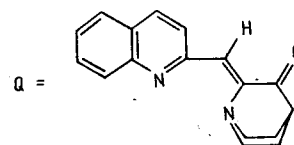
Следует отметить, что Саккони с сотрудниками на комплексах никеля(II) с лигандами такого типа намного раньше установил наличие в равновесии трех форм: плоскоквадратной, пятикоординационной и октаэдрической [60].

Близкое по характеру взаимопревращение пятикоординационного комплекса палладия(II) с *трис*-(2-диметиламиноэтил)амином в четырехкоординационное



наблюдали в работе [61].

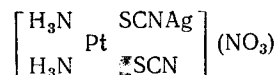
Известно несколько координационных соединений никеля(II) с бидентатными азотсодержащими лигандами, проявляющих обратимый термохромизм [62]. Например, комплекс типа $[\text{NiQCl}_2]_2$, где



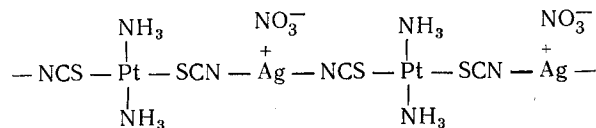
при 20 °С имеет димерное строение с двумя мостиковыми хлоридными лигандами. Координационным полиэдром каждого иона никеля (II) является тетрагональная пирамида. Этот комплекс желтого цвета. При его нагревании примерно до 230 °С происходит разрыв мостиков и образуется мономерная форма фиолетового цвета. Считают, что она имеет псевдотетраэдрическую конфигурацию. При охлаждении димерная структура восстанавливается.

Своеобразное термическое превращение биметаллического комплекса *цис*-[Pt(NH₃)₂(SCNAg)(SCN)](NO₃) было изучено в работе [63]. Серебро(I) в этом соединении координационно ненасыщено, поэтому принципиально возможно сшивание мономерных комплексов в полимер. На кривой ДТА этого комплексного соединения при 134—144 °С имеется характерный экзотермический пик. Процесс протекает без изменения массы, и изменение его энтальпии равно $-(38 \pm 3)$ кДж/моль. Контрольное нагревание показало, что при температуре 134 °С происходит превращение желтого комплекса *цис*-[Pt(NH₃)₂(SCNAg)(SCN)](NO₃) в темно-красную модификацию. Продукт реакции резко отличается от исходного по растворимости и по отношению к иодида калия и тиомочевине.

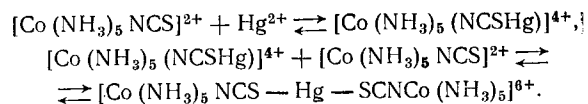
На основании исследования ИК-спектров было сделано заключение, что при нагревании комплекса



в твердой фазе происходит его изомеризация и полимеризация (в результате координационного насыщения Ag(I)) с образованием соединения типа

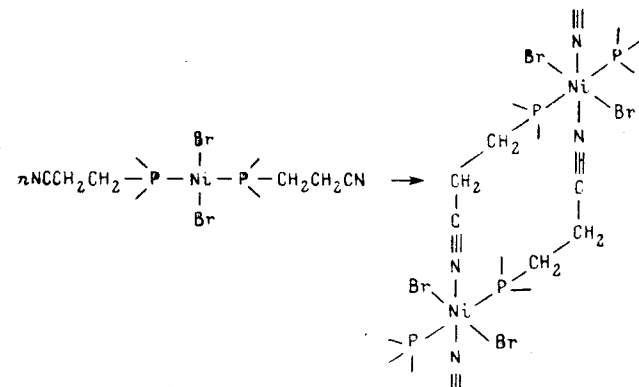


На примере комплекса [Co(NH₃)₅NCS]²⁺ и Hg²⁺ похожий процесс был осуществлен в растворе [64, 65]. Связывание двух комплексов кобальта в димер происходит посредством увеличения координационного числа ионов ртути(II). Предполагают, что реакция протекает в две стадии:



Перегруппировка плоскоквадратного комплекса [Ni{P(C₂H₄CN)₃}₂·Br₂] изучена в работах [66, 67]. В этом соединении имеются свободные нитрильные группы, обладающие донорными свойствами, а центральный ион способен увеличивать координационное число на две единицы. Оказалось, что уже при температуре 80 °С протекает процесс с обра-

зованием продукта голубого цвета. Схематично он может быть выражен следующим уравнением:



§ 3. ПЕРЕГРУППИРОВКИ В КООРДИНИРОВАННЫХ ЛИГАНДАХ НА МАТРИЦЕ ИЗ ИОНА МЕТАЛЛА

В этом разделе будут рассмотрены различные примеры молекулярных перегруппировок, протекающих в каком-либо одном или в нескольких соседствующих координированных лигандах. Общим для превращений этого типа является то, что они индуцированы ионом металла.

Почти одновременно Мотсом в США [68] и одним из авторов [69] были получены факты, свидетельствующие о превращении этиленимина HNCH_2CH_2 в N-(β-аминоэтил)этиленимин $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2$ во внутренней сфере комплексов переходных металлов. В патенте [68]

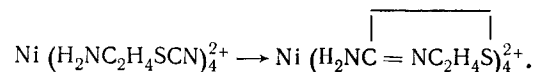
показано, что нагревание комплексов типа $[\text{M}(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CR}_2)_4\text{X}_2]$ (где M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); X⁻=Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, 1/2SO₄²⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, HCO₂⁻; R=H или алкил C₁—C₄) при температуре 50—65 °С в закрытом сосуде в полярных растворителях (ДМСО, ДМФА, метанол и их смеси) приводит к образованию комплексов состава

$[\text{M}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CR}_2)_2\text{X}_2]$. Сообщено, что выход продуктов составляет не менее 95%.

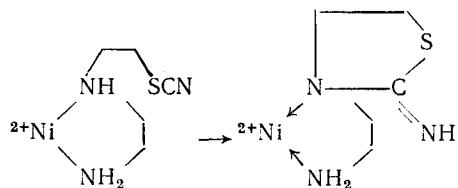
В работах [69—72] установлено, что превращение этиленимина в N-(β-аминоэтил)этиленимин является начальной стадией во многих реакциях, в которых последнее соединение выступает в роли аминоалкилирующего средства.

В работе [73] установлено, что при взаимодействии этилениминового комплекса $\text{Ni}(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_2^{2+}$ с роданидом аммония происходит раскрытие этилениминового цикла с образованием комплекса $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{SCN})_2^{2+}$. Однако реакция на этом не заканчивается и

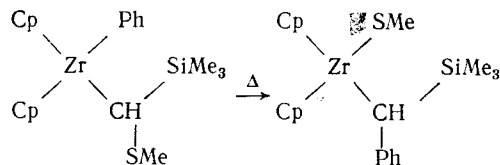
внутрисферный 2-роданоэтиламин превращается в 2-аминотиазолин по схеме



Аналогичным образом протекает внутрисферное превращение N-(β-аминоэтил)этиленмина [74]. Получающееся на первой стадии роданидное соединение подвергается роданаминной перегруппировке по схеме

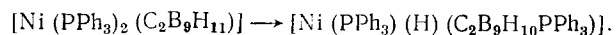


Своеобразное взаимодействие между гидридным и илидным лигандами в комплексе $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{H})(\text{CH}_2=\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PF}_6)]$ изучено в работе [75]. При нагревании в ацетоне происходит превращение этого комплекса в соединение $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{Me})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PF}_6)]$. На основании кинетических исследований в [75] предложены два альтернативных механизма перегруппировки. Обмен фенильного лиганда с тиоэфирным фрагментом другого лиганда во внутренней сфере комплекса циркония(IV) выявлен и изучен в работе [76]. Установлено, что перегруппировка описывается уравнением



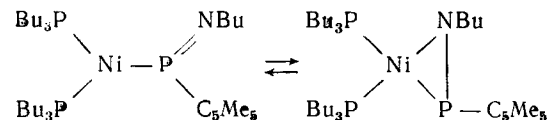
В кипящем толуоле это превращение происходит за 5 сут с выходом 58 %.

Перемещение внутрисферного трифенилфосфина на карборановый лиганд в комплексе никеля(II) изучено в работе [77]. Эту реакцию можно записать следующим образом:



В ней происходит обмен между фосфином и атомом водорода, связанным с атомом бора. В результате образуется гидридный лиганд и карборановый, содержащий фосфониевую группировку. Перегруппировка происходит при длительном нагревании в инертных растворителях.

Установлено, что при взаимодействии $\text{Me}_5\text{C}_5\text{P}=\text{NBu}$ с $[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2 \cdot (\text{Cod})]$ в результате реакции замещения диенового лиганда образуется комплекс $[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2(\text{Me}_5\text{C}_5\text{P}=\text{NBu})]$. По данным ЯМР, в толуоле при температуре -30°C имеет место равновесие между двумя формами:



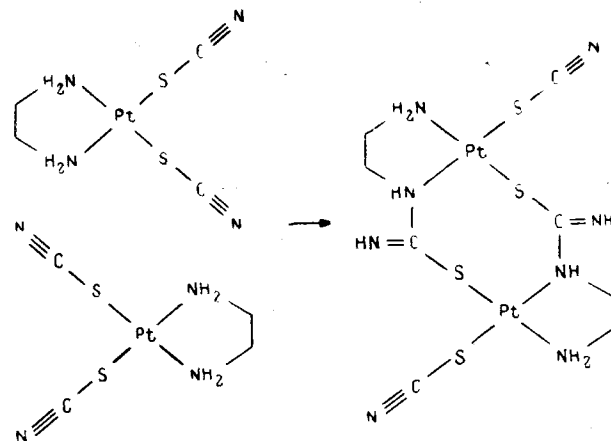
При повышении температуры до -5°C происходит перенос пентаметилциклопентадиенильной группы на центральный атом с образованием комплекса $[\text{Cr}'\text{Ni}(-\text{P}=\text{NBu})(\text{PBu}_3)]$. При этой перегруппировке один из фосфиновых лигандов вынужден покинуть внутреннюю сферу комплекса [78].

К перегруппировке, индуцированной ионом металла, можно отнести превращение мостикового циклопропилиденового лиганда в ди-

мерном комплексе $[\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CCH}_2\text{CH}_2)]$ в метилвинилиденовый с образованием комплекса $[\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{C}=\text{CHCH}_3)]$ [79]. Установлено, что реакция протекает через промежуточное образование протонированной формы $[\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CCH}_2\text{CH}_3)]$. Термическая (при 100°C) перегруппировка циклопропилиденового лиганда в комплексе

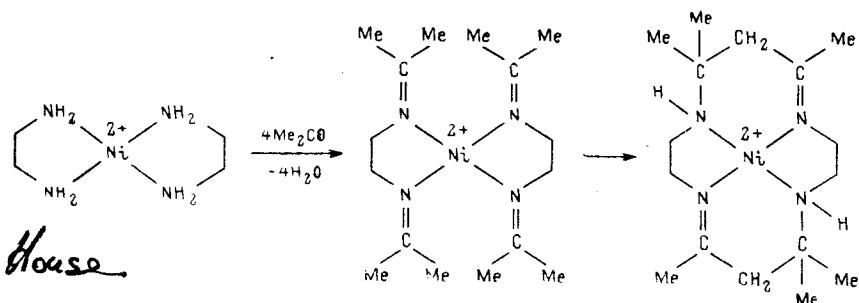
$[\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CCH}_2\text{CH}_2)]$ или фотохимическая при 10°C идет с образованием неустойчивого соединения с алленовым лигандом $[\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2)]$ [80].

В работе [81] было сделано предположение, что в твердой фазе нагревание роданидных комплексов платины(II), содержащих аммиак и алифатические амины (первичные или вторичные), приводит в внутрисферному образованию тиоамидов. По стерическим соображениям взаимодействовать должны лишь лиганды соседних комплексов с образованием производных изотиомочевины. В результате должны получаться полимерные или в крайнем случае димерные соединения в соответствии со схемой



Куртис с сотрудниками [82—88] выполнили большой цикл исследований по взаимодействию аминок комплексов никеля(II) и меди(II)

с ацетоном. Они установили, что реакция конденсации внутрисферных аминов с ацетоном протекает сравнительно легко, но на этом она не заканчивается. Образующиеся вначале комплексы с основанием Шиффа подвергаются внутрикомплексной перегруппировке с образованием макроциклического лиганда:



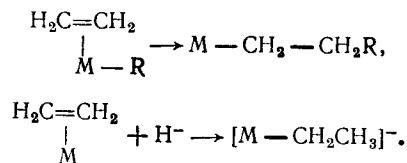
Эта реакция является основой для синтеза многих макроциклических лигандов.

No best molecule found in 1961.

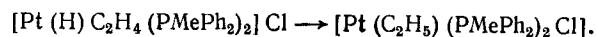
§ 4. ПЕРЕГРУППИРОВКА π -ОЛЕФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В σ -МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ

Большое значение имеет перегруппировка в комплексах π -олефиновых лигандов в σ -алкильные. Известно [89, 90], что такие важные процессы, как гидроформилирование и полимеризация олефинов, протекают через перегруппировку данного типа. Стадию π - σ превращения олефинов считают весьма вероятной в некоторых реакциях гидрирования ненасыщенных соединений [91], а также в реакциях окисления олефинов солями палладия(II) [92].

Трансформация π -связанного олефинового лиганда в σ -алкильный требует участия нуклеофильного реагента. Он может находиться во внутренней сфере того же самого комплекса или атаковать координированный лиганд извне. Эти превращения можно выразить следующими схемами:

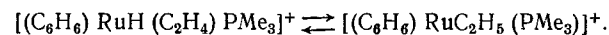


Примером внутримолекулярного превращения может служить перегруппировка этиленгидридного комплекса платины(II) [93, 94]:



Известен этиленгидридный комплекс рутения $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{PMe}_3](\text{PF}_6)$, который получается в результате окислительного

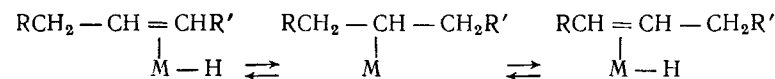
присоединения протона от NH_4PF_6 к комплексу $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{PMe}_3]$ [95]. Показано, что в растворе устанавливается равновесие



Его смещению вправо способствует добавление PMe_3 , который занимает освободившееся координационное место в комплексе и препятствует обратной σ - π перегруппировке. Такая перегруппировка связана с превращением этильного лиганда в два — гидридный ион и этилен, и для нее необходимо свободное координационное место.

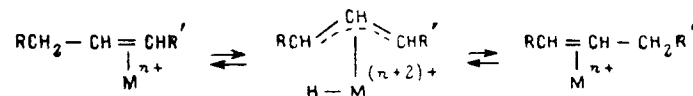
Кинетика и механизм термической трансформации бисэтильного комплекса платины(II) $[\text{PtEt}_2(\text{PET}_3)_2]$ изучены в работе [96]. В ней установлено, что термолит указанного соединения в циклогексане приводит к получению соединения $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PET}_3)_2]$ и молекулы этана. Реакция протекает через стадию образования промежуточного этиленгидридного соединения. Отметим, что энергетический барьер β -элиминирования гидрида из этиленового лиганда в комплексе палладия(II) с образованием этиленгидридного соединения был рассчитан в работе [97].

Благодаря протекающей $\pi \rightarrow \sigma$ перегруппировке лигандов гидридные комплексы часто являются весьма активными катализаторами изомеризации олефинов с перемещением двойной связи. Механизм процесса в общем виде можно выразить следующим образом:



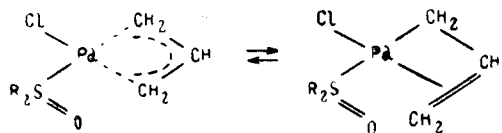
Из литературы известны превращения этильных комплексов с образованием гидридных и свободного этилена (см., например, [98, 99]). Однако поскольку при этом изменяется атомный состав комплексов, то эти реакции в данной главе не рассматриваются.

Олефиновые комплексы иногда подвергаются перегруппировке, интермедиатом в которой являются гидридно-аллильные комплексы. Ее можно записать в виде схемы:



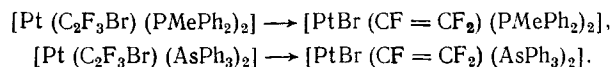
Образование гидридно-аллильного комплекса связано с увеличением степени окисления центрального атома, а также координационного числа на две единицы. Таким образом, такая перегруппировка возможна для тех ионов металлов, которые склонны к реакциям окислительного присоединения, а следовательно, и вероятность ее осуществления определяется теми же факторами, что и потенциальная возможность этих реакций [100].

Для комплексов с аллильным лигандом весьма характерным является равновесный переход, в котором аллильный лиганд перестраивается, например, в соответствии со схемой [101]:



Поскольку в продукте перегруппировки палладий связан с лигандом посредством σ - и π -связей, то в отличие от исходной формы в продукте все три атома углерода различны. Отметим, что указания на $\sigma \rightarrow \gamma^3$ перегруппировку аллильного лиганда в комплексах железа, марганца и рения получены масс-спектрометрическим методом в работе [102].

Другим видом π - σ перегруппировки является алкен-алкенильная. В работах [103, 104] установлено, что имеют место следующие превращения:



Малая зависимость скорости реакции от природы растворителя позволила предположить внутримолекулярный механизм [104].

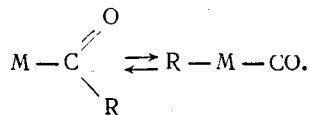
В заключение раздела уместно отметить, что π - σ перегруппировку олефиновых комплексов напоминает перегруппировка соединений с молекулярным водородом в дигидридные. Например, в работе [105] найдено, что в растворах устанавливается равновесие



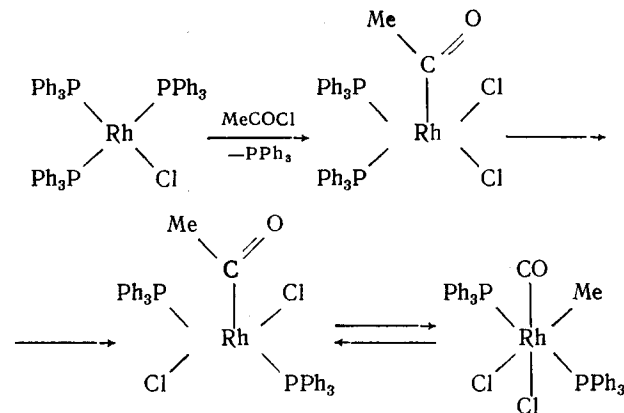
где $\text{R}=\text{Pr}$ или C_6H_{11} . Этот процесс зафиксирован методами ЯМР или ИК-спектроскопии.

§ 5. ПЕРЕГРУППИРОВКА АЦИЛЬНОГО ЛИГАНДА В АЛКИЛЬНЫЙ И КАРБОНИЛЬНЫЙ ЛИГАНДЫ

Важное значение в превращениях оксида углерода имеют ацильные комплексы переходных металлов. Например, при алкилировании координированной молекулы CO вначале образуется ацильный лиганд, который затем перестраивается в соответствии со схемой [106]:



Ацильные комплексы проще получают в результате окислительного присоединения ацилхлоридов к комплексам переходных металлов подходящего электронного строения и геометрической конфигурации [100]. Например, изучены превращения [107—109]:



Они протекают с изменением полиэдра комплекса. Такие же реакции исследованы на аналогичных комплексах иридия(I) [108, 109]. Данные процессы широко изучаются с позиции их потенциального использования для декарбонилирования ацилгалогенидов.

Впервые об обратимости превращения внутрисферного ацильного лиганда писали Хекк и Бреслоу уже в 1960 г. [110]. В настоящее время обратимость таких процессов изучена довольно хорошо на широком круге объектов. Библиографию по этому вопросу можно найти в статьях [108, 109, 111].

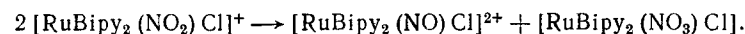
Механизм внедрения оксида углерода в связи металл—алкил и металл—арил часто включает стадию миграции алкильной (арильной) группы к координированному оксиду углерода с образованием ацильного лиганда. Обширная библиография по этому вопросу содержится в статьях [112—114].

§ 6. МЕЖЛИГАНДНЫЙ ПЕРЕНОС КИСЛОРОДА

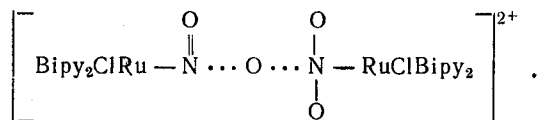
Межлигандный перенос кислорода также является перегруппировкой между координированными лигандами на матрице из иона металла. Однако ввиду большой важности таких реакций данный раздел выделен в качестве самостоятельного.

Известно, что синтез $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$ осуществляют путем окисления $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ азотной кислотой в присутствии оксидов азота. Он протекает с образованием промежуточного соединения $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{NO}(\text{NO}_3)]$, в котором происходит перераспределение кислорода между нитрозильным и нитратным лигандами с образованием конечного продукта [115].

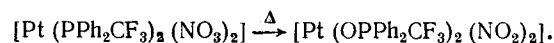
В работе [116] авторы пришли к противоположному заключению — о диспропорционировании нитролиганда на нитратный и нитрозильный в соответствии с уравнением



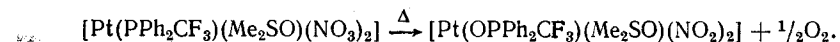
Считают, что передача атома кислорода происходит в интермедиатном димерном комплексе



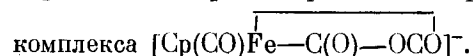
Установлено [117], что при нагревании в твердой фазе комплекса $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CF}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ при температуре 170°C на кривой ДТА наблюдается сильный экзотермический пик лишь с небольшим изменением массы навески. Термопревращение связано с переносом кислорода от нитратного лиганда к фосфину. В результате этого в ИК-спектре продукта термопревращения появляется новая полоса 1230 см^{-1} , характерная для координированной фосфорильной группы. Полосы координированного нитратного иона 1270 , 950 и 790 см^{-1} полностью исчезают, но появляются полосы 1325 и 820 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям координированного лиганда NO_2^- . Таким образом, термически инициированную реакцию можно описать уравнением



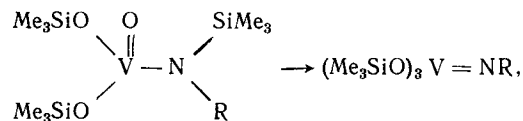
Аналогичным образом протекает процесс внутрисферного перераспределения кислорода в диметилсульфоксидном комплексе $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CF}_3)(\text{Me}_2\text{SO})(\text{NO}_3)_2]$ [118]. Он начинается при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ и описывается уравнением



Необычный перенос кислорода от координированного лиганда CO_2 к CO в комплексе $\text{Li}[\text{FeCr}(\text{CO})_2(\text{CO}_2)]$ изучен в работе [119]. Используя изотопные метки, установлено, что внутримолекулярный перенос кислорода протекает через промежуточное образование



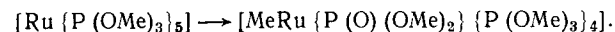
Ванадийные комплексы с алкилтриметилсилиламиным лигандом подвергаются перегруппировке с вовлечением в реакцию ванадийного атома кислорода [120]:



где R — третбутил, 1-адамантил. Например, исходный бутильный комплекс получается при взаимодействии $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ с $\text{Bu}^t\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ в гексане при -78°C . При повышении температуры до комнатной происходит перегруппировка с образованием бутилимидного комплекса.

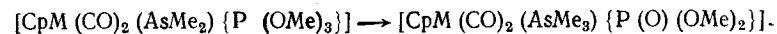
§ 7. ПРЕВРАЩЕНИЕ ФОСФИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ФОСФОНАТНЫЕ

В работах А. А. Гринберга и А. Д. Троицкой [121—123] показано, что внутрисферные триалкилфосфиты в комплексах платины(II), палладия(II) и родия(III) легко гидролизуются с образованием аниона $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2^-$ без разрыва связи металл—фосфор. В качестве другого продукта реакции получались соответствующие спирты. В последние годы появились сообщения о внутримолекулярном превращении алкилфосфитов в соответствующие фосфонаты [124, 125]. Так, в работе [124] установлено, что в результате термоллиза $[\text{Ru}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]$ при 120°C в гексане в запаянной ампуле в течение 24 ч количественно протекает реакция



В роли акцептора метильной группы в ней выступает рутений. Данную реакцию можно отнести к типу окислительного присоединения.

Комплексы $[\text{CrM}(\text{CO})_3(\text{AsMe}_2)]$ и $[\text{CrM}(\text{CO})_3(\text{SbMe}_2)]$ (где $\text{M} = \text{Mo}$, W) реагируют с $\text{P}(\text{OMe})_3$ с образованием $[\text{CrM}(\text{CO})_2(\text{AsMe}_2)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ и аналогичного сурьмяного соединения. Вследствие высокой нуклеофильности лигандов AsMe_2 и SbMe_2 к ним мигрируют метильные группы с образованием фосфонатных комплексов в соответствии с уравнением [126]



ЛИТЕРАТУРА

1. Treichel P. M., Johnson J. W. // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16, N 4. P. 749—753.
2. Rerek M. E., Basolo F. // Organometallics. 1984. Vol. 3, N 4. P. 647—665.
3. Casey C. P., O'Connor J. O., Haller K. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 5. P. 1241—1246.
4. Liotta F. J., Carpenter B. K. // Ibid. N 22. P. 6426—6427.
5. Goldschmidt Z., Gottlieb H. E., Almadhoun A. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 326, N 3. P. 405—412.
6. Ceccon A., Gambaro A., Venzo A. e. a. // Ibid. Vol. 327, N 1. P. 55—62.
7. Rieke R. D., Henry W. P., Arney J. S. // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26, N 3. P. 420—427.
8. Jorgensen S. M. // Z. anorg. Chem. 1894. Bd 5. S. 147—197.
9. Jackson W. G., Lawrence G. A., Lay P. A., Sargeson A. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 1. P. 70—72.
10. Burmeister J. L. // Coord. Chem. Rev. 1968. Vol. 3, N 2. P. 225—245.
11. Norbury A. H., Sinha A. I. P. // Quart. Rev. 1970. Vol. 24, N 1. P. 69—94.
12. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Булагаревич С. Б. // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 4. С. 648—678.
13. Norbury A. H. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1975. Vol. 17. P. 231—273.
14. Школьников Л. М., Шулам Е. А. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. 1977. Т. 12. С. 169—249.
15. Кукушкин Ю. Н. // Координац. химия. 1978. Т. 4, № 8. С. 1170—1178.

16. Hitchman M. A., Rowbottom G. L. // *Coord. Chem. Rev.* 1982. Vol. 42, N 1 P. 55—132.
17. Ferraro J. R., Fabbri L. // *Inorg. chim. acta.* 1978. Vol. 26, N 1. P. L15—L17.
18. Mares M., Palmer D. A., Kelm H. // *Ibid.* Vol. 27, N 2. P. 153—156.
19. Alexander R. D., Holper P. N. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1978. Vol. 14, N 8—9. P. 309—311.
20. Jackson W. G., Lawrence G. A., Lay P. A., Sargeson A. M. // *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19, N 4. P. 904—910.
21. Rindermann W., Van Eldik R. // *Inorg. chim. acta.* 1983. Vol. 68, N 1. P. 35—39.
22. Miyoshi K., Katoda N., Yoneda H. // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22, N 13. P. 1839—1843.
23. Шахматнейдер Т. П., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1984. Вып. 6, № 17. С. 8—14.
24. Kargol J. A., Lavin K. D., Creely R. W., Burmeister J. L. // *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19, N 6. P. 1515—1522.
25. Wei H. H., Ho L.-Z. // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, N 5. P. 624—627.
26. Bustin D. I., Rievaj M., Mocák J. // *Inorg. chim. acta.* 1978. Vol. 27, N 1. P. 59—66.
27. Dash A. C., El-Awady A. A., Harris G. M. // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20, N 10. P. 3160—3166.
28. Moritzen P. A., El-Awady A. A., Harris G. M. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 3. P. 313—318.
29. Beck F., Fehlhammer W. P., Beck W. // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 279, N 3. P. C22—C24.
30. Ellis W. R., Purcell W. L. // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21, N 2. P. 834—837.
31. Purcell W. L. // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22, N 8. P. 1205—1208.
32. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
33. Davies J. A. // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1981. Vol. 24. P. 115—187.
34. Davies J. A., Sood A. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 24. P. 4213—4214.
35. Seyferth D., Womack G. B., Song L.-C. e. a. // *Organometallics.* 1983. Vol. 2, N 7. P. 928—930.
36. Seyferth D., Womack G. B., Cowie M., Hames B. W. // *Organometallics.* 1983. Vol. 2, N 11. P. 1696—1698.
37. Кукушкин Ю. Н., Осокин А. И., Данилина Л. И., Котельников В. П. // *ЖНХ.* 1979. Т. 24, № 8. С. 2180—2182.
38. Gibson J. A. E., Cowie M. // *Organometallics.* 1984. Vol. 3, N 5. P. 984—996.
39. Gerdau T., Kramolowsky R. // *Z. Naturforsch.* 1982. Bd 37b, H. 3—4. S. 332—335.
40. Tolman C. A. // *Chem. Rev.* 1977. Vol. 77, N 3. P. 313—348.
41. Кукушкин Ю. Н., Панина Н. С., Яковлев В. Н. // *Координац. химия.* 1985. Т. 11, № 5. С. 579—590.
42. Mink J., Goggin P. // *Kem. közl.* 1982. Vol. 57, N 3—4. P. 345—367.
43. Hayter R. G., Humiec F. S. // *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4, N 12. P. 1701—1704.
44. Coussmaker C. R. C., Hutchinson M. H., Mellor J. R. e. a. // *J. Chem. Soc.* 1961. N 7. P. 2705—2713.
45. Brouning M. C., Davies R. F. B., Morgan D. J. e. a. // *J. Chem. Soc.* 1961. N 11. P. 4816—4823.
46. Chakravorty A., Pennessy J. P., Holm R. H. // *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4, N 1. P. 26—33.
47. Eaton D. R., Phillips W. D., Caldwell D. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1963. Vol. 85, N 4. P. 397—406.
48. Chakravorty A., Holm R. H. // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, N 7. P. 1010—1015.
49. Everett G. W., Holm R. H. // *Proc. Chem. Soc.* 1964. N 7. P. 238—239.
50. Van Hecke G. R., Horrocks W. DeW. // *Inorg. Chem.* 1966. Vol. 5, N 11. P. 1968—1975.
51. Pignolet L. H., Horrocks W. D., Holm R. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92, N 7. P. 1855—1863.

52. La Mar G. N., Sherman E. O. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92, N 9. P. 2691—2699.
53. Richardson F. S., Shillady D. D., Waldrop A. // *Inorg. chim. acta.* 1971. Vol. 5, N 2. P. 279—289.
54. Ihara Y., Tsuchiya R. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1980. Vol. 53, N 6. P. 1614—1617.
55. Tsuchiya R., Kyuno E., Uehara A. e. a. // *Chem. Lett.* 1976. N 9. P. 911—914.
56. Ihara Y., Kamishima T., Tsuchiya R. // *Thermochim. acta.* 1983. Vol. 67, N 1. P. 23—34.
57. Ihara Y., Tsuchiya R. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1984. Vol. 57, N 10. P. 2829—2831.
58. Uehara A., Ozutsumi K., Furumoto H. e. a. // *Thermochim. acta.* 1985. Vol. 87, N 2. P. 303—312.
59. Godfrey A. F., Beattie J. K. // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22, N 25. P. 3794—3798.
60. Sacconi L., Nannelli P., Nazdi N., Campigli U. // *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4, N 7. P. 943—948.
61. Bhattacharya S. N., Senoff C. V. // *Inorg. chim. acta.* 1980. Vol. 41, N 1. P. 667—669.
62. Bloomquist D. R., Willett R. D. // *Coord. Chem. Rev.* 1982. Vol. 47, N 1—2. P. 125.
63. Кукушкин Ю. Н., Базурева С. И., Душин Р. Б. // *ЖНХ.* 1977. Т. 22, № 5. С. 1419—1421.
64. Falk L. C., Link R. G. // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, N 2. P. 215—216.
65. Pfeil A., Dasgupta T. P., Palmer D. A., Kelm H. // *Inorg. chim. acta.* 1980. Vol. 44, N 1. P. L23—L24.
66. Walton R. A., Whyman R. // *J. Chem. Soc. A.* 1968. N 6. P. 1394—1398.
67. Cheng K., Foxman B. M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99, N 21. P. 8102—8103.
68. Motes S. Пат. США 4.170.591 (1979).
69. Кукушкин Ю. Н., Курский И. Г., Украинцев В. Б., Струков В. В. // *ЖНХ.* 1980. Т. 25, № 5. С. 1270—1273.
70. Украинцев В. Б., Краснов Б. А., Яковлев С. В. и др. // *ЖОХ.* 1985. Т. 55, № 12. С. 2712—2716.
71. Украинцев В. Б., Яковлева Е. В., Кукушкин Ю. Н. // *ЖОХ.* 1984. Т. 54, № 7. С. 1587—1592.
72. Украинцев В. Б., Яковлева Е. В., Кукушкин Ю. Н. // *ЖОХ.* 1984. Т. 54, № 11. С. 2423—2426.
73. Украинцев В. Б., Яковлев С. В., Кукушкин Ю. Н. // *ЖОХ.* 1983. Т. 53, № 10. С. 2292—2296.
74. Украинцев В. Б., Яковлев С. В., Кукушкин Ю. Н. // *ЖОХ.* 1985. Т. 55, № 11. С. 2572—2577.
75. Green J. C., Green L. H., Morley C. P. // *Organometallics.* 1985. Vol. 4, N 7. P. 1302—1305.
76. Mintz E. A., Ward A. S., Tice D. S. // *Ibid.* P. 1308—1310.
77. King R. E., Miller S. B., Knobler C. B., Hawthorne M. F. // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22, N 24. P. 3548—3554.
78. Gudat D., Niecke E. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. N 1. P. 10—11.
79. Hoel E. L. // *Organometallics.* 1986. Vol. 5, N 3. P. 587—588.
80. Hoel E. L., Ansell G. B., Leta S. // *Organometallics.* 1986. Vol. 5, N 3. P. 585—587.
81. Кукушкин Ю. Н., Врублевская Л. В., Исачкина Т. С., Постникова Е. С. // *ЖНХ.* 1982. Т. 27, № 5. С. 1250—1253.
82. Curtis N. F. // *J. Chem. Soc.* 1960. N 11. P. 4409—4413.
83. Blight M. M., Curtis N. F. // *J. Chem. Soc.* 1962. N 4. P. 1204—1207.
84. Blight M. M., Curtis N. F. // *J. Chem. Soc.* 1962. N 8. P. 3016—3020.
85. Curtis N. F., House D. A. // *Chem. Ind.* 1961. N 42. P. 1708—1709.
86. House D. A., Curtis N. F. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84, N 17. P. 3248—3250.
87. House D. A., Curtis N. F. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86, N 2. P. 223—225.

88. *Curtis N. F., House D. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, N 7. P. 1331—1334.
89. *Cramer R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, N 21. P. 4717—4727.
90. *Cramer R., Lindsey R. V.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88, N 15. P. 3534—3544.
91. *Vaska L.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1966. Vol. 1, N 2. P. 89—91.
92. *Мусеев И. И.* π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 240 с.
93. *Clark H. C., Jablonski C. R.* // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13, N 9. P. 2213—2218.
94. *Clark H. C., Jablonski C., Halpern J. e. a.* // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13, N 6. P. 1541—1543.
95. *Werner H., Werner R.* // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 174, N 3. P. C63—C64.
96. *McCarthy T. J., Nurro R. G., Whitesides G. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol. 103, N 12. P. 3396—3403.
97. *Koga N., Obara S., Kitaura K., Morokuma K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 24. P. 7109—7116.
98. *Alibrandi G., Minniti D., Romeo R. e. a.* // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 291, N 1. P. 133—137.
99. *Brainard R. L., Whitesides G. M.* // Organometallics. 1985. Vol. 4, N 9. P. 1550—1557.
100. *Кукушкин Ю. Н., Данилина Л. И.* // Координац. химия. 1982. Т. 8, № 1. С. 8—21.
101. *Statton G. L., Ramey K. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88, N 6. P. 1327—1328.
102. *Innorta G., Torroni S., Foffani A., Perugini D.* // Inorg. chim. acta. 1986. Vol. 112, N 2. P. 183—187.
103. *Mukhedkar V. A., Kavathekar B. J., Mukhedkar A. J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37, N 2. P. 483—485.
104. *Burgess J., Hunt M. M., Kemmitt R. D. W.* // J. Organomet. Chem. 1977. Vol. 134, N 1. P. 131—137.
105. *Kubas G. J., Rayan R. R., Wroblewski D. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 6. P. 1339—1341.
106. *Кукушкин Ю. Н.* // Координац. химия. 1986. Т. 12, № 2. С. 147—160.
107. *Slack D. A., Egglestone D. L., Baird M. C.* // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 146, N 1. P. 71—76.
108. *Bennett M. A., Jeffery J. C.* // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, N 12. P. 3763—3767.
109. *Bennett M. A., Jeffery J. C., Robertson G. B.* // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 2. P. 323—330.
110. *Heck R. F., Breslow D. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, N 16. P. 4438—4439.
111. *Kubota M., Phillips D. A., Jacobsen J. E.* // J. Coord. Chem. 1980. Vol. 10, N 1/2. P. 125—128.
112. *Wilson C. J., Green M., Mawby R. J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 12. P. 1293—1296.
113. *Кукушкин Ю. Н., Данилина Л. И.* // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 2. С. 163—200.
114. *Brinkman K. C., Vaughn G. D., Gladysz J. A.* // Organometallics. 1982. Vol. 1, N 8. P. 1056—1060.
115. *Черняев И. И., Назарова Л. А., Миронова А. С.* // ЖНХ. 1961. Т. 6, № 11. С. 2444—2450.
116. *Keene F. R., Salmon D. J., Meyer T. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 7. P. 2384—2387.
117. *Хохряков К. А., Григоров Е. И., Панина Н. С. и др.* // Координац. химия. 1987. Т. 13, № 2. С. 237—241.
118. *Кукушкин Ю. Н., Григоров Е. И., Хохряков К. А. и др.* // Координац. химия. 1984. Т. 10, № 4. С. 543—546.
119. *Lee G. R., Cooper N. J.* // Organometallics. 1985. Vol. 4, N 4. P. 794—796.

120. *Nugent W. A., Harlow R. L.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. N 7. P. 342—343.
121. *Гринберг А. А., Троицкая А. Д.* // Изв. АН СССР. Отдел. хим. наук. 1944. № 4. С. 178—184.
122. *Левшина Г. А., Троицкая А. Д.* // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1965. Вып. 34. С. 29—33.
123. *Юрченко Э. Н., Троицкая А. Д., Грачева Л. С., Альт Л. Я.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10. С. 2153—2155.
124. *Alex R. F., Pomeroy R. K.* // Organometallics. 1982. Vol. 1, N 3. P. 453—457.
125. *Aygen S., Van Eldik R.* // Organometallics. 1987. Vol. 6, N 5. P. 1080—1084.
126. *Malisch W., Janta R.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 1978. Vol. 17, N 2. P. 221—223.

Best wishes

Brice Bosnich

ГЛАВА 11

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одной из важных задач координационной химии является установление закономерностей в процессах геометрической изомеризации комплексных соединений. Выделение общих черт в таких перегруппировках для комплексов различного типа позволяет предсказывать наиболее вероятный продукт реакции. Это является важным для целенаправленного синтеза изомерных соединений, которые часто обладают различной реакционной способностью или различной каталитической и биологической активностью.

Комплексы платины и палладия являются кинетически инертными, и во многих случаях геометрические изомеры удается выделить в индивидуальном состоянии. Не случайно, что большое число работ по реакциям геометрической изомеризации выполнено на соединениях именно этих металлов. Для предсказания направления перегруппировки лигандов в комплексах платины(II) и палладия(II), приводящей к изомеризации, в середине 60-х годов был сформулирован «принцип антисимбиоза», основанный на теории ЖМКО Пирсона. Согласно этому принципу, «мягкие» лиганды, координированные к «мягкому» иону металла, избегают занимать трансположение друг к другу [1—3].

Следующее обобщение было сформулировано в конце 70-х годов и получило название «правила термической изомеризации комплексов платины(II) и палладия(II)» [4—7]. Данное правило основано на трансвлиянии лигандов. В соответствии с ним, для предсказания направления геометрической изомеризации в качестве индикаторного необходимо выбрать нейтральный лиганд низкого трансвлияния. Изомеризация протекает в направлении образования комплекса, в котором этот лиганд будет располагаться против другого лиганда с наименьшим трансвлиянием. Правило описывает направление изомеризации как в твердой фазе, так и в растворе.

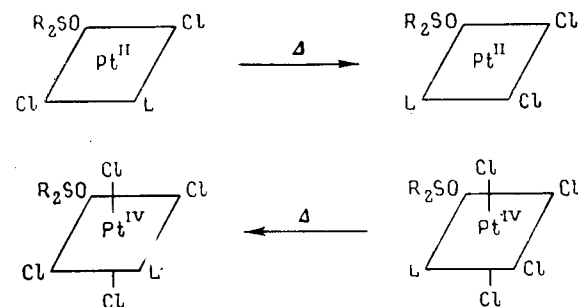
Таким образом, как «принцип антисимбиоза», так и «правило термической изомеризации» связывают направление перегруппировки с электронными характеристиками лигандов в молекулах комплексов плоскоквадратного типа. Данные правила не всегда выполняются в случае соединений платины(IV) и палладия(IV). Действительно, известно, что в комплексах октаэдрического типа ряды относительного трансвлияния лигандов оказываются иными, чем в соединениях платины(II) и палладия(II) [8—10]. С одной стороны, статическое трансвлияние может измениться с изменением электронной конфигу-

рации центрального атома. С другой стороны, динамическое трансвлияние является эффектом переходного состояния, которое должно по-разному стабилизироваться в комплексах октаэдрического и плоскоквадратного типов.

Авторы книги [7] отмечают, что им не удалось выделить общих черт в направлении геометрической изомеризации комплексов октаэдрического типа. В частности, направление термической изомеризации в комплексах платины(IV) в ряде случаев не описывается ни принципом «антисимбиоза», ни «правилом термической изомеризации». Однако в настоящее время появились факты, которые свидетельствуют о том, что в большинстве случаев комплексы Pt(IV), а также октаэдрические комплексы других металлов в относительно высоких степенях окисления центральных атомов подвергаются цистрансизомеризации независимо от природы координированных лигандов. В данной главе проанализированы экспериментальные данные по процессам геометрической изомеризации октаэдрических комплексов.

§ 1. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV) С КООРДИНИРОВАННЫМИ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДАМИ И ДИАЛКИЛСУЛЬФИДАМИ

Сульфоксидные комплексные соединения платины(II) сыграли важную роль в формулировке «правила термической изомеризации». На широком круге объектов показано, что соединения типа $[Pt(алкил)_2SOLX_2]$ (L — различные алифатические или гетероциклические амины, X=Cl, Br [11—16]; L=Me₂SO, Et₂SO, X=Cl [17]) подвергаются транс- → цисизомеризации как в твердой фазе [11—15], так и в растворе [16, 17]. Экспериментальные данные по процессам изомеризации в сульфоксидных или сульфоксидаминных комплексах платины(IV) показывают, что эти соединения подвергаются направленному дис- → транспревращению. То есть, процессы изомеризации генетически связанных соединений платины(II) и платины(IV) протекают в различных направлениях:



Так, в работах [18, 19] установлено, что при нагревании в твердой фазе комплексов *цис*-[Pt(R₂SO)₂Cl₄] (R=Me, Et; R₂=(CH₂)₄) происходит изомеризация в соединения трансконфигурации. Результаты работы [20] свидетельствуют о том, что при нагревании в твердой фазе комплексов *цис*-[Pt(R₂SO)AX₄] (R=Me, Et; A=метиламин, этиламин, диметиламин, пиперидин, пиридин, 2- и 4-метилпиридин; X=Cl, Br — не во всех возможных сочетаниях) происходит плавление, а затем изомеризация в трансформу. Комплексы *транс*-[Pt(R₂SO)·AX₄] имеют более высокую температуру плавления и выкристаллизовываются из расплава, несмотря на повышение температуры. Образующиеся в результате изомеризации соединения *транс*-[Pt(R₂SO)AX₄] были получены также встречным синтезом при окислении соответствующих соединений платины(II) хлором или бромом в хлороформе.

Исключением из общего характера процессов изомеризации комплексов типа [Pt(R₂SO)AX₄] является термическое поведение соединения *транс*-[Pt(ДМСО)(NH₃)Cl₄]. Данное вещество при 180 °C в течение нескольких часов полностью переходит в комплекс *цис*конфигурации. Следует отметить, что комплексы *цис*-[Pt(R₂SO)AX₄] (включая и аммиачный) подвергаются *цис* → *транс* превращению при нагревании в растворе нитрометана. В случае хлоридных комплексов типа [Pt(R₂SO)ACl₄] (R=Me, A=аммиак, метиламин, этиламин, пиперидин; R=Et, A=аммиак) в растворе устанавливается равновесие между *цис*- и *транс* формами, смещенное в сторону *транс*изомера. Во всех остальных случаях *цис* → *транс*перегруппировка протекает нацело.

Согласно данным В. Ю. Кукушкина, при хлорировании суспензии *цис*-[Pt(ДМСО)(MeCN)Cl₂] в дихлорметане в твердую фазу с выходом, близким к количественному, выделяется комплекс *цис*-[Pt(ДМСО)·(MeCN)Cl₄]. Установлено, что последнее соединение при нагревании в твердой фазе разлагается с образованием смеси продуктов неустойчивого строения. Однако при его растворении в ацетонитриле при 20 °C происходит изомеризация в соответствующий комплекс трансконфигурации.

В 1930 г. Дру с сотрудниками [21] установили, что соединения *цис*-[Pt(Et₂S)₂Cl₄], *цис*-[Pt(Et₂S)₂Br₄] и *цис*-[Pt(Et₂S)₂Cl₂Br₂] при нагревании в твердой фазе плавятся, изомеризуются и из расплава выкристаллизовываются комплексы трансконфигурации, которые имеют более высокую температуру плавления. Данные Дру были подтверждены в более поздней работе [22]. В ней установлено, что *цис*-[Pt(Et₂S)₂Cl₄] при нагревании в твердой фазе или растворе спиртов быстро переходит в *транс*-[Pt(Et₂S)₂Cl₄]. Процесс *цис* → *транс* изомеризации комплексов [Pt(R₂S)₂Cl₄] (R=Me, Et; R₂=(CH₂)₄, (CH₂)₂O(CH₂)₂) был исследован термогравиметрически в работах [18, 19]. Перечисленные комплексы трансконфигурации были получены препаративно в условиях изотермического нагревания соответствующих соединений *цис*конфигурации.

§ 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV) С КООРДИНИРОВАННЫМИ АМИНАМИ, НИТРИЛАМИ И ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ

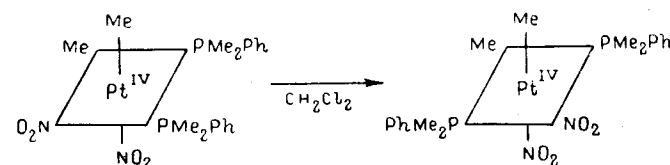
Авторы книги [7] при анализе экспериментальных данных работы [23] пришли к выводу, что при нагревании в твердой фазе комплекс *цис*-[PtPy₂Br₄] изомеризуется в соответствующий *транс*изомер. В. Б. Украинцевым установлено, что комплекс платины(IV) с коор-

динированными молекулами азиридина *цис*-[Pt(NHCH₂(CH₂)₂Cl)₄], суспендированный в 2 н. соляной кислоте при 20 °C, изомеризуется за 12 ч в соединение трансконфигурации.

Изомерные комплексные соединения могут иметь различную растворимость, и при концентрировании наименее растворимая форма может выкристаллизовываться из раствора. Например, В. Ю. Кукушкиным показано, что в растворе ацетонитрила комплексы [Pt(MeCN)LCl₄] (L=Py, MeCN) существуют в виде равновесной смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Последние обладают относительно низкой растворимостью и выделяются в твердую фазу.

Исключением из общего направления изомеризации октаэдрических комплексов типа [PtLL'X₄] является перегруппировка комплексов [Pt(NH₃)₂X₄] (X=Cl, Br). Так, Л. К. Шубочкиным [24] было показано, что нагревание в твердой фазе данных соединений трансконфигурации приводит к образованию *цис*-[Pt(NH₃)₂X₄].

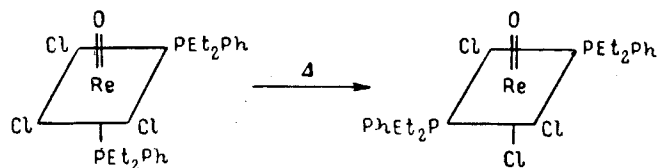
Авторам известны лишь два примера изомеризации бисфосфиновых комплексов платины (IV). Так, в работе [25] установлено, что в растворе дихлорметана протекает изомеризация соединения *цис*, *цис*, *цис*-[Pt(PMe₂Ph)₂(Me)₂(NO₂)₂] в направлении образования комплекса, в котором фосфиновые лиганды располагаются в *транс*положении друг к другу:



В работе [26] с помощью метода циклической вольтамперометрии были исследованы комплексы *цис*- и *транс*-[Pt(PR₃)₂Cl₂] (PR₃=PEt₃; PMe_xPh_(3-x), x=1—3). Двухэлектронное окисление этих соединений в растворе ацетонитрила на платиновом электроде приводит к комплексам типа [Pt(PR₃)₂(MeCN)₂Cl₂]²⁺. В работе [26] установлено, что комплексы *цис*, *транс*, *цис*-[Pt(PR₃)₂(MeCN)₂Cl₂]²⁺ в растворе MeCN изомеризуются в *транс*, *транс*, *транс*-[Pt(PR₃)₂(MeCN)₂Cl₂]²⁺.

§ 3. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ, РОДИЯ И ОСМИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ТИПА В ВЫСОКИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА

Рассмотренные в предыдущих разделах примеры *цис* → *транс* геометрической изомеризации касались лишь соединений платины(IV). Имеющиеся в настоящее время литературные данные показывают, что такое направление процесса перегруппировки характерно и для комплексов других металлов октаэдрического типа, в которых центральный атом находится в относительно высоких степенях окисления. Так, в работе [27] исследована твердофазная термическая изомеризация фосфинового комплекса рения(V). Установлено, что при нагревании имеет место превращение *цис*-[ReO(PEt₂Ph)₂Cl₃] в соответствующий *транс*изомер:



С таким направлением изомеризации комплекса [ReO(PEt₂Ph)₂Cl₃] согласуется другой экспериментальный факт. Он состоит в том, что взаимодействие K₂[ReOCl₅] с трифенилфосфином в водно-ацетоновом растворе HCl при 0 °C приводит к *цис*-[ReO(PPh₃)₂Cl₃], тогда как при нагревании образуется *транс*изомерное соединение [28].

Примеры *цис* → *транс*перегруппировок в комплексных соединениях родия(III) содержатся в работах [29, 30]. Установлено, что при нагревании *цис*-[RhA₃] (HA — глицин, аланин) протекает твердофазная *цис* → *транс*изомеризация [29]. Продукты превращения были выделены препаративно и охарактеризованы химическими и физико-химическими методами. В [30] сообщается, что соединение родия(III) K₃[Rh(NH₂SO₃)₂Cl₄] при термоллизе в твердой фазе превращается в *транс*изомер.

В работе [31] отмечено, что генерированный в электрохимической реакции диоксокомплекс *цис*-[Os(O)₂Viру₂]²⁺ в растворе ацетонитрила быстро превращается в соединение *транс*конфигурации. Изомеризация в направлении образования *транс*комплекса согласуется с тем фактом, что все ранее полученные мономерные диоксокомплексы осмия(VI) имели *транс*строение.

Многочисленные примеры редокс-индуцированной геометрической изомеризации октаэдрических комплексов различных металлов содержатся в следующем разделе данной главы.

§ 4. ИЗМЕНЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ЛИГАНДОВ ПРИ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) В Pt(IV). РЕДОКС-ИНДУЦИРОВАННАЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ТИПА

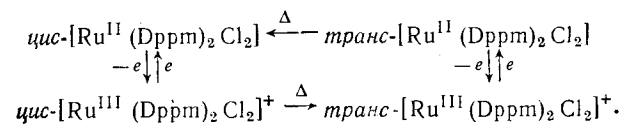
Традиционно принято считать, что относительное расположение лигандов L и L' в комплексах платины(II) [PtLL'X₂] не меняется при окислении [32, 33]. Однако известно несколько примеров, когда окисление соединений платины(II) *цис*конфигурации дает *транс*комплексы платины(IV).

По-видимому, первыми об изменении относительного расположения лигандов при окислении комплексов платины(II) сообщили А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов в 1941 г. [34]. Ими было показано, что при взаимодействии [Pt(NH₃)₂Br₂] и [Pt(NH₃)₂Br₄] образуется молекулярное соединение [Pt(NH₃)₂Br₂][Pt(NH₃)₂Br₄], которое имеет *транс*, *транс*конфигурацию и получается независимо от того, что вводится в реакцию *цис*- или *транс*-[Pt(NH₃)₂Br₂]. В работе [35] установлено, что при окислении *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] в воде образуется молекулярное соединение *цис, транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂][Pt(NH₃)₂(OH)₂Cl₂]. Эти данные частично согласуются с результатами работы [34].

Изменение относительного расположения лигандов при окислении платины(II) наблюдалось и на комплексах другого типа. Так, в уже упомянутой работе Паддефетта [25] при окислении комплекса *цис*-[Pt(PMe₂Ph)₂(Me)₂] диоксидом азота в бензоле образуется соединение *транс, цис, цис*-[Pt(PMe₂Ph)₂(Me)₂(NO₂)₂].

В работе [18] установлено, что при окислении *цис*-[Pt(ДМСО)₂Cl₂] молекулярным хлором в бензоле получается *цис*-[Pt(ДМСО)₂Cl₄]. К сожалению, в [18] не приводится подробных условий эксперимента. Полученные В. Ю. Кукушкиным и Е. Ю. Паньковой данные свидетельствуют о том, что при хлорировании комплексов как *цис*-, так и *транс*-[Pt(ДМСО)₂Cl₂] в бензоле, дихлорметане или ацетонитриле образуется одно и то же соединение. Из данных ИК-спектров в области колебаний связи Pt—Cl следует, что оно имеет *транс*конфигурацию.

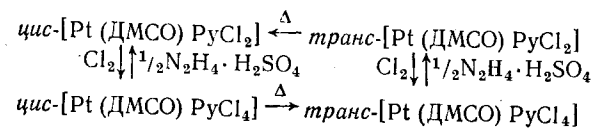
Изменение относительного расположения лигандов при реакциях окисления комплексов платины(II) в соединения платины(IV) имеет аналогии в химии октаэдрических комплексов других переходных металлов. В частности, эффектный пример редокс-индуцированной *цис* → (*транс*)*изомеризации приводится в работе М. Мейера [36]. В ней методом циклической вольтамперометрии исследованы изомеры комплексов [Ru(Dppm)₂Cl₂]^{0/+} и установлена следующая схема их взаимных превращений:



Таким образом, при низком состоянии окисления иона рутения термодинамически стабильным является *цис*-[Ru^{II}(Dppm)₂Cl₂], тогда

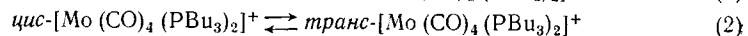
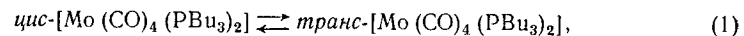
Исходный комплекс	Продукт реакции	Окислитель	Растворитель	Литература
$\text{цис-}[\text{M}(\text{CO})_2(\text{P}-\text{P})_2]^{z+}$ $z=0$; M=Mo, W; P=P=Dppe $z=0$; M=Mo; P=P=Dppe $z=0$; M=Cr, Mo, W; P=P=Dppm $z=0$; M=Cr, Mo; P=P=Dmpe $z=0$; M=Mn; P=P=Dppe $z=1$; M=Mn; P=P=Dppe $z=1$; M=Mn; $1/2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$ $\text{цис, цис-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}-\text{P})\text{X}]$ $\text{P}=1/2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{OMe})_3$, PMe_2Ph ; $\text{X}=\text{Br}$ $\text{P}=\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{P}-\text{P}=\text{Dppm}$; $\text{X}=\text{CN}$ $\text{P}=1/2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{X}=\text{Br}$ $\text{P}=\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{P}-\text{P}=\text{Dppm}$; $\text{X}=\text{Br}$, SCN , CN $\text{P}=\text{P}(\text{OR})_3$, $\text{PPh}(\text{OMe})_2$; $\text{P}-\text{P}=\text{Dppm}$, Dppe ; $\text{X}=\text{Br}$ $\text{цис, цис-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}-\text{P})\text{L}]^+$ $\text{P}=1/2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$; $\text{L}=\text{MeCN}$ $\text{P}=1/2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{L}=\text{MeCN}$ $\text{P}=\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{P}-\text{P}=\text{Dppm}$; $\text{L}=\text{MeCN}$, MeNC $\text{цис, цис-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph})_2 \cdot (\text{MeCN})_2] (\text{PF}_6)$ $\text{цис-}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CNBu})_4]$ $\text{цис-}[\text{Co}^{II}(\text{иминодиацетато})_2]^{2-}$	$\text{транс-}[\text{M}(\text{CO})_2(\text{Dppe})_2] (\text{I}_3)$ $\text{транс-}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Dppe})_2]^+$ $\text{транс-}[\text{M}(\text{CO})_2(\text{Dppm})_2]^+$ $\text{транс-}[\text{M}(\text{CO})_2(\text{Dmpe})_2] (\text{BF}_4)$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Dppe})_2]^+$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Dppe})_2]^{2+}$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph})_4] (\text{PF}_6)_2$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3\text{Br}] (\text{PF}_6)$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\text{Dppm}(\text{CN})] (\text{PF}_6)$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\text{Br}]^+$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{Dppm})(\text{X})] (\text{BF}_4)$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{P}-\text{P})\text{Br}]^+$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph})_3(\text{MeCN})] (\text{PF}_6)_2$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{MeCN})]^{2+}$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{Dppm})\text{L}] (\text{PF}_6)_2$ $\text{транс-}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph})_2(\text{MeCN})_2] (\text{PF}_6)_2$ $\text{все — транс-}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2(\text{CNR}')_2]^+$ $\text{транс-}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CNBu})_4]^+$ $\text{транс-}[\text{Co}^{II}(\text{иминодиацетато})_2]^{2-}$	I_2 O_2 эл. хим. AgBF_4 NO_2 , KMnO_4 , HNO_3 , Br_2 NO^+PF_6^- NO^+PF_6^- NO^+PF_6^- NO_2 , NO^+PF_6^- NO_2 , NO^+PF_6^- NO^+PF_6^- NO_2 , NO^+PF_6^- NO_2 , NO^+PF_6^- NO^+PF_6^- эл. хим. эл. хим. эл. хим.	CH_3Cl_2 THF MeNO_2 , CH_3Cl_2 MeCN CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 H_2O	[37] [38] [39, 40] [41] [42] [43] [44] [44] [45] [42] [46] [47] [48] [42] [46] [48] [49, 50] [49] [51]

как при высоком состоянии окисления предпочтительно стабилизируется комплекс трансконфигурации. Аналогичные схемы редокс-индуцированной $\text{цис} \rightarrow (\text{транс})^+$ и $\text{фац} \rightarrow (\text{мер})^+$ изомеризации установлены для октаэдрических комплексов кобальта(III), марганца(I, II), хрома(I), молибдена(I) и вольфрама(I) (см. таблицу). Нам представляется, что схема превращений комплексов $[\text{Ru}(\text{Dppm})_2\text{Cl}_2]^{0/+}$, приведенная в [36], аналогична схеме реакций, изученной для комплексов платины. Например:



Таким образом, из приведенного фактического материала следует, что изомеризация комплексов октаэдрического типа и особенно комплексов в высоких степенях окисления центрального атома, как правило, протекает в направлении образования более симметричных соединений. Причины, обуславливающие процессы перегруппировки в растворе и в твердой фазе, могут совпадать, но могут и различаться. По-видимому, движущей силой, определяющей изомеризацию в растворе, является ослабление электронных эффектов координированных нейтральных лигандов при увеличении степени окисления иона комплексобразователя. В связи с этим должно произойти относительное усиление эффекта стерического отталкивания цисрасположенных лигандов. При изомеризации в твердой фазе, помимо перечисленных факторов, на направление процесса значительное влияние может оказать различие в энергиях кристаллической решетки изомеров. Рассмотрим эти факторы подробнее.

Толман в обзорной статье [52] на примере фосфиновых комплексов различных металлов рассматривает влияние электронных и стерических эффектов на положение цистрансравновесия некоторых изомерных соединений. Он считает, что при прочих равных условиях стерическое отталкивание цисрасположенных лигандов сказывается на смещении равновесия в сторону трансизомерной формы. Яркие примеры разнонаправленного действия электронных и стерических эффектов в комплексах октаэдрического типа содержатся в работах [53, 54]. В частности, в [53] показано, что карбонилфосфиновые комплексы типа $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2$ существуют в растворе в виде равновесной смеси цис- и трансформ. Авторы [53] считают, что с электронных позиций для данных комплексов цисконфигурация является предпочтительной. Однако транскомплекс может оказаться термодинамически более устойчивым вследствие стерического расталкивания крупных фосфиновых лигандов. Действительно, константа равновесия $K = [\text{транс}]/[\text{цис}]$ процесса изомеризации падает в ряду лигандов PR_3 следующим образом: $\text{PBu}_3 > \text{P}(\text{OPh})_3 > \text{P}(\text{OMe})_3$. В этом же направлении уменьшаются величины стерических параметров θ фосфиновых лигандов [52]. Сравнение констант равновесия реакций (1) и (2):



— проведено в работе [54]. Установлено, что константа равновесия для реакции (2) примерно на порядок больше таковой для реакции (1). По мнению авторов [53], это связано с тем, что с повышением степени окисления центрального атома электронные эффекты, обуславливающие стабилизацию цисизомера, ослабевают и факторы стерического расталкивания становятся доминирующими. С данной точки зрения можно предположить, что электронные эффекты в комплексах платины(IV) по сравнению с соединениями платины(II) также должны ослабевать. Это может привести к тому, что стерические факторы в большей степени, чем электронные, будут определять направление процесса изомеризации. Поэтому расталкивание цисрасположенных лигандов в комплексах платины(IV) должно приводить к цис- → трансизомеризации.

Необходимо отметить, что тенденция к цис- → трансизомеризации должна усиливаться для металлов одной подгруппы при переходе снизу вверх. Такое явление Толман [52] объясняет уменьшением радиуса центрального атома у комплексов легких металлов и возрастанием стерических препятствий для образования соединений цисконфигурации. Вместе с тем можно предположить, что стабилизации трансизомеров в комплексах легких металлов способствуют также и электронные факторы. Так, при переходе в пределах подгруппы элементов от более тяжелых металлов к более легким ослабевает π -дающее взаимодействие иона металла с лигандом и, как следствие уменьшается взаимное влияние трансрасположенных лигандов.

В ряде случаев процессы термической геометрической изомеризации протекают без участия растворителя, в твердой фазе или расплаве. На направление таких процессов, помимо электронных и стерических факторов, существенное влияние должно оказывать различие в энергиях кристаллической решетки (ЭКР) изомеров. Данные об ЭКР изомерных комплексных соединений в литературе практически отсутствуют. Однако косвенно о них можно судить по температурам плавления веществ. Известно, что температуры плавления соединений коррелируют с их ЭКР или энергией атомизации [55]. Пример того, как различие в температурах плавления изомеров сказывается на направлении геометрической изомеризации, получен в уже упомянутой работе [20]. В ней исследовался процесс термической изомеризации комплексов типа $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{ACl}_4]$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et ; $\text{A}=\text{разнообразные амины}$). Результаты [20] свидетельствуют о том, что при нагревании в твердой фазе комплексов $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{ACl}_4]$ ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{A}=\text{пиридин}$, 2- и 4-метилпиридин, этиламин, пиперидин; $\text{R}=\text{Et}$, $\text{A}=\text{пиридин}$, 2- и 4-метилпиридин, диметиламин, пиперидин) происходит плавление, а затем изомеризация в трансформу. Соответствующие комплексы $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{ACl}_4]$ имеют температуры плавления в среднем на 20—30 °C выше, чем циссоединения, и выкристаллизовываются из расплава, несмотря на повышение температуры. В комплексах $[\text{Pt}(\text{DMCO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$ температура плавления цисизомера ока-

зывается выше, чем у трансоединения, и при нагревании в твердой фазе комплекс $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{DMCO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$ изомеризуется в соответствующий цисизомер.

В [20] также показано, что необычным образом протекает процесс термического превращения комплексов цис- и $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{DMCO}) \cdot (\text{NH}_2\text{Me})\text{Cl}_4]$. Так, при параллельном нагревании в капиллярах температуры плавления изомеров $[\text{Pt}(\text{DMCO})(\text{NH}_2\text{Me})\text{Cl}_4]$ оказываются довольно близкими. Прогревание как цис-, так и трансформы комплекса при одной и той же температуре в обоих случаях дает смесь цис- и трансоединений $[\text{Pt}(\text{DMCO})(\text{NH}_2\text{Me})\text{Cl}_4]$ примерно в равных количествах.

По-видимому, в рассмотренных случаях направление процесса изомеризации определяется не столько электронными и стерическими факторами, сколько различием в температурах плавления изомеров. Можно предположить, что процесс перегруппировки протекает в направлении образования изомера, характеризующегося более высокой температурой плавления, и этот фактор имеет существенное значение в процессе изомеризации комплексов как в твердой фазе, так и в расплаве.

В литературе существуют подходы, которые позволяют связать температуру плавления с симметрией молекул. Один из них вытекает из правила Оствальда и состоит в том, что если вещество может кристаллизоваться из расплава в нескольких модификациях, то образуется наиболее симметричная форма [55, 56]. Другой подход следует из закона полиморфизма: наиболее симметричная модификация вещества должна иметь и более высокую температуру плавления [55, 56]. Переноса эти подходы на координационные соединения, можно сделать заключение о высокой вероятности того, что транскомплексы октаэдрического типа, обладающие большей симметрией, будут иметь и более высокую температуру плавления, чем соответствующие соединения цисконфигурации. Следовательно, для термической геометрической изомеризации комплексов октаэдрического типа в твердой фазе или расплаве должна преимущественно проявляться цис- → трансперегруппировка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jørgensen C. K. // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, N 8. P. 1201—1202.
2. Pearson R. G. // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12, N 3. P. 712—713.
3. Davies J. A., Hartley F. R. // Chem. Rev. 1981. Vol. 81, N 1. P. 79—90.
4. Кукушкин Ю. Н. // Координац. химия. 1979. Т. 5, № 12. С. 1856—1865.
5. Кукушкин Ю. Н. // Координац. химия. 1982. Т. 8, № 2. С. 201—204.
6. Кукушкин Ю. Н., Буданова В. Ф., Седова Г. Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 176 с.
7. Кукушкин Ю. Н., Ходжаев О. Ф., Буданова В. Ф., Парпиев Н. А. Термолит координационных соединений. Ташкент: Фан, 1986. 198 с.
8. Кукушкин Ю. Н., Боболоджаев Р. И. Закономерность трансвращения И. И. Черняева. М.: Наука, 1977. 184 с.
9. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 456 с.

10. Appleton T. G., Clark H. C., Manzer L. E. // *Coord. Chem. Rev.* 1973. Vol. 10, N 2. P. 335—358.
11. Кукушкин Ю. Н., Вязьменский Ю. Э., Зорина Л. И., Пазухина Ю. Л. // *ЖНХ*. 1968. Т. 13, № 6. С. 1595—1599.
12. Кукушкин Ю. Н., Вязьменский Ю. Э., Постникова Е. С. // *ЖПХ*. 1969. Т. 42, № 4. С. 926—929.
13. Кукушкин Ю. Н., Азеева Е. Д. // *ЖНХ*. 1972. Т. 17, № 5. С. 1482—1483.
14. Кукушкин Ю. Н., Лобанцова В. Ф. // *Координац. химия*. 1976. Т. 2, № 4. С. 495—498.
15. Кукушкин Ю. Н., Абдуразманов Р. А., Киселева Н. П. // *ЖОХ*. 1984. Т. 54, № 9. С. 2155—2156.
16. Marzilli L. G., Hayden Y., Reilly M. D. // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25, N 7. P. 974—978.
17. Annibale G., Bonivento M., Canovese L. e. a. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, N 6. P. 797—800.
18. Кукушкин Ю. Н., Седова Г. Н., Андронов Е. А., Лукичева Т. М. // *ЖНХ*. 1978. Т. 23, № 11. С. 3154—3157.
19. Кукушкин Ю. Н., Андронов Е. А., Седова Г. Н., Лукичева Т. М. // *ЖНХ*. 1981. Т. 26, № 3. С. 702—704.
20. Кукушкин В. Ю., Моисеев А. И., Сидоров Е. О. // *ЖОХ*. 1989. Т. 59, № 9. С. 1958—1966.
21. Angell F. G., Drew H. D. K., Wardlaw W. // *J. Chem. Soc.* 1930. P. 349—369.
22. Kauffman G. B., Hwa-san Tsai J., Takahashi L. T. // *Inorg. Synthesis*. 1966. Vol. 8. P. 245—248.
23. Рубинштейн А. М., Ильясова А. К. // *ЖНХ*. 1957. Т. 2, № 12. С. 1785—1789.
24. Шубочкин Л. К. // *Проблемы координационной химии: Химия платиновых и тяжелых металлов*. М.: Изд-во АН СССР, 1975. С. 90.
25. Rüdolph R. J., Thompson P. J. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976. N 20. P. 2091—2095.
26. Mazzocchi G., Bontempelli G., Nicolini M., Crociani B. // *Inorg. chim. acta*. 1976. Vol. 18, N 2. P. 159—163.
27. Котеков К. В., Кукушкин Ю. Н., Кобилов Н. К., Коновалов Л. В. // *ЖНХ*. 1977. Т. 22, № 4. С. 1008—1011.
28. Кобилов Н. К., Котеков К. В. Рук. депон. в ВИНТИ. 1977. № 3068—77.8 с.
29. Буканова А. Е., Сидорова Т. П., Шубочкин Л. К. // *ЖНХ*. 1984. Т. 29, № 1. С. 168—173.
30. Кукушкин Ю. Н., Портнов Г. Н., Симанова С. А. // *ЖОХ*. 1981. Т. 51, № 10. С. 2300—2305.
31. Dobson J. C., Takeuchi K. J., Pipes D. W. e. a. // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25, N 14. P. 2357—2365.
32. Басоло Ф., Пирсон Р. *Механизмы неорганических реакций*. М.: Мир, 1971. 592 с.
33. Peloso A. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978. N 7. P. 699—704.
34. Гринберг А. А., Филинов Ф. М. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1941. № 3. С. 361—379.
35. Земсков С. В., Левченко Л. М., Шипачев В. А., Потапова О. Г. // *Тез. докл. XIII Всесоюз. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов*. 1986. Т. 1. С. 17.
36. Sullivan B. P., Meyer T. J. // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21, N 3. P. 1037—1040.
37. Lewis J., Whyman R. // *J. Chem. Soc.* 1965. N 10. P. 5486—5491.
38. Crossing P. F., Snow M. R. // *J. Chem. Soc. A*. 1971. N 4. P. 610—612.
39. Wimmer F. L., Snow M. R., Bond A. M. // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13, N 7. P. 1617—1623.
40. Bond A. M., Colton R., Jackowski J. J. // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14, N 2. P. 274—278.
41. Connor J. A., Riley P. I. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979. N 7. P. 1231—1237.
42. Reimann R. H., Singleton E. // *J. Organomet. Chem.* 1973. Vol. 57, N 2. P. C75—C77.
43. Snow M. R., Stiddard M. H. B. // *J. Chem. Soc. A*. 1966. N 6. P. 777—778.

44. Reimann R. H., Singleton E. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973. N 23. P. 2658—2661.
45. Carriedo G. A., Crespo M. C., Riera V. e. a. // *J. Organomet. Chem.* 1986. Vol. 302, N 1. P. 47—58.
46. Connolly N. G., Raven S. J., Carriedo G. A., Riera V. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. N 13. P. 992—993.
47. Bombin F., Carriedo G. A., Miguel J. A., Riera V. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981. N 10. P. 2049—2053.
48. Reimann R. H., Singleton E. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. N 8. P. 808—813.
49. Conner K. A., Walton R. A. // *Organometallics*. 1983. Vol. 2, N 1. P. 169—171.
50. Conner K. A., Walton R. A. // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25, N 24. P. 4422—4430.
51. Rader R. A., McMillan D. R. // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, N 3. P. 545—549.
52. Tolman C. A. // *Chem. Rev.* 1977. Vol. 77, N 3. P. 313—348.
53. Dixon D. T., Kola J. C., Howell J. A. S. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. N 7. P. 1307—1315.
54. Bond A. M., Darensbourg D. J., Mocellin E., Stewart B. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, N 23. P. 6827—6832.
55. Урусов В. С. *Энергетическая кристаллохимия*. М.: Наука, 1975. 335 с.
56. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. *Современная кристаллография*. М.: Наука, 1979. Т. 2. 360 с.

*Hic librum scriptus est a
clarissima kukuskiviana penle
et a eiusmentis sams seletae
housibus subscriptis -
Dipus hpmare non sum,
sed gaudio mapis acetro -*

V. A. F.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Координационная химия имеет свой специфический объект исследования — координационные соединения. Поэтому решение подавляющего числа задач в этой области химии начинается с синтеза, хотя он, как правило, не является самоцелью. В настоящее время координационные соединения широко используются в различных отраслях химии и смежных с химией областях науки. В таких случаях началу исследования должен быть также предпослан синтез. Другое дело — кто его осуществляет. Даже если специалист из смежной области науки не проводит синтез сам, то за него это должен сделать кто-то другой.

Почти за 200-летнюю историю в координационной химии разработано много теоретических положений, позволяющих вести синтез целенаправленно. Теоретические подходы к синтезу и его осуществлению, которые в настоящее время можно назвать классическими, освещены в первой главе книги. Они широко известны и потому изложены в сжатом, а иногда и в конспективном виде. Даже простое перечисление теорий и подходов свидетельствует о весьма богатом теоретическом арсенале, которым располагает современный химик при планировании и целенаправленном осуществлении синтеза.

Если в первой половине текущего столетия синтез координационных соединений сводился к выделению комплекса в твердую фазу, то по мере овладения химиками теорией комплексообразования в растворах рамки понятия «синтез координационного соединения» существенно расширились. Этому способствовало и то обстоятельство, что для использования комплексов их часто приходилось все равно переводить в раствор. Еще раз следует подчеркнуть, что если по препаративной координационной химии имеются руководства и пособия, то синтез и превращения, осуществляемые в растворах, ни в отечественной, ни в зарубежной литературе в виде монографий не были обобщены.

Читатель мог убедиться, что достижения в целенаправленном синтезе и формировании внутренней сферы комплексных соединений большие. Бурному развитию исследовательских работ в этом направлении способствовало широкое использование неводных растворителей. Вода является уникальным растворителем, особенно для ионных и нейтральных комплексов с гидрофильными внутрисферными лигандами. Однако, вследствие большой склонности ионов многих металлов образовывать аква- и гидроксокомплексы, вода часто осложняет проведение синтезов, и в таком случае оказываются полезными неводные растворители. Поскольку неводных растворителей много,

то в сумме они обладают весьма широким спектром различных свойств, которые и используются при синтезе координационных соединений. Так, например, для того чтобы выделить целевой продукт из раствора, широко используют полярность растворителя. Если целевой продукт должен быть неэлектролитного типа или малополярным, то для его выделения в твердую фазу подбирают полярный растворитель. Наоборот, если образующийся продукт должен быть ионного типа, то в твердую фазу он будет легче выделяться из растворов, молекулы растворителей которых неполярные или малополярные. Полярность растворителя может существенно влиять на процесс геометрической изомеризации комплексов.

Растворимость является важнейшей характеристикой, свидетельствующей об удержании комплекса в растворе или его выделении из раствора. Несмотря на то что вопрос растворимости химического соединения всегда стоял перед химиками, практическое его решение продвинулось не очень далеко. Во второй главе авторы стремились проанализировать состояние этого вопроса и сделать из анализа практические выводы.

В настоящей книге много внимания уделено использованию в синтезе неводных растворителей, поэтому есть основания сделать сравнение с ними воды как растворителя в данном конкретном вопросе. Вывод, к которому пришли авторы, для них самих явился неожиданным. Подведя итог на основании изложенного материала, оказалось, что с точки зрения синтеза координационных соединений принципиального отличия воды от других растворителей нет. Известно, что для всех растворителей наиболее существенную роль играют два фактора: полярность молекул растворителей и их лигандные свойства. С этих точек зрения поведение воды как растворителя при синтезе координационных соединений хорошо укладывается в общее поведение всех растворителей.

Охватывая одним взглядом современное состояние проблемы синтеза комплексных соединений, следует отметить усиливающуюся тенденцию заимствования координационной химией приемов и методов органической химии. Вероятно, это стало возможным благодаря тому, что комплексные соединения все шире стали использоваться в органической химии. Наметилось новое направление — использование комплексов в органическом синтезе. С одной стороны, комплексы используются здесь как катализаторы, а с другой — и как реагенты. Работы в пограничной области и привели к взаимному проникновению методов и приемов синтеза. В связи с этим можно обратить внимание и на проникновение в координационную химию реагентов, ранее характерных для препаративной органической химии, таких как специфические дегидратирующие реагенты, нетрадиционные для координационной химии окислители и восстановители. Все это значительно расширило возможности химиков-комплексников в синтезе новых соединений и в модернизации прописей синтезов ранее полученных комплексов.

Следует обратить внимание читателей на то, что в формировании внутренней сферы комплексных соединений наряду с реакциями про-

стого замещения все шире используются приемы «принудительного» удаления внутрисферных лигандов путем связывания их в малорастворимые соединения или путем внутрисферного химического превращения в соединения, обладающие слабым электрон-донорными свойствами. Здесь имеется большой простор для творческого подхода и осуществления синтеза труднодоступных разнолигандных координационных соединений, а также координационно ненасыщенных соединений, способных играть роль каталитических центров.

В книге совершенно не отражены достижения препаративной координационной химии в области синтеза комплексных соединений в газовой фазе и в расплавах. Это важные, но специфические сферы координационной химии, которые заслуживают самостоятельной проработки и обобщения. В книге также почти не отражены достижения в синтезе координационных соединений с возникающими реагентами. У авторов не было материала, достаточного для написания самостоятельного раздела. Попытки включения отдельных реакций в другие разделы не оказались логичными и от них пришлось отказаться.

Основную задачу книги авторы видели в попытке изложения концепции прогнозирования и методологии осуществления целенаправленного синтеза координационных соединений. По этой причине мы почти отказались от описания конкретных прописей определенных соединений. Творческий химик-синтетик, вооруженный теорией и методологией, без особого труда способен выявить оптимальные условия и отработать пропись синтеза.

Расставаясь с терпеливым читателем, авторы выражают надежду, что в ряды химиков-синтетиков вольются новые силы, которые будут способствовать продвижению вперед этой увлекательной и захватывающей области химической науки.

Научное издание

Вадим Юрьевич Кукушкин,
Юрий Николаевич Кукушкин

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СИНТЕЗА
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Утверждено к печати
Отделением физикохимии и технологий
неорганических материалов АН СССР*

Редактор издательства Л. С. Тихомирова
Художник В. Н. Васильев
Технический редактор М. Н. Кондратьева
Корректоры Н. В. Келле-Пелле и Г. Н. Мартыанова

ИБ № 44140

Сдано в набор 11.12.89. Подписано к печати 19.12.90. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16.5. Усл. кр.-от. 16.5. Уч.-изд. л. 19.93. Тираж 1500. Тип. зак. № 2189.
Цена 3 р. 70 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство
«Наука». Ленинградское отделение.
199034, Ленинград, В-34, Менделеевская лин., 1.

Ордена Трудового Красного Знамени Первая
типография издательства «Наука».
199034, Ленинград, В-34, 9 лин., 12.