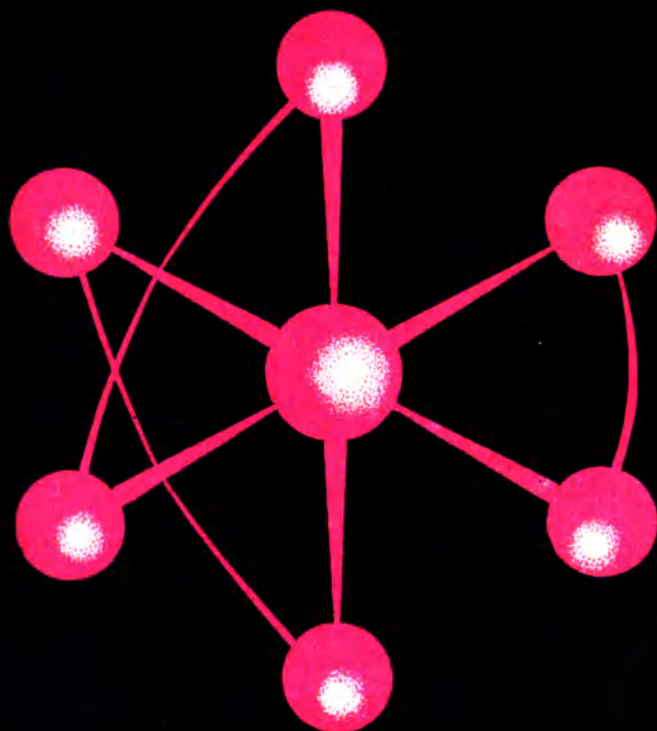


М. ТОУБ

МЕХАНИЗМЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



Мирный



INORGANIC
REACTION
MECHANISMS

Martin L. TOBE
University College London

Thomas Nelson and Sons Ltd.

London 1972

М. ТОУБ МЕХАНИЗМЫ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ

ПОПУЛЯРНЫЙ ОЧЕРК СОВРЕМЕННЫХ
ВОЗЗРЕНИЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Перевод с английского
А. А. СЕРЕБРЯКОВОЙ

Под редакцией
доктора хим. наук профессора
К. Н. СЕМЕНЕНКО

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва 1975

Книга представляет собой популярный очерк современных воззрений на кинетику реакций неорганических комплексных соединений.

Книга написана с высоким профессиональным мастерством и может рассчитывать на широкую читательскую аудиторию — не только специалистов-неоргаников, участвующих в проведении экспериментальных исследований, но и преподавателей вузов и особенно студентов, желающих ознакомиться с современной трактовкой вопросов кинетики и механизмов реакций в неорганической химии.

Редакция литературы по химии

Т $\frac{20502-083}{041(01)-75}$ 83—75

© Перевод на русский язык, «Мир».
1975

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из следствий научно-технической революции явился кризис системы высшего, в том числе и университетского образования.

Этот кризис по-разному и в разной степени остро проявляется в разных странах, но суть его остается неизменной и заключается в том, что на вопрос, «как наиболее эффективно и целесообразно готовить будущего специалиста в условиях многократно возросшего и продолжающегося увеличиваться потока информации», можно дать два в принципе сильно различающихся по существу своему ответа.

Эти ответы — в несколько утрированной форме — можно сформулировать следующим образом:

1. Основу учебных программ должны составлять фундаментальные, стабильные курсы. Информация «сегодняшнего дня» не должна играть решающей роли. Студент, основательно постигший фундаментальные основы науки, став специалистом, сам разберется и «сориентируется» в потоке новой и новейшей информации.

2. Основная задача университета — не просто ознакомить студента со всем багажом накопленных знаний, а научить его понимать тенденции развития современной науки. В соответствии с этим объем фундаментальных курсов в учебных программах должен быть сокращен до разумного минимума, включающего действительно фундаментальные понятия.

Само обучение неотделимо от процесса научного творчества, и чем раньше студент из свидетеля станет участником этого процесса, тем скорее он превратится в специалиста, подготовленного для того, чтобы приносить максимальную пользу обществу.

Если строить обучение в соответствии со вторым вариантом ответа, то придется признать, что особую, быть может, важнейшую роль в этом случае будут играть факультативные лекционные курсы и монографии, по своему характеру и содержанию занимающие промежуточное

положение между учебниками в обычном смысле этого слова и собственно научными монографиями.

Для написания таких книг надо обладать талантами выдающегося ученого, в совершенстве знающего свою область и ясно понимающего перспективы ее развития в системе смежных областей, и педагога-популяризатора, умеющего отфильтровывать главное и преподнести его в наиболее концентрированной и увлекательной форме.

В этом отношении монография М. Тоуба представляет особый интерес. Она написана с несомненным профессиональным мастерством и заслуживает самого пристального внимания со стороны как специалистов-неоргаников, так и студентов, желающих ознакомиться с современной трактовкой вопросов кинетики и механизма реакций в неорганической химии.

Отличительными особенностями и, на мой взгляд, достоинствами монографии, которые должны обеспечить ей весьма широкую аудиторию, являются:

1. Широкое применение автором стереохимических и, в частности, модельных представлений, позволяющее связывать собственно кинетику изучаемых процессов со структурной химией исходных веществ и конечных продуктов реакции.

2. Описательное — в хорошем смысле этого слова — изложение материала, свободного от математических «излишеств».

3. Использование весьма современного экспериментального материала — в книге рассматриваются реакции комплексных соединений (содержащих в качестве лигандов производные фосфина, этилена, нитрогенильную и СО-группы), реакции электронодефицитных соединений легких и переходных элементов, вопросы катализа металлоорганическими и гидридными комплексами и т. д.

Особый интерес, по крайней мере с нашей точки зрения, представляют две последние главы книги. Любопытен раздел, которым заканчивается книга. В нем автор пытается ответить на вопрос, что можно ожидать от дальнейшего развития неорганической химии и кинетики так называемых неорганических реакций для различных областей химии, в том числе и биологической химии, химии «живых объектов» и химической технологии.

Несмотря на то что книга не лишена недостатков (например, излишняя пространность рассуждений, отсутствие в ряде разделов необходимой конкретности), которые внимательному читателю могут показаться весьма существенными, мы не сомневаемся, что появление ее будет встречено с интересом самыми широкими кругами химиков.

К. Семененко

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Судя по тому, что в экзаменационных билетах непрерывно увеличивается число вопросов, относящихся к различным аспектам механизмов неорганических реакций, можно сделать вывод, что этот раздел является неотъемлемой частью программ по неорганической химии даже на тех факультетах, где нет больших групп сотрудников, ведущих активную научно-исследовательскую работу в этой области. Учитывая то, что по данному предмету раньше никаких учебников не было, а многие из издаваемых сейчас книг рассчитаны на читателей, обладающих определенным минимумом знаний, мы попытались собрать тот материал, который, по нашему мнению, необходим для студентов старших курсов. Хотя основное внимание в книге уделяется неорганическим реакциям (а не физико-химическому аспекту механизмов реакций), мы хотели показать, что и углерод (а следовательно, и механизмы органических реакций) прекрасно подходит под общую схему. Вместе с тем провести границу между органическими и неорганическими реакциями было совершенно необходимо, ибо в противном случае наша проблема потеряла бы конкретность, что существенно затруднило бы рассмотрение отдельных ее аспектов.

Там, где это возможно, мы попытались сконцентрировать внимание читателя на типичных, наиболее общих примерах, сделать обобщения, а также избежать многочисленных «если» и «но», которыми изобилует любая более строгая книга о механизмах реакций. Обсуждаемые вопросы иллюстрируются примерами. Однако поскольку эта книга не претендует на роль обзора или монографии, в ней нет ссылок на источники, из которых почерпнуты эти конкретные сведения. Вместо этого в конце каждой главы приводится список литературы, которым могут воспользоваться читатели, если захотят более глубоко познакомиться с предметом. Следует заметить, что наиболее подробно в книге рассмотрены разделы, больше всего интересующие автора.

Мартин Л. Тоуб

ВВЕДЕНИЕ

Основная задача современной неорганической химии заключается в том, чтобы понять как физические, так и химические свойства неорганических веществ, исходя из их структуры, типов связей и механизмов их реакций, т. е. связать экспериментальные наблюдения с теоретическим описанием соединения на молекулярном уровне. Понятие «валентность», т. е. вопрос о том, как, в каких соотношениях и почему атомы соединяются в ходе химического процесса, занимает мысли химиков со времен Берцелиуса. Такие понятия, как «структура» и «симметрия» (т. е. пространственное расположение связанных атомов), в их современном виде были впервые сформулированы применительно к органической химии, когда Кекуле предположил «двумерную» структуру кольца у ароматического ядра, а Вант-Гофф и Ле Бель — «трехмерное» тетраэдрическое расположение четырех связей вокруг насыщенного атома углерода. В этом отношении в неорганической химии довольно долго наблюдалось заметное отставание, до тех пор пока Вернер не применил понятие трехмерной структуры к считавшимся в то время необычными неорганическим соединениям, называемым комплексными соединениями. Существовавшие тогда теории валентности не могли объяснить строение соединения такого типа. Вернер сумел показать, как следует видоизменить эти теории, чтобы объяснить существование и свойства комплексных соединений. Успеху его теории сопутствовало то обстоятельство, что, демонстрируя ее применение, Вернер использовал такие соединения, которые сохраняли в растворе свою структуру. Такое поведение, типичное для органических соединений, было совершенно необычным для соединений металлов.

Вскоре после этого отец и сын Брэгги показали, как можно интерпретировать дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах ионных соединений на основе представлений о пространственном расположении ионов, и внесли тем самым очень важный вклад в понимание понятия «структура» в неорганической химии. Однако на первых порах этот ме-

тод не применялся при изучении соединений, образующих молекулярные или комплексные ионные кристаллы, в связи с чем любое определение их структуры требовало применения целого ряда химических и физико-химических методов, таких, как подсчет и определение возможного числа изомеров, оптические наблюдения, измерение электропроводности, дипольных моментов и т. д. Все эти методы использовались в тех случаях, когда считалось, что соединение сохраняет свою молекулярную структуру в растворе и газообразном состоянии неизменной. В дальнейшем для исследования стали использовать спектроскопические и магнитные методы, и координационная химия стала развиваться как раздел неорганической химии, связанный с получением и изучением таких соединений, структуры которых можно установить с помощью большого числа имеющихся в распоряжении исследователя методик.

В это же время были разработаны способы интерпретации данных по дифракции рентгеновских лучей молекулярными кристаллами сначала для плоских ароматических молекул, а затем для трехмерных органических и неорганических молекул. В наши дни использование автоматических дифрактометров и мощных электронно-вычислительных машин позволяет с большей или меньшей степенью надежности определять все большее число структур неорганических соединений. И, действительно, сейчас нередко сообщается структура соединения, получение и свойства которого еще не описаны. По всей вероятности, косвенные методы определения структуры будут использоваться в дальнейшем лишь для изучения строения соединений в растворе, где дифракционные методы малоэффективны.

По мере того как понятия «структура» и «связь» распространялись на все области неорганической химии, различие между «простым» и «комплексным» соединениями все больше стиралось, а координационная химия из раздела по изучению комплексов Вернера все больше превращалась в своеобразный метод подхода к изучению химии в целом.

Неорганическая химия отстает от органической и в определении механизмов реакции. Основы и понятия механизмов реакций в растворе были заложены и развиты еще

в период с 1920 по 1945 г., но они применялись почти исключительно лишь к реакциям тетраэдрических и тригональных «плоских» атомов углерода в органических соединениях. Нетрудно понять, почему именно атом углерода стал первым детально изученным реакционным центром.

1. Очень часто реакция в органических соединениях происходит только по одному реакционному центру, тогда как другие связи между атомами в молекуле остаются незатронутыми либо претерпевают временные изменения.

2. Кинетику образования продуктов этих реакций можно проследить, а сравнение исходных реагирующих веществ и продуктов реакции дает сведения и о механизме процесса.

3. В препаративной органической химии накоплено большое количество сведений об интересных реакциях.

4. Методы синтеза соединений с известной структурой позволили получить ряд веществ, в которых можно было без особого труда изменить какой-либо один структурный фрагмент, с тем чтобы, изучая влияние этого изменения на реакцию, сделать вывод о ее механизме.

5. Малая скорость реакций при атоме углерода позволяет использовать для изучения реакции обычные кинетические методы — наиболее эффективные способы исследования механизма реакции.

Уже в 20-годы органическая химия представляла собой благодатную почву для разработки понятия о механизме реакций, тогда как в неорганической химии наблюдалась совершенно другая картина. Там не было разработано необходимой основы ни в отношении систематизации реакций, ни в отношении возможности осуществления синтеза соединений с заданными свойствами. Именно поэтому препаративная неорганическая химия была — да и поныне в значительной степени остается — такой областью, в которой интуиция исследователя играет важную роль. Широко было распространено мнение, что по сути все неорганические реакции либо протекают очень быстро, либо не обладают избирательностью. Поэтому направления таких реакций рассматривались лишь на основе термодинамических данных и данных по растворимости исходных веществ и продуктов реакций. Направления же органических реакций обычно определялись на основе кинетических данных, а следовательно, на основе представлений

о механизмах реакций. Другими словами, считалось, что неорганическая реакция дает мало сведений (если вообще дает таковые!) о механизме. Поэтому несмотря на огромный и все возрастающий интерес к механизмам органических реакций, несмотря на изложенные в 1912 г. и намного опережавшие свое время взгляды Вернера на механизм реакций замещения в химии координационных соединений, опубликовано очень мало работ, посвященных изучению неорганических реакций в растворах. Большинство работ в области комплексов металлов предпринимались из соображений очень далеких от изучения механизмов реакции. В основном в этих работах рассматривались солевые эффекты, оптические свойства комплексов, стереохимические изменения, применение новых или необычных методов для измерения скоростей реакций.

Основная масса сведений о механизмах неорганических реакций, которыми мы сейчас располагаем, была накоплена за последние 20 лет. На первых порах интерес исследователей сосредоточился на таких реакциях, продукты которых характеризовали бы их. Поэтому особенно интенсивно изучались свойства комплексов Co (III) и Pt (II) . Однако в последние годы стала широко изучаться химия и других переходных элементов, реакции которых протекают достаточно медленно. Возникший интерес к химии металлоорганических соединений позволил открыть новую область и разрушил представления о различии между механизмами реакций в органической и неорганической химии. Действительно, деление механизмов реакции на органические и неорганические стало искусственным, так как это различие является лишь результатом различного подхода к изучению реакций и их деталей, а не принципов, заложенных в их основе.

Успехи в разработке методов измерения высоких скоростей реакций позволили расширить сферу кинетических исследований, включив в нее системы, в которых превращения протекают достаточно быстро. В неорганической химии осталось мало таких областей, где по той или иной причине нельзя было бы изучать механизмы реакций.

1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ»

1-1. ВВЕДЕНИЕ

Понятие «механизм реакции» по крайней мере на порядок сложнее, чем понятие «структура». Определение механизма обязательно требует подробного описания того, как изменяются структура и химические связи в реагентах в ходе каждого отдельного этапа химического превращения.

Для полного описания механизма любой реакции обычно необходимы следующие сведения:

1) подразделение реакции на отдельные этапы и равновесные стадии;

2) характеристика промежуточных продуктов и оценка времени их жизни;

3) описание так называемого переходного состояния для каждого этапа реакции на основе: а) состава, б) геометрии, в) представлений о сольватации и г) энергетики;

4) полное описание процессов, как предшествующих каждому переходному состоянию, так и следующих за ним, на основе представлений об энергетических уровнях (электронных, колебательных, вращательных и т. д.) в основном и возбужденном состояниях.

Такое полное описание механизма при современном уровне техники эксперимента можно получить только для самых простых систем. Однако всегда можно сделать какие-то выводы относительно каждого из перечисленных факторов, но насколько глубоко и полно такие выводы будут соответствовать реальному процессу, зависит от природы реакции и совершенства используемых технических средств.

И хотя в данной книге мы будем в основном рассматривать только сами выводы, полезно вначале коротко остановиться на том, как же делаются эти выводы о механизмах реакций.

1-2. СВЕДЕНИЯ О СТРУКТУРЕ

Очень важные, но отнюдь не исчерпывающие сведения о механизме дает детальное определение структур реагирующих веществ, промежуточных соединений, продуктов реакций и взаимосвязи между ними. Однако используемые для этих целей методы позволяют точно определить структуру лишь в случае газов и твердых кристаллических веществ. Реакцию в твердой фазе можно достаточно тщательно контролировать, проследив за медленной диффузией реагирующих веществ и продуктов реакции. Реакцию в газовой фазе можно связать с отдельными соударениями молекул, чтобы объяснить необходимый при этом перенос энергии и акт химического превращения. Реакции, происходящие в растворе, похожи на твердофазные в том смысле, что отдельные молекулы реагирующих веществ до соударения находятся в контакте с молекулами растворителя, а не являются изолированными. Скорость химического превращения здесь зачастую, но не обязательно всегда значительно меньше скорости диффузии. На начальном этапе исследований реакций в растворах молекулярной природы окружающей среды полностью пренебрегали, а растворитель считали однородной диэлектрической средой. Это позволяло рассматривать процессы как квазигазофазные реакции, перенос энергии в которых (через среду растворителя) всегда осуществлялся быстрее, чем любое химическое превращение. Такое весьма рискованное приближение довольно успешно применялось при изучении типичных органических реакций, так как о молекулярной природе растворителя и его взаимодействии с реагентами в этом случае вспоминали лишь тогда, когда рассматривались более тонкие детали механизмов. К сожалению, во многих неорганических реакциях игнорировать молекулярную природу растворителя нельзя даже в первом приближении; при изучении механизма реакции необходимо прежде всего детально рассмотреть процесс сольватации, т. е. непосредственное взаимодействие растворителя и растворенного вещества.

Это первое и, возможно, наиболее трудновыполнимое правило. Возможно, нам бы и удалось описать структуру

реагирующего вещества, например *транс*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ (en — 1,2-этилендиамин), предположив, что комплексный ион сохраняет свою форму при переходе в раствор, но такое сохранение структуры иона или молекулы при изменении веществом агрегатного состояния не типично для неорганических соединений. Поэтому сведения, полученные при изучении твердых кристаллических веществ, в общем случае нельзя применить к описанию природы взаимодействий между растворенным веществом и растворителем, для этого необходимо разработать другие подходы и модели. Отсутствие достаточной точности в любой из имеющихся моделей, используемых для описания взаимодействия в жидкой фазе и между растворителем и растворенным веществом, делает любое рассмотрение химии растворов интересующих нас соединений в рамках математических уравнений в высшей степени приблизительным. Всех, кто хотел бы увидеть механизм реакций в растворе описанным с помощью ряда математических уравнений, ждет пока разочарование. Такое положение вещей не так уж плохо, так как рядовой химик не находится во власти экспертов из области математики, во власти их правильных и ложных предсказаний (как это имеет место в описании химической связи на основе квантовой химии и волновой механики). Однако при таком положении дел описание механизма носит иллюстративный и семантический характер, и дальнейшее внимательное рассмотрение позволяет обнаружить, что производящий должное впечатление поток слов, сопровождаемый энергичной жестикულიцией, который, возможно, во время лекций и может убедить слушателей, оказывается лишенным действительного смысла.

Взаимосвязь структур реагирующих и промежуточных соединений и продуктов реакции можно установить, вводя в реакции меченые или оптически активные вещества.

1-3. КИНЕТИКА

Изучение механизма по сути своей является исследованием изменяющихся веществ в процессе их изменения. Однако определить последовательность мгновенно меняющихся структур в ходе реакции, связать их вместе, как бы запечатлев на киноленте, невозможно. Чтобы понять

природу процесса, необходимо изучить его отличительные признаки, зависящие от времени. Таким зависящим от времени признаком является скорость реакции и соответственно кинетика, представляющая собой область химии, изучающую скорости реакций. Не следует допускать широко распространенную ошибку, путая кинетику, являющуюся инструментальным методом физической химии, с механизмом реакции, представляющим описательную интерпретацию процесса. Мы не ставили себе целью подробно рассмотреть кинетику, в частности изучение методик эксперимента, обработки данных и проведения расчетов; этому предмету посвящено много отличных учебников и монографий. Здесь же, для того чтобы проследить взаимосвязь между скоростью реакции и ее механизмом, мы рассмотрим несколько подробнее реакционную способность веществ.

1-4. СТАБИЛЬНОСТЬ И ИНЕРТНОСТЬ

Понятие «реакционная способность» имеет первостепенное значение в химии, и тем не менее сам по себе этот термин не имеет смысла без дополнительных уточнений. Чтобы конкретизировать указанное понятие, отдельно проанализируем так называемые термодинамические и кинетические аспекты проблемы.

Термодинамические характеристики химических реакций всецело связаны с представлениями о начале и конце реакции: они определяют теоретически возможную степень превращения, а именно положение равновесия, которое определяется по различию стандартных свободных энергий реагирующих веществ и продуктов реакции. Скорость, с которой устанавливается равновесие, — это кинетическая проблема, и она непосредственно связана с механизмом реакции. Поэтому, если мы хотим изучить реакционную способность какого-либо химического соединения, мы должны решить, анализируем ли мы ее с термодинамических или кинетических позиций. При рассмотрении термодинамического аспекта проблемы, т. е. там, где речь идет о равновесии, принято использовать термин «стабильность» (и соответственно «нестабильность»), если же рассматривается кинетика реакции и речь идет о реакционной способ-

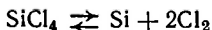
ности, то используется термин «инертность» (и соответственно «лабильность»). Совершенно бессмысленно говорить о реакционной способности соединения без указания конкретной реакции. В качестве иллюстрации этих положений приведем несколько простых примеров.

1. Известно, что NCl_3 — чрезвычайно реакционноспособное соединение. Оно нестабильно: легко распадается на составляющие его элементы; равновесие в реакции

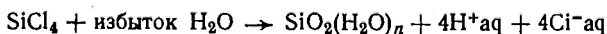


полностью смещено вправо. Его стабильность в этом смысле не зависит от окружающей среды. Однако чистый, не содержащий примесей NCl_3 инертен: его можно хранить бесконечно долго, если вам при этом повезет (или, вернее, если вы будете достаточно безрассудны, чтобы попытаться это сделать!). Действительно, механизм разложения NCl_3 таков, что удар или ничтожные количества катализирующего распад вещества могут вызвать взрывную реакцию. Точно так же реакционную способность NCl_3 относительно других веществ можно рассматривать с двух позиций: с точки зрения достижения термодинамического равновесия, с одной стороны, и механизма и скорости реакций, приводящих к равновесию, — с другой.

2. SiCl_4 также считается реакционноспособным веществом, но в данном случае это определение требует уточнения. Что касается возможности его разложения на составляющие элементы, то это соединение стабильно: равновесие реакции



сдвинуто влево, и никакой удар, никакие катализаторы не приведут к спонтанному превращению SiCl_4 в кремний и хлор. Однако в присутствии воды соединение быстро и необратимо превращается в гидратированную двуокись кремния и соляную кислоту:



В этом случае SiCl_4 и нестабилен, и лабилен.

3. CCl_4 можно бесконечно долго перемешивать с любым количеством воды и не добиться его превращения в двуокись углерода и соляную кислоту, хотя термодина-

мический анализ положения равновесия, казалось бы, благоприятствует процессу, приводящему к получению $\text{CO}_2 + \text{HCl}$. В этом смысле CCl_4 нестабилен, но он совершенно инертен по отношению к гидролизу. Такое различие в поведении CCl_4 и SiCl_4 относительно воды можно объяснить на основе представлений о различных механизмах реакции, т. е. чисто кинетически.

1.5. СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ И МЕХАНИЗМ

Взаимосвязь между скоростью реакции и ее механизмом можно рассматривать на различных уровнях сложности. В большинстве случаев *в принципе* для протекания реакции необходимы контакт реагирующих веществ и разделение продуктов взаимодействия отдельных молекулярных актов. Но для того, чтобы реакция *в действительности* имела место, требуется гораздо большее: участвующая в реакции молекула или группа взаимодействующих молекул должны приобрести такую конфигурацию, которая будет нестабильной относительно собственного основного состояния и основного состояния продуктов реакции. Такая конфигурация называется *переходным состоянием*. Для того чтобы достигнуть переходного состояния и превратиться в продукты реакции, реагирующие вещества должны приобрести и определенным образом перераспределить между собой приобретенную энергию. На рис. 1-1 такой суммарный процесс показан в виде зависимости

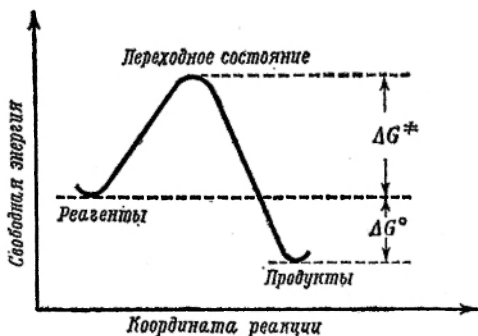


Рис. 1-1.

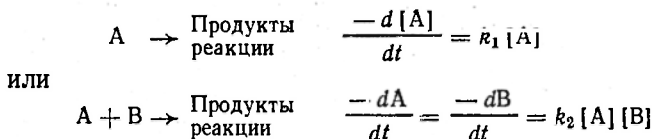
свободная энергия — координата реакции (последняя отражает изменения в положении ядер и распределении электронов по мере прохождения каждого отдельного акта реакции). При этом предполагается, что каждый единичный акт следует рассматривать как двумерный процесс, хотя в действительности он может иметь много степеней свободы.

Сразу укажем уязвимое место такого представления. Дело в том, что понятие «свободная энергия» можно применить лишь к достаточно большой массе вещества, для которой справедливы статистические законы распределения энергии. Сравнение между собой реагирующих веществ и продуктов реакций на основе сопоставления свободных энергий и использование ΔG° для определения положения равновесия термодинамически оправдано, поскольку мы говорим о большой массе вещества, прохождение же через переходное состояние осуществляется в действительности отдельными молекулами. В теории переходного состояния такой процесс трактуется как макрхимический. Изучая приведенную диаграмму, можно предположить, что для иницирования реакции в систему необходимо подводить энергию до тех пор, пока G° не увеличится на $\Delta G^\ddagger$. Однако дело обстоит не так, ибо распределение энергии отдельных молекул относительно среднего значения таково, что в любой момент существует несколько молекул реагирующих веществ, которые занимают именно те положения и обладают такой энергией, что могут вступить в реакцию. Итак, чтобы избежать недоразумений и свести до минимума критику сторонников безусловно корректного подхода (совсем избежать ее никто не может!), повторим еще раз: мы вполне понимаем, что на рис. 1-1 приведена лишь приближенная схема процесса. Мы можем резюмировать это простое приближение, рассматривая переходное состояние как некий энергетический барьер, который должны преодолеть реагирующие вещества, чтобы реакция могла произойти. При заданной температуре скорость реакции будет определяться высотой этого барьера. Зависимость скорости от природы и концентрации реагирующих веществ дает сведения о составе переходного комплекса, хотя интерпретировать такие данные далеко не всегда просто. По характеру зависимости скорости от температуры можно разделить так называемую

свободную энергию активации на энтальпию и энтропию активации. Следует заметить, что полная идентификация этих величин с истинно термодинамическими значениями терминов может быть опасной и зачастую вводит в заблуждение. Тем не менее в дальнейшем мы убедимся, что эти понятия весьма полезны при обработке экспериментальных данных.

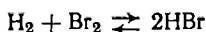
1-6. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Согласно основному принятому здесь допущению, скорость реакции на каждой отдельной ступени пропорциональна концентрациям веществ, участвующих в реакции:

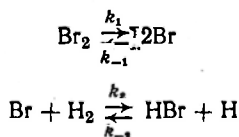


К сожалению, такие простые процессы наблюдаются крайне редко. Реальная химическая реакция — это ряд либо последовательных, либо протекающих одновременно процессов, которые нельзя изучать изолированно друг от друга. Наблюдаемая зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ в таких случаях сложна или, что еще более опасно, обманчиво проста. Большая часть любой книги по кинетике посвящается расшифровке таких сложных зависимостей с помощью констант скоростей для каждого отдельного процесса.

В качестве примера часто приводится реакция между водородом и бромом, стехиометрическое уравнение которой не дает никаких сведений о ее механизме.



Подлинная реакция включает следующие стадии:





и скорость процесса в целом определяется таким выражением:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \left(1 + \frac{k_{-2} [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]} \right)$$

Соответствие между эмпирическим и выведенным выше выражениями показывает, что описанная последовательность ступеней реакции верна. Это, однако, не есть полное описание механизма, это лишь первое приближение. Необходимо еще, например, описать процесс, в ходе которого атом брома атакует молекулу водорода, образуя атом водорода и молекулу HBr.

1-7. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Если нам удастся определить константу скорости для отдельной ступени реакции, то мы можем получить очень много сведений, проследив, какое влияние оказывают изменения в составе или структуре реагирующих веществ на константы скорости и такие расчетные величины, как $\Delta H^\ddagger$ или $\Delta S^\ddagger$. Указанный подход будет неоднократно использоваться в данной книге, и можно надеяться, что все его недостатки и достоинства станут в последующем очевидными.

1-8. ВЫВОДЫ

В целом описание механизма реакции имеет дедуктивный характер. Крайне редко какой-либо эксперимент может дать неопровержимые и однозначные доказательства существования конкретного механизма. Как правило, приходится лишь подбирать такой механизм, который бы согласовался со всеми имеющимися данными, как кинетическими, так и некинетическими. Кроме того, этот механизм должен соответствовать современным теориям (или предубеждениям!), так как в противном случае ни один журнал не примет статью об этом открытии. Предлагаемый механизм не должен противоречить и еще неоткрытым фак-

там или, другими словами, должен обладать предсказательным характером. И тем не менее 1 противоречащий факт (при 99 подтверждающих!) сводит на нет все ваши усилия и показывает, что предполагаемый механизм не соответствует действительности. История исследований механизмов неорганических реакций полна примеров, когда механизм, великолепно соответствовавший экспериментальным данным, в какой-то период времени отвергался или видоизменялся в связи с появлением новых сведений. Такой процесс развития не является особенностью лишь науки о механизмах реакций.

Задания

- 1-1. Основываясь на собственном опыте в препаративной неорганической химии, напишите четыре примера реакций, в которых возможные продукты реакций определяются на основании кинетических, а не термодинамических соображений.
- 1-2. Скорости обмена свободного X^- с координированным X в PtX_4^{2-} возрастают в следующей последовательности: $Cl < Br < I < CN$. Термическая стабильность комплексов PtX_4^{2-} возрастает в том же порядке. Покажите, что эти два факта не противоречат друг другу.
- 1-3. Ответьте на вопрос, какова ценность информации, полученной при изучении зависимости скорости реакции от температуры?
- 1-4. Перечислите те ограничения, которые имеют место при определении механизма реакции, если отсутствуют кинетические данные.
- 1-5. Напишите краткий реферат об использовании изотопов при определении механизма реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бенсон С. У., Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964.
Frost A. A., Pearson R. G., Kinetics and Mechanism, second edition.
John Wiley, New York, 1961.
Harris G. M., Chemical Kinetics. D. C. Heath, Chicago, 1966.

КЛАССИФИКАЦИЯ

2-1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Предлагаемая в этой книге классификация различных типов реакций основана на представлениях координационной химии. Такой подход предполагает, что любое химическое соединение имеет некий центральный атом, который окружен рядом *лигандов*, образующих координационную оболочку, или сферу. Координационное число (число лигандов в координационной оболочке), геометрия оболочки (пространственное расположение лигандов вокруг центрального атома), расположение лигандов относительно друг друга в пределах координационной оболочки и степень окисления центрального атома имеют большое значение при описании непосредственного окружения последнего. Этот подход чрезвычайно полезен при рассмотрении процессов, которые можно связать с одним реакционным центром, и поэтому очень важен при изучении механизмов многих реакций. Поскольку в первом приближении при этом не затрагивается вопрос о том, каким образом лиганды связываются с центральным атомом, то такой подход в равной мере справедливо можно применять к широкому кругу соединений, например NiCl_4^{2-} , FeCl_4^- , TiCl_4 и CCl_4 . Однако он начинает терять свою ценность, когда мы переходим к рассмотрению соединений (или процессов), не обладающих единственным реакционным центром, например соединений со связью металл — металл, кластерных соединений типа $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, боранов, например $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, и большинства органических соединений, где нет необходимости фокусировать внимание на одном особом центре в молекуле.

В целях классификации механизмы неорганических реакций можно разделить на три основные категории:

- 1) реакции, в процессе которых изменяется координационная оболочка,
- 2) реакции, в процессе которых изменяется степень окисления (окислительно-восстановительные реакции),

3) реакции, в которых происходит изменение в строении лигандов.

Реальное положение дел, однако, не всегда настолько просто, чтобы можно было так легко классифицировать реакции. Даже если не учитывать сложные многоступенчатые процессы (такие, как, например, реакция между MnO_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, предполагающая большое число последовательных стадий), существует масса процессов, которые включают реакции, одновременно относящиеся к двум или даже ко всем трем категориям. И тем не менее чрезвычайно полезно сначала изучить эти категории отдельно, а затем уже рассмотреть различного рода усложнения.

2-2. РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЯМИ В КООРДИНАЦИОННОЙ ОБОЛОЧКЕ

Эту категорию реакций можно подразделить на следующие типы реакций, сопровождающиеся

а) увеличением координационного числа (реакция присоединения),

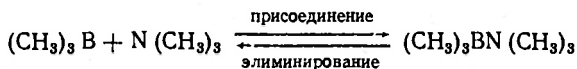
б) уменьшением координационного числа (реакция элиминирования),

в) заменой лиганда (реакция замещения),

г) изменением геометрии координационной сферы,

д) изменением относительного расположения лигандов в координационной сфере.

Такое подразделение, хотя оно и чрезвычайно удобно, является достаточно произвольным, и перечисленные типы реакций тесно взаимосвязаны. Так, совершенно очевидно, что замещение неизбежно влечет за собой «временное» изменение координационного числа, и если мы хотим провести четкое разграничение между реакциями типа (а) и (в) или (б) и (в), то должны решить чрезвычайно неприятную задачу — определить, что значит термин «временное». Уклониться от решения этого вопроса можно, ограничив обсуждение реакций присоединения и элиминирования лишь теми процессами, в которых реагирующие вещества и продукты реакций представляют собой хорошо определяемые химические соединения. Так, реакция



протекающая в газовой фазе, является типичным примером присоединения (слева направо) и элиминирования (справа налево). И даже если реакция проводится в растворе, переход от тригонального бора к тетраэдрическому позволяет считать, что это реакция присоединения, а не замещения.

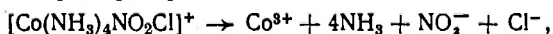
Изменение геометрии координационной оболочки, не сопровождающееся разрывом связи металл—лиганд, — явление довольно распространенное, и его можно легко обнаружить различными способами. Например, наблюдаемое у четырехкоординационных соединений взаимное превращение типа «плоская координационная оболочка — тетраэдрическая координационная оболочка», в частности у Ni (II), где соединение с плоской координацией диамагнитно, а с тетраэдрической — парамагнитно, можно изучать методом ядерного магнитного резонанса.

Изменение относительного расположения лигандов в комплексе (изменение стереохимии) возникает либо в результате замещения, сопровождаемого изменением конфигурации, либо является следствием «временного» изменения геометрии. Таким образом реакции типа (д) можно связать с (г), а (в) — с (а) и (б).

2-3. РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Если понятия «координационное число» и «координационная геометрия» отражают реальные явления — характеризуют распределение электронной плотности и расположение ядер атомов в координационной сфере, т. е. определяют структуру соединений, — то понятие «степень окисления» искусственное и связано с таким анализом состояния комплекса, который не обязательно основан на какой-либо возможной химической реакции.

Так, например, процесс



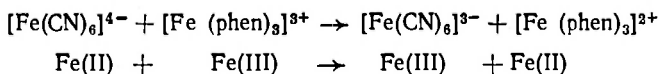
который позволяет определить степень окисления кобальта в комплексе, равную +III, с химической точки зрения не

имеет никакого смысла, так как не может быть осуществлен. Окислительно-восстановительные реакции можно подразделить на следующие две группы:

а) процессы с переносом электронов, не вызывающие изменений в строении координационных оболочек,

б) процессы с участием лиганда — перенос электронов через мостик, образованный лигандами.

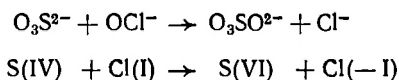
Наименее сложный окислительно-восстановительный процесс протекает при полном отсутствии изменений в координационной оболочке и просто включает перенос электронов от восстановителя к окислителю. Так, используя подходящие изотопы, можно показать, что в реакции



координационные оболочки остаются незатронутыми в процессе переноса электронов.

Образование мостика между окислителем и восстановителем можно продемонстрировать, либо доказав, что в результате окислительно-восстановительного процесса происходит перенос лиганда, либо, что редко удается, выделив реальное промежуточное соединение с мостиковой связью.

Трудности, возникающие в силу искусственного характера определения степени окисления, еще более возрастают там, где связь фактически имеет ковалентный характер. Например, следует ли рассматривать процесс



как реакцию окисления-восстановления с одновременным переносом мостикового кислорода от хлора к атому серы или же как нуклеофильную атаку кислорода сульфитной группой, приводящую к вытеснению хлорид-иона?

2.4. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ЛИГАНДОВ

Реакции данной группы крайне разнородны. Учитывая, однако, значение этих реакций в химии, ее несомненно следует признать как одну из важнейших. Очень часто

лиганд представляет собой органическое соединение. В этих случаях интересно выяснить, каким образом изменяется течение органических реакций, когда реагирующее вещество координировано в комплексе. В рассматриваемую категорию включены все реакции, которые либо совсем не имеют места в отсутствие подходящего координационного центра, либо протекают в высшей степени неэффективно.

Хотя подробное рассмотрение реакций с участием лигандов выходит за рамки настоящей книги, полезно перечислить некоторые типы таких реакций.

Наиболее важны из них следующие:

а) *Реакция с блокировкой реакционного центра.* Это скорее отрицательное явление, связанное с тем, что координация лиганда препятствует возможности реакции в месте, наиболее благоприятном для прохождения ее в свободном лиганде.

б. *Реакция с поляризацией лиганда**. Ион металла может вести себя как временный заместитель, который вызывает поляризацию реакционного центра в лиганде и тем самым стимулирует реакцию. Эту роль лучше всего выполняет протон, но в реакциях, связанных с необходимостью последующей атаки со стороны основного реагента, применение иона металла более предпочтительно, так как оно допускает одновременно высокую концентрацию и катализатора, и реагента, что в случае протона невозможно вследствие кислотно-основного взаимодействия.

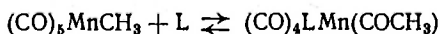
в. *Реакция с ориентацией лиганда.* Группируя лиганды в координационной оболочке иона металла, можно получать такие виды комбинаций, которые в других условиях мало вероятны статистически. К этой группе превращений относятся так называемая шаблонная реакция, которая позволяет получать в большинстве случаев циклические олигомеры, и стереоспецифическая полимеризация олефинов.

г. *Реакция с переносом электрона.* Ион металла может служить источником или акцептором электронов и таким образом восстанавливать или окислять координированный лиганд.

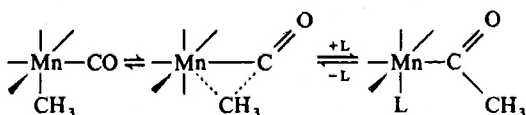
* Под поляризацией лиганда здесь следует понимать изменение в распределении электронной плотности в координированной молекуле по сравнению с некоординированной. — *Прим. ред.*

В других случаях металл может выполнять роль переносчика электронов и способствовать взаимодействию между двумя координированными лигандами. К этой категории относится окислительное присоединение и обратные ему реакции (мы их рассмотрим в одной из последующих глав), поскольку они включают переход пары электронов иона металла с несвязывающих МО на связывающие. При этом в известном смысле лиганд восстанавливается и в нем появляется второй донорный фрагмент. Поскольку, как правило, координационное число центрального атома возрастает при окислении, оба фрагмента могут оставаться координированными.

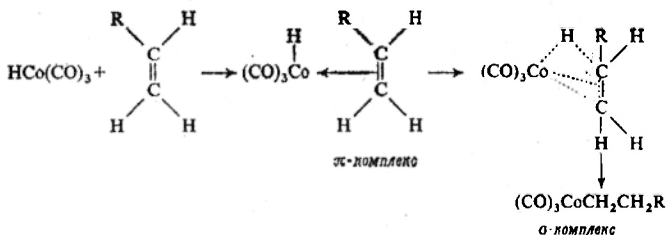
д. Реакция миграции и внедрения лигандов. Эта реакция объясняет одну из наиболее важных функций катализаторов на основе переходных металлов. К указанному типу реакций относятся процессы, в ходе которых в лиганде изменяется тип связи и к высоко реакционноспособному центру присоединяется другой лиганд из координационной оболочки. Такие процессы зачастую протекают при участии какого-то третьего лиганда, вследствие чего координационное число в комплексе сохраняется. Так, например, реакция



включает следующий процесс:



Изменение типа связи в лиганде лучше всего проследить на примере реакции



которая представляет собой постулированный этап в реакции «оксо»-типа, или гидроформилирования. В этом случае образование альдегида в результате взаимодействия олефина с CO и H_2 катализируется $Co_2(CO)_8$ или другим аналогичным катализатором.

2.5. НЕСКОЛЬКО СЛОВ В ОПРАВДАНИЕ АВТОРА

В книге такого объема совершенно невозможно и неразумно детально рассматривать все проблемы. Вместо того чтобы, образно говоря, размазывать масло тонким слоем по большому куску хлеба, автор счел за лучшее сосредоточить свое внимание на ограниченном количестве проблем, которые, как он попытается убедить своего читателя (да и самого себя в первую очередь), являются наиболее важными. Простим же скептикам их возможное замечание о том, что слово «важный» в контексте книги означает «то, что интересует самого автора». Рассматриваемые в ней вопросы будут ограничены реакциями замещения, внутримолекулярным изменением стереохимии реакционного центра, реакциями окисления-восстановления и окислительным присоединением.

Задания

2-1. Укажите тип приведенных ниже реакций:

1. $\text{цис-}[\text{Co en}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co en}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})]^{2+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Cl}^-$
2. $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
3. $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-} + \text{Cl}^-$
4. $\text{транс-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{HCl} \rightarrow [\text{IrCl}_2(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$
5. $\text{цис-}[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]^+ \rightarrow \text{транс-}[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]^+$
6. $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+} + \text{Os}(\text{bipy})_3^{3+} \rightarrow \text{Os}(\text{bipy})_3^{3+} + \text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$
7. $\text{BF}_3 + (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O} \rightarrow \text{F}_3\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
8. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{BF}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH} + \text{BF}_4^- + \text{H}^+$
9. $\text{PtCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{PtCl}(\text{COOCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$
10. $(+)\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHBr} + \text{Br}^- \rightarrow (-)\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHBr} + \text{Br}^-$

CH_3

CH_3

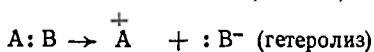
РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

3-1. ВВЕДЕНИЕ

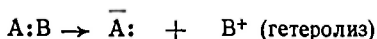
Чтобы определить термин «реакция замещения», необходимо прежде всего установить, даем ли мы такое определение с позиций макрохимии или микрохимии. Различие между этими двумя подходами можно продемонстрировать на следующем примере. Согласно методике Вернера, насыщенный водный раствор зеленого *транс*-[Co(en)₂Cl₂]Cl (en — 1,2-этилендиамин, бидентатный лиганд) перемешивают палочкой из нитрита натрия до тех пор, пока раствор не загустеет, превратившись в оранжевое пастообразное соединение *цис*-[Co(en)₂NO₂Cl]Cl. С позиций макрохимии указанный процесс можно рассматривать как реакцию замещения, так как координированный хлорид-ион замещается на нитрогруппу. Однако если используются очень чистые реагенты, то реакция не идет. Более тщательное ее изучение показывает, что это чрезвычайно сложный процесс, включающий, помимо прочих этапов, окислительно-восстановительную реакцию, которая требует присутствия Co(II).

Чтобы дать определение замещения с точки зрения механизма этого процесса, необходимо связать его с происходящими при этом молекулярными превращениями и ввести термин «простое замещение». Последнее определяется как вытеснение какого-то лиганда из координационной оболочки другим лигандом из числа окружающих, причем такой процесс не связан с какими-либо сложностями и состоит лишь во временном изменении координационного числа реакционного центра. Таким образом, процесс замещения связан с образованием новых и разрывом старых связей, и при описании его механизма мы имеем дело преимущественно с изменениями в распределении электронов в ходе образования и разрушения связей, а также с временем протекания реакции.

Если отождествить связь с общей парой электронов, то разрыв связи может быть как гомолитическим, так и гетеролитическим.

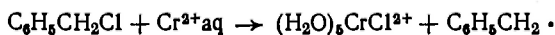


или



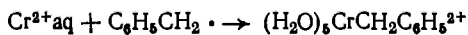
В гомолитическом процессе, в котором каждый из участвовавших в разрывающейся связи атомов присоединяет один электрон, в случае непереходных элементов образуются нестабильные свободные радикалы с нечетным числом электронов. В случае же комплексов переходных металлов, согласно общепринятым взглядам, гомолиз фактически приводит к переносу от лиганда к металлу одного электрона электронной пары, которой он был связан в комплексе. Этот «свободный радикал» металла, вероятно, не менее стабилен, чем его предшественник, и весь процесс лучше всего рассматривать как восстановление. Таким образом гомолиз, который в химии углерода является обычным способом осуществления реакции замещения, может превратиться в окислительно-восстановительный процесс, особенно в химии комплексов переходных металлов.

Ярким примером такого смещения акцентов и вызываемого этим изменения в номенклатуре служит реакция между $Cr^{2+} aq$ и органическим галогенидом, которая, как принято считать, происходит в две ступени и дает в качестве промежуточного продукта свободный органический радикал.



Cr (II)

Cr (III) свободный
радикал



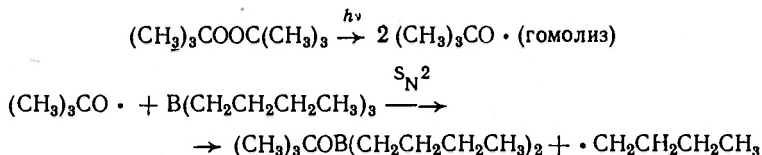
Cr (II)

Cr (III)

Реакцию с хлористым бензоилом можно описать как гомолитический процесс; дополнительное участие в нем $Cr(II)$ следует рассматривать как свидетельство того, что реакция включает стадию одноэлектронного окисления. Поэтому гомолитические реакции с участием комплексов переход-

ных металлов будут обсуждаться в разделе, посвященном окислительно-восстановительным реакциям.

Исключение составляет процесс бимолекулярного гомолитического замещения по механизму S_N2 , недавно изящно продемонстрированный Дэвисом на следующем примере:



Такой тип реакции обнаружен для ряда соединений, образованных элементами Р-блока*.

Гетеролитические процессы могут протекать двояко. В одном случае электроны, участвующие в образовании химической связи, остаются с уходящей группой, а входящая группа при этом вынуждена отдавать пару электронов и занимать положение с более низкой электронной плотностью. Такой процесс называется *нуклеофильным* (S_N), а *нуклеофилы* являются *основаниями Льюиса*. В другом случае электроны могут оставаться связанными с реакционным центром, и поэтому входящая группа должна вести себя как акцептор электронной пары и занимать положение с более высокой электронной плотностью. Эта реакция называется *электрофильной*, а *электрофилы* являются *кислотами Льюиса*. В случае углерода, который обладает промежуточной электроотрицательностью, наблюдаются оба типа гетеролиза, причем «выбор» процесса определяется природой лигандов и условиями реакции. Поэтому электроотрицательные лиганды, например Cl, вытесняются нуклеофильно из координационной сферы тетраэдрического атома углерода



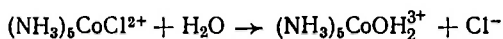
электроположительные лиганды, например HgCl^+ , замещаются электрофильно



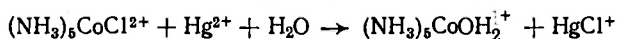
Комплексы переходных металлов, которые можно опре-

* Термин «Р-блок» объясняется на рис. 4-1.— Прим. ред.

делить как кислоты Льюиса, обычно содержат электроположительный центр, с которым связан ряд лигандов — оснований Льюиса. Поэтому замещение лигандов — процесс нуклеофильный. Реакции электрофильного замещения встречаются редко, если только образование связей в основном или переходном состояниях не определяется главным образом передачей металлом π -электронов лиганду. Реакции с участием связей металл—металл и даже металл—углерод вносят дополнительные трудности в этот способ классификации. Поскольку связи образуются между атомами, то использование термина «нуклеофильный» или «электрофильный» будет зависеть от того, какой атом находится в центре нашего внимания. Так, реакция, записанная в таком виде:



явно нуклеофильная, ибо мы совершенно определенно считаем атом кобальта реакционным центром. Однако, если эта же реакция катализируется Hg^{2+} :



то ее можно рассматривать как электрофильную. И действительно, если в центре внимания будет находиться не атом кобальта, а атом хлора, это описание окажется правильным (хотя едва ли может возникнуть необходимость в таком подходе).

3-2. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ

Понятие «молекулярность реакции» было и все еще остается предметом многочисленных дискуссий и споров, так как каждый воспринимает его по-своему. Очень часто различное понимание является результатом того, что для описания по сути дела одной и той же модели реакции используются разные термины.

В сущности, понятие «молекулярность реакции» должно содержать необходимую информацию о составе переходного состояния. Если рассматриваются реакции в растворах, то значительные трудности возникают в тех случаях, когда делается попытка учесть изменения в сольва-
2—575

тации при переходе из основного состояния в переходное, и если эти изменения включаются в понятие «молекулярность», то оно становится столь громоздким, что теряет всякую ценность. Возможно, поэтому и было принято определение молекулярности, остроумно сформулированное Ингольдом. *Молекулярность стадии реакции определяется числом молекул, в которых неизбежно претерпевают изменения ковалентные связи.*

Таким образом, изменения в сольватации были низведены до второстепенных по своей значимости. Для большинства органических процессов и многих неорганических реакций это определение является полезным приближением; но когда в реакции важную роль начинает играть специфическое взаимодействие с молекулами растворителя или даже других растворенных веществ, такое определение оказывается связано с целым рядом вопросов, даже если реакция и не завершается присоединением этих реагирующих веществ к реакционному центру. Примерами могут служить реакции плоских комплексов элементов с координационным числом 4, где к реакционному центру возможно присоединение с двух сторон — над и под плоскостью комплекса. В качестве еще одного примера можно привести реакции диссоциации октаэдрических комплексов, которым способствует растворитель. Поэтому в случае нуклеофильного замещения можно говорить о мономолекулярном (S_N1) и бимолекулярном (S_N2) замещениях (процессы с более высокой молекулярностью встречаются очень редко!).

Приведенное выше определение молекулярности лишено количественной характеристики и не связано однозначно с какой-либо возможной экспериментальной оценкой. Иногда наблюдается корреляция между молекулярностью и кинетическим порядком реакции, например бимолекулярный механизм в реакции второго порядка, но отклонения от этого простого соотношения столь многочисленны, что необходима разработка более детализированного подхода.

Другая точка зрения на молекулярность, применимая исключительно к реакциям замещения, основана на том, что в каждом таком процессе имеет место образование и разрыв связи. Молекулярность тогда можно определить на основе изучения временных характеристик процессов образования

связи и ее разрыва в ходе замещения. Образование и разрыв связи могут проходить синхронно или несинхронно. Синхронный процесс происходит в один этап, связан с одним переходным состоянием и не имеет промежуточных продуктов. Переходное состояние определяет и энергетику (скорость), и стереохимию реакции. В несинхронном процессе образование связи будет либо 1) предшествовать разрыву связи, либо 2) следовать за ним, но в обоих случаях непременно образуются промежуточные соединения. Если сначала происходит разрыв связи, то промежуточное соединение имеет меньшее по сравнению с исходным координационное число, и процесс называется *диссоциативным*. Если же вначале происходит образование связи, то промежуточное соединение имеет большее координационное число, и процесс называется *ассоциативным*. Упрощенные графики зависимости энергия — координата реакции для этих процессов показаны на рис. 3-1. Изучая эти графики, можно сделать следующие выводы:

1. Не следует путать промежуточное соединение с переходным состоянием.

2. В тех реакциях, в которых образуется промежуточное соединение, существуют два переходных состояния — по одному на каждую ступень замещения.

3. Никаких ограничений времени жизни промежуточного соединения не существует. Обычно, но отнюдь не обязательно оно чрезвычайно мало, т. е. мы имеем дело с высоко-реакционноспособными промежуточными соединениями, и в этом случае описание реакции совпадает с описанием процесса, ведущего к изменению координационного числа.

Первоначальное обозначение процесса S_N было позднее видоизменено с тем, чтобы можно было учесть различные варианты. Если существуют определенные доказательства образования промежуточного соединения с уменьшенным координационным числом, то процесс обозначается $S_N 1(lim)$ (lim — лимитирующий). Предельный случай ассоциативного механизма, когда в промежуточном соединении не происходит никакого ослабления связи, обозначается $S_N 2(lim)$. Все остальные процессы занимают промежуточное положение. На первый взгляд может показаться, что такое использование номенклатурных обозначений позволяет говорить о количественном подходе, на самом же

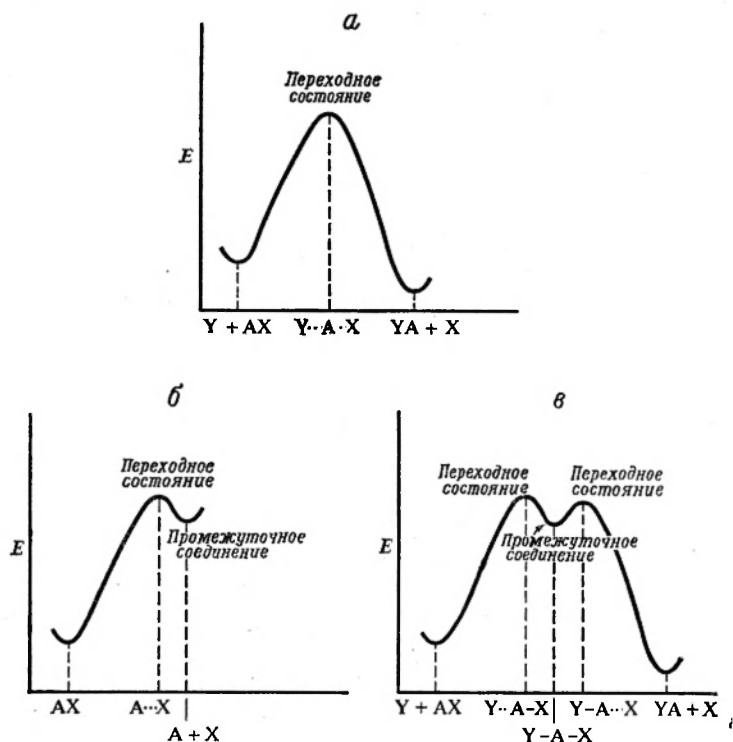


Рис. 3-1. Графическое изображение реакций замещения.

a -- синхронный механизм; *б* -- несинхронный диссоциативный механизм; *в* -- несинхронный ассоциативный механизм.

деле оно приносит больше вреда, чем пользы. Точно определяя только предельные случаи, оно превращает область, ограниченную этими предельными случаями, в поле битвы семантических толкований.

Лангфорд и Грей в своей отличной монографии, посвященной реакциям замещения, попытались дать рабочее определение механизма. Прежде всего они ввели понятие стехиометрического механизма и предложили рассматривать три простых пути протекания реакции: 1) диссоциативный (D) процесс с промежуточным соединением с меньшим координационным числом, 2) ассоциативный (A) процесс с обра-

зованием промежуточного соединения с большим координационным числом и 3) процесс взаимного обмена (I), в котором акт замещения является синхронным и промежуточное соединение не образуется. Далее эти категории уточняются с помощью представлений о так называемом тонком механизме, который связан со «способом» активации процесса и может быть либо диссоциативным (d), либо ассоциативным (a). Рис. 3-1 показывает, что в диссоциативном процессе входящая группа непосредственно не взаимодействует с реакционным центром в переходном состоянии, в ассоциативном же процессе такая связь образуется всегда. После такого уточнения становится возможным идентифицировать вероятные механизмы экспериментальными методами. Если реакция протекает по d-механизму (диссоциативно активированный), скорость ее не зависит от природы входящей группы (исключая, разве, небольшие эффекты «сольватационного» взаимодействия), тогда как если реакция протекает по a-механизму (ассоциативно активированный), скорость в чрезвычайно большой степени зависит от природы входящей группы. Существует много кинетических и стереохимических методов, которые могут помочь обнаружить присутствие реакционноспособных промежуточных соединений. Эти методы (подробно они рассматриваются в последующих главах) позволяют отнести тот или иной механизм к категории A и D, что, естественно, можно сделать лишь в том случае, когда имеются доказательства существования соответствующего промежуточного соединения. Использование обозначений A_a и D_d , по-видимому, излишне, поскольку механизмы группы A обязательно будут ассоциативно активированными, а механизмы группы D — диссоциативно активированными. Определение механизма взаимного обмена (I) представляет более сложную проблему в том смысле, что его проявление негативно, т. е. считается, что все реакции, в которых нельзя получить доказательств образования реакционноспособного промежуточного соединения, протекают по механизму I. Процесс взаимного обмена может обладать либо ассоциативной, либо диссоциативной активацией, поэтому вполне реальны механизмы I_a и I_d . Нетрудно идентифицировать механизм I_a с синхронным бимолекулярным процессом (рис. 3-1), но механизм I_d требует более вниматель-

ного подхода. В гл. 8 мы покажем, что время жизни промежуточного соединения является наилучшей основой для проведения различия между процессами D и I_d . Если промежуточное соединение «живет» достаточно долго, так что устанавливается равновесие с его сольватационным окружением, то процесс подчиняется требованиям механизма D. Если же промежуточное соединение вынуждено реагировать с «доставшимся ему в наследство» окружением, то это механизм I_d .

Эти различные способы описания молекулярности взаимосвязаны и очень часто переплетаются между собой; соотношения между ними, критерии скоростей и т. д. показаны на рис. 3—2.

	Доказано образование промежуточного комплекса с меньшим координационным числом	Отсутствуют какие-либо доказательства образования промежуточного комплекса		Доказано образование промежуточного комплекса с большим координационным числом
Стехиометрический механизм	D	I		A
Тонкий механизм	D	I_d	I_a	A
Определение Ингольда	$S_N1(\text{lim})$	S_N1	S_N2	$S_N2(\text{lim})$
Зависимость скорости от природы входящей группы	Не зависит		Зависит	
				

Рис.3-2.

3-3. КЛАССИФИКАЦИЯ

Если принять во внимание большое количество опубликованных работ, учебников и пособий, многочисленные классификации типов механизмов органических реакций, реак-

ционным центром в которых является лишь один из 104 химических элементов — углерод (который к тому же образцово ведет себя!), задача рассмотрения остальных 90 с лишним элементов в качестве возможных реакционных центров покажется нереальной. К счастью, имеющиеся в настоящее время сведения по химии этих элементов, будучи вполне корректными, ни в коей мере не являются слишком обширными. Задача упрощается еще и в связи с тем обстоятельством, что при всем разнообразии реакций общая модель их механизмов чрезвычайно проста. Из многих существующих способов классификаций — по порядковым номерам элементов-реакционных центров, положению их в периодической таблице, электронной конфигурации, типу связи, степени окисления, координационному числу, координационной геометрии — лишь два последних являются действительно полезными. Следует особо подчеркнуть, что предлагаемая классификация отвечает современным представлениям о механизмах реакций и в дальнейшем, конечно, может изменяться. Тем не менее эти представления будут взяты за основу классификации, принятой в настоящей книге, и мы увидим, как удивительно хорошо коррелируют между собой геометрия и механизм. Если ограничить обсуждение лишь реакциями нуклеофильного замещения, то можно считать, что данные табл. 3-1 отражают

Таблица 3-1

Координационное число	Геометрия	Типичный механизм
4	Тетраэдрическая	Зависит от электронной конфигурации, например D, I _d , I _a для C; I _a , A для Si, Ge; D, I _a , A для P; D, I _d для переходных элементов с низкими степенями окисления; I _a , A для промежуточных соединений и высоких степеней окисления
4 5	Плоская	A Для систематического рассмотрения данных недостаточно
6	Октаэдрическая	D, I _d , (I _a)
7 и выше		Мало изучен

наиболее типичные черты механизмов реакций с участием элементов, имеющих самые различные координационные оболочки.

3.4. РЕАКЦИИ, ВЕДУЩИЕ К ИЗМЕНЕНИЯМ В КООРДИНАЦИОННОМ ЧИСЛЕ

Если принять такой вариант рис. 3-1, в котором энергии промежуточных соединений понижаются настолько, что из высокореакционноспособных и нестабильных эти соединения превращаются в совершенно стабильные вещества, то можно представить реакцию, которая будет сопровождаться постоянными изменениями координационного числа. Та реакция, в которой координационное число увеличивается, называется *реакцией присоединения*; реакция, сопровождающаяся уменьшением координационного числа, называется *реакцией элиминирования*. Типичным примером могут служить реакции некоторых комплексов платины (рис. 3-3). В этом типе чрезвычайно быстрых реакций необходимо определить роль аксиально присоединяющихся молекул растворителя (S), чтобы отличить механизм за-

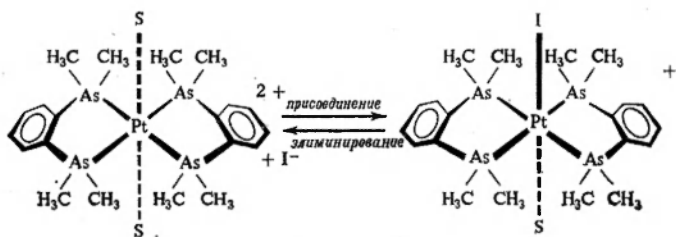


Рис. 3-3.

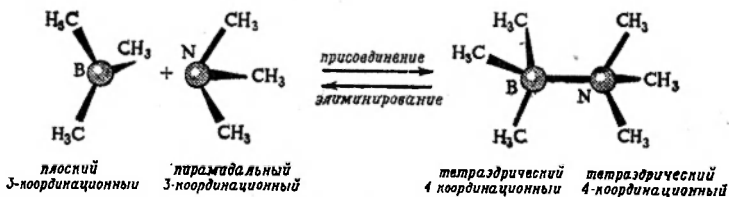


Рис. 3-4.

мещения от механизма присоединения. Еще более яркий пример дает химия бора (рис. 3-4). Здесь реакцию можно проводить в газовой фазе и тем самым избежать проблем, связанных с сольватацией.

Задания

- 3-1. Дайте определение и охарактеризуйте различие в терминах «порядок» и «молекулярность» применительно к реакции замещения.
- 3-2. Объясните различие между гомолитическим и гетеролитическим типами разрыва связей; рассмотрите условия, при которых более вероятен тот или другой тип.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Басоло Ф., Пирсон Р., Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
Лэнгфорд К., Грей Г., Процессы замещения лигандов, М., «Мир», 1969.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В КООРДИНАЦИОННОМ ПОЛИЭДРЕ — ТЕТРАЭДРЕ

4-1. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИЭДРА

Тетраэдрический координационный полиэдр — один из наиболее распространенных, он встречается у большого числа химических соединений. Элементы, обладающие координационными полиэдрами такой геометрии, приведены на рис. 4-1. Если судить по числу образуемых соединений, то первое место среди перечисленных элементов занимает тетраэдрический (алифатический) атом углерода; однако это лишь один из многочисленных примеров стереохимии, наблюдаемой у легких элементов ($\text{Li} \rightarrow \text{Ne}$) в тех

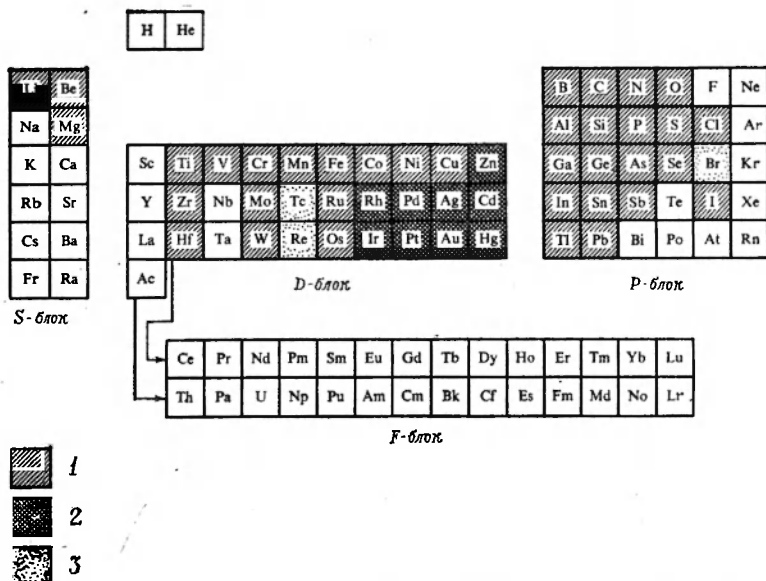


Рис. 4-1. Распространенность тетраэдрической 4-координационной геометрии.

1 — типична; 2 — только d^{10} -конфигурация; 3 — встречается редко.

соединениях, в которых они имеют четыре пары связывающих электронов. Поэтому тетраэдрический координационный полиэдр присущ бору и азоту в тех случаях, когда они образуют ковалентные связи, хотя оба эти элемента могут иметь и более низкое координационное число при наличии кратных связей и даже без них. Литий и бериллий также образуют тетраэдрический координационный полиэдр, но связи в нем, особенно у Li, приобретают электровалентный характер.

По мере перехода к более тяжелым элементам в Р-блоке* возрастает возможность появления более высоких координационных чисел, и практика показывает, что это действительно имеет место. Тем не менее Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As, Cl и I при соответствующем подборе лигандов могут образовывать соединения с тетраэдрической конфигурацией. Реакции на некоторых из этих атомов — центрах координационных тетраэдров были подробно изучены.

В химии переходных металлов также в ряде случаев наблюдается тетраэдрическая геометрия координационного полиэдра. Приведем несколько таких примеров.

1. Соединения типа MX_4^{n-} ($n \geq 0$), где X — обычно монодентатный лиганд, например хлорид- или бромид-ион, а связь M—X преимущественно электровалентна. Центральный ион M обладает либо полностью, либо приблизительно сферическим распределением электронного облака. К такого рода соединениям относятся TiCl_4 , MnCl_4^{2-} , FeCl_4 , CoCl_4^{2-} , NiCl_4^{2-} . Такой тип комплекса редко встречается у элементов второго и третьего рядов D-блока.

2. Окси-анионы и их простые производные типа MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

3. Соединения типа $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$, в которых сочетание пространственных и электронных эффектов благоприятствует низшему из возможных координационных чисел и высокоспиновой тетраэдрической геометрии.

4. Ковалентные соединения, подчиняющиеся «правилу 18 электронов», т. е. соединения, в которых центральный атом относится к числу d^{10} -центров, например $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$,

* См. рис. 4-1.— Прим. ред.

$\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{I}$, или к числу «квази- d^{10} -центров», например $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$.

Тетраэдрическая геометрия координационного полиэдра не типична для химии лантаноидов и актиноидов, поскольку у этих элементов преобладают высокие координационные числа.

4-2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

Говорить в настоящем контексте о едином общем механизме тетраэдрического замещения* едва ли разумно, удобнее рассмотреть каждую из вышеприведенных четырех групп реакций отдельно. Существуют многочисленные учебники, полностью посвященные детальнейшему рассмотрению реакций гомолитического и электрофильного замещения у атома углерода; имеется масса примеров, в которых эти типы реакций происходят около других центров с тетраэдрической геометрией. Поэтому мы ограничимся лишь рассмотрением нуклеофильных процессов.

4-3. ЛЕГКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Прекрасным примером реакций замещения являются реакции углерода, поэтому мы здесь рассмотрим один этот элемент. Поскольку попытка изложить в нескольких абзацах результаты многолетних исследований многих ученых была бы заведомо бесперспективной и свидетельствовала бы лишь о самоуверенности автора, то остановимся только на тех аспектах реакций у атома углерода, которые представляют интерес при обсуждении реакций у других центров. Необходимо ясно представлять себе, что между механизмами неорганических и органических реакций нет никакого фундаментального различия и любое подразделение такого рода делается лишь ради формального удобства.

Основные закономерности, которые проявляются в химии углерода, чрезвычайно просты, и анализ структуры,

* Здесь и далее тетраэдрическим замещением называется замещение в координационном полиэдре с конфигурацией тетраэдра.—
Прим. ред.

типов связи и механизма классических органических реакций — углеводородов и их производных, содержащих такие атомы, как азот, кислород и галогены,— можно провести на основе очень простой теории валентности, которая, примени мы ее к химии переходных металлов, едва бы оказалась полезной. В том, что дело обстоит именно так, мы можем убедиться, если попытаемся с помощью простых методов, которые успешно «работают» в случае галогеналкилов, кетонов, карбоксильных кислот и т. д., объяснить аналогичные реакции в химии боранов и их производных или даже металлоорганических соединений, таких, как ферроцен и другие π -производные. Отсутствие разнообразия и своего рода «консерватизм» углерода, который проявляется в одинаковой природе его связей с другими атомами, отражается и на типах его реакций. Легких путей осуществления реакций у углеродного атома не существует. Все пути для таких реакций энергетически крайне неблагоприятны — одни в большей, другие в меньшей степени. В результате скорость реакции у тетраэдрического атома углерода при нормальных условиях гораздо меньше, чем скорость, с которой вступают в контакт молекулы реагирующих веществ. Кроме того, скорости первых реакций чрезвычайно сильно зависят не только от природы «уходящей» группы, но также и от природы других атомов и групп, связанных с реакционным центром, и от природы «входящей» группы, если реакции активированы ассоциативно. Это сочетание кинетической инертности с высокой специфичностью скорости реакции, вероятно, и объясняет уникальность химии углерода и возможность существования огромного количества органических и биохимических соединений.

Для углерода характерны и гомолитические, и гетеролитические процессы замещения. Как правило, для гомолитического разрыва связи в отдельной молекуле требуется меньше энергии, чем для гетеролитического, так как последний приводит к значительному разделению заряда. Поэтому для реакций в газовой фазе или в неполярных растворителях наиболее вероятен гомолитический механизм. При гетеролитическом механизме в полярных растворителях дополнительные затраты энергии, связанные с разделением заряда, могут адекватно компенсироваться энерги-

Таблица 4-1

Типичные реакции замещения у тетраэдрического атома углерода

<i>Нуклеофильные</i>	
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$\text{S}_{\text{N}}1$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$\text{S}_{\text{N}}1$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{I}^- \xrightarrow{\text{ацетон}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{Cl}^-$	$\text{S}_{\text{N}}2$
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br} + \text{I}^- \xrightarrow{\text{ацетон}} (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{I} + \text{Br}^-$	$\text{S}_{\text{N}}2$
<i>Электрофильные</i>	
$\text{втор-(C}_4\text{H}_{10})_2\text{Hg} + \text{HgBr}_2 \rightarrow 2 \text{ втор-(C}_4\text{H}_{10})\text{HgBr}$	$\text{S}_{\text{E}}2$
$\text{CH}_3\text{HgBr} + ^*\text{HgBr}_2 \rightarrow \text{CH}_3^*\text{HgBr} + \text{HgBr}_2$	$\text{S}_{\text{E}}\text{i}$
	($\text{S}_{\text{E}}2$ с циклическим переходным состоянием)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn(CO)}_5 + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Hg}^+ + \text{Mn(CO)}_5^-$	
	$\text{S}_{\text{E}}2$ (открытое переходное состояние)
$\text{HN}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn(CO)}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HN}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Mn(CO)}_5\text{OH}$	
	$\text{S}_{\text{E}}1$ ($\text{S}_{\text{N}}1$ у атома марганца)

ей сольватации. И действительно, сольватирующие растворители благоприятствуют реакциям с гетеролитическим разрывом связи. Известно много примеров гетеролитических реакций в газовой фазе и свободнорадикальных (гомолитических) реакций в полярных растворителях, но они все же скорее представляют собой исключение, а не правило.

Гетеролитический механизм может осуществляться нуклеофильно или электрофильно в зависимости от условий реакции. Как правило, в обычных реакциях замещения у тетраэдрических атомов углерода участвуют исключительно электроотрицательные входящие и уходящие группы, и процессы являются нуклеофильными. Типичные реакции показаны в табл. 4-1.

Какого-либо преобладающего или характерного механизма реакции для нуклеофильного замещения не существует. Многим реакциям на основе многочисленных доказательств существования промежуточного соединения с координационным числом 3 (ион карбония), реагирующим независимо от способа его образования, был приписан диссоциативный (D) механизм. Обычно такой механизм наиболее вероятен для слабых нуклеофильных агентов, лабильных уходящих групп и электронодонорных заместителей, связанных с реакционным центром. Стабильный ион карбония может образоваться в условиях, исключающих его «расходование» в процессе реакции и позволяющих стабилизировать его в соединении, например $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$. Стабильные, нестабильные и метастабильные ионы карбония классического типа с координационным числом 3, а также неклассического типа с координационным числом 5 изучены достаточно детально.

Сильные нуклеофильные агенты в условиях, значительно отличающихся от благоприятствующих диссоциативному механизму, способствуют бимолекулярному нуклеофильному замещению. Процессы образования и разрыва связи вносят вклад в энергетику переходного состояния, но так как энергетические эффекты их обычно противоположны, влияние других факторов, таких, как эффекты электронного смещения в других лигандах и прочность связи реакционного центра с уходящей группой, будет полностью определять характер конкретной реакции. Во всех случаях

это будет механизм I_a , и пока еще мы не располагаем никакими доказательствами существования реакционно-способного промежуточного соединения с координационным числом 5 (не считая случаев образования пятикоординационных соединений, достаточно устойчивых для того, чтобы их можно было выделить).

Электрофильное замещение чаще всего встречается в тех случаях, когда уходящая группа более электроположительна, чем углерод, или когда под влиянием сильного электрофильного агента она вынуждена выступать (хотя бы временно) как электронодефицитный компонент. Этот бимолекулярный механизм был достаточно хорошо установлен в некоторых реакциях *транс*-металлирования. Ни на одной из ступеней реакции атом углерода не включал более 8 электронов в свою валентную оболочку, и поэтому можно считать, что механизм A вполне реален.

В $Al_2(CH_3)_6$, если считать структуру симметричной, мостиковый углерод очень напоминает атом углерода в реакции ассоциативного электрофильного замещения. Диссоциативный механизм был обнаружен и рассмотрен лишь недавно.

4-4. СТЕРЕОХИМИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Относительная простота возможных механизмов реакций, применимых для случая тетраэдрического атома углерода, находит свое отражение в стереохимии замещения.

Стереохимия бимолекулярного нуклеофильного процесса определяется просто. Чтобы разместить 10 электронов в переходном состоянии с координационным числом 5, требуется геометрия тригональной бипирамиды, в которой входящая и уходящая группы занимают аксиальные положения. Следовательно, каждый акт бимолекулярного нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома углерода приводит к обращению конфигурации (рис. 4-2). После того как в конце 30-х годов была установлена эта взаимозависимость, удалось полностью объяснить вальденовское обращение. В ходе диссоциативного процесса образуется

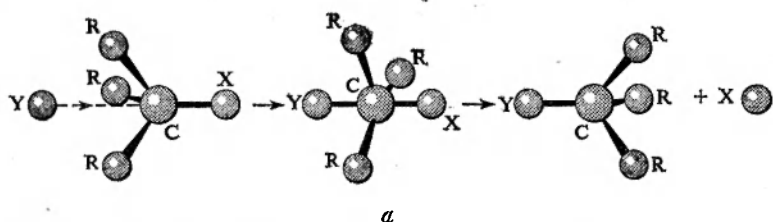


Рис. 4-2. Реакция S_N2 -замещения у атома углерода, приводящая к изменению конфигурации. Переходное состояние (a) имеет конфигурацию тригональной бипирамиды.

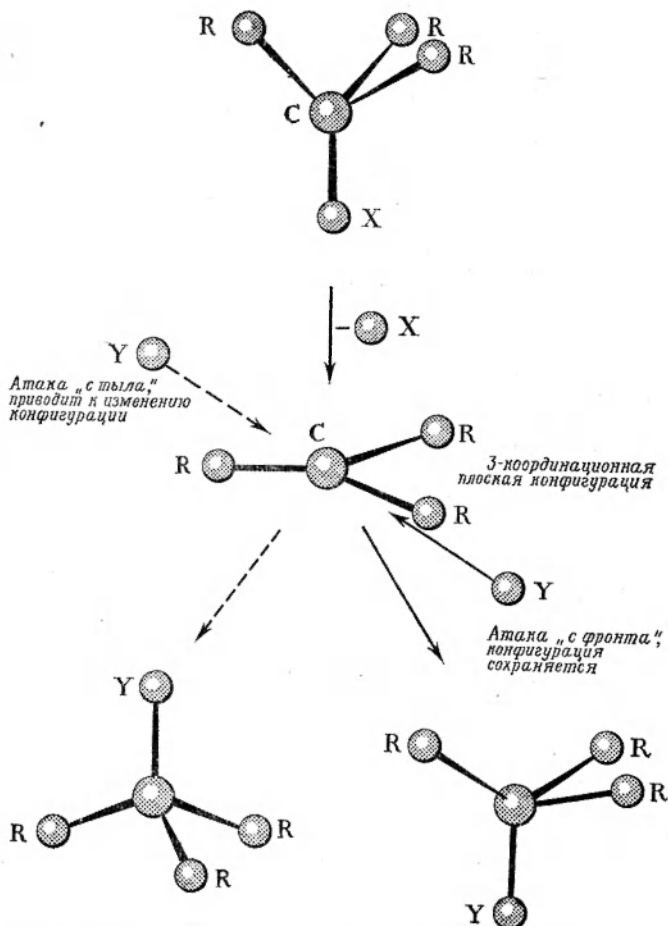


Рис. 4-3. Реакция S_N1 -замещения у атома углерода (промежуточное соединение — ион карбония плоской конфигурации).

трехкоординационный ион карбония, который, имея шесть валентных электронов, должен принять плоскую конфигурацию. Наблюдаемая стереохимия мономолекулярного нуклеофильного замещения должна отражать эту плоскую геометрию промежуточного соединения. При рассмотрении приведенной на рис. 4-3 схемы может показаться, что два пути, по которым происходит присоединение входящей группы к реакционному центру, полностью эквивалентны и что должны образоваться равные количества двух энантиомеров — продуктов реакции. Однако указанная схема не учитывает того обстоятельства, что уходящая группа находится еще достаточно близко к иону карбония для того, чтобы блокировать подход к тому месту, которое она только что занимала. Схема также не учитывает наличие слабых взаимодействий между группами R и положительным реакционным центром. В табл. 4-2 приведен краткий перечень пространственных путей протекания некоторых нуклеофильных реакций с участием тетраэдрического атома углерода. Эти данные ясно показывают, что процесс S_N2 -типа неизбежно сопровождается полной инверсией конфигурации. Реакция S_N1 -типа редко приводит к полной рацемизации в ходе замещения, и во вторичных алифатических соединениях, например 2-октилгалогенидах, S_N1 -замещение у атома углерода протекает с преобладанием инверсии конфигурации (но отнюдь не исключительно через нее). В то же время фенильный заместитель делает продукт S_N1 -реакции более похожим на рацемат с соотношением 50 : 50, поэтому вероятно, что время жизни трехкоординационного промежуточного состояния болсе велико, а входящая группа присоединяется после того, как уходящая группа практически покидает сферу реакции. Способствующий сохранению конфигурации заместитель, например COO^- , электростатически притягивается к образующемуся иону карбония до ухода X и блокирует подход к молекуле «с тыла». В таких случаях образование продукта реакции не сопровождается изменением конфигурации.

«Метки». Изучение пространственных характеристик реакций замещения требует использования каких-нибудь «меток», чтобы связать макрхимические наблюдения с молекулярным процессом. При высокой симметрии тетра-

Стереохимия нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома углерода

Реагирующее вещество	Нуклео- фильный агент	Продукт	Механизм	Конфигу- рация со- храняется, %	Степень обращения конфигу- рации, %
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{Cl}$	I^-	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{CI}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	0	100
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{CCl}$	OC_2H_5^-	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{S}_{\text{N}}2$	0	100
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{CBr}$	OH^-	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{CON}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	0	100
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{CBr}$	H_2O	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})(\text{CON})$	$\text{S}_{\text{N}}1$	17	83
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{CBr}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{H})\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{S}_{\text{N}}1$	13	87
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H})\text{CCl}$	OCH_3^-	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H})\text{COCH}_3$	$\text{S}_{\text{N}}2$	0	100
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H})\text{CCl}$	H_2O	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H})\text{CON}$	$\text{S}_{\text{N}}1$	41	59
$(\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CBr}^-$	OH^-	$(\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CON}^-$	$\text{S}_{\text{N}}2$	0	100
$(\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CBr}^-$	H_2O	$(\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CON}^-$	$\text{S}_{\text{N}}1$	100	0

эдра эта задача непростая. Когда реакционный центр окружен четырьмя монодентатными симметрично расположенными лигандами, проследить за стереохимией замещения можно только при условии, что все четыре лиганда различные, а реакционный центр — асимметрический (рис. 4-4а). В большинстве ранних работ стереохимия тетра-

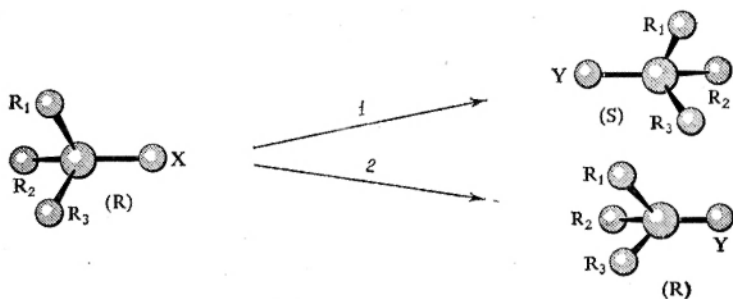


Рис. 4-4а. Использование «меток» в монодентатной тетраэдрической системе. Необходимо применять независимую корреляцию между оптической активностью (знаком вращения, формой вращательной оптической дисперсии или круговым дихроизмом) и соответствующими конфигурациями реагирующих веществ и продуктов реакции,

1 — конфигурация меняется; 2 — конфигурация сохраняется.

эдрического замещения связывалась с зависимостью мутаротации или рацемизации от скорости реакции, что в свою очередь требовало сведений о взаимосвязи между оптической активностью комплекса и его конфигурацией. В циклических системах за инверсией около одного реакционного центра можно проследить с помощью «метки» на соседнем атоме (рис. 4-4б). Использование «меток» позволяет изучать изменения стереохимии методом ядерного магнитного резонанса.

4-5. ТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ Р-БЛОКА

4-5-1. Кремний, германий, олово

Многие аспекты химии Si, Ge и Sn — ближайших соседей углерода в IV группе — очень напоминают химию самого углерода. Основное их отличие заключается в том,

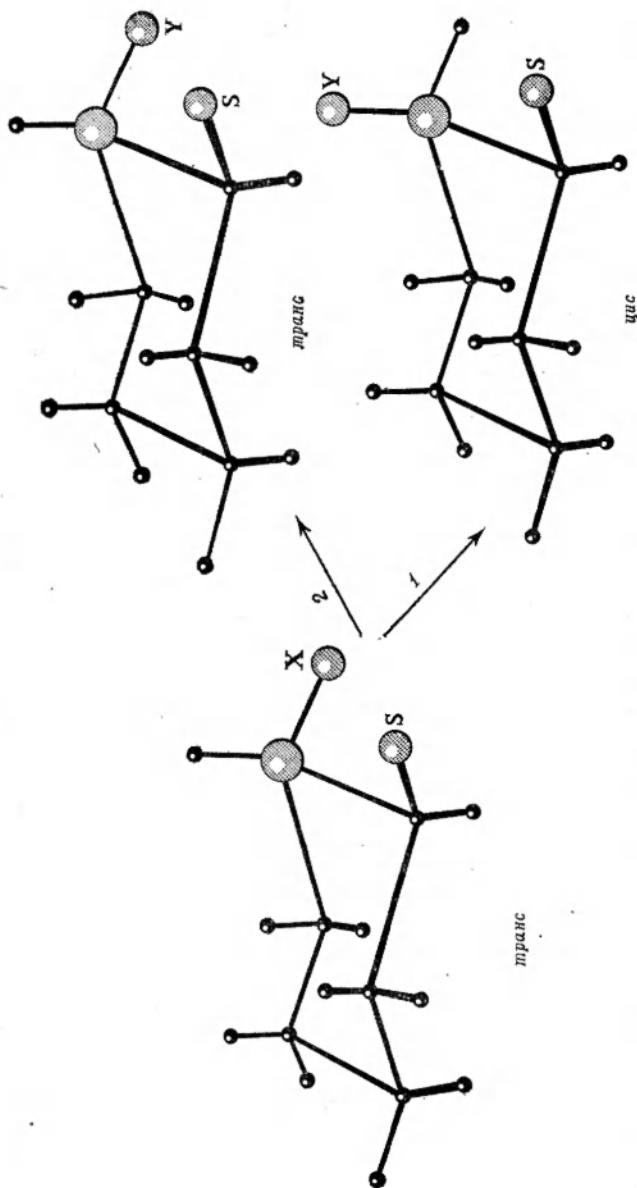


Рис. 4-46. Использование «меток» в хелатной (или циклической) тетраэдрической системе: «меняются» (S) соседний атом. Эти *цис*- и *транс*-формы можно различить и идентифицировать по их ЯМР-спектрам.

1 — конфигурация меняется; 2 — конфигурация сохраняется.

что координационные числа меньше 4 у соединений Si, Ge и Sn встречаются чрезвычайно редко, тогда как координационные числа больше 4 являются обычными, в чем можно убедиться, проанализировав соединения этих элементов. Si, Ge и Sn заметно менее электроотрицательны, чем углерод, вследствие чего в гетеролитических процессах они выступают в роли компонентов кислот Льюиса. Оба эти различия в совокупности приводят к существенным изменениям механизмов реакций замещения. Наиболее очевидным из них является чрезвычайное увеличение лабильности, что требует использования специальной экспериментальной техники изучения быстрых реакций, для того чтобы провести адекватное сравнение этих соединений с соединениями углерода. Там, где удастся удовлетворительно определить кинетический порядок реакции, ясно обнаруживается бимолекулярный механизм, даже если условия наиболее благоприятны для диссоциативного механизма. Так, замещение в $(C_6H_5)_3CCl$ протекает по D-механизму, и карбониевый ион трифенилметила можно выделить и охарактеризовать. С другой стороны, замещение в $(C_6H_5)_3SiCl$ — типичный бимолекулярный процесс. При таком различии механизмов реакций прямое сравнение констант скорости лишено смысла. Например, при гидролизе $(C_6H_5)_3MF$ в 40%-ном водном ацетоне при $25^\circ C$, если $M=C$, $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, если же $M=Si$, $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Однако, не оказывая влияния на скорость реакции у атома углерода (D-механизм), добавление основания в реагирующую ассоциативно систему, содержащую атом кремния, увеличивает скорость реакции в 10^6 раз.

У кремния и германия механизмы реакций аналогичны, а различие в реакционных способностях зависит от природы реагирующих веществ. Например, данные об обмене хлора в R_3MCl в растворе ацетон — диоксан, представленные в табл. 4-3, дают следующий порядок реакционных способностей: $Si < Ge \ll Sn$. Тем не менее известно много случаев, когда реакционная способность кремниевого аналога была выше, чем германиевого. Например, константа скорости гидролиза Ph_3MCl в 4M водном растворе ацетона равна $4,03 \text{ с}^{-1}$ для $M=Si$ и $0,034 \text{ с}^{-1}$ для $M=Ge$.

Провести различие между механизмами I_a и A этих бимолекулярных замещений можно, вероятно, лишь на

Константы скорости первого порядка в реакции $R_3MCl + ^3Cl^- \xrightarrow{k} R_3M^{36}Cl + Cl^-$
 в растворе ацетон — диоксан (2:5 по объему) при 25° С (10^{-3} моль/л LiCl)

M=Si, R	$10^3 k, c^{-1}$	M=Ge, R	$10^3 k, c^{-1}$	M=Sn, R	$10^3 k, c^{-1}$
C_2H_5	38	$n-C_4H_{10}$	1300	цикло- C_6H_{12}	> 4000
$n-C_3H_7$	18	$n-C_6H_{14}$	920		
$n-C_4H_{10}$	11	C_6H_5	150		
$n-C_6H_{14}$	9	цикло- C_8H_{12}	40		
C_6H_5	0,9				
$C_6H_5CH_2$	400				
$C_6H_5CH_2CH_2$	140				
цикло- C_6H_{12}	0,007				
1-Нафтил	0,0013				

основе того, имеется или нет кинетическое или стереохимическое доказательство наличия реакционноспособного пятикоординационного промежуточного соединения. Мы не располагаем достаточными данными, чтобы сделать какие-то обобщающие выводы. Однако сообщение о том, что (1-нафтил)фенилметилфторсилан рацемизуется в *n*-пентане и *трет*-бутиловом спирте при добавлении метанола и что скорость рацемизации зависит от концентрации метанола, дает возможность предположить, что при этом обра-

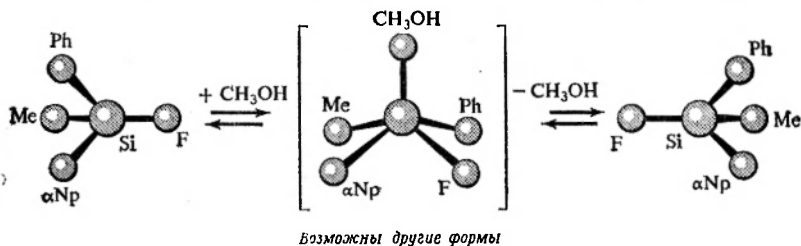


Рис. 4-5. Предполагаемый путь рацемизации NpPhMeSiF в присутствии метанола.

зуется симметричный промежуточный продукт с более высоким координационным числом, хотя в этом случае и не происходит разрыва связи $\text{Si}-\text{F}$ (рис. 4-5). Подобная реакция наблюдалась и у хлоргерманиевого аналога.

Стереохимические правила замещения в случае Si , Ge , Sn являются гораздо менее жесткими, чем в случае тетраэдрического атома углерода. Для одних соединений наблюдается инверсия конфигурации, для других — сохранение ее. Скорость обмена хлорида с NpPhMeSiCl (Np — 1-нафтил) в растворе диоксан — ацетон (5 : 1) равна скорости рацемизации (а не $1/2$ этой скорости, как того потребовало бы замещение с инверсией) и указывает на образование симметричного пятикоординационного промежуточного соединения. По-видимому, стереохимия замещения зависит от особенностей уходящей группы X . Замещение сильноэлектроотрицательной уходящей группы типа Cl обычно сопровождается инверсией конфигурации с образованием промежуточного соединения, имеющего структуру тригональной бипирамиды, или переходного состояния, в ко-

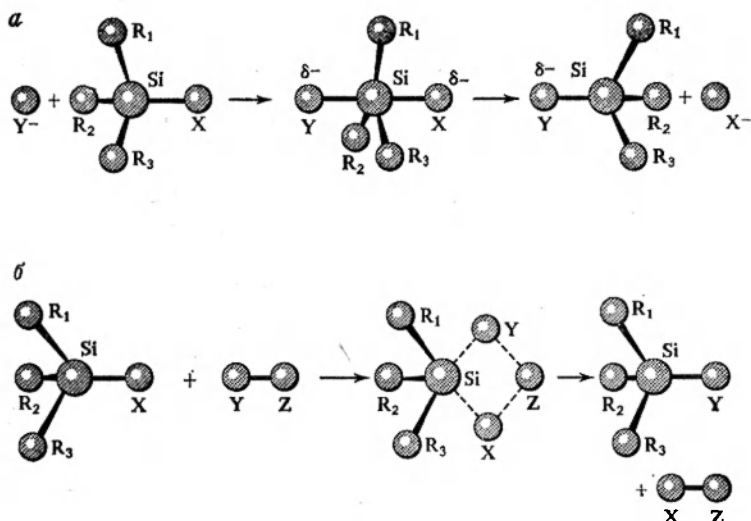


Рис. 4-6. Атака на тетраэдрический атом кремния с «фронта» и с «тыла».

a) X — сильная уходящая группа; реакция замещения сопровождается обращением конфигурации с образованием тригональной бипирамиды, где X и Y занимают аксиальные положения; *б*) X — слабая уходящая группа; реакция замещения протекает с сохранением конфигурации вследствие того, что атака с «фронта» «помогает» X отделиться в четырехцентровом переходном состоянии.

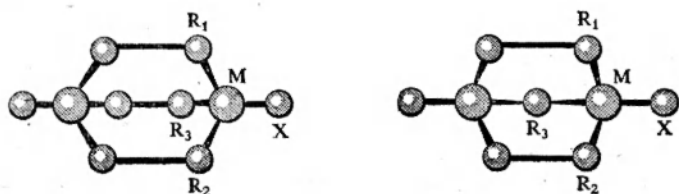


Рис. 4-7. Реакционный центр — узловой атом мостиковой связи. Бимолекулярная атака «с тыла» невозможна. В таких комплексах R_1 , R_2 и R_3 не могут находиться в одной плоскости с реакционным центром.

тором входящая и уходящая группы занимают аксиальные положения. В то же время при замещении слабоэлектроотрицательной уходящей группы типа CH_3O или H конфигурация сохраняется. Можно предположить, что входящая и уходящая группы занимают в переходном состоянии или в промежуточном соединении соседние координационные места, так как уходящей группе необходима некоторая электрофильная «помощь», которую она может получить вследствие образования циклического переходного состояния (рис. 4-6). Определенную роль здесь играют и другие факторы. Например, если природа соединения такова, что пути реакции (а) и (б) равновероятны, более полярный растворитель склонит чашу весов в сторону реакции (а), в которой разделение зарядов в переходном состоянии больше, чем в реакции (б).

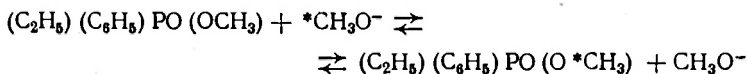
Меньшую жесткость стереохимических правил можно наблюдать в реакциях замещения на так называемом узловом атоме мостика (рис. 4-7). Три «хелатных кольца», вероятно, предотвратят бимолекулярную атаку со стороны «тылов» реакционного центра. В результате переходное состояние со структурой тригональной бипирамиды или промежуточное соединение с входящей и уходящей группами в аксиальных положениях не смогут образоваться. Если хелатные кольца достаточно малы, то три «донорных» атома не смогут стать копланарными с реакционным центром. Реакционная способность в случае, когда узловым атомом мостика является углерод, заметно уменьшается, тогда как у аналогичного атома кремния она может уменьшаться, усиливаться или оставаться неизменной в зависимости от природы рассматриваемой реакции. В общем наличие незаполненных $3d$ -орбиталей не только делает механизм А более вероятным, но и расширяет пределы возможного расположения лигандов в пятикоординационном промежуточном соединении.

4-5-2. Фосфор

Фосфор как представитель V группы может образовывать целый ряд стабильных тетраэдрических соединений, в которых реакции замещения идут довольно медленно. Многие из этих соединений содержат кратные связи, на-

пример $(C_6H_5)_3P=O$, следовательно, в основном состоянии в образовании связи участвуют $3d$ -орбитали. Кинетические исследования обнаружили сильную зависимость скорости реакции от концентрации и природы входящей группы и тем самым показали, что реакция идет по ассоциативному тонкому механизму. Высказано предположение, что гидролиз анионных соединений типа $Cl_2PO_2^-$ протекает по диссоциативному механизму, но процесс этот встречается редко по сравнению с ассоциативно активированными процессами.

Стереохимия замещения зависит также от природы реагентов. Скорость реакции



(установленная путем изучения скорости распределения метоксигруппы, меченной ^{14}C , между исходным и конечным продуктами) точно равна половине скорости рацемизации оптически активного субстрата в идентичных условиях. Следовательно, каждый акт замещения позволяет получать продукт с претерпевшей инверсию конфигурации и таким образом уменьшает оптическую активность на две единицы. В одних случаях наблюдается полное сохранение конфигурации, в других замещение является нестереоспецифическим. Можно найти много примеров среди циклических соединений фосфора, в которых возможность деформации кольца определяет форму 5-координационного промежуточного соединения и, следовательно, пространственный ход замещения. Чтобы произошла инверсия конфигурации, входящая и уходящая группы должны занять аксиальные положения в 5-координационной тригональной бипирамиде. Это условие определяет угол в 120° для присоединенного теперь экваториально «хелатного» лиганда. Меньшее кольцо будет, вероятно, менее деформировано, и соответствующий угол составит 90° в результате того, что будут заняты одно аксиальное и одно экваториальное положения. Для атаки в этом случае остается единственный возможный путь — со стороны ближайших лигандов. Если входящие и уходящие группы будут обладать достаточно сильными электроотрицательными

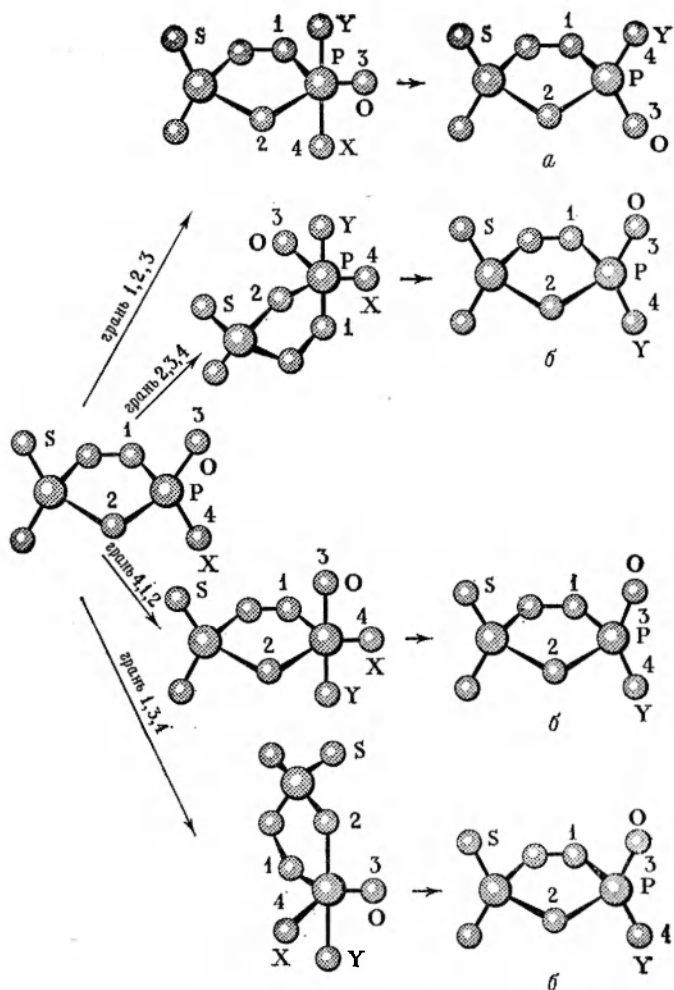


Рис. 4-8. Промежуточные комплексы, образующиеся в результате нуклеофильной атаки на фосфолан.

Атака на 5 из 6 ребер тетраэдра может привести к 5 другим вариантам расположения атомов при конфигурации тригональной бипирамиды, при этом Y будет находиться в тригональной плоскости. Все эти перераспределения происходят при сохранении конфигурации.

a — конфигурация меняется; *б* — конфигурация сохраняется.

свойствами, необходимость деформации кольца будет, вероятно, противостоять тенденции захвата аксиальных положений. Отсюда следует вывод, что малые кольца благоприятствуют сохранению конфигурации, а большие — способствуют инверсии (рис. 4-8).

4-6. ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

4-6-1. Простые тетраэдрические электровалентные комплексы

Эти комплексы снискали репутацию чрезвычайно лабильных; поэтому работ, посвященных их изучению, мало. Исследования методом ЯМР показали, что скорости замещения пропорциональны концентрации свободных лигандов, поэтому реакциям CoCl_4^{2-} , CoCl_3py^- (py — пиридин), CoCl_2py_2 , $\text{CoCl}_2(2\text{-CH}_3\text{py})_2$ и $\text{CoCl}_2(\text{HMPA})_2$ (HMPA — гексаметилфосфамид) был приписан ассоциативный механизм. В последнем случае наблюдается наиболее сложное кинетическое уравнение, а именно скорость $= (k_1 + k_2[\text{HMPA}]) \times [\text{комплекс}]$. Член k_1 , как принято считать, соответствует параллельной реакции, протекающей по диссоциативному пути, которому способствует наличие в комплексе объемистого лиганда HMPA. Все эти тетраэдрические комплексы потенциально координационно-ненасыщенные, и предполагается, что реакционная способность комплексов отражает их стремление к стабильной 6-координационной конфигурации: $[\text{CoCl}_4]^{2-} \ll [\text{CoCl}_3\text{py}]^- \ll [\text{CoCl}_2\text{py}_2]$.

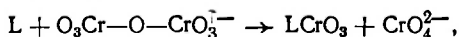
Следует напомнить, что тетраэдрический комплекс $[\text{CoCl}_2\text{py}_2]$ окрашен в голубой цвет, в то время как октаэдрический полимер с хлоридными мостиками в твердом состоянии имеет фиолетовую окраску.

4-6-2. Тетраэдрические окси-анионы и их простые производные

В этой области можно получить много сведений о механизмах реакций, если обратить внимание на окислительные реакции между хроматами, перманганатами, ванадатами и т. д. и органическими веществами, поскольку

во многих случаях существенным этапом взаимодействия является внедрение молекул органического вещества в координационную оболочку иона, содержащего переходный металл.

Скорость реакций типа



обычно достаточно высокая, зависит от концентрации и природы L. Следовательно, такие реакции можно рассматривать как типичный пример реакций ассоциативного механизма.

4-6-3. Высокоспиновые тетраэдрические комплексы переходных металлов первого ряда с объемистыми лигандами

Эти реакции можно было бы рассматривать вместе с реакциями из разд. 4-6-1, если бы не тот факт, что в соединениях Ni(II) часто встречается 4-координационное плоское расположение лигандов либо в альтернативном стабильном соединении, либо в доступном для выделения промежуточном. Это, однако, не создает никаких проблем, и кинетика обмена лигандов, изученная методом ЯМР, свидетельствует об ассоциативном механизме, несмотря на «перенаселенность» в тетраэдрическом поле исходного вещества. Зависимость скорости реакции от различных факторов показана в табл. 4-4.

Порядок реакционной способности $Fe(II) > Ni(II)^* > Co(II)$, по-видимому, справедлив для всех рассматриваемых здесь реакций.

4-6-4. Ковалентные молекулы, подчиняющиеся правилу «18 электронов»

Для образования валентной оболочки с конфигурацией d^{10} нужны четыре пары связывающих электронов, причем эта оболочка имеет такую же электронную конфигурацию, как и соседний инертный газ. Такие соединения являются тетраэдрическими. Но хотя 4-координационная система является открытой, в ней нет легко доступных орбиталей, чтобы реакция могла идти по ассоциативному механизму. В то же время известны координационно ненасыщенные

Таблица 4-4

Константы скорости и параметры активации реакций замещения в тетраэдрических комплексах типа $\text{MX}_2\text{L}_2 + \text{L}^* \rightarrow \text{MX}_2\text{LL}^* + \text{L}$ в хлороформе

M	X	L	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ (25°C)	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал·град ⁻¹ ·моль ⁻¹
Fe	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$2,0 \cdot 10^5$	3,8	-22
Fe	Br	$\text{P}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$6,3 \cdot 10^5$	4,0	-19
Co	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$1,2 \cdot 10^4$	8,8	-10
Co	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$8,7 \cdot 10^3$	7,7	-19
Co	I	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$2,6 \cdot 10^2$	9,1	-17
Co	Cl	$\text{P}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$2,2 \cdot 10^3$	4,4	-29
Co	Br	$\text{P}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$1,8 \cdot 10^3$	5,5	-25
Co	I	$\text{P}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$8,3 \cdot 10^2$	5,9	-25
Co	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(n\text{-C}_4\text{H}_9)$	$8,3 \cdot 10^3$	7,1	-17
Co	I	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(n\text{-C}_4\text{H}_9)$	$1,1 \cdot 10^2$	7,7	-23
Ni	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$3,2 \cdot 10^5$	8,1	-7
Ni	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$6,9 \cdot 10^3$	4,7	-25
Ni	I	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$6,4 \cdot 10^2$	6,9	-23
Ni	Cl	$\text{P}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$1,9 \cdot 10^4$	5,2	-21
Ni	Br	$\text{P}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$6,1 \cdot 10^3$	5,2	-24
Ni	I	$\text{P}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$5,9 \cdot 10^3$	4,4	-24

соединения с координационным числом 3 и 2, в которых эта ненасыщенная координация становится более стабильной и более широко распространенной по мере возрастания эффективного заряда ядра. Среди соединений такого типа наиболее интенсивно изучались $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и его производные. Если предотвратить легко происходящий в газовой фазе обмен, то можно показать, что в реакциях замещения обмен CO и ее вытеснение другими лигандами, такими, как фосфины и фосфиты, происходит через стадию образования обычного промежуточного соединения со скоростью, не

зависящей ни от концентрации, ни от природы входящей группы. Это наблюдение показывает, что реакция идет по механизму D. Картина реакций замещения в $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ и $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ аналогична, так что для всех этих соединений типичным является механизм D. Хотя простые карбонильные производные аналогов никеля еще не описаны, соединения типа $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ хорошо известны и тщательно изучены. Окислительное присоединение подробно рассматривается в гл. 10, здесь же мы только отметим, что, согласно данным кинетических исследований, в активных формах окисляющегося вещества координационные числа, как правило, невелики, поэтому вполне вероятно, что такие реакции могут протекать по диссоциативному механизму.

Во многих рассуждениях, основанных на арифметических правилах, подобных правилу «18 электронов», NO-группа рассматривается как 3-электронный донор. Исходя из этого, можно получить ряд «изоэлектронных» тетраэдрических соединений, если передвигаться по периодической таблице влево на один элемент из расчета на каждую CO-группу, замещенную NO. Следовательно, тетраэдрические соединения $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ и $\text{Cr}(\text{NO})_4$ можно рассматривать как изоэлектронные с $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Реакции замещения у первых двух членов этого ряда подробно изучались. Характерной чертой этих реакций, чертой, которая, кстати, типична для многих других соединений, содержащих NO-группу, является зависимость скорости реакции от концентрации и от природы входящей нуклеофильной группы. Поэтому реакциям замещения в этих комплексах с полным основанием можно приписать ассоциативный механизм. Как уже говорилось выше, NO-группа, по-видимому, способствует ассоциативному механизму, так как может изменять свою электронную конфигурацию. Рассматривая NO-группу как донор 3 электронов, мы полагаем, что в этих условиях она координируется как NO^+ , т. е. $\text{M} \leftarrow \text{N} \equiv \text{O}$ (напомним, что NO^+ изоэлектронна с CO). Если считать, что вопрос о том, где расположить лишние электроны в пятикоординационном промежуточном соединении, решается простым путем трансформаций NO^+ до NO^- , то правило «18 электронов» при этом никоим образом не нарушается. Однако рассмо-

тренный процесс имеет некоторые особенности, напоминающие окислительное присоединение, и не требуется слишком хорошо развитого воображения, чтобы представить себе с этой точки зрения промежуточное соединение как пятикоординационное соединение с d^8 -конфигурацией (рис. 4-9).

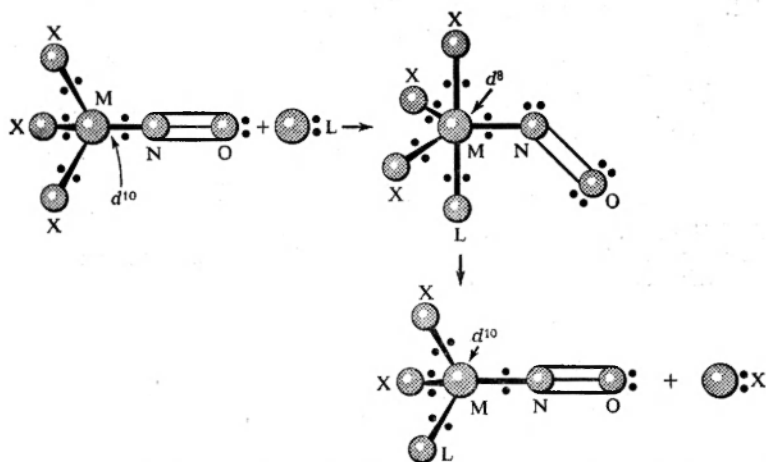


Рис. 4-9. Окислительное присоединение в ходе бимолекулярной реакции замещения в формально d^{10} -комплексе нитрозила. Вокруг атома металла (М) сохраняется 18-электронная оболочка (чтобы не усложнять рисунок, заряды не обозначены).

Задания

- 4-1. Опишите возможные переходные состояния (или промежуточные соединения) при атаке в бимолекулярном нуклеофильном замещении у тетраэдрического атома кремния; обсудите факторы, определяющие относительное значение атаки с «фронта» и с «тыла» в этой реакции.
- 4-2. α -Бромпропионат натрия гидролизуетс в водном растворе, образуя лактат натрия. В присутствии щелочи скорость гидролиза подчиняется такому закону:

$$\text{Скорость} = (k_1 + k_2 [\text{OH}^-]) [\alpha\text{-бромпропионат}].$$

Анализ продуктов реакции, в которой использовался (+)-D- α -бромпропионат, показывает, что реакция с константой k_1 дает лактат, в котором конфигурация у атома углерода сохраняется более чем на 85%, тогда как реакция с кон-

стантой k_2 сопровождается более чем на 80% инверсией. Объясните эти наблюдения на основе механизма и пространственных соображений о замещении у тетраэдрического атома углерода [см. *Cowdrey W. A., Hughes E. D., Ingold C. K.*, J. Chem. Soc., 1937, 1208].

- 4-3. Как объяснить тот факт, что кинетика реакций обмена и замещения CO в Ni(CO)_4 в растворе сопоставима лишь в том случае, если объем газовой фазы над раствором предельно мал?
- 4-4. Замещение у тетраэдрического атома углерода идет обычно гораздо медленнее, чем в аналогичном соединении кремния. Исключение составляет гидролиз $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MCl}$ в водном ацетоне, где соединение с $\text{M} = \text{C}$ более реакционноспособно, чем соединение с $\text{M} = \text{Si}$. Что произойдет, если к каждому из реагирующих веществ добавить основание?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Belloli R.*, J. Chem. Ed., 46, 640 (1969).
Sommer L. H., Stereochemistry, Mechanism and Silicon, McGraw-Hill, New York, 1965.

5.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫХ ПЛОСКИХ КОМПЛЕКСАХ

5-1. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Четырехкоординационная плоская конфигурация встречается относительно редко (рис. 5-1). Чаще всего она реализуется: 1) в соединениях элементов Р-блока, со-

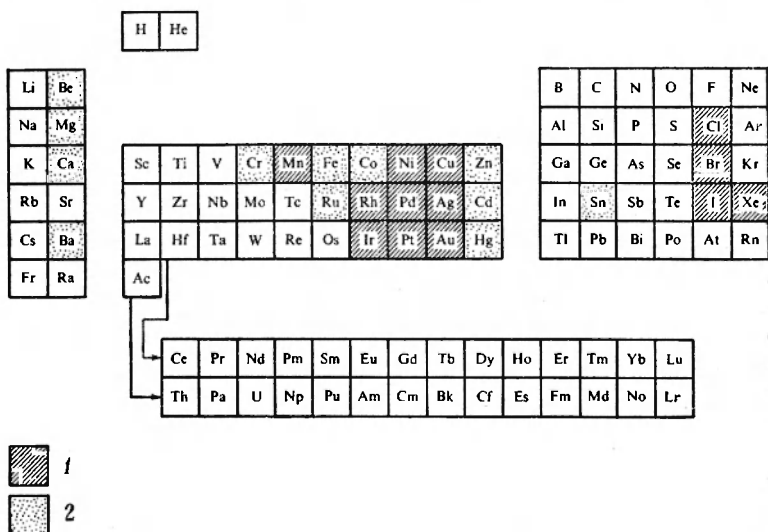
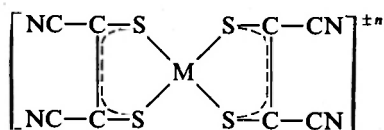


Рис. 5-1. Распространенность плоской координации с координационным числом 4.

1 — типична; 2 — плоские 4-координационные комплексы только со специфическими лигандами (например, дитиоленами, фталоцианинами и др.).

держат четыре пары связывающих и две пары несвязывающих электронов, например ICl_4^- , XeF_4 ; 2) в комплексных ионах переходных металлов, в которых лиганды требуют четырехкоординационного плоского расположения, например в комплексах бис-(дитиолена)



или в комплексах, содержащих плоские тетрадентатные лиганды — фталоцианин, порфирин, коррин и др.; 3) в комплексах ионов с конфигурациями d^4 , d^9 и низкоспиновой d^8 .

Соединения первой группы изучены недостаточно глубоко. Соединения второй группы едва ли стоит здесь рассматривать, поскольку замещение лиганда, лежащего в плоскости, либо слишком сложно, либо приводит к нарушению плоского строения комплекса. В соединениях конфигурации d^4 и d^9 двум незанятым аксиальным положениям присуща обычно небольшая (и только в ряде случаев существенная) реакционная способность, которая может стать причиной реакций замещения. Действительно, реакционная способность ионов переходных элементов первого ряда с конфигурацией d^4 и d^9 очень высока. При 25°C период полураспада ионов Cr^{2+}aq и Cu^{2+}aq в реакциях замещения составляет 10^{-8} с. Возможно, поэтому такие ионы лучше рассматривать как октаэдрические с сильным тетрагональным искажением, так как только один вид колебаний комплекса может осуществить переход от правильной к искаженной конфигурации.

Учитывая это, мы ограничимся обсуждением реакций замещения в четырехкоординационных плоских комплексах соединениями, в которых центральный атом, металл, имеет конфигурацию d^8 . Это довольно распространенная электронная конфигурация. В табл. 5-1 перечислены элементы, которые, как это хорошо известно, образуют соединения с такой конфигурацией.

5-2. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И ГЕОМЕТРИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КОНФИГУРАЦИЕЙ d^8

Обсуждая химию соединений с конфигурацией d^8 , мы неизбежно рассматриваем связь и взаимодействие между конфигурациями с различными координационными числами (4, 5 и 6). В основном речь пойдет лишь о низкоспиновой

Таблица 5-1

Степени окисления атомов с электронной конфигурацией d^8

Cr(-II)	Mn(-I)	Fe(0)	Co(I)	Ni(II)	Cu(III)
Mo(-II)	Tc(-I)	Ru(0)	Rh(I)	Pd(II)	Ag(III)
W(-II)	Re(-I)	Os(0)	Ir(I)	Pt(II)	Au(III)

Элементы, образующие плоские квадратные комплексы, изученные кинетически

конфигурации, исключение составят только Ni(II) и Cu(III). Что касается Ni(II), то он дает многочисленные комплексы с различной структурой, в том числе:

- 1) высокоспиновые с геометрией правильного октаэдра;
- 2) высоко- и низкоспиновые с геометрией тетрагонально искаженного октаэдра;
- 3) шестикординационные с геометрией тригональной призмы;
- 4) высоко- и низкоспиновые пятикоординационные с геометрией от правильной тригональной бипирамиды до правильной тетрагональной пирамиды;
- 5) высокоспиновые тетраэдрические четырехкоординационные (рассмотренные в разд. 4-1);
- 6) низкоспиновые четырехкоординационные плоские комплексы.

Существование альтернативных форм, часто энергетически очень близких к основному состоянию, делает возможным большой выбор осуществимых превращений, но чрезвычайно затрудняет систематическое изучение реакций замещения в плоских квадратных комплексах Ni(II).

Соединения металлов со степенью окисления +III, за исключением Au(III), легко восстанавливаются; степени окисления —II, —I и 0, как правило, наблюдаются в комплексах с координационным числом 5 либо в кластерных соединениях (где возможны связи между одинаковыми атомами). Ионы металлов со степенью окисления +I легко окисляются, и в этом случае превращение типа d^8 (четырехкоординационное) $\rightleftharpoons d^9$ (шестикординационное) становится чрезвычайно важным. Поэтому изучение реакций замещения в четырехкоординационных плоских комплексах ограничено соединениями Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Au(III).

Среди них наиболее важное значение имеет Pt(II), соединения которой в силу своей реакционной способности, стабильности по отношению к окислительно-восстановительным реакциям и большого выбора всевозможных реакций являются чрезвычайно удобным и полезным объектом для исследований.

5-3. КВАЗИТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАССУЖДЕНИЯ

Наличие стабильных пятикоординационных комплексов с конфигурацией d^8 позволяет предположить, что четырехкоординационные комплексы являются координационно-ненасыщенными и что поэтому в реакциях замещения будет преобладать такой механизм, который приводит к временному увеличению координационного числа центрального атома. Образование пяти эквивалентных связей приводит к 18-электронной (10 связывающих и 8 несвязывающих электронов) валентной оболочке, типичной для ближайшего инертного газа. Низкий эффективный ядерный заряд позволяет использовать все пять орбиталей $[2 \times (n - 1)d + ns + 3 \times np]$.

Можно привести также много примеров стабильных пяти- и шестикоординационных комплексов низкоспиновых Pd(II), Pt(II) и Au(III); все эти комплексы можно подразделить на два типа:

1) ковалентные соединения с пятью эквивалентными связями, например $Pt(SnCl_3)_5^{3-}$, которые очень напоминают типичные соединения, характеризующиеся степенями окисления —II, —I и 0;

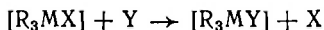
2) соединения с четырьмя прочными связями в плоскости и одним или двумя лигандами в аксиальных положениях. Эти лиганды связаны сравнительно слабо, только за счет электростатических сил, а сами связи довольно длинные. Типичным примером является $[Au(diars)_2I_2]^+$ [diars — о-фенилен-бис-(диметиларсин)]. В этом соединении высокий эффективный ядерный заряд вызывает сильное электростатическое притяжение двух анионных лигандов.

Подобное рассмотрение указывает на ассоциативный механизм как на наиболее благоприятный путь для осуществления реакции замещения. Поэтому следует связать все, что мы знаем о стабильной координации при координа-

ционном числе 5 в этих системах, с энергетическими соотношениями между лабильными пятикоординационными промежуточными соединениями, переходными состояниями и четырехкоординационным основным состоянием. Это поможет нам разобраться в сущности вопроса и понять факторы, определяющие реакционную способность.

5.4. ПРЯМОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО

В тех реакциях, в которых можно проследить взаимосвязь между скоростью и концентрацией, имеет место обычный закон изменения скорости. Скорость реакции



определяется следующим выражением:

$$\frac{-d[R_3MX]}{dt} = (k_1 + k_2[Y])[R_3MX]$$

Для вещества, растворенного в определенном растворителе при фиксированной температуре, k_1 не зависит от природы Y , тогда как k_2 весьма чувствительна к ней. Иногда k_1 настолько мала, что ее невозможно измерить. Эта особенность является достаточно общей для реакций замещения в несольватирующих растворителях и для многих реакций комплексов $Au(III)$. В других случаях исчезающе малой становится k_2 , и, следовательно, скорость реакции не зависит от концентрации Y . Это обстоятельство иногда (но отнюдь не всякий раз) указывает на изменение в механизме реакции и будет рассматриваться позднее.

Путь реакции, характеризующийся константой скорости k_2 , имеет все черты, типичные для «тонкого» ассоциативного механизма. Прямое кинетическое доказательство существования промежуточного соединения на основе отклонений от простого закона изменения скорости возможно довольно редко и часто допускает неоднозначное толкование. Однако тот факт, что образование связей в реакциях замещения можно рассматривать независимо от разрыва связей, позволяет вполне обоснованно предположить, что в таких реакциях короткоживущее пятикоординационное соединение действительно образуется.

При изучении кинетики реакций замещения в плоских квадратных комплексах основная проблема заключается в определении k_1 . Совершенно очевидно, что нуклеофил Y не участвует в определяющей скорости процесса реакции образования переходного состояния. Но какую в таком

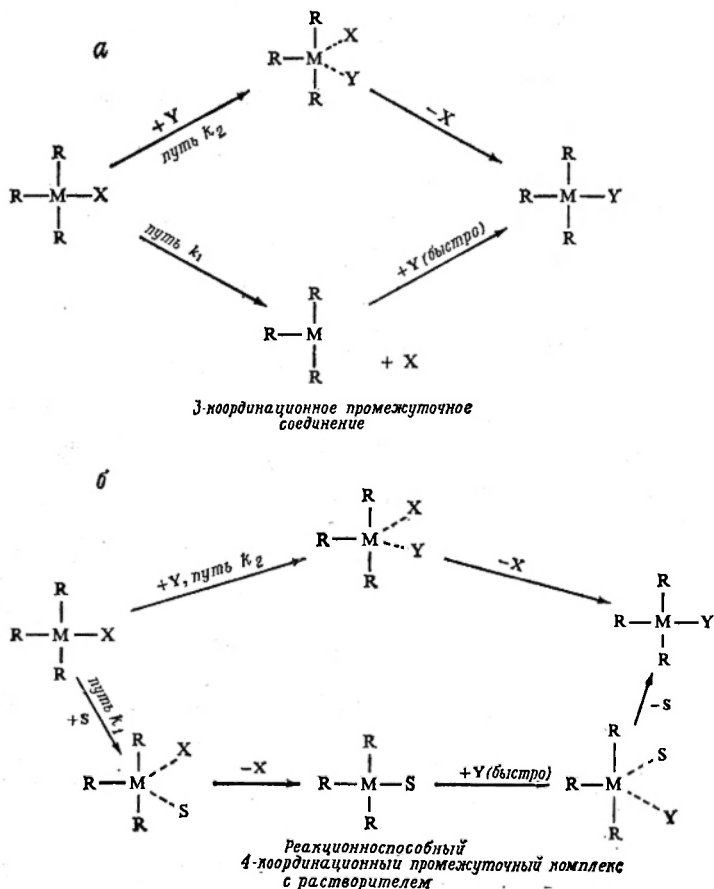


Рис. 5-2. Два альтернативных механизма замещения нуклеофильного агента в 4-координационном плоском комплексе.

a — реакция замещения, протекает одновременно по ассоциативному и диссоциативному механизмам; **б** — реакция сольволиза, протекающая по ассоциативному механизму, и прямое замещение.

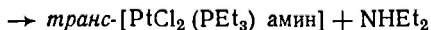
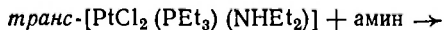
случае роль играет растворитель в этом процессе? На рис. 5-2 показаны два предельных случая. Оба возможных пути реакции, характеризующихся k_1 , требуют образования реакционноспособного промежуточного соединения, которое в случае диссоциативного механизма будет представлять собой трехкоординационное соединение типа R_3M , а в случае ассоциативного механизма — сольвато-комплекс R_3MS . Прямое кинетическое различие на основе сопоставления конкурентных реакций или закона действующих масс (уменьшение скорости вследствие увеличения концентрации уходящей группы X) не позволяет четко разграничить эти два типа реакционноспособных промежуточных соединений.

При определении типа промежуточного соединения могут оказаться полезными следующие независимые признаки или особенности:

1. Неоднократное получение двучленного выражения для скорости реакции показывает, что факторы, определяющие энергетику реакций с константами k_1 и k_2 , подобны. Заместители, ослабляющие связь, не способствуют реакции с константой k_1 и подавляют реакции с k_2 . Заместители, упрочняющие связь, оказывают на константы скорости аналогичное влияние. Следовательно, можно предположить, что оба пути реакций имеют один и тот же механизм.

2. Стерические затруднения в реагирующих веществах обычно тормозят как k_1 -, так и k_2 -пути; это говорит о том, что оба они имеют ассоциативный механизм.

3. Константа k_1 чрезвычайно чувствительна к сольватирующей способности растворителя; в несольватирующих растворителях она равна нулю. Например, реакция, которую изучали Рагелль и Одел,



представляет интерес в связи с тем, что все исходные вещества и продукты не несут заряда, и поэтому реакцию можно изучать, используя самые различные сольватирующие и несольватирующие растворители. Если реакция проводится в гексане или бензоле, k_1 становится равной нулю, а

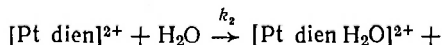
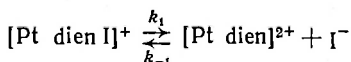
$$\text{Скорость} = k_2 [\text{комплекс}] [\text{амин}]$$

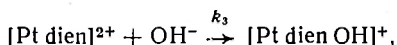
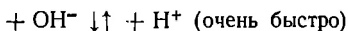
В метаноле кинетическое уравнение приобретает свою обычную форму:

$$\text{Скорость} = (k_1 + k_2 [\text{амин}]) [\text{комплекс}]$$

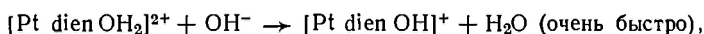
Если комплекс содержит много объемистых лигандов, то пространственные затруднения снижают величины k_1 и k_2 в 10^3 раз по сравнению с системой, не испытывающей пространственных затруднений. Интересно отметить, что многие реакции с достаточно объемистыми аминами протекают исключительно по пути k_1 . Этот факт явно указывает на то, что стерические препятствия, вызываемые двумя объемистыми аминами, присоединяющимися к платине, оказывают чрезвычайно неблагоприятное влияние с точки зрения энергетики. Все эти характерные особенности согласуются с интерпретацией пути, которому соответствует константа k_1 , как ассоциативного сольволиза.

4. Олкотту и Грею удалось изолировать растворитель, содержащий промежуточное соединение, и тем самым продемонстрировать ассоциативный механизм пути k_1 в реакциях $[\text{Pt dien I}]^+$ (dien — диэтилентриамин) в водной среде. Независимо приготовленный сольвато-комплекс $[\text{Pt dien H}_2\text{O}]^{2+}$ чрезвычайно лабилен по отношению к реакции вытеснения координированной воды. Однако удаление протона происходит быстрее, чем любой другой процесс, неизбежно сопровождающийся расщеплением связи $\text{Pt}-\text{O}$, после чего образующийся комплекс $[\text{Pt dien OH}]^+$ становится инертным к замещению. К счастью, основание OH^- в системе с Pt(II) является очень слабым нуклеофилом и не приводит к появлению в уравнении члена k_2 . Поэтому, прежде чем Y вытеснит воду, можно обнаружить существование любого сольвато-комплекса, образующегося в процессе реакции k_1 . Процесс, который мы только что проследили, представляет собой образование $[\text{Pt dien OH}]^+$ из $[\text{Pt dien I}]^+$ в присутствии изменяющихся количеств OH^- и I^- . Если реакционный путь k_1 — диссоциативный, т. е.





то скорость образования $[\text{Pt dien OH}]^+$ должна замедляться иодид-ионом, но, возможно, ускоряться (с учетом медленной диссоциации промежуточного соединения) гидроокисью. Однако если появление реакционного пути с константой скорости k_1 вызывается ассоциативным сольволизом



то скорость образования $[\text{Pt dien OH}]^+$ не зависит от концентраций I^- и OH^- при условии, что концентрация последнего достаточна для депротонирования всего образовавшегося акво-комплекса. Оказалось, что именно это и происходит в действительности, и поэтому, по крайней мере в рассматриваемой реакции, константа k_1 была идентифицирована как константа бимолекулярного сольволиза.

Все данные, таким образом, свидетельствуют в пользу ассоциативного механизма для обоих путей замещения. Этот механизм является стандартным для реакций в низкоспиновых 4-координационных d^8 -комплексах. В очень специфических условиях можно «заставить» реакцию в комплексе протекать по диссоциативному механизму, подавив альтернативные пути. До настоящего времени, однако, таких реакций обнаружено столь мало, что не имеет смысла рассматривать их отдельно.

5.5. ГЕОМЕТРИЯ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Поскольку стандартным механизмом замещения в четырехкоординационных плоских комплексах является ассоциативный, то промежуточные соединения и переходные

состояния будут по крайней мере 5-координационными. Такую геометрию можно описать двумя правильными фигурами (и всеми возможными у них искаженными формами).

Однако множество данных свидетельствует о том, что такие соединения имеют геометрию тригональной бипирамиды, в которой входящая и уходящая группы располагаются в тригональной плоскости (наряду с лигандом, ранее бывшим в *транс*-положении), а два бывших *цис*-лиганда — в аксиальных положениях. Эта геометрия справедлива для такого промежуточного соединения (с эквивалентно связанными входящей и уходящей группами) и переходных состояний, в которых образующиеся и разрывающиеся связи не вполне одинаковы. В ходе реакции вполне допустимо образование соединения с геометрией тетрагональной пирамиды, в которой входящая группа занимает апикальное положение, но, как правило, оно не вносит никаких существенных вкладов в кинетику процесса, если только в состоянии, предшествующем равновесному, значительная доля субстрата не была связана с Y. Можно, конечно, предположить, что молекулы растворителя располагаются выше и ниже плоскости координационного квадрата, но, как указывалось в разд. 3-2, изменения в степени сольватации в активированном состоянии не следует путать с молекулярностью реакции. На рис. 5-3 показаны все эти соотношения, и можно заметить, что в нормальных условиях замещение должно происходить при полном сохранении конфигурации, что в действительности и наблюдается. Особенный интерес представляют исключения из этого правила. Взаимозависимость между положениями входящей группы (Y), уходящей группы (X) и лигандов в *транс*-положении (T) позволяет понять, как мы увидим позднее, почему многие лиганды, оказывающие сильное лабилизирующее влияние, находясь в *транс*-положении, являются также эффективными реагирующими веществами, выступая в роли входящей группы. Детального рассмотрения требует еще одна сторона вопроса, а именно роль переходных состояний, в которых образуется или разрушается связь металл—лиганд, и степень их взаимозависимости друг от друга. Эти вопросы мы рассмотрим позднее.

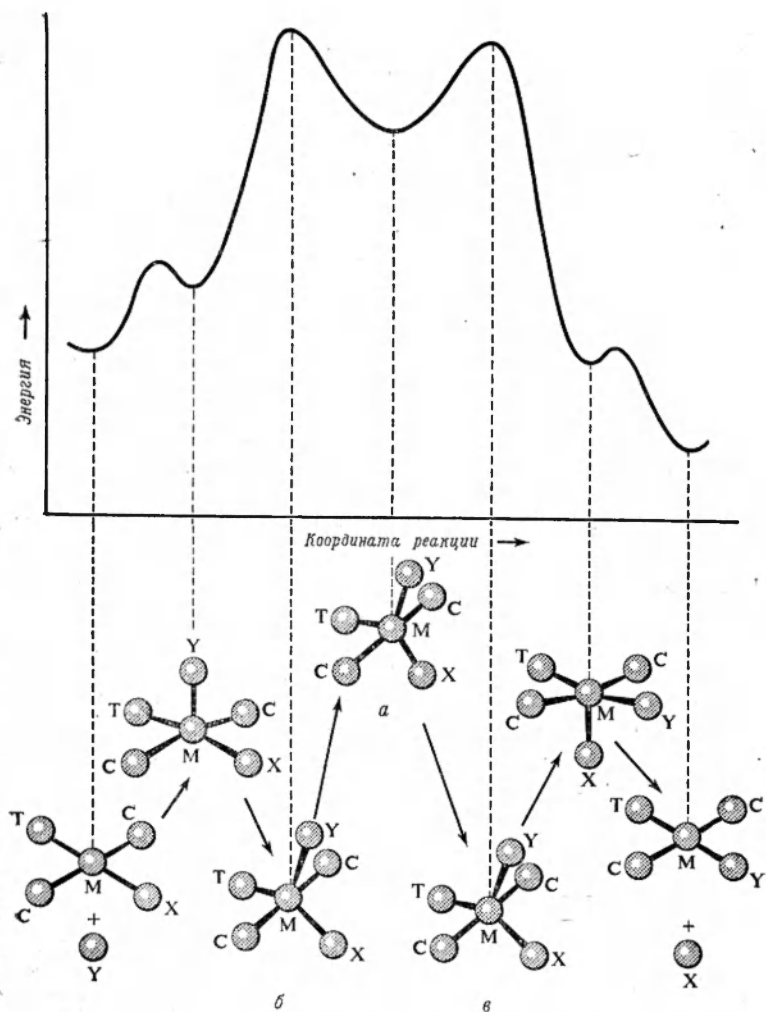


Рис. 5-3. Графическое изображение реакции замещения А-типа в плоском 4-координационном комплексе.

а — промежуточный комплекс; б — переходное состояние стадии образования связи;
в — переходное состояние стадии разрыва связи.

5-6. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫХ ПЛОСКИХ КОМПЛЕКСОВ

При обсуждении этих факторов целесообразно рассмотреть следующие вопросы:

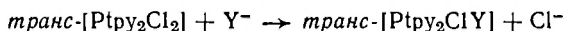
- 1) природу входящей группы;
- 2) природу других лигандов, находящихся в а) *транс*- или б) *цис*- положении;
- 3) природу уходящей группы;
- 4) природу реакционного центра.

Эти вопросы в большей или меньшей степени взаимосвязаны, и поэтому в некоторых местах обсуждение будет похоже на жонглирование пятью шарами. Тем не менее вполне можно рассмотреть влияние изменения одного из перечисленных факторов на кинетику процесса, сохраняя остальные факторы неизменными. Как правило, при обсуждении реакций, протекающих с захватом какого-либо конкретного реакционного центра, в первую очередь рассматриваются вопросы 1)–3). Среди полученных данных сведения о поведении комплексов Pt(II) имеют столь доминирующее значение, что широко распространенное заблуждение, будто бы замещение в таких комплексах является эталоном этой реакции для всех четырехкоординационных плоских комплексов, заслуживает снисходительного отношения. В том, что это не так, мы убедимся, рассмотрев вопрос 4). Факторы 1)–3) перечислены в порядке уменьшения их роли, и к ним применимо общее правило: чем значительнее эффект, тем менее чувствителен он к изменениям других параметров.

5-6-1. Природа входящей группы

В ассоциативном механизме скорость реакции сильно зависит от природы входящей группы. Эффективность действия входящей группы можно измерить по величине константы скорости k_2 . В реакциях замещения, где входящей и уходящей группами являются основания Льюиса, для количественной меры реакционной способности принято использовать термин «нуклеофильность». Одним из упрощающих обстоятельств при рассмотрении реакций

замещения у комплексов $Pt(II)$ является возможность установить количественную шкалу нуклеофильности и показать, что она справедлива для широкого круга веществ и реакций и поэтому имеет предсказательный характер. Разработка такого рода шкалы для нуклеофильности началась не с комплексов $Pt(II)$. Много лет назад Сваин и Скотт разработали количественную шкалу для тетраэдрического углерода. Именно интерес к взаимосвязи между факторами, контролирующими нуклеофильность, и природой реакционного центра был одной из причин, которые привели Пирсона к разработке понятий «жестких и мягких кислот и оснований». Чтобы построить эмпирическую шкалу нуклеофильности, нужно выбрать стандартную реакцию. Для платины (II) в качестве таковой была выбрана реакция



в метаноле при $30^\circ C$. Она подчиняется обычному закону скорости реакции

$$\text{Скорость} = (k_1 + k_2 [Y^-]) [PtPy_2Cl_2],$$

и нуклеофильность Y , записываемая как $n_{Pt}(Y)$, определяется из выражения

$$n_{Pt} = \log (k_2/k_1).$$

Поскольку константы k_2 $[(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$ и k_1 (с^{-1}) имеют различные размерности, а k_1 в действительности характеризует реакцию бимолекулярной атаки растворителя, метилового спирта, то k_1 всегда стремятся превратить в константу второго порядка с помощью выражения $k_1/[CH_3OH] = k_1^\circ$ $[(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$. В результате получаем безразмерную константу n_{Pt} , определяемую как $n_{Pt} = k_2/k_1^\circ = k_2[CH_3OH]/k_1$. Концентрация метанола в чистом метаноле при $30^\circ C$ равна 24,9 моль/л, следовательно, $n_{Pt} = n_{Pt} + 1,40$ ($1,40 = \log 24,9$). В табл. 5-2 приведены значения n_{Pt} .

Из приведенных в табл. 5-2 данных и сведений, почерпнутых из других источников, можно сделать ряд важных выводов.

1. Гидроокись, которая часто является очень хорошим нуклеофилом относительно других реакционных центров,

Значения ρ_{Pt} для ряда нуклеофильных агентов

Нуклеофильный агент	Донор	ρ_{Pt}	Нуклеофильный агент	Донор	ρ_{Pt}	Нуклеофильный агент	Донор	ρ_{Pt}
CH ₃ OH	O	0,00	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S	S	3,29	C ₆ H ₁₁ NC	C	6,20
CH ₃ O ⁻	O	<2,4	C ₆ H ₅ SH	S	4,15	CN ⁻	C	7,00
NH ₃	N	3,06	(C ₁ H ₅) ₂ S	S	4,38	(CH ₃ O) ₃ P	P	7,08
NC ₆ H ₅	N	3,13	(CH ₃) ₂ S	S	5,65	(C ₂ H ₅) ₂ P	P	8,79
NO ₂ ⁻	N	3,22	SCN ⁻	S	5,79	(C ₁ H ₉) ₃ P	P	8,82
N ₃ ⁻	N	3,58	SO ₃ ²⁻	S	7,17	(C ₂ H ₅) ₃ P	P	8,85
NH ₂ OH	N	3,85	C ₁ H ₅ S ⁻	S	7,17			
NH ₂ NH ₂	N	3,85	SC(NH ₂) ₂	S	7,34	(C ₆ H ₅) ₃ As	As	6,75
			S ₂ O ₃ ²⁻	S		(C ₂ H ₅) ₃ As	As	7,54
F ⁻	F	<2,4	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Se	Se	5,39			
Cl ⁻	Cl	3,04	(CH ₃) ₂ Se	Se	5,56	(C ₆ H ₅) ₃ Sb	Sb	6,65
Br ⁻	Br	3,98	SeCN ⁻	Se	7,10			
I ⁻	I	5,42						

здесь оказывается совершенно неэффективной и, по-видимому, никогда не приводит к появлению в уравнении члена k_2 . Все это еще требует удовлетворительного объяснения.

2. Нуклеофильность галогенидов возрастает в такой последовательности:

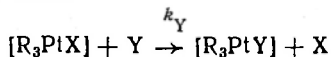


3. Доноры, содержащие «легкие элементы», N, O, F, менее эффективны, чем их аналоги, например



4. Нуклеофильность мало зависит от основности по отношению к протону. Так, в ряду аминов, интервал основностей которых довольно велик (интервал $pK_a 4 \rightarrow 10$), значения n_{Pt} не выходят за пределы единицы.

В целом, факторы, которые усиливают нуклеофильность на платине(II), связаны с типом (б) рис. 5-5 или с «мягким» поведением; это не должно вызывать удивления, учитывая тот факт, что реакционный центр в этом случае является типичным представителем класса (б), т. е. обладает «мягким» поведением. Такое поведение зависит от «микрополяризуемости» донора, а не от основности по отношению к протону. Попытки скоррелировать значения n_{Pt} с каким-нибудь некинетическим свойством лиганда, были либо малоуспешными, либо вовсе безрезультатными. Очевидно, нет никакого смысла строить шкалу нуклеофильности, если она применима лишь к стандартной реакции. К счастью, к широкому кругу комплексов $Pt(II)$ можно применить закономерности 2) и 3), отображающие количественно выраженную последовательность в реакционной способности. Обычно между $\log k_2$ и значением n_{Pt} рассматриваемого нуклеофила существует линейная зависимость. Так, для многих реакций типа



имеет место зависимость

$$\log k_Y = Sn_{Pt}^* + C,$$

где k_Y — константа скорости второго порядка для атаки Y , а n_{Pt}^0 — подходящий фактор нуклеофильной реакционной способности Y . Наклон прямой на рис. 5-4, который определяется величиной S , называется фактором нуклеофильной дискриминации, так как чем больше наклон, тем сильнее зависит скорость от природы входящего нуклеофила. Значение $\log k_Y$, соответствующее $n_{Pt}^0 = 0$, было названо внутренней реакционной способностью, и хотя ей труднее приписать определенный физический смысл, чем S , можно показать, что $C = \log k_1 - 1,40$, где k_1 — константа скорости первого порядка в сольволитических реакциях, проводимых в метаноле при 30°C . Поскольку

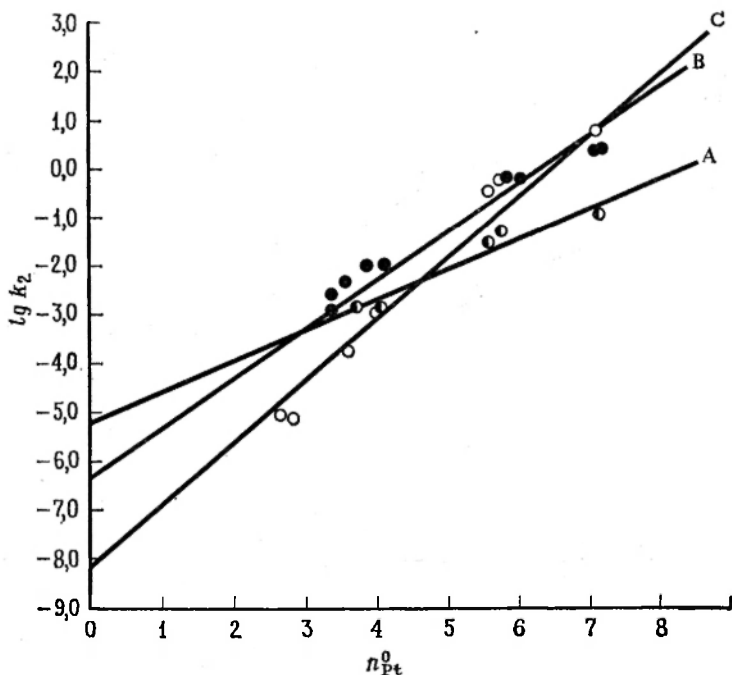


Рис. 5-4. График зависимости $\lg k_2$ от n_{Pt}^0 для реакций (○) Pt(en)Cl_2 ($S = 0,62$; $C = 5,25$), (●) $\text{транс-[Pt(pip)}_2\text{Cl}_2]$ ($S = 1,00$; $C = -6,30$) и (○) $\text{транс-[Pt(PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ ($S = 1,26$; $C = -8,15$).

свойства реально используемого растворителя существенно отклоняются от свойств метанола, S теряет реальный смысл. На рис. 5-4 показана зависимость между $\log k_2$ и n_{Pt} для ряда реакций, у которых эта зависимость линейна.

По-видимому, простая линейная зависимость не выполняется для очень небольшого числа нуклеофилов, и отклонения их нуклеофильности связаны со свойствами реагирующего вещества. В качестве примеров таких немногочисленных нуклеофилов Катталини назвал NO_2^- , $SC(NH_2)_2$ и $SeCN^-$, а общие сведения о химическом поведении позволяют предположить, что реакционная способность и таких нуклеофилов, как CO и олефинов, также очень сильно зависит от природы субстрата. Обычно при достаточно высоком эффективном заряде на платине или в случае менее «мягкого» комплекса, т. е. комплекса типа класса (б), эти необычные соединения менее эффективны как нуклеофильные агенты, чем можно было бы предположить по значениям их n_{Pt} . В качестве примеров назовем $[Pt(dienH_2O)]^{2+}$ или $[Pt(dienCl)]^+$. Тем не менее там, где эффективный заряд на платине низок, как, например, в $[PtCl_4]^{2-}$, нуклеофилы обладают значительно большей реакционной способностью, чем можно было бы предположить. Катталини предложил назвать эту особенность *бифильным* свойством, предполагая, что рассматриваемые нуклеофилы могут представлять свободные орбитали, способные принять заряд от «несвязывающих» электронов платины. Нуклеофильный π -вклад зависит от доступности соответствующих d -орбиталей у металла. Высказано предположение, что доступность их возрастает в такой последовательности: $[Pt(dienH_2O)]^{2+} < [Pt(dienCl)]^+ < \text{транс-}[PtPy_2Cl_2] < [PtCl_4]^{2-}$.

Еще одно нарушение вышеупомянутого порядка нуклеофильностей наблюдается в стерически напряженных системах, где величина и форма нуклеофила становятся более важными, чем значение его n_{Pt} . Такая ситуация обнаружена в реакциях $\text{транс-}[PtCl_2(n-Pr_3P)(NH_2Et)]$ с аминами и в реакции $[Pd(Et_4dien)SeCN]^+$ (Et_4dien — 3,9-диэтил-3,6,9-триазаундекан) с Br^- и I^- , в которых наблюдается порядок нуклеофильностей, обратный обыч-

ному, и меньший по размеру бромид-ион оказывается более реакционноспособным, чем иодид-ион.

Переходя к комплексам других элементов, мы обнаруживаем, что количество систематических данных быстро уменьшается. Большая реакционная способность комплексов Pd(II) и Ni(II) ограничивает круг пригодных для изучения соединений, участвующих в реакциях с такими комплексами. Тем не менее многие исследователи продолжают работы с системами подобного типа в надежде расширить эту область. Легкость восстановления комплексов Au(III) до d^{10} -комплексов Au(I) ограничивает число нуклеофилов, комплексы которых могут применяться для исследования реакций такого типа. Но даже из крайне ограниченных данных ясно видно, что значения $n_{\text{рт}}$ к реакциям комплексов Au(III) применить количественно нельзя. Более того, шкала n_{Au} относительно стандартного вещества Au(III) оказывается мало полезной, так как последовательность реакционных способностей часто зависит от природы вещества. Такая взаимная зависимость между нуклеофильностью и природой вещества является важной чертой химии Au(III).

5-6-2. Влияние других лигандов в комплексе

После того как в четырехкоординационном плоском комплексе определена уходящая группа, оставшиеся три лиганда в соответствии с симметрией соединения подразделяются следующим образом: два лиганда находятся в *цис*-положении относительно уходящей группы и один — в *транс*-положении. В переходных состояниях конфигурации тригональной бипирамиды эти лиганды сохраняют неэквивалентность своего расположения, поэтому имеет смысл обсудить отдельно влияние тех и других лигандов.

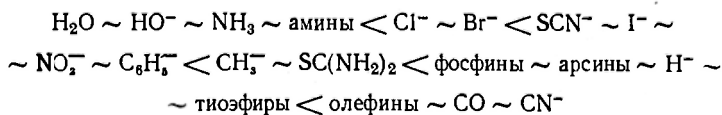
а. Влияние лиганда, находящегося в транс-положении*.

* Принцип трансвлияния в химии комплексных соединений был сформулирован русскими химиками Л. А. Чугаевым, И. И. Черняевым и А. А. Гринбергом. Последовательное применение этого принципа в экспериментальной химии позволило получить сотни новых соединений, свойства и реакционная способность которых в ряде случаев предсказывались весьма полно. О значении принципа трансвлияния см., например, Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений. — Прим. ред.

Вопрос о трансвлиянии неоднократно рассматривался в исследованиях, посвященных препаративным, структурным, термодинамическим и кинетическим аспектам химии координационных соединений.

Трансвлияние наряду с принципами электронейтральности, электроотрицательности и др. относится к числу наиболее загадочных и пугающих проблем современной неорганической химии, но в отличие от некоторых других перечисленных эффектов трансвлияние в последние годы стало поддаваться количественному изучению.

Впервые о наличии такого влияния заговорили в исследованиях в области препаративной химии, когда было замечено, что некоторые лиганды в квадратных плоских комплексах Pt(II) более энергично способствуют замещению в *транс*-положении относительно самих себя. Оказалось также возможным установить порядок их эффективности, который сохранялся независимо от природы рассматриваемой реакции. Эти первоначальные успехи имели большое значение для разработки «направленных» путей синтеза; они помогли поднять настроение химика-неорганика, который до этого смотрел на направленные синтезы химика-органика с чувством, очень напоминающим зависть. Но прошло приблизительно 20 лет, прежде чем ученые смогли правильно поставить вопросы (не говоря уж об ответах на них), касающиеся трансвлияния, и тогда выяснилось, что это кинетическое, а не термодинамическое явление (разд. 1-4) и, следовательно, его необходимо связывать с механизмом реакции. Кинетические исследования ясно показали, что это лабилизирующее трансвлияние, а не стабилизирующий цисэффект. Лучшим из существующих сейчас определений трансвлияния является определение его как «влияния координированного лиганда на скорость замещения лигандов, находящихся в *транс*-положении относительно него». Исходя из такого определения, лиганды можно расположить в ряд по мере усиления трансвлияния:



Поскольку в настоящее время мы не располагаем данными,

которые позволили бы провести количественное сравнение, то отметим только, что реакционная способность при переходе от $T = Cl$ к $T = H$ в реакциях *транс*- $[Pt(PEt_3)_2TCl]$ возрастает приблизительно в 10^5 раз.

В основу большинства выводов положены данные, полученные при изучении кинетики реакции. К сожалению, поскольку пиридин является очень слабым нуклеофилом, ряд интересных эффектов не был замечен. Работы последних лет показали, что последовательность изменения *транс*-влияния зависит от природы нуклеофила (табл. 5-3). И дей-

Таблица 5-3

Константы скорости второго порядка реакций
транс- $[Pt(PEt_3)_2RCl]$ с нуклеофильными агентами в метаноле
при 30 °C

Нуклеофильный агент	$k_2, (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$			
	$R=CH_3$	C_6H_5	<i>o</i> -толил	Cl
NO_2	1,6	0,45	0,0 ^a	0,0027
N_3^-	7,0	0,8	0,0 ^a	0,02
Br^-	11,6	1,8	0,0 ^a	0,093
I^-	40	6,0	0,0 ^a	23,6
Тиомочевина	15 000	630	65,2	Очень высокая
CN^-		3610	23,4	

^a Скорость не зависит от концентрации нуклеофильного агента.

ствительно, нуклеофильный дискриминационный фактор в *транс*- $[Pt(PEt_3)_2RCl]$ возрастает в таком порядке: $R = CH_3(0,74) < Ph(0,84) < Cl(1,26)$, тогда как собственная реакционная способность уменьшается соответственно следующим образом: $-4,13 > -5,27 > -8,15$. Реакционная способность относительно слабых нуклеофилов определяется главным образом величиной собственной реакционной способности и, по-видимому, подчиняется классической последовательности *транс*-влияния. У сильных нуклео-

филов в реакционной способности обнаруживается тенденция к преимущественному влиянию нуклеофильного дискриминационного фактора. Поэтому при отсутствии бесспорных данных детально рассматривать количественные аспекты трансвлияния рискованно. В последние годы термин «трансвлияние» стали широко применять к явлениям некинетического характера и не относящимся к реакции замещения; так, например, его связывают с силовыми константами, частотами валентных колебаний и длинами связей.

При обсуждении трансвлияния целесообразно рассмотреть сначала 1) эффекты основного состояния, а затем 2) эффекты переходного состояния.

Эффекты основного состояния можно изучать некинетическими методами в условиях равновесия по данным ИК-, ЯМР- и КР-спектров, а также по изменению длин связей. Предполагается, что у ряда соединений типа *транс*-[ML₂TX] (где M, L и X остаются постоянными, а T варьируется) длина связи M—X зависит от прочности связи: чем длиннее связь, тем она слабее. Сейчас имеется достаточно данных, которые показывают, что длина связи Pt—Cl очень сильно зависит от электроотрицательности лиганда, находящегося в *транс*-положении; чем менее электроотрицателен лиганд, тем длиннее связь Pt—Cl. В табл. 5-4 приведены некоторые данные, демонстрирующие эту зависимость. Интересно отметить, что $>C = C<$ не обладает сильным трансвлиянием в основном состоянии.

Эффект ослабления связи приводит к дестабилизации основного состояния и неизбежно — к увеличению реакционной способности в диссоциативном процессе. В случае ассоциативного процесса, где нет столь явно выраженной зависимости длины связи от ее прочности, уместно спросить, приводит ли ослабление связи к дестабилизации основного состояния в большей или меньшей степени, чем это наблюдается для переходного состояния. Ленгфорд и Грей показали, что из всех орбиталей, участвующих в образовании связей, лишь *p*-орбитали центрального атома существенны для образования связей с центральным атомом пары атомов, находящихся в *транс*-положениях. Если одну и ту же орбиталь занимают электроны пары атомов, сильно различающихся по своей электроотрицательности,

Таблица 5-4

Трансвлиание, дестабилизирующее основное состояние.
Влияние электроотрицательности *транс*-лиганда на длину связи Pt—Cl

Соединение	Донорный атом <i>транс</i> -лиганда	Электроотрицательность донора ^а	Длина связи Pt—Cl, Å
[Pt(асас) ₂ Cl] ⁻	O	3,50	2,28
[PtCl ₃ NH ₃] ⁻	N	3,05	2,32
<i>транс</i> -[Pt(PEt ₃) ₂ Cl ₂]	Cl	2,83	2,30
[(C ₁₂ H ₁₇) ₂ Pt ₂ Cl ₂]	C=C	2,75	2,31
<i>цис</i> -[Pt(PMe ₃) ₂ Cl ₂]	P	2,15	2,37
<i>транс</i> -[Pt(PPh ₂ Et) ₂ HCl]	H	2,1	2,42
<i>транс</i> -[Pt (PPhMe ₂) ₂ (SiPh ₂ Me)Cl]	Si	1,90	2,45

^а Шкала Полинга.

Порядок изменения трансвлиания: Si > H > P > C = C ~ Cl > O.

то менее электроотрицательный атом образует ковалентную связь с центральным атомом комплекса за счет более электроотрицательного. В переходном состоянии с конфигурацией тригональной бипирамиды эта конкуренция становится менее острой, так как борьба пары атомов за одну и ту же орбиталь не происходит столь непосредственным образом. Схематически это показано на рис. 5-5. Транс-

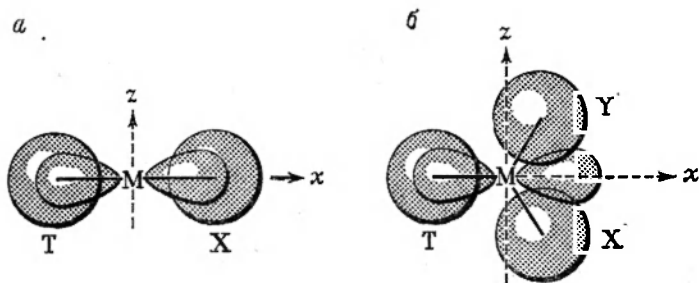


Рис. 5-5. Основное состояние, ослабляющее трансвлиание.

а — сильная конкуренция между Т и Х за p_x -орбиталь в основном состоянии;

б — в переходном состоянии конкуренция ослабевает.

влияние основного состояния, по существу является индуктивным, или σ -эффектом, и, естественно, группы, связанные с донорным атомом, изменяют электроотрицательность последнего.

Трансвливание переходного состояния можно обнаружить лишь по изменению скорости реакции, оно является результатом относительной стабилизации переходного состояния. Одно время даже считали, что такая стабилизация в основном и вызывает трансэффект. Чатт, а позднее Оргел первыми обратили внимание на то, что многие лиганды, обладающие сильным трансвливанием, характеризуются способностью (которая, правда, не всегда реализуется) оттягивать от атома металла электроны на свои незаполненные разрыхляющие или несвязывающие орбитали и тем самым уменьшать заряд, который накапливается в результате присоединения нуклеофила (рис. 5-6).

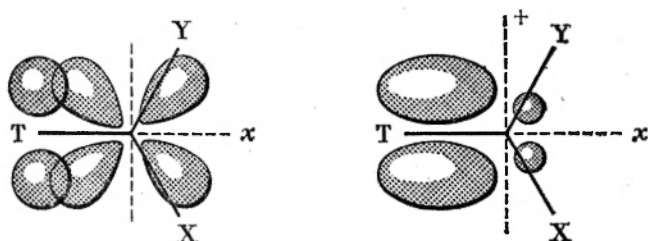
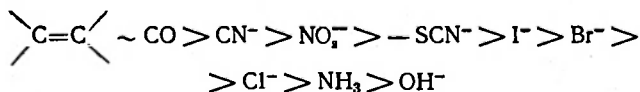


Рис. 5-6. Присутствие незаполненной π -орбитали у Т позволяет оттягивать заряд на d_{xz} -орбитали от Х и Y к Т. Этот эффект стабилизирует 5-координационные соединения.

Этот эффект, проявляясь в основном состоянии, приводит к усилению связи другого лиганда, если только последний не участвует в конкуренции за образование π -связи. Рассчитано, что энергия переходных состояний, или π -трансэффект, изменяется в следующем порядке:



С этой точки зрения собственная природа лиганда имеет большее значение, чем природа одного только атома-до-

нора, потому что сопряженный эффект будет зависеть от всей группы атомов, в которой делокализованы электроны.

6. *Влияние лиганда, находящегося в цис-положении.* Цисэффект значительно слабее трансэффекта и зависит от большого числа факторов. В настоящее время различают два представляющихся важными типа цисэффекта, но вполне возможно, что по мере накопления новых данных значение этих факторов будет пересмотрено.

1. Присутствует лиганд с сильным трансвлиянием. Установлено, что лабилизирующее влияние доноров, находящихся в *цис*-положении относительно уходящей группы, имеет ту же последовательность, что и в случае их *транс*-положения. Так, в *цис*-[Pt(PEt₃)₂Cl] скорость замещения Cl под сильным влиянием PEt₃, находящейся в *транс*-положении, возрастает в такой последовательности: R = Cl < Ph < CH₃. В табл. 5-5 приведены значения k_1 , полученные в реакции с пиридином. Эти данные показывают, что реакционная способность полностью определяется лабилизирующим влиянием *транс*-лиганда, а так как весь интервал реакционных способностей ограничивается числом 3, то возможность пронаблюдать вышеприведенную последовательность можно считать случайной.

2. Присутствует лиганд со слабым трансвлиянием. Если и находящийся в *транс*-положении лиганд, и нуклеофил обладают слабым трансвлиянием, реакционная способность

Таблица 5-5

Константы скорости реакции *цис*- и *транс*-[Pt(PEt₃)₂RCI] с пиридином в этаноле

цис-Лиганды = PEt₃, PEt₃
транс-Лиганд = R

цис-Лиганд = PEt₃;
транс-лиганд = PEt₃
цис-Лиганд = R

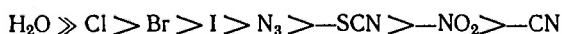
R	10 ⁴ k ₁ , с ⁻¹ (25°C)	R	10 ⁴ k ₁ , с ⁻¹ (0°C)
H	180	CH ₃	600
CH ₃	1,7	C ₆ H ₅	380
C ₆ H ₅	0,33	Cl	170
Cl	0,010		

полностью определяется цисэффектом. Так, объяснить константы скорости замещений в $[M(NH_3)_n(Cl)_{4-n}]^{(n-2)+}$ ($M = Pd$ или Pt , $n = 0 \rightarrow 4$) можно, лишь предположив, что трансвлияние NH_3 и Cl одинаково, а цисвлияние первого значительно больше. Это положение, в частности, справедливо для комплексов $Pd(II)$. Аналогичное объяснение, по-видимому, можно использовать при сравнении комплексов *транс*- $[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$ с *транс*- $[PtPy_2Cl_2]$. Что касается реакции со слабыми нуклеофильными агентами типа Cl^- или NO^- , то *цис*-лиганды PEt_3 вызывают сильное снижение реакционной способности ($k_{NO^-} = 2,7 \times 10^{-5}$ (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$; $6,8 \times 10^{-4}$ (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$ при $30^\circ C$ в метаноле для комплексов с PEt_3 и py соответственно). Однако в случае сильных нуклеофильных агентов цисвлияние, по-видимому, имеет меньшее значение, и на реакционную способность комплекса доминирующее влияние оказывает сильная нуклеофильность лиганда, например, при $30^\circ C$ в метаноле $k_{SCN^-} = 0,371$ и $0,180$ (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$ для фосфинового и пиридинового комплексов соответственно. Причина этого заключается в том, что на нуклеофильные дискриминационные факторы значительное влияние оказывают лиганды, находящиеся в *цис*-положениях.

5-6-3. Природа уходящей группы

Это наиболее трудный для систематического рассмотрения эффект, поскольку он теснейшим образом связан с природой входящего нуклеофила и *транс*-лиганда. Как правило, изучение следует ограничивать наиболее легко замещаемыми лигандами в комплексе, а способность конкретного лиганда вытесняться должна определяться сочетанием внутренней лабильности самого лиганда (если только такое понятие имеет какой-нибудь реальный смысл) и лабилизирующего влияния на него со стороны других лигандов в комплексе. При работе с очень сильным лабилизирующим *транс*-лигандом следует подбирать менее прочно связанные лиганды в качестве уходящих групп. В диссоциативном механизме лабильность зависит от факторов, которые промотируют диссоциацию связи (например, прочность связи, эффекты электронного сдвига и т. д.), и от соль-

ватации образующихся фрагментов, которая может компенсировать затраты энергии. В ассоциативном механизме величина энергии разрыва связи полностью зависит от обстоятельств и может быть как очень небольшой, так и доминирующей. Входящая группа также присутствует в переходном состоянии, и влияние одной группы на другую необходимо учитывать. В настоящее время принято считать, что в комплексе $Pt(II)$ уходящая группа не влияет сколько-нибудь значительно на нуклеофильные дискриминационные факторы, а лишь изменяет внутреннюю реакционную способность. Поэтому сравнение эффектов, оказываемых природой уходящей группы в каком-то определенном ряду веществ, не позволяет установить зависимость от природы входящей группы. Одним из самых больших среди тщательно изученных рядов однотипных соединений был ряд $[Pt(dienX)]^+$, в котором скорость замещения X пиридином уменьшается в таком порядке:



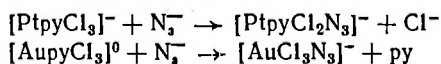
В этом конкретном случае эффект влияния уходящей группы отражает порядок прочности связи металл—лиганд. Влияние уходящей группы может зависеть и от природы растворителя. Несмотря на большое количество опубликованных работ, посвященных влиянию растворителя, этот аспект проблемы изучен недостаточно полно.

5-6-4. Природа реакционного центра

Это, вероятно, самый важный аспект любого кинетического рассмотрения реакции замещения в плоских четырехкоординационных комплексах, и тем не менее в настоящее время известно слишком мало данных для того, чтобы можно было детально обсуждать эту проблему; многое предстоит еще исследовать. При обсуждении влияния реакционного центра следует быть предельно осторожным — необходимо быть уверенным в том, что наблюдаемые эффекты действительно связаны с реакционным центром. Рассмотрение этих явлений может производиться на разных уровнях: от непосредственного сравнения скоростей реакций до детальнейшего изучения характерных черт «тонкого» механизма этих процессов.

а. Сравнение реакционных способностей изовалентных ионов. Если мы намерены сравнить реакционную способность ряда комплексов, различающихся лишь природой центрального атома, то, очевидно, следует ограничиться изовалентными ионами. Поскольку мы, кроме того, ограничены ионами конфигурации d^8 , то лучшее, что мы можем сделать,— это сравнить триады, например Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Co(I), Rh(I), Ir(I). Число полностью изученных рядов предельно мало, поскольку, во-первых, воссоздать в комплексах разных металлов одно и то же лигандное окружение и воспроизвести одну и ту же реакцию—задача непростая и, во-вторых, пределы, в которых может изменяться реакционная способность, слишком велики. В целом наблюдаемая последовательность такова: $Ni \gg Pd \gg Pt$ с соотношением $10^7 - 10^8 : 10^5 - 10^6 : 1$. Ни для какой другой триады адекватного сравнения пока еще сделано не было.

б. Сравнение неизовалентных ионов. В этом случае нельзя иметь одинаковые эффективные заряды на атомах-комплексообразователях и одинаковое лигандное окружение. Очень часто, когда одни и те же лиганды подвергаются нуклеофильной атаке одним и тем же реагентом, ход реакции определяется природой центрального атома. Так, например,



Даже в случае однотипных реакций результаты прямого сравнения констант скоростей могут иногда вводить в заблуждение. Например, комплекс $[Au\ dien\ Cl]^{2+}$ реагирует с метанолом в 30 000 раз быстрее, чем $[Pt\ dien\ Cl]^+$ (табл. 5-6),

Таблица 5-6

Константы скорости и параметры активации реакции
 $[M\ dien\ Cl]^{n+} + Br^- \rightarrow [M\ dien\ Br]^{n+} + Cl^-$

М	k , (моль/л) $^{-1}$ ·с $^{-1}$ (25°C, в H ₂ O)	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль $^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, кал·град $^{-1}$ ·моль $^{-1}$
Pt (II) $n = 1$	0,0053	14	-23
Au (III) $n = 2$	190	13	-4

и действительно обычной является ситуация, когда комплекс $Au(III)$ оказывается гораздо более лабильным, чем сопоставимый с ним комплекс $Pt(II)$. Однако главный вклад в различия реакционных способностей в этом случае вносят различия в энтропии активации. Следовательно, доводы, основанные исключительно на сопоставлении прочности связи, малосостоятельны. В подобных ситуациях следует обращать внимание также и на природу взаимодействия с растворителем.

в. Соотношение между энергиями образования и разрыва связи. Хотя рассчитать абсолютные значения реакционной способности пока еще невозможно, приблизительные их значения можно получить, рассматривая взаимозависимость реакционной способности и природы реакционного центра. Существенным здесь является соотношение между энергиями образования и разрыва связи. На рис. 3-2 показаны два переходных состояния, которые необходимы

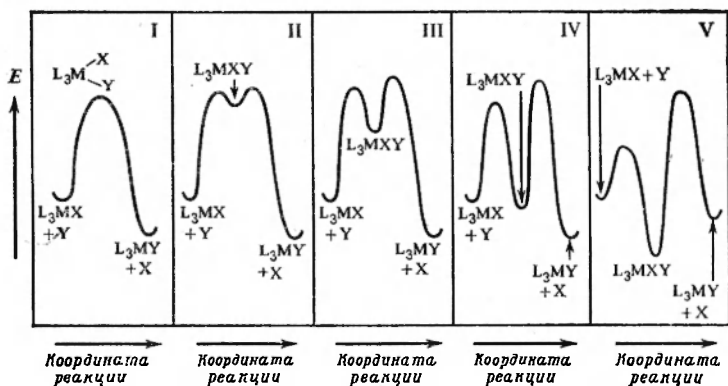
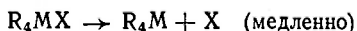


Рис. 5-7. Набор кривых потенциальной энергии (E)—координата реакции для ассоциативного механизма, убедительно показывающих, как возрастает стабильность промежуточного комплекса при ассоциативном механизме.

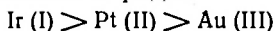
в ассоциативном механизме. Лишь при условии, что $X = Y$, оба эти состояния могут иметь одинаковую энергию; во всех остальных случаях скорость реакции будет определять состояние с более высокой энергией. Первое пере-

ходное состояние можно назвать «связьобразующим», второе — «связьразрушающим». Не следует, однако, считать, что оба эти процесса обязательно являются независимыми; очень многое здесь определяется относительной стабильностью промежуточного соединения. На рис. 5-7 графически показано несколько возможных вариантов. Так, вариант I представляет истинно синхронный процесс I_a , в котором нет промежуточного соединения и нет возможности раздельно рассмотреть аспекты образования и разрыва связи. Вариант II: промежуточное соединение весьма мало стабильно, а два переходных состояния столь близки по энергии, что разделить процессы образования и разрыва связи едва ли возможно. Вариант III: промежуточное соединение значительно стабильнее, хотя еще едва ли фиксируется даже кинетически. Первое переходное состояние связано в основном с образованием новой связи, и уходящая группа в переходном комплексе выполняет ту же роль, что и остающиеся лиганды. Во втором переходном состоянии образование связи с Y по сути уже закончено. В таком процессе можно отдельно рассматривать взаимозависимость образования и разрыва связей. В варианте IV пятикоординационное промежуточное соединение стабильнее реагирующих веществ, но менее стабильно, чем продукты реакции. В такой ситуации кинетическое исследование явно показывает присутствие промежуточного соединения, которое может накапливаться в достаточных для наблюдения количествах. Вариант V представляет предельный случай, в котором координация с числом 5 более стабильна, чем координация с числом 4. Соотношения здесь оказались как бы обращенными, и плоские четырехкоординационные соединения можно рассматривать как промежуточные продукты в диссоциативной реакции стабильного пятикоординационного комплекса, т. е.

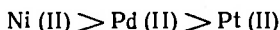


Если предположить, что факторы, способствующие образованию стабильной координации с числом 5, в других обстоятельствах будут также понижать энергию неста-

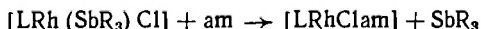
бильных пятикоординационных промежуточных соединений по сравнению с четырехкоординационными, то можно заметить, что чем меньше эффективный заряд на металле, тем больше будет относительная стабильность пятикоординационного промежуточного соединения. Так, например, изменяется устойчивость в рядах



и



Различные ситуации, показанные на рис. 5-7, представляют реально возможные случаи. Вариант I — это типичная нуклеофильная атака на тетраэдрический атом углерода, у которого нет подходящих орбиталей для образования пятой связи. Вариант II показывает характерное для комплексов Au(III) поведение: тесно переплетены процессы образования и разрыва связи, а порядок изменения нуклеофильности зависит от присутствующих в комплексе лигандов и от природы уходящей группы. Вариант III — пример типичного поведения комплексов Pt(II), в которых нуклеофильность можно рассматривать независимо от природы уходящей группы. Варианты II и III возможны также при нуклеофильном замещении на ароматическом атоме углерода, у которого имеются π -орбитали, или на тетраэдрических Si, Ge и P, у которых можно использовать незаполненные d -орбитали. Примеров, относящихся к варианту IV, обнаружено мало, однако установлено, что скорость реакции



(L — диолефиновый хелат, например циклооктадиен, R — n -толил, am — амин) зависит от природы амина, а не от его концентрации. Высказано предположение о быстром и обратимом образовании в этой реакции промежуточного продукта $\text{LRh}(\text{SbR}_3)\text{amCl}$. Кроме того, предполагается, что замещение ac в $[\text{PtCl}_3\text{ac}]^-$ 2,2'-бипиридилем идет по такому же механизму.

5-7. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ

После того как мы пришли к выводу, что обычным механизмом замещения около реакционных центров в плос-

ких квадратных d^8 -комплексах является механизм ассоциативный, посмотрим, какие достигнуты успехи в поиске примеров диссоциативного механизма. Как правило, промотировать диссоциативный механизм можно одним из следующих способов: 1) промотируя ослабление связи; 2) стабилизируя промежуточное соединение с низким координационным числом; 3) предотвращая образование связи. В принципе добиться этого можно с помощью либо электронных, либо пространственных эффектов.

а. Изменение электронной плотности. Описано много примеров систем, где слабоэлектроотрицательные лиганды образуют прочную связь с металлом, существенно удлинняя (и, вероятно, ослабляя) связь между металлом, и лигандом в *транс*-положении. Хотя в ряде случаев, как показали исследования, реакционная способность при этом заметно возрастает, определенных доказательств изменения кинетики и, вероятно, механизма реакции получено не было. Чтобы сделать вывод, что возможность изменения механизма в таких реакциях исключена, необходимо провести тщательные исследования. Трехкоординационные d^8 -комплексы пока еще удается стабилизировать, только создавая сильные пространственные затруднения.

б. Пространственные эффекты. Как правило, переходное состояние в реакции с ассоциативным механизмом пространственно затруднено больше, чем основное, тогда как в реакциях, протекающих по диссоциативному механизму, переходное состояние «стерически» напряжено меньше основного. Если подбирать лиганды таким образом, чтобы уже основное состояние было хоть в какой-то мере пространственно затрудненным, то окажется, что ассоциативная реакция будет заторможенной, а диссоциативная — ускоренной в связи с тем, что диссоциация связи снижает пространственную напряженность комплекса. Продемонстрировать это удалось, используя N-замещенный диэтилентриамин. Реакции комплексов с исходным лигандом $[MdienX]^+$ ($M = Pd, Pt$) идут по обычному A-механизму, и скорость реакции описывается обычным двучленным выражением. В $[M\text{Et}_4\text{dienX}]^+$ этильные группы блокируют подход к атому металла «сверху» и «снизу», что затрудняет осуществление реакции по ассоциативному механизму. Это ясно видно из сравнения реакций $[Pd\text{dienCl}]^+$ и неко-

торых его N-замещенных аналогов (табл. 5-7). Реакционная способность падает на много порядков (~ 5), и в большинстве случаев k_2 исчезает из уравнения. Высказано предположение, что пространственные затруднения препятствуют развитию бимолекулярного механизма, в результате чего реакция идет по менее выгодному диссоциативному механизму. Но такая замена одного механизма другим не является полной, и следует напомнить, что известны стабильные пятикоординационные комплексы Co(II) и Ni(II) с Et_4dien . Действительно, этот лиганд используется для стабилизации комплексов с координационным числом 5 в тех случаях, когда «нормальная» реакция привела бы к 6-координационным октаэдрическим комплексам. Особый

Таблица 5-7

Константы скорости реакций замещения $[\text{Pd}(\text{AAA})\text{X}]^+$
в воде при 25°C

AAA ^a	X	$k_1, \text{с}^{-1}$	Y	$k_2, (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
dien	Cl	100		
Me_6dien	Cl	0,240	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	12,6
Me_6dien	Cl		$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	1,4
			OH^- и другие	0
Et_4dien	Cl	0,0026	OH^-	0,06
			другие	0
Et_4dien	Br	0,0015	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5,9
			OH^-	0,04
			другие	0
MeEt_4dien	Cl	0,00065	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,052
			OH^- и другие	0

^a dien — $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;
 Me_6dien — $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 Et_4dien — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$;
 MeEt_4dien — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

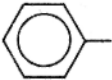
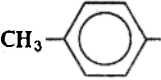
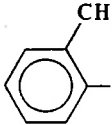
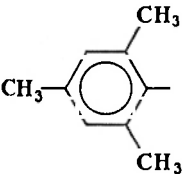
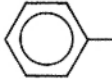
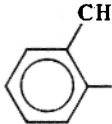
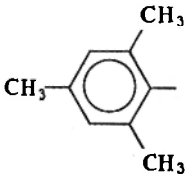
^b Константа скорости для Pt(II) аналога равна $8,5 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ при 80°C.

интерес представляют нуклеофильные агенты, обладающие подобным свойством. Лишь тиосульфаты и в отдельных случаях гидроокиси и тиомочевина позволяют вернуться к прежнему выражению для скорости реакции, т. е. в уравнении для скорости появляется k_2 . Атомы серы эффективны как доноры потому, что являются сильными нуклеофильными агентами, гидроокись — потому, что она депротонирует вторичный азот, образуя основание, активное в реакциях с диссоциативным механизмом. Такое поведение, которое очень напоминает катализируемый основанием гидролиз при замещении в октаэдрическом комплексе, не наблюдается в отсутствие кислотных протонов.

Еще один потенциальный источник значительных пространственных затруднений наблюдается в комплексах *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{RCl}]$, где R — *о*-замещенная фенильная группа. В одной из первых же работ было показано, что влияние размещения метильных групп в *орто*-положении по отношению к связи Pt—C сказывается сильнее, если R-группы находятся в *цис*-положении к уходящей группе (табл. 5-8). Это наблюдение полностью согласуется с предположением, что комплекс имеет структуру тригональной бипирамиды, в которой наиболее сильное «наложение» вызывают заместители в *орто*-положениях (рис. 5-8). В *транс*-комплексе, по-видимому, в обычном переходном состоянии не должно происходить никакого «наложения» и поэтому ассоциативный механизм сохраняется. Исследования последних лет показали, что действительная ситуация гораздо сложнее, чем предполагалось первоначально, и что многие нуклеофильные агенты оказываются неактивными в подобных системах. До сих пор остается нерешенным вопрос о том, указывает ли отсутствие члена k_2 в уравнении на диссоциативный механизм, как это имеет место в N-замещенных комплексах диэтилентриамина. Изомеризация *цис*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3(\text{o-tolyl})\text{Cl}]$ [см. разд. 5-8 (4)] показывает, что диссоциативный механизм, явно имеющий место, лишь частично ответствен за замещение, которое идет путем, не зависящим от природы нуклеофильного агента. Аналогичная ситуация наблюдалась при реакции *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{NHEt}_2)]$ в метаноле, где, как уже говорилось в разд. 5-4 (3), член k_2 исчезает из уравнения для скорости реакции. Любое предположение о том, что такое поведение

Таблица 5-8

Константы скорости реакции $\text{Pt}(\text{Et}_3)_2\text{RCl} + \text{py} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Rpy}]^+ + \text{Cl}^-$ в метаноле^а

R	$10^4 k_1, \text{с}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$10^4 k_2, (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$
цис 	380	0	—	
цис 	500	0	—	
цис 	0,87	0	—	
цис 	0,0042	0	—	
транс 	0,33	25	75	23
транс 	0,067	25	17	25
транс 	0,017	25	3,7	25

^а В недавно опубликованной работе Фараоне и сотрудников показано, что пиридин не атакует эти комплексы непосредственно. Поэтому величиной k_2 можно пренебречь.

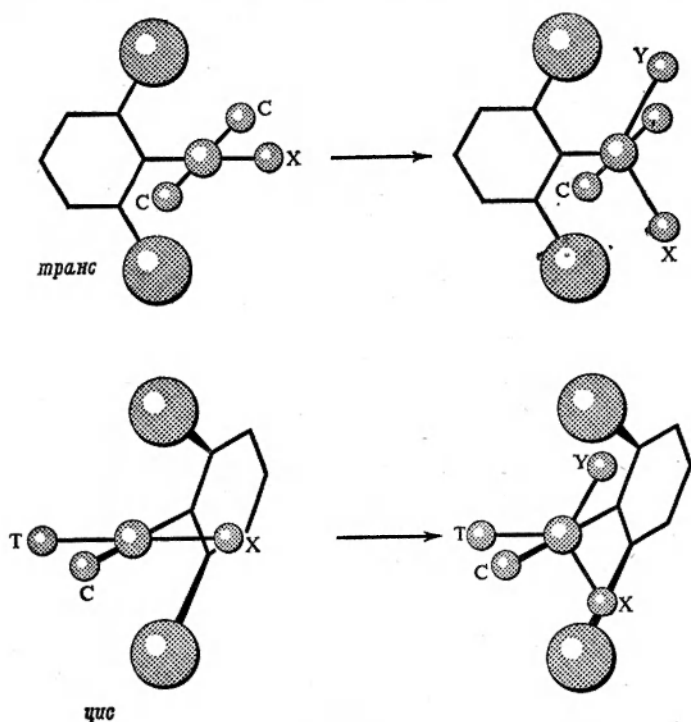


Рис. 5-8.

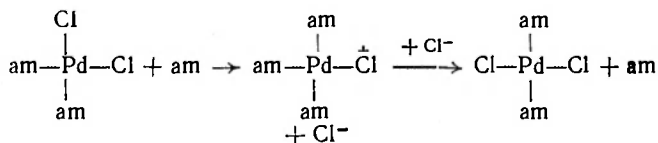
указывает на диссоциативный механизм, сразу же приходится отвергнуть, так как замена растворителя на несольватирующий гексан приводит к исчезновению члена k_1 и к появлению k_2 .

5-8. СТЕРЕОХИМИЯ ЗАМЕЩЕНИЙ В ПЛОСКИХ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ

Как правило, замещение в этих системах происходит при полном сохранении конфигурации и, как было показано, объясняется это тем, что промежуточное соединение имеет конфигурацию тригональной бипирамиды. Известно, однако, много таких примеров, когда замещения приводят к

пространственным изменениям. Очень немногие из них были изучены настолько детально, чтобы можно было обсуждать механизмы этих процессов. Остановимся на четырех основных вариантах.

1. *Многоступенчатая реакция, каждый этап которой связан с сохранением конфигурации.* Этот вариант был обнаружен при изучении *цис* $\rightleftharpoons$ *транс*-изомеризации $[\text{Pd am}_2\text{Cl}_2]$, которая катализируется избытком амина (am), причем скорость реакции зависит от нуклеофильности амина. Предполагаемый механизм таков:



2. *Внутримолекулярная изомеризация в соединениях с координационным числом 4.* Многие 4-координационные комплексы Ni(II) типа NiL_2X_2 существуют в растворе в виде равновесной смеси диамагнитного плоского и парамагнитного тетраэдрического комплексов. Состав такой смеси можно определить методом ЯМР на ^1H , и в благоприятных случаях можно измерить скорость взаимных превращений обеих форм, которая обычно очень велика. Поскольку в тетраэдрической форме оба лиганда L и оба лиганда X симметрично эквивалентны, это создает удобные условия для *цис-транс*-превращений в плоской форме (рис. 5-9). Тетраэдрическая высокоспиновая форма энергетически менее доступна для аналогов Pt(II), поэтому обнаружить внутримолекулярную изомеризацию этого типа среди

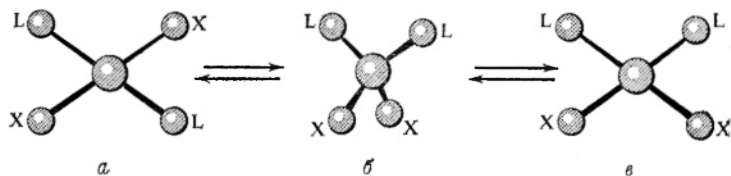


Рис. 5-9. Внутримолекулярная *транс* $\rightleftharpoons$ *цис*-изомеризация в плоском 4-координационном комплексе через тетраэдрическое переходное состояние.

a — плоский *транс*-изомер; *б* — тетраэдрический комплекс; *в* — плоский *цис*-изомер.

них пока не удалось. Однако *цис*⇌*транс*-изомеризация, инициированная в $[\text{Pt}(\text{glycine})_2]$ фотохимически, является полностью внутримолекулярной и происходит, как предполагается, с образованием тетраэдрического возбужденного состояния.

3. *Внутримолекулярная изомеризация в промежуточном состоянии с координационным числом 5.* Известно, что в стабильных 5-координационных соединениях, таких, как $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и PF_5 , происходит быстрое «псевдовращение», в результате которого аксиально и экваториально расположенные лиганды меняются местами. Если бы удалось настолько увеличить время жизни 5-координационного промежуточного соединения, подобного по строению $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и PF_5 , чтобы могло произойти псевдовращение, то результатом, последнего была бы изомеризация. Уже давно известно, что *цис*⇌*транс*-изомеризация $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ (и аналогичных соединений) катализируется свободным фосфином. Кроме того, известно, что реакция легче всего происходит в неионизирующих растворителях, поэтому было высказано предположение, что выделение хлорид-иона, как того требует описанный выше механизм (1) не происходит, псевдовращение происходит и в промежуточном продукте $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}_2]$. Но оно, должно быть, очень специфично, ибо в одном из недавних исследований удалось показать, что фосфин-катализатор не обменивается местами с фосфином, координированным в комплексе. Изомеризация и замещение, сопровождающиеся пространственными изменениями, встречаются чаще всего в реакциях наиболее «ковалентных» d^8 -комплексов, где координация с числом 5, по-видимому, наиболее вероятна.

4. *Диссоциативное замещение с образованием 3-координационного промежуточного соединения.* Недавно Фараоне и сотрудники установили, что *цис*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)(o\text{-tolyl})\text{Cl}]$ изомеризуется до *транс*-изомера. Эту реакцию добавленный в систему хлор-ион не только не катализирует, а, наоборот, даже несколько подавляет. Константа скорости первого порядка при изомеризации мала по сравнению с k_1 в реакциях замещения, поэтому можно предположить медленную диссоциацию комплекса с образованием 3-координационного $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(o\text{-tolyl})]^+$. Последний в результате перегруппировки превращается в форму, из которой образуется

транс-продукт, после того, как хлорид-ион присоединяется снова. Можно надеяться, что будут обнаружены и другие примеры реакций такого типа.

Задания

- 5-1. Используя последовательность трансэффектов, попытайтесь мысленно синтезировать три изомера $[\text{PtpyNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}]$, используя в качестве исходного вещества K_2PtCl_4 .
- 5-2. При каких условиях в 4-координационных плоских комплексах Pt(II) возможны стереохимические изменения?
- 5-3. Рассмотрите трансвлияние в плоских d^8 -комплексах с координационным числом 4.
- 5-4. Обсудите доказательство того, что константа k_1 в выражении для скорости реакции замещения в квадратных плоских комплексах связана с бимолекулярным сольволизом. Почему нельзя применить опыт Олкотта и Грея при изучении крипто-сольволиза в октаэдрических комплексах Co(III) ? (Прежде чем ответить на этот вопрос, прочтите гл. 7.)
- 5-5. Охарактеризуйте факторы, которые важны при определении степени нуклеофильности реагирующего вещества относительно комплексов Pt(II) .
- 5-6. Как часто встречается диссоциативный механизм в реакциях замещения в 4-координационных плоских комплексах? Критически обсудите имеющиеся здесь доказательства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Basolo F., Pearson R. G.*, The trans-effect in metal complexes, *Progr. Inorg. Chem.* (Ed. Cotton F. A.), 4, 381 (1963).
- Cattalini L.*, The intimate mechanism of replacement in d^8 square-planar complexes, *Prog. Inorg. Chem.* (Ed. Edwards A. O.) 13, 263 (1970).

6.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПЯТИКООРДИНАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

6-1. ВВЕДЕНИЕ

Каких-нибудь 10 лет назад стабильные 5-координационные соединения, найденные у элементов, находящихся за пределами очень ограниченной области периодической таблицы, считались редкостью. В последние годы, однако, было опубликовано много работ, в которых сообщалось об открытии все новых и новых 5-координационных систем. Что касается простых реакций замещения, то такие системы всегда представляли огромный интерес, так как большинство промежуточных соединений и переходных состояний 5-координационные. И при ассоциативном механизме, обычном при замещениях в тетраэдрических и плоских 4-координационных комплексах, и при диссоциативном механизме, который, как мы увидим позднее, является обычным при замещениях в октаэдрических комплексах, образуются 5-координационные переходные состояния или промежуточные соединения. В последнее время основное внимание уделяется стереохимической «нежесткости» или псевдовращению. Относительная легкость, с которой происходят внутримолекулярные топологические изменения во многих 5-координационных соединениях, стимулировала появление большого количества работ. В то же время число работ, посвященных чисто кинетическому изучению реакций замещения в соединениях с координационным числом 5, невелико.

6-2. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ПЯТИКООРДИНАЦИОННОЙ ГЕОМЕТРИИ

Примеры стабильных соединений с координационным числом 5 можно обнаружить у многих элементов, расположенных по всей периодической таблице, хотя области

последней, в которых образование 5-координационных соединений является нормой, а не исключением, немногочисленны.

6-2-1. Соединения элементов Р-блока

Следующие электронные конфигурации валентной оболочки приводят к образованию 5-координационных комплексов:

а. Пять связывающих пар электронов приводят к таким соединениям, как PF_5 и другие галогениды V группы, которые в газовой фазе будут 5-координационными, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{F}_3$ и т. д. Даже здесь ясно обнаруживается тенденция к увеличению координационного числа (понижается оно лишь изредка) вследствие перераспределения или переноса лиганда (например, PCl_5 (газ) $\rightarrow \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$) в твердом состоянии или в ионизирующих растворителях. Так, $(\text{SbF}_5)_n$ представляет собой полимерное соединение с мостиковым фтором. Изоэлектронные соединения, такие, как SiF_6^- , встречаются довольно редко и могут быть стабилизированы лишь в некоторых ионных решетках. У комплексов элементов III группы координационное число 5 наблюдается очень редко (например, GaCl_3py_2 и $(\text{Et}_3\text{N})_2\text{AlH}_3^*$), для них более характерно координационное число 4 или 6.

б. В соединениях типа SOF_4 и TeOF_4 обнаружено шесть пар связывающих электронов, включая две пары, образующие двойную связь. К этой же группе можно отнести соединения с семью парами связывающих электронов: с одной тройной или двумя двойными связями, например ClO_2F_3 и IO_2F_3 .

в. 12-электронная валентная оболочка с пятью парами связывающих электронов и одной неподеленной парой дает соединения с конфигурацией тетрагональной пирамиды, такие, как IF_5 , TeF_5^- .

* Гидрид алюминия образует комплексное соединение с координационным числом 5 не с триэтил-, а с триметиламином.— *Прим. ред.*

6-2-2. Соединения элементов D-блока

У переходных металлов имеются три основные области существования комплексов с координационным числом 5.

а. Первые переходные элементы в высших степенях окисления очень напоминают соответствующие элементы Р-блока другой подгруппы той же группы, и между электронной конфигурацией и координацией с числом 5 существует аналогичная взаимозависимость (см., например, VF_5 , $\text{VO}(\text{асас})_2$). Присутствие одного или двух несвязывающих d -электронов в высших степенях окисления, по-видимому, существенно не влияет на стереохимию. Способность этих соединений выступать в качестве кислот Льюиса и увеличивать свое координационное число до 6 изменяется от сильной до исключительно сильной.

б. Пятикоординационные комплексы образуются в тех случаях, когда центральный атом имеет электронную конфигурацию d^8 , так как конфигурация типа инертного газа требует наличия пяти пар связывающих электронов и восьми несвязывающих электронов. Взаимное влияние различных факторов, определяющих координационное число, координационную геометрию и спиновую мультиплетность в d^8 -системах, уже рассматривались в гл. 5.

в. Использование полидентатных лигандов существенно увеличило число известных стабильных соединений с координационным числом 5, особенно среди элементов первого переходного ряда. Чаще всего образование 5-координационных соединений объясняется стерическими затруднениями, которые мешают образованию либо обычной шестерной координации, например $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Br}]\text{X}$, либо более типичной для этих элементов координации с более низким координационным числом. Примером последнего могут служить комплексы типа «треножника» (tripod) с тетрадентатными лигандами, такими, как *трис*-(*о*-дифенилфосфинофенил) фосфин (или QP), который образует 5-координационные комплексы $[\text{Pt}(\text{QP})\text{Br}]\text{ClO}_4$ с конфигурацией тригональной бипирамиды (рис. 6-1).

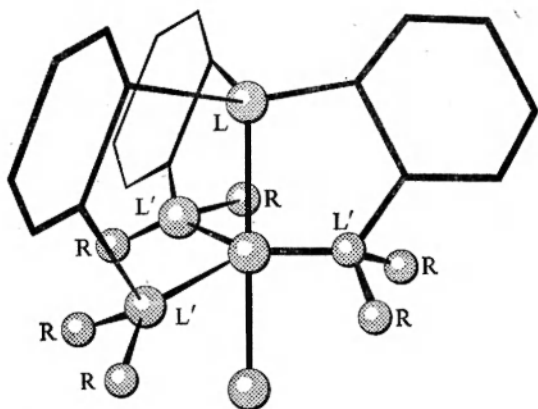


Рис. 6-1. Комплекс конфигурации тригональной бипирамиды с тетрадентатным лигандом. Рисунок показывает, как тригональная симметрия лиганда требует определенной конфигурации комплекса. QP, $L = L' = P$, $R = C_6H_5$; QAS, $L = L' = As$, $R = C_6H_5$; Qas, $L = L' = As$, $R = CH_3$.

6-3. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

При любой попытке предсказать вероятность ассоциативного или диссоциативного механизма необходимо учитывать степень координационной ненасыщенности и доступность состояний с более высоким или низким координационным числом. Хорошо известно, например, что пентагалогениды фосфора и их производные обладают явно выраженной тенденцией выступать в роли кислот Льюиса и увеличивать свое координационное число до 6. У пентагалогенидов PX_5 эта тенденция заметно ослабевает в такой последовательности: $F > Cl > Br$. В то же время у соответствующих тетраэдрических соединений, таких, как PX_4^+ , стабильность возрастает в обратной последовательности: $F < Cl < Br$. Подобный дуализм процесса возможен, поскольку активация реакции может происходить по-разному. Очень многое в такой ситуации зависит от нуклеофильного агента и природы групп, присоеди-

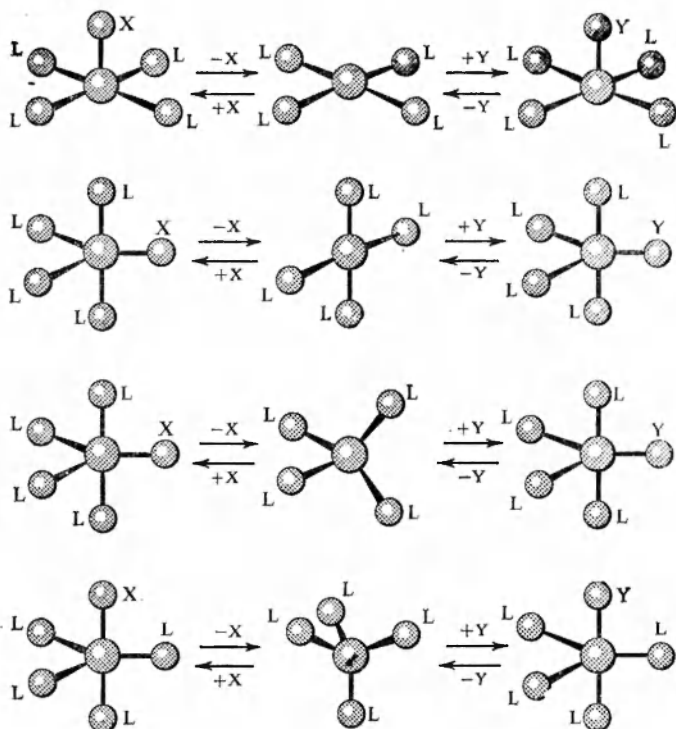
няющихся к реакционному центру. Сами реакции, вероятно, будут очень быстрыми.

При переходе от фосфора к мышьяку и сурьме тенденция к увеличению координационного числа усиливается, и доминирующим становится ассоциативный механизм. Так, раствор PCl_5 в ацетонитриле содержит главным образом тетраэдрические ионы PCl_4^+ и октаэдрические ионы PCl_6^- , тогда как пентахлорид сурьмы дает только октаэдрические ионы *транс*- $[\text{SbCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ и SbCl_6^- .

Низкоспиновые 5-координационные d^8 -комплексы являются координационно-насыщенными системами в том случае, когда направление реакции определяется правилом «9 орбиталей», и естественно предположить, что решающей в такого рода случаях будет энергия активации диссоциативного процесса. Вероятность указанного механизма будет возрастать по мере увеличения стабильности 4-координационной плоской конфигурации и уменьшения стабильности 5-координационной системы. Однако нельзя исключать ассоциативный механизм полностью, особенно в высокоспиновых системах и в тех случаях, когда связь становится более электровалентной.

Можно строить догадки и рассматривать различные вероятные механизмы реакции замещения, но, к сожалению, надежных данных, которые можно было бы использовать для проверки и подтверждения умозрительных выводов, очень мало. Работ, посвященных простому замещению, не осложненному окислительным присоединением или псевдовращением, очень немного. Как уже указывалось в разд. 5-6-4, благодатной почвой для исследований являются комплексы Ni(II) , Pd(II) и Pt(II) , у которых наблюдается взаимная зависимость между 5-координационными промежуточными соединениями и переходными состояниями при ассоциативном замещении в плоских и тетраэдрических комплексах с координационным числом 4, а также между 4-координационными тетраэдрическими переходными состояниями и промежуточными соединениями в ходе диссоциативных реакций замещения в комплексах с координационным числом 5 (рис. 6-2). В определенных случаях нельзя исключать пространственно легко осуществимый ассоциативный механизм. Рис. 6-2

а. Диссоциативный механизм



б. Ассоциативный механизм

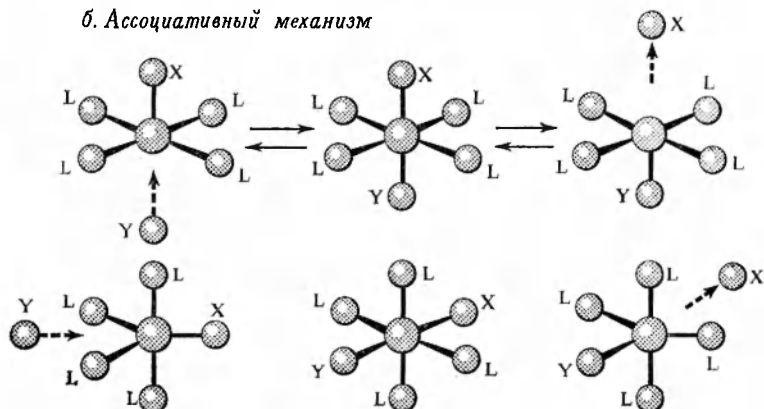


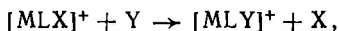
Рис. 6-2. Варианты возможных путей реакции замещения в 5-координационных комплексах.

показывает лишь отдельные примеры возможных вариантов. Читателю было бы полезно попытаться представить другие возможные пути реакции.

6-4. ЗАМЕЩЕНИЕ В КОМПЛЕКСАХ Ni(II), Pd(II) И Pt(II) С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 5

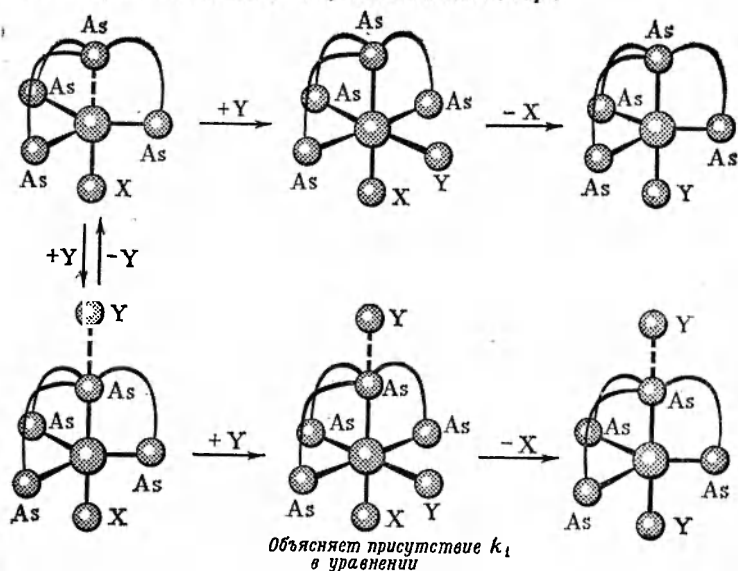
Как правило, реакция такого типа протекает очень быстро, и в них состояния равновесия 4-координационный комплекс $\rightleftharpoons$ 5-координационный комплекс изучены более подробно, чем кинетика и механизм. Однако значительный интерес представляют такие реакции замещения в 5-координационных комплексах, в которых геометрия полидентатного лиганда жестко определяет стереохимию.

Так, например, изучена кинетика реакции типа



где $M = Ni, Pd, Pt$, а L — тригонально симметричный лиганд, такой, как *трис*-(*о*-дифениларсинофенил)арсин (QAS на рис. 6-1) или *трис*-(*о*-диметиларсинофенил)арсин (Qas на рис. 6-1). Скорость этих реакций сравнительно мала. Особенности геометрии лиганда приводят к конфигурации тригональной бипирамиды, где X занимает аксиальное положение, а фрагмент ML^{2+} никак не может принять плоскую (или даже тетраэдрическую) конфигурацию (рис. 6-2,а). Уравнение скорости реакции в этом случае (а именно скорость $= (k_1 + k_2 [Y]) \cdot [MLX^+]$) подобно уравнению скорости реакции замещения в плоских 4-координационных комплексах с той лишь разницей, что k_1 сильно зависит от природы входящего нуклеофильного агента. Зависимость скорости реакции от природы и концентрации Y явно свидетельствует о том, что о простой диссоциативной активации не может быть и речи. Предложено два альтернативных механизма, оба они показаны на рис. 6-3. Первый предполагает бимолекулярную атаку, ведущую к образованию 6-координационного переходного состояния или промежуточного 6-координационного соединения; присутствие в уравнении скорости члена k_1 объясняется с помощью предположения о каком-то таинственном параллельном пути, связанном с образова-

а. Ассоциативный механизм с образованием тройной пары



б. Диссоциативно-ассоциативный механизм

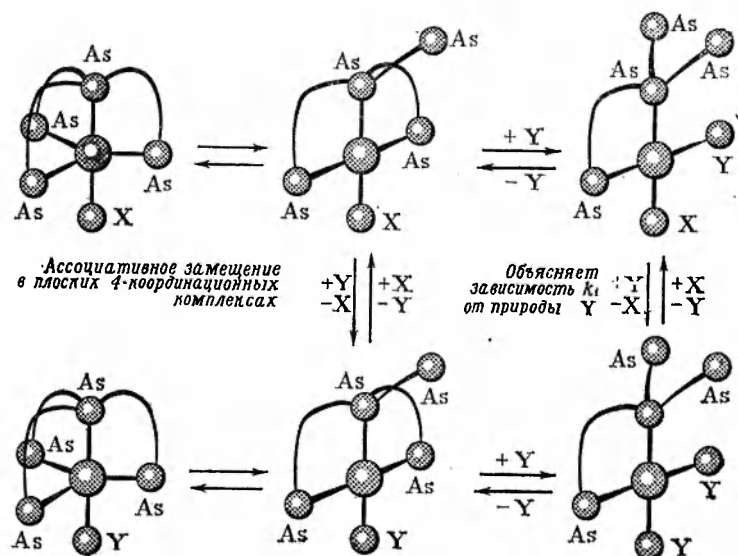


Рис. 6-3. Альтернативные пути реакций замещения в $[MLX]^+$.

нием ионной пары. Второй механизм требует быстрого установления равновесия 5-координационный комплекс $\rightleftharpoons$ 4-координационный комплекс, в котором один атом мышьяка в полидентатном лиганде теряет связь с центральным атомом с быстрым последующим бимолекулярным замещением в 4-координационном соединении. При таком объяснении константа k_1 может быть отнесена за счет возможности замещения еще одного атома мышьяка. Что касается проблемы предпочтительности того или иного механизма, то следует помнить, что автор настоящей книги — лицо явно заинтересованное, и на полную объективность его оценки относительных достоинств этих двух механизмов положиться нельзя. Совершенно очевидно, однако, что зависимость k_1 от природы нуклеофильного агента создает ряд сложных проблем и что последнее слово относительно возможного механизма подобных превращений еще должно быть сказано.

Задания

- 6-1. Напишите реферат о значении координации с координационным числом 5 в различных областях кинетики неорганических реакций.
- 6-2. Объясните, почему бромид-ион, находящийся в вершине координационного полиэдра катиона бром-бис-[о-фенилен-бис-(диметиларсин)]платина(II), намного более лабилен, чем аксиальный бромид-ион в катионе бром-трис-(о-диметиларсинофенил)арсинплатина(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Muetterties E. L., Schunn R. A., Penta-coordination, Quart Revs., 20, 245 (1966).
Nyholm R. S., Tobe M. L., The Stabilization, Stereochemistry and Reactivity of Five-coordinate Complexes (Essays in Coordination Chemistry), Birkhäuser-Verlag, Basel, 1964, pp. 112—127.

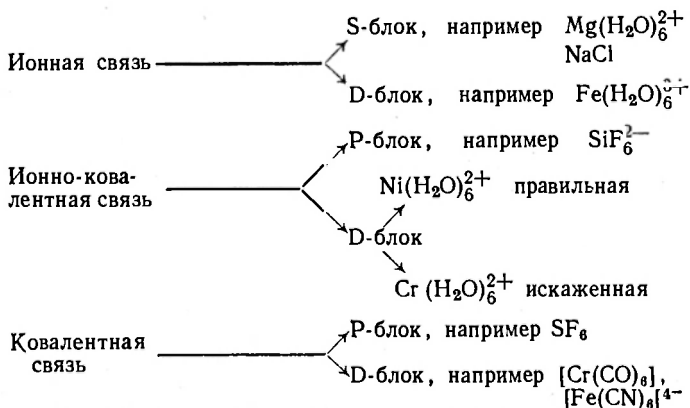
ЗАМЕЩЕНИЕ В ШЕСТИКООРДИНАЦИОННЫХ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРАХ

7-1. ВВЕДЕНИЕ

Из всех конфигураций, возможных при координации с числом 6, более или менее детально изучались лишь октаэдрическая и искаженная октаэдрическая. Если исключить многочисленные варианты тетраэдрической конфигурации, столь характерной для органических соединений, то мы вправе будем считать геометрию октаэдра самой типичной и, конечно, самой распространенной. В системе октаэдра становится возможным очень стабильное расположение лигандов при наличии только электростатического взаимодействия между координационным центром-акцептором и лигандами, соотношение радиусов которых не превышает допустимые при данной координации пределы. Такое размещение лигандов, как правильное, так и искаженное, является стабильным для многих частично электровалентных систем; оно обычно для соединений тяжелых непереходных элементов и весьма предпочтительно в низкоспиновой d^6 -конфигурации переходных элементов. Наиболее важные области, в которых осуществляется октаэдрическая конфигурация, показаны в табл. 7-1, которая отнюдь не претендует на полноту. Учитывая огромное число степеней окисления и электронных конфигураций, в которых встречается октаэдрическая структура, можно было бы ожидать, что механизмы соответствующих реакций будут самыми различными. Но, как мы увидим в этой главе, тип механизма обладает удивительным постоянством, которое не всегда, однако, бросается в глаза. И хотя мы имеем дело с самыми разными соединениями, можно тем не менее говорить о типичном для октаэдрической конфигурации механизме реакции и без особой надежды на успех пытаться найти явные отклонения от типичного поведения.

Таблица 7-1

Распространенность октаэдрической конфигурации



Низкоспиновая d^6 -конфигурация способствует образованию октаэдрических комплексов.

V(—I)	Cr(0)	Mn(I)	Fe(II)	Co(III)	Ni(IV)
Nb(—I)	Mo(0)	Tc(I)	Ru(II)	Rh(III)	Pd(IV)
Ta(—I)	W(0)	Re(I)	Os(II)	Ir(III)	Pt(IV)

7-2. КВАЗИТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАССУЖДЕНИЯ

7-2-1. Теория валентных связей

Ранее предпринималось достаточно много попыток использовать основные положения теории валентных связей при изучении механизмов реакций. Хорошо известный обзор Таубе, опубликованный в 1953 г. и ставший теперь историей, сыграл важную роль в осуществлении таких проектов. Уже тогда были обнаружены два главных момента, которые и поныне не утратили своего значения. Во-первых, говорилось о различии между кинетической инертностью и термодинамической стабильностью и о необходимости четко определять, какое из этих двух явлений обсуждается в данном конкретном случае. К сожалению, до сих пор многие исследователи допускают такую ошибку.

Во-вторых, указывалось на взаимосвязь между лабильностью и осуществимостью того или иного пути протекания реакции. Оба эти момента уже обсуждались в гл. 1. Примененная к комплексам с октаэдрической конфигурацией гипотеза Таубе основывалась на популярном в то время, но неверном предположении, что d^2sp^3 - или внутриорбитальные d -комплексы являются ковалентными, тогда как sp^3d^2 - или внешнеорбитальные d -комплексы являются ионными. У комплексов первого типа внутренняя d -орбиталь в конфигурациях d^0 , d^1 и d^2 остается незаполненной, что обеспечивает легкий путь для протекания реакции по ассоциативному механизму, который приводит к образованию лабильных комплексов. С позиций более современных представлений октаэдрические комплексы d^0 , d^1 , d^2 (и даже d^3 и d^4 , если имеет место спин-спиновое взаимодействие) можно рассматривать как координационно-ненасыщенные соединения, которые при определенных обстоятельствах образуют стабильные комплексы с координационным числом больше 6. В качестве примера приведем 8-координационный $\text{TiCl}_4(\text{diars})_2$ и 7-координационный $[\text{Mo}(\text{diars})_2(\text{CO})_2\text{X}]^+$. Поэтому можно предполагать, что реакции элементов, расположенных в этой части периодической таблицы, протекают по ассоциативному механизму. Во внешнеорбитальных комплексах, ошибочно рассматриваемых как ионные, реакции, как считали, должны протекать по диссоциативному механизму. Причем чем больше эффективный заряд на центральном атоме, тем менее лабилен комплекс. Таубе указал на резкое уменьшение лабильности в ряду $\text{AlF}_6^{3-} > \text{SiF}_6^{2-} > \text{PF}_6^- > \text{SF}_6$. Все эти выводы относительно переходных элементов суммированы в табл. 7-2.

7-2-2. Теория кристаллического поля

В 1958 г. Басоло и Пирсон в первом издании своей очень ясной и конкретной книги о неорганических реакциях в растворе использовали модную в то время теорию кристаллического поля для полуколичественного объяснения реакционной способности как результата различия в энергиях стабилизации кристаллического поля реагирующих веществ и переходных состояний, полагая, что

Таблица 7-2

Модель валентных связей в октаэдрических комплексах.
В заштрихованном квадрате показаны электронные конфигурации, способствующие образованию инертных комплексов

Внутриорбитальные комплексы (n-1)d ² ns np ³			Внешнорбитальные комплексы ns np ³ nd ²			
(n-1)d ns np						
d ⁰						
d ¹						
d ²						
d ³						
d ⁴						
d ⁵						
d ⁶						
низкоспиновые			(n-1)d ns np nd			
			d ⁴			
			d ⁵			
			d ⁶			
			d ⁷			
			d ⁸			
			d ⁹			
			d ¹⁰			

это различие вносит непосредственный вклад в энергию активации процесса. Тем, кто желает получить более подробные сведения, автор рекомендует обратиться к перво-

источнику*, но при этом следует помнить, что 1) в работе Басоло и Пирсона рассматривается чисто электростатическая модель строения комплексов; 2) энергия стабилизации кристаллического поля — это лишь одна из составляющих полной энергии, а при правильном подходе должны учитываться все составляющие, 3) полуколичественные расчеты проводились лишь для правильных полиэдров, в них не учитывались изменения в величине эффективного кристаллического поля остальных лигандов при переходе от основного состояния к переходному и некоторые другие эффекты. Учитывая все вышесказанное, кажется странным наличие хоть какой-то корреляции между фактами и теорией. И тем не менее такая коорреляция существует! Подобный подход к проблеме наиболее результативен в тех случаях, когда определяются относительные реакционные способности. Еще более эффективен этот метод при определении энергий активации некоторой конкретной реакции у ряда комплексов, различающихся лишь центральным атомом. Так, например, основываясь на электронных конфигурациях, можно определить порядок лабильности гидратированных ионов переходных металлов; объяснить, почему комплексы иридия(III) гораздо более инертны, чем комплексы Co(III) ; постулировать, что «вызвать к жизни» 5-координационное промежуточное соединение конфигурации тетрагональной пирамиды, но не тригональной бипирамиды, всегда легче в тех случаях, когда при этом происходят потери в энергиях стабилизации кристаллического поля. Но дальнейшие выводы, основанные на теории кристаллического поля, становятся рискованными, ибо следует вспомнить, что согласно этой теории, тетраэдрические соединения никеля(II) существовать не должны, хотя в действительности они существуют и могут быть термодинамически стабильными. Ведь именно утверждение, что «теория кристаллического поля доказала невозможность существования тетраэдрической d^8 -конфигурации», вызвало своего рода бурю в исследованиях в этой области, которые вскоре позволили получить многочисленные совершенно однозначные доказательства

* Басоло Ф., Пирсон Р., Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.

существования правильных тетраэдрических комплексов никеля(II), поэтому вместо того, чтобы продолжать абстрактное обсуждение проблемы, обратимся к конкретным примерам.

7-2-3. Экстраполирование сведений о стабильных комплексах с координационными числами 5 и 7

Выше мы уже говорили, что стабильные соединения с координационными числами 7 и выше встречаются главным образом среди комплексов переходных элементов, имеющих электронные конфигурации d^0 , d^1 , d^2 , d^3 и d^4 . Число их увеличивается по мере того, как связь приобретает все более ковалентный характер. Октаэдрические комплексы с этими конфигурациями можно рассматривать как координационно-ненасыщенные. В случаях, когда связь по сути дела является электрoвалентной, можно получить комплексы с координационным числом больше 6, как, например, в $[\text{Fe EDTA H}_2\text{O}]^-$, представляющим собой 7-координационный комплекс Fe(III) с конфигурацией d^5 . У больших ионов, таких, как лантаноиды, известны координационные числа до 9. Координационная ненасыщенность встречается и у тяжелых элементов Р-блока, например $\text{IF}_6^+ \rightarrow \text{IF}_7$. Простые реакции замещения не типичны для этих элементов, здесь преобладают окислительно-восстановительные процессы $\text{IF}_7 \rightleftharpoons \text{IF}_5 + \text{F}_2$.

При подходящих условиях 5-координационные комплексы могут оказаться стабильными и в тех случаях, когда обычно образуются октаэдрические комплексы. Так, стерические затруднения в высокоспиновых комплексах Ni(II), Co(II), Fe(II), Cu(II) и Zn(II) при использовании подходящих лигандов приведут к образованию стабильных комплексов с координационным числом 5. Делокализация электронов в системе лигандов, например в комплексах кобальта с аминами, оксимами, а также в некоторых комплексах Co(III) с тетрадентатными основаниями Шиффа, приводит к равновесиям типа плоский 4-координационный комплекс $\rightleftharpoons$ тетрагонально-пирамидальный 5-координационный комплекс $\rightleftharpoons$ октаэдрический 6-координационный комплекс. В этих случаях лиганды, образующие сильные σ -связи, по-видимому, способны на-

столько ослаблять связь лиганда, находящегося в *транс*-положении по отношению к ним, что стабилизируют 5-координационный комплекс.

7-2-4. Общие выводы

Все, что можно сказать о механизмах реакций 6-координационных соединений, сводится к следующему: в отличие от реакций замещения в плоских 4-координационных d^8 -комплексах в этом случае ни одному из механизмов нельзя отдать предпочтение. В то же время, основываясь на данных многочисленных экспериментов, можно предположить, что наиболее вероятным типом механизма реакции является диссоциативный.

7-3. ДВА ПОДХОДА К ИЗУЧЕНИЮ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Существуют два основных подхода к изучению реакций замещения в октаэдрических комплексах.

1. *Изучение лабильных комплексов.* Общепринятая методика изучения таких комплексов заключается в следующем: берется некая равновесная система, в которой вызывается смещение равновесия, и затем изучается процесс возвращения в равновесное состояние. Сделать это можно различными способами, начиная от метода остановленного потока, температурного скачка и других способов однократного возмущения и возвращения к равновесию и кончая методами периодических возмущений, например ЯМР, ультразвукового поглощения и прочих. Такой подход позволяет изучить большое число различных координационных центров, для того чтобы получить о каждом из них лишь те данные, которые интересуют исследователя. Основной недостаток такого подхода состоит в том, что исследователь полностью зависит от условий, при которых существует равновесие в системе, и не может должным образом контролировать природу изменяющегося в процессе реакции вещества.

2. *Изучение сравнительно инертных комплексов.* Таких комплексов мало, и поэтому здесь явно отсутствует широта предыдущего подхода. Но используя эти комплексы,

можно изменять непосредственное лигандное окружение реакционного центра, а влияние природы и положений других лигандов в комплексе на кинетику реакции позволяет более глубоко изучить механизм реакций (что компенсирует отсутствие широты охвата!). Кроме того, реагирующие вещества могут нести «метку», что позволяет получать подробные сведения об изменении конфигурации. Этот подход очень напоминает метод «меток», уже рассмотренный для 4-координационных плоских d^8 -комплексов, и является не чем иным, как классическим принятым в органической химии подходом к изучению механизмов реакций.

7-4. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Все акво-катионы, содержащие атомы металла, кроме $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, очень быстро обменивают свои лиганды с водой, используемой как растворитель. В прошлом это очень затрудняло разграничение процессов координации и сольватации. В наши дни с помощью метода ЯМР можно не только определить число молекул растворителя, координированных около иона металла, но и измерить среднее время их пребывания в координационной оболочке. Некоторые константы скорости обмена лигандов с водой даны в табл. 7-3. Прежде всего обращает на себя внимание явно выраженная зависимость скорости от электронной конфигурации иона металла. Можно отметить также некоторую симбатность с изменением в энергии стабилизации кристаллического поля: скорости становятся минимальными при d^3 - и d^8 -конфигурациях в высокоспиновых комплексах. Отклонения, наблюдаемые для d^4 -комплексов Cr^{2+} и d^9 -комплексов Cu^{2+} , объясняются сильным искажением тетрагональной конфигурации у этих комплексов и указывают на высокую лабильность наименее прочно связанных молекул воды. Как правило, при данной электронной конфигурации комплекс тем менее лабилен, чем выше степень окисления. Это, пожалуй, все, что можно сказать, если исходить из соображений о прочности связи. Скорость обмена также заметно возрастает с увеличением ионного радиуса (ср. Al^{3+} и Ga^{3+}).

Таблица 7-3

Константы скорости и энthalпии активации обмена одной молекулы воды в высокоспиновых гексаакво-катионах переходных металлов (25°C)

	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
M $k_1, \text{с}^{-1}$ $\Delta H, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	Sc^{3+} $2 \cdot 10^{12}$			V^{2+} $1,2 \cdot 10^{12}$ 15,3	Cr^{2+} $8,3 \cdot 10^9$	Mn^{2+} $3,1 \cdot 10^8$ 8,1	Fe^{2+} $3 \cdot 10^8$ 8	Co^{2+} $2,5 \cdot 10^8$ 11,5	Ni^{2+} $3,6 \cdot 10^4$ 12,3	Cu^{2+} $7,4 \cdot 10^9$	Zn^{2+} $2 \cdot 10^7$
M $k_1, \text{с}^{-1}$ $\Delta H, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$			V^{3+6} $3 \cdot 10^5$	Cr^{3+} $5 \cdot 10^{-7}$ 26,7		Fe^{3+} $2,6 \cdot 10^3$	Cr^{3+} $\sim 10^3$				Gd^{3+8} $2,0 \cdot 10^3$ 6,3
M $k_1, \text{с}^{-1}$ $\Delta H, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$							R^{3+7} $4 \cdot 10^{-8}$ 33				In^{3+} $2 \cdot 10^5$

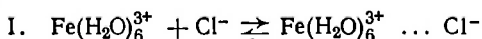
^a Все величины, приведенные курсивом, оценены по данным о скоростях образования комплексов.

^б При определении этих величины предполагалось, что механизм образования комплекса такой же, как для F^{3+} .

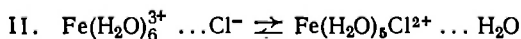
^в Отметим, что для Al^{3+} $k = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{с}^{-1}$ (27 ккал/моль).

^г Низкоспиновая конфигурация.

Изучению кинетики реакций комплексообразования с ионами этих металлов посвящено много работ. Обычно реакции изучаются в условиях, допускающих обратимые процессы, так что в них можно получить и константы скорости образования комплекса, и константы обратного (сольволитического) процесса. При этом используются самые разнообразные методы: микроволнового и ультразвукового поглощений, уширение линий спектра ЯМР, температурного скачка, остановленного потока и в редких случаях классические методы, используемые для изучения медленных реакций. Несмотря на большое разнообразие реакций и самые различные величины констант скоростей, вырисовывается один общий тип механизма реакций (который охватывает даже те лабильные комплексы, где координационное число не равно 6, например тетраэдрический $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и 9-координационные ионы лантаноидов $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, M — лантаноид). В своей самой простой форме образование комплекса характеризуется двумя процессами релаксации. Первая ступенька — процесс, скорость которого определяется диффузией, полупериод релаксации $10^{-8} \rightarrow 10^{-10}$ с. Он зависит главным образом от зарядов участвующих в процессе переноса частиц и от природы растворителя (если не ограничиться лишь водными растворами). Вторая ступенька более медленная, скорость ее почти не зависит от природы и концентрации лиганда, но чрезвычайно чувствительна к природе иона металла и растворителя. В случае $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ эти оба процесса релаксации можно представить следующим образом:

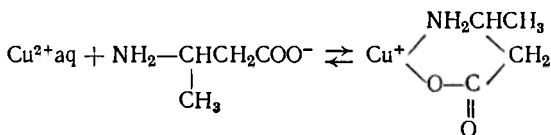


Быстрое образование внешнесферного комплекса; скорость процесса определяется скоростью диффузии хлорид-иона, т. е. в данном случае скоростью образования ионной пары.



Медленный процесс взаимного обмена, в ходе которого хлорид-иону приходится «ждать», пока молекула воды не освободит для него место в координационной сфере.

В целом истинная скорость процесса взаимного обмена приблизительно равна скорости обмена растворителя в отсутствие лиганда. Иногда встречаются отклонения от этой простой схемы, но они обычно имеют место при исключительных обстоятельствах. Например, в реакциях Cu^{2+} , где обмен молекул воды происходит очень быстро ($\sim 10^{-8}\text{с}$), скорость образования стабильных хелатных комплексов может контролироваться другими процессами, такими, как замыкание кольца. Реакция



идет в 100 раз медленнее, чем рассчитано, из-за сравнительно медленной стадии образования цикла.

Таким образом, реакция образования комплексов в общем случае происходит по типичному механизму I_d и с учетом определенных изменений, которые могут иметь большее или меньшее значение, но не носят принципиального характера; ее можно считать типичной для механизма замещения в координационном октаэдре.

7-5. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В ОКТАЭДРЕ

Обобщим все, что было сказано о поведении инертных систем в качестве предисловия к тому, что мы позднее определим как основные особенности кинетики реакций в октаэдрических комплексах. Рассмотрим следующие факторы.

7-5-1. Природа входящей группы

Значительная зависимость скорости замещения от природы входящей группы наблюдается редко. Учитывая влияние ассоциации ионов, предшествующей установлению равновесия, влияние переноса протона и некоторые другие эффекты, можно прийти к выводу, что скорость замещения не слишком сильно зависит от концентрации

входящей группы. Все это позволяет предположить, что «тонкий» механизм d в этом случае более вероятен, чем a . Время от времени пытаются для описания таких реакций использовать бимолекулярные механизмы, и вполне возможно, что во многих случаях, действительно, мы имеем дело с «граничными» процессами, механизм которых близок и к a , и к d . Следует, однако, сказать, что заметная зависимость скорости реакции от природы входящей группы, столь типичная для замещений в 4-координационных плоских d^8 -комплексах и ожидаемая для определяющего скорость переходного состояния при наличии прочной связи с входящей группой, полностью отсутствует в простых реакциях замещения в октаэдрических комплексах.

7-5-2. Характеристика реакционноспособного пятиякоординационного промежуточного комплекса

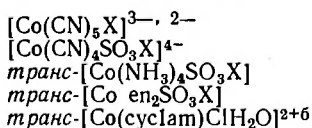
Даже если кинетика реакции указывает на диссоциативный механизм, второе необходимое условие осуществления механизма D очень часто отсутствует. Для идентификации лабильного промежуточного 5-координационного комплекса обычно используются такие реакции комплекса, в которых определяется конкурентная способность, избирательность или его способность менять стереохимию. Эти реакции могут основываться на конкуренции к какому-либо другому процессу или избирательности или на изменении в конфигурации. В любом случае доказательство существования не зависит от способа образования промежуточного продукта. Несколько реагентов, которые, как считают, подчиняются всем правилам и дают идентифицируемые 5-координационные промежуточные соединения, приведены в табл. 7-4. Их реакциям приписан механизм D , хотя в целом такой механизм не является типичным.

7-5-3. Роль растворителя

В любом процессе, где реагирующее вещество не может само остановить свой выбор на одном из возможных партнеров, побеждает сильнейший — в данном случае то ве-

Таблица 7-4

Примеры октаэдрических комплексов, реакции которых протекают по D-механизму (X—уходящая группа)



транс- $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{RX}]^{-a}$, если R — лиганд с сильным трансвливанием
 $[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-6}$
 Любой комплекс Co(III) , содержащий амидо-группу ($-\ddot{\text{N}}\text{HR}$), например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{X}]^+$

^a Это соединение — представитель большой группы комплексов с сопряженной системой лигандов, которая может быть макроциклической (например, кобаламины) и может образовывать стабильные связи металл-лиганд с такими обладающими сильным трансвливанием лигандами, как CH_3 , H, PR_3 и др. (dmg—диметилглиоксимат).

⁶ Уходящая группа H_2O , cyclam — 1, 4, 8, 11-тетраазациклотетрадекан.

щество, которое находится в большем количестве, оно и определяет весь дальнейший ход процесса. Растворитель, как правило, присутствует в большом избытке по сравнению с реагирующими веществами, и если является потенциальным лигандом, то может управлять всеми процессами замещения. Даже тогда, когда растворитель является слабым лигандом, он продолжает конкурировать с другими лигандами, и только непрочность его связи в комплексе, которая приводит к смещению равновесия в сторону диссоциации, позволяет другим лигандам выдерживать конкуренцию. Во всех случаях такое соперничество между растворителем и другими потенциальными лигандами за место во внутренней сольватной оболочке играет важную роль в кинетике процесса, так как позволяет реагирующему веществу — лиганду увеличить свою эффективную концентрацию по сравнению с концентрацией растворителя.

7-5-4. Ассоциативный механизм

Несмотря на многочисленные сообщения о существовании механизма А в системах с октаэдрической координацией, в действительности он еще не был ни разу убедитель-

но в них продемонстрирован. Как уже говорилось выше, сильную зависимость скорости от природы входящей группы чаще всего можно объяснить взаимодействием между реагирующими веществами до установления равновесия. В ряде случаев в этом повинны конкурентные процессы, как, например, в случае соперничества с растворителем или замещения полидентатных лигандов. Иногда оказывается, что в реакционном центре октаэдра акт замещения вообще не имел места. Примером может служить ион $[\text{Si}(\text{acac})_3]^+$, который в процессе реакции может терять оптическую активность со скоростью первого порядка относительно концентрации добавленных нуклеофильных агентов; его константы скорости второго порядка охватывают интервал, равный 10^9 : от самого слабого лиганда (H_2O) до самого сильного (OON^-). Однако тот факт, что в аналогичном ионе $[\text{Si}(\text{bzac})_3]^+$ (bzac — бензоилацетонат) разрывается связь $\text{C}-\text{O}$, а не $\text{Si}-\text{O}$, вызывает некоторое сомнение в полноправности использования этого часто приводимого примера в качестве подтверждения существования механизма А в реакциях замещения в октаэдрических комплексах.

Несколько более обнадеживающей в этом смысле является область координационно-ненасыщенных октаэдрических комплексов. Недавно было показано, что в реакциях комплексообразования с участием $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^2) величины энтальпии и энтропии активации несколько необычны и, вероятно, их можно интерпретировать на основе ассоциативного механизма. В другом случае проведенные измерения показали, что обменные реакции между водой и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ обладают такими объемами активации, выведенными из зависимости скорости от давления, которые значительно отличаются от объемов, наблюдаемых в реакциях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, что хорошо согласуется с ассоциативным характером механизма.

В целом большое число реакций, которым был приписан бимолекулярный механизм на основе определенных эффектов в смешанных растворителях, необычных энтальпий активации, величин объемов активации и т. д., рассматриваются, как правило, как сольволитические. Такой эффективный критерий, как способность реакционного

центра проявлять высокую избирательность относительно различных нуклеофильных реагентов, вообще не используется при интерпретации механизма реакции.

7-6. СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В КООРДИНАЦИОННОМ ОКТАЭДРЕ В ОТНОСИТЕЛЬНО ИНЕРТНЫХ СИСТЕМАХ

Основные сведения о механизме реакций получены при изучении следующих систем: а. Комплексов Co(III) . Прототипом служит реакционная система, позволившая получить самые первые данные о кинетике и стереохимии. б. Комплексы Cr(III) и Rh(III) . Из-за сложности приготовления комплексов (а также высокой стоимости реагентов и трудностей, связанных с наблюдением за реакцией) долгое время число доступных систем с такими элементами было ограничено. Лишь в последнее время, когда были найдены и исследованы относительно простые случаи, в этой области были выявлены типичные закономерности. в. Комплексы Ru(III) и Ir(III) . Изучать соединения этих элементов начали относительно недавно, но реакции замещения в их октаэдрических комплексах представляют большой интерес, ибо демонстрируют весьма необычные механизмы реакций. г. Комплексы Ni(II) , Ni(III) , Pt(IV) . Сведений о них в настоящее время явно недостаточно, чтобы могла сложиться полная картина реакций замещения в соединениях этих элементов.

Большая часть информации была получена при изучении комплексов, содержащих главным образом «жесткие» лиганды, такие, как амины, и не содержащие лиганды с прочной ковалентной связью (возможно наличие одного такого лиганда, и обычно именно это обстоятельство приводит к появлению сильного трансвлияния). Фосфины, арсины и связи металл — углерод часто промотируют окислительно-восстановительные реакции, а замещение в таких случаях происходит в виде обратимого окислительного присоединения в присутствии катализаторов или без них (см. гл. 10). Реакционная способность комплексов Pt(IV) , содержащих аминные лиганды, в ходе

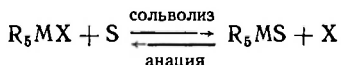
простого замещения столь низка, что реакции преимущественно протекают по какому-нибудь другому механизму. В случае *транс*-[Co(diars)₂Cl₂]⁺ обмен хлорид-иона катализируется теми же соединениями, которые промотируют окислительно-восстановительные процессы, а скорость кажущегося прямого обмена уменьшается с возрастанием степени чистоты соединения. Комплексный ион *транс*-[Co(diars)₂Cl₂]⁺ по крайней мере в 10⁶ раз менее реакционноспособен в реакциях простого замещения, чем *транс*-[Coen₂Cl₂]⁺.

Рассматривая инертные комплексы, удобно систематизировать обсуждение механизмов в зависимости от типа изучаемой реакции. Реакция сольволиза и реакция анации*, которые мы рассмотрим в первую очередь, есть не что иное, как обратная и прямая реакции комплексообразования, которые уже обсуждались для лабильных комплексов.

7-6-1. Реакция сольволиза

В реакции сольволиза растворитель выполняет роль входящего нуклеофильного агента и, следовательно, не может обуславливать зависимость между молекулярностью и скоростью реакции, поскольку концентрация растворителя остается неизменной. Смешанные растворители, особенно такие, в которых один из компонентов способен координироваться, используются сейчас все чаще. Но, позволяя получать важные сведения о природе сольватации, такие растворители практически не дают никаких сведений о механизме реакции.

Реакция сольволиза обычно обратима:



и изучать ее удобнее всего, когда равновесие сильно сдвинуто вправо. Положение равновесия очень сильно зависит от природы S, X, M и даже R. Обсуждение таких вопро-

* Реакции, в процессе которых молекула растворителя в координационной оболочке комплекса замещается на другой лиганд, называют «реакциями анации». — Прим. ред.

сов, как равновесие при комплексообразовании (константы нестабильности) и зависимость его от различных факторов, выходит за рамки данной книги, но на некоторых моментах стоит остановиться. Например, вода обычно способствует реакции сольволиза, и поэтому большинство сведений о реакциях сольволиза получено при изучении водных растворов (т. е. для реакции аквотации). Большинство других растворителей — доноров кислорода менее эффективно при сольволизе (исключение в некоторых случаях составляет диметилсульфоксид); жидкий аммиак, например, как растворитель необратимо сольволизует растворимые комплексы Co(III) . На положение равновесия очень сильное влияние оказывает природа уходящей группы (лиганда, конкурирующего с растворителем) и центрального иона металла (что вполне естественно), а также другие лиганды комплекса (что, вероятно, вызывает большее удивление). Если сольволиз протекает в условиях, далеких от равновесия, можно попытаться установить его скорость, определив скорость обмена меченой группы X^- на координированную X (или даже скорость вытеснения координированной X лигандом Y). При этом, естественно, предполагается, что вытеснение лиганда протекает по механизму реакции сольволиза, но, само собой разумеется, это предположение всякий раз необходимо доказывать.

Сохраняя природу входящей группы неизменной, можно изучить роль других факторов в реакции сольволиза.

7-6-1а. Зависимость реакционной способности от природы центрального атома металла

У комплексов, различающихся лишь природой центрального атома, скорость сольволиза заметно зависит от природы M (металла). В табл. 7-5 приведены скорости гидратации для ряда комплексов, в которых единственным изменяющимся фактором был центральный атом. Во всех случаях порядок реакционных способностей таков: $\text{Co(III)} (d^6) \sim \text{Cr(III)} (d^3) > \text{Ru(III)} (d^5) > \text{Rh(III)} (d^6) \gg \text{Ir(III)} (d^6)$, т. е. уменьшение реакционной способности соответствует увеличению энергии активации, исключение составляет только Co(III) , но о нем речь пойдет далее. Эта

Таблица 7-5

Константы скорости первого порядка (измеренные при 25°C или экстраполированные до этой температуры) и энтальпии активации реакций аквотации в водных растворах некоторых хлороамминных) комплексов

M	[M(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺		цис-[M en ₂ Cl ₂] ⁺		транс-[M en ₂ Cl ₂] ⁺	
	10 ⁷ k, с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал/моль	10 ⁷ k, с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал/моль	10 ⁷ k, с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал/моль
Co(III)	17	23	2500	22	320	27
Cr(III)	73	24	3300	21	220	23
Ru(III)	8,0	23	450	21	—	—
Rh(III)	0,6	24	10	—	0,9	25
Ir(III)	~0,001	—	—	—	0,005	29

последовательность обычно сохраняется у лигандов со слабым трансвлинием, хотя можно ожидать, что относительная реакционная способность будет резко меняться с изменением природы и взаимного расположения лигандов.

7-6-16. Зависимость реакционной способности от природы уходящей группы

Поскольку реакция сольволиза имеет по сути диссоциативный характер, то скорость ее в очень сильной степени зависит от природы уходящей группы. Для большого ряда комплексов типа [Co(NH₃)₅X]ⁿ⁺ было установлено, что реакционная способность имеет следующий порядок: HCO₃⁻ (1,6 · 10⁻³) ≫ NO₃⁻ (2,6 · 10⁻⁵) > I⁻ (8,3 × 10⁻⁶) ~ H₂O (6,6 · 10⁻⁶) ~ Br⁻ (6,3 · 10⁻⁶) > Cl⁻ (1,6 · 10⁻⁶) ~ SO₄²⁻ (1,2 · 10⁻⁶) > SCN⁻ (8,0 · 10⁻⁷) > > F⁻ (8,6 · 10⁻⁸) > CH₃COO⁻ (1,6 · 10⁻⁸) > NCS⁻ (5,0 · 10⁻¹⁰) > NO₂⁻ > NH₃ > OH⁻ > CN⁻ (в случае четырех последних лигандов реакция идет очень медленно; в скобках приведены константы скорости первого порядка, с⁻¹ при 25°C). Аналогичные ряды были построены для [Cr(H₂O)₅X]ⁿ⁺ и [Cr(NH₃)₅X]ⁿ⁺. Этот порядок ни в коем случае не есть нечто неизменное, он зависит от природы реакционного центра, и, как правило, между лабильностью октаэдрических комплексов относительно аквотации и их неустойчивостью наблюдается явный параллелизм. Действительно, последовательность реакционных способ-

ностей у $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ такова: $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$, а замена «жесткого» аммиака на «мягкий» цианид приводит, как и следует ожидать, к изменению в поведении $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$, так как галогенидные комплексы имеют обратный порядок нестабильности. Интересно отметить, что лабильность $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$, где $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, на много порядков выше, чем для $\text{X} = \text{OH}^-$, тогда как в $[\text{CoEDTA X}]^{n-}$ (EDTA — N,N,N',N'-этилендиаминтетраацетат, выступающий здесь как пентадентатный лиганд) различие в реакционной способности комплексов с $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ и $\text{X} = \text{OH}^-$ равно только 3. Примерно такая же зависимость наблюдается для *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{SO}_3\text{X}]^{n+}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{n-}$, и это используется в препаративной химии. Соотношение между константами лабильности и нестабильности можно количественно представить как линейную зависимость свободных энергий. Для $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} [\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{(n+1)} + \text{X}^-$ зависимость $\log k - \log K$ (K — константа нестабильности) линейная. Если $\text{M} = \text{Co(III)}$, тангенс угла наклона кривой приблизительно равен единице, что принято считать доказательством полного разрыва связи $\text{Co} - \text{X}$ в переходном состоянии (отметим, что истинно диссоциативный механизм реакции в растворе не требует полного разрыва связи $\text{M} - \text{X}$ в переходном состоянии, полная потеря X происходит в промежуточном комплексе). Наклон кривой $\log k - \log K$ для $\text{M} = \text{Cr}$ равен 0,6, что позволяет предположить, что связь $\text{Cr} - \text{X}$ менее «растянута» в переходном состоянии, чем $\text{Co} - \text{X}$.

7-6-1в. Влияние других лигандов комплекса

Обычно скорость реакций замещения в октаэдрических комплексах сильно зависит от природы других лигандов, связанных с реакционным центром. В последние годы стало совершенно очевидно, что существует по крайней мере два варианта зависимости скорости реакции от природы лигандов.

Тип I. Скорость зависит от природы лиганда, но не слишком чувствительна к положению этого лиганда относительно уходящей группы.

Тип II. Скорость зависит от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении к уходящей группе, но не испытывает сильного влияния со стороны *цис*-лиганда.

Зависимость I типа характерна в основном для комплексов Вернера кобальта(III) и хрома(III) и некоторых комплексов других переходных элементов первого ряда. Следует учитывать, однако, что менять лиганды, не принимающие участия в реакции, не вызывая скольконибудь значительных изменений в самой реакции, едва ли возможно. Достаточно детально изучена кинетика сольволиза $[\text{Co en}_2 \text{ ACl}]^{n+}$, и в табл. 7-6 приведены некоторые

Таблица 7-6

Константы скорости первого порядка реакции аквотации *цис*- и *транс*- $[\text{Co en}_2 \text{ ACl}]^{n+}$

A	$10^5 k, \text{ c}^{-1} (25^\circ\text{C})$	
	<i>цис</i>	<i>транс</i>
OH	1200	160
Cl	24	3,5
Br	14	4,5
NCS	1,1	0,005
NH ₃	0,05	0,034
OH ₂	0,16	?
CN	?	8,2
N ₃	20	22
NO ₂	11	98

из полученных данных, которые показывают, что, за исключением случая, где $A = \text{NCS}$, скорость сольволиза *цис*- и *транс*-изомеров отличается не более чем в 10 раз. Это наблюдение относится в основном к комплексам с простыми структурами и механизмами реакций, так как для *цис*- и *транс*- $[\text{Co suclat Cl}_2]^+ k_{\text{цис}}/k_{\text{транс}} = 15\,000$ при 25°C . Комплексы типа I можно далее подразделить в зависимости от электронных свойств лигандов в комплексе. Лиганды, выступающие в роли доноров π -электронной пары, обладают лабилизирующей способностью, которая возрастает соответственно росту их π -донорной силы, на-

пример $\text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Br}^- \sim \text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{NRR}'$. *цис*-Лабелизация при этом проявляется сильнее *транс*-лабелизации, особенно в случае NRR' (см. основной гидролиз) и NCS , и процесс замещения, как будет показано ниже, сопровождается изменением конфигурации. Если лиганд А не может быть донором π -электронов, но способен образовывать сильные σ -связи с металлом или даже выполнять роль акцептора π -электронов, например CN^- , NO_2^- , то его лабилизирующая способность проявляется наиболее сильно из *транс*-положения. Процесс замещения в этом случае происходит при полном сохранении конфигурации. Возможно, что такая ситуация представляет собой слияние поведений типа I и II.

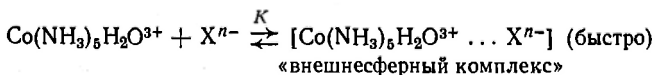
Зависимость типа II наблюдается в системе *транс*- $[\text{Co en}_2 \text{ACl}]^+$, где $\text{A} = \text{SO}_3^{2-}$ или NO . Такие комплексы чрезвычайно лабильны, и процесс аквотации происходит в них настолько быстро, что измерить константы скорости его практически невозможно. Лиганды SO_3 и NO обладают очень сильным лабилизирующим трансвлиянием, и к тому же они не позволяют легко предсказать распределение электронов в комплексе и, следовательно, степени окисления металла. Это особенно справедливо для комплексов NO . Специфичный характер группы SO_3 как *транс*-лиганда продемонстрирован на примере $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^+$, в котором лишь одна группа аммиака (вероятно, находящаяся в *транс*-положении относительно SO_3) замещается в растворе свободным $^{15}\text{NH}_3$. Реакции типа II обнаружены также в комплексах Co(III) : $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{AX}]^{n-}$ или $[\text{Co}(\text{salen})\text{AX}]^{n+}$ ($\text{salen} - \text{N}, \text{N}'$ -этилен-бис-(салицилальдимин)), в комплексах кобальта с аминами, порфирином и других родственных комплексах, где А — сильный σ -донор, такой, как $-\text{H}$, органическая группа с углеродной связью или фосфин. Именно эти лиганды, обладающие сильным трансвлиянием, приводят к удлинению *транс*-связи (т. е. дестабилизации основного состояния) в квадратных плоских комплексах. Отсюда следует, что механизм реакции, описанный для плоских комплексов, применим и здесь. Роль *цис*-лигандов менее ясна. Во всех случаях они образуют по крайней мере частично сопряженную систему, и вполне вероятно, что они стабилизируют связи $\text{Co} - \text{H}$, $\text{Co} - \text{C}$ или $\text{Co} - \text{P}$, позволяя тем

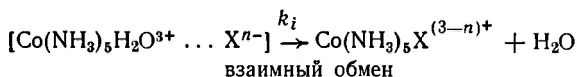
самым синтезировать и изучать эти соединения. До сих пор никому еще не удалось получить (не говоря уже о том, чтобы изучить) производные $[\text{Co en}_2 \text{AX}]^{n+}$, где $\text{A} = \text{H}$, алкил, арил, фосфин и т. д., несмотря на многочисленные попытки в этом направлении. Что касается комплексов переходных элементов второго и третьего ряда, то имеющиеся данные далеки от систематических. Однако во всех случаях в этих комплексах наблюдается явное преобладание реакций типа II и лабилизирующего влияния *транс*-лиганда.

7-6-2. Реакция анации

Это реакция, обратная сольволизу, и она полностью соответствует тем реакциям комплексообразования, которые мы уже рассматривали для лабильных систем. Единственный довод в пользу отдельного обсуждения лабильных систем и инертных систем заключается в следующем: используя инертные системы, можно провести независимые измерения любого процесса, предшествующего равновесию, сосредоточить внимание на отдельной уходящей группе, изучить стереохимию замещения. В этом разделе мы ограничимся обсуждением реакций вытеснения координированной воды в водных растворах, однако мы вернемся к этой теме еще раз при обсуждении неводных систем. Типичной и детально изученной реакцией является реакция замещения воды в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Эта система отвечает всем перечисленным выше требованиям, кроме одного: отсутствует подходящее вещество — «метка», которая позволила бы получить сведения о стереохимии процесса. (Можно, конечно, синтезировать *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(^{15}\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ с изотопной «меткой», но это очень дорогой синтез.)

Скорость процесса анации зависит от концентрации входящего лиганда Y, и поэтому процессу был приписан механизм I_d . Так,





Если не учитывать обратную реакцию и проводить исследования в присутствии достаточного избытка X^{n-} , то наблюдаемая константа скорости первого порядка $k_{\text{эксп}}$ определяется следующим уравнением:

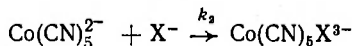
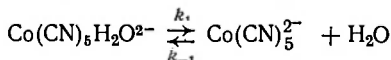
$$k_{\text{эксп}} = K k_i [\text{X}^{n-}] (1 + K [\text{X}^{n-}])$$

Очень часто $K[\text{X}^{n-}]$ остается малым по сравнению с 1, и тогда выражение упрощается до $k_{\text{эксп}} = K k_i [\text{X}^{n-}]$. Такое упрощение, однако, едва ли играет положительную роль, так как, чтобы вычислить k_i , необходимо оценить величину K . При благоприятных условиях, особенно если $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$, отклонения от упрощенной формы позволяют оценить K и k_i независимо друг от друга. Используя экспериментальные и рассчитанные значения K , удалось установить, что k_i по сути дела не зависит от природы лиганда Y . Интересен тот факт, что k_i равна приблизительно 1/6 константы скорости обмена воды в данном комплексе. Это полностью согласуется с механизмом I_d (приписанным рассматриваемому процессу), если принять во внимание, что комплекс все еще окружен молекулами воды, когда лиганд X^{n-} образует внешнесферный комплекс. Даже если X^{n-} «терпеливо ждет», пока координированная молекула воды уйдет из координационной сферы, он продолжает конкурировать со всеми остальными молекулами воды, особенно когда наступает момент непосредственного вхождения в координационную оболочку. Лангфорд высказал предположение, что фактор 1/6 представляет относительное число, т. е. что существует шесть молекул воды, обладающих необходимой сольватирующей способностью. Вероятно, следует также учитывать положение X^{n-} и стереохимические требования конкретной реакции замещения. Известно, например, что у аналогичного катиона $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ k_i составляет лишь 1/30 константы скорости реакции обмена молекул воды. Расчетные значения k_i для $[\text{Rh}^-(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ в то же время показывают, что в этом случае k_i значительно больше, чем константа скорости обмена молекул воды. На основании этого реак-

циям был приписан механизм I_a ; при этом предполагалось, что присутствие X^{n-} во внешней координационной сфере оказывает некоторое влияние на скорость, с которой координированная вода покидает координационную оболочку. Изменения в значениях k_i не велики, поэтому механизм не выходит за обычные рамки $I_d - I_a$. Поведение комплексов Cr(III), таких, как $[Cr(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ и $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, несколько сложнее в силу того, что скорости реакции аниции заметно зависят от природы входящей группы Y. (Именно этот факт и объясняет, почему на графике зависимости $\log k_{эксп} - \log K$ наклон кривой равен 0,6.) Если для реакций этих комплексов предположить механизм I, то k_i должна в очень заметной степени зависеть от природы Y. В целом значения k_i , вычисленные из возможных констант ионной ассоциации, гораздо меньше, чем известные скорости обмена воды (в реакции аниции $Cr(H_2O)_6^{3+}$, где $Y = I^-$, скорость процесса меньше в 10^4 раз). Иногда рассчитанные величины бывают выше скорости обмена воды; так, H_3PO_2 — очень эффективный лиганд, хотя он, вероятно, не вызывает разрыва связи Cr — O. Таким образом, в реакциях комплексов Cr(III) величины k_i разных лигандов сильно отличаются. Но поскольку они, как правило, меньше значений для скорости обмена молекул воды, то говорить о полнотрансности механизма I_a нельзя до тех пор, пока не будет дано объяснение очень высокой конкурентной способности молекул воды (растворителя) как нуклеофильных заместителей.

Несмотря на то что механизм взаимного обмена — типичный путь образования комплекса в лабильных системах и довольно характерный тип механизма в реакциях аниции в инертных комплексах, тем не менее его нельзя считать идеальным. Естественно напрашиваются вопросы: К чему приведет «создание» комплекса без остаточного заряда, без водородных связей во внешней сфере? Что даст изучение реакции анионного комплекса (если мы предпочтем взять таковой!) с анионными лигандами? А ведь именно такая реакция была проведена в ряде случаев, например в случае $[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$, *транс*- $[Co(CN)_4SO_3H_2O]^{3-}$ и $RhCl_5H_2O^{2-}$. Оказалось, что реакционная способность у них гораздо выше, чем можно было ожидать

для реакции взаимного обмена двух предварительно ассоциированных частиц одинакового заряда, даже если кинетика этих реакций напоминает кинетику реакции с механизмом I_d . Проявляется, однако, она несколько отличным образом. Так, в случае истинного D-механизма



можно показать, что

$$-d[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}]/dt = \frac{k_1 k_2 [\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}] [\text{X}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{X}^-]}$$

Если $[\text{X}^-]$ остается постоянным в любом отдельном эксперименте, то описанный выше процесс — реакция первого порядка. Проведя простую перестановку, можно записать

$$k_{\text{эксп}} = k_1 \frac{k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\text{X}^-] / \left(1 + \frac{k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\text{X}^-] \right),$$

что точно соответствует выражению, записанному для механизма I_d . И все же эти два процесса легко различаются. Так, зависимость первого порядка от $[\text{X}^-]$ в механизме I_d нарушается, если $K[\text{X}^-] \ll 1$. Наблюдается такое отклонение в тех случаях, когда значительные количества реагирующего вещества существуют в виде каких-то агрегатов. Если вам повезет, присутствие агрегата можно установить и подтвердить некинетическими методами. Аналогичная простая зависимость первого порядка от $[\text{X}^-]$ в D-механизме нарушается, если не выполняется предположение, что $k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] \gg k_2[\text{X}^-]$. Это происходит тогда, когда X^- захватывает несколько большую (чем ему положено) долю промежуточного комплекса, вместо того, чтобы присоединить молекулу воды и вернуться в исходное положение. Таким образом, это отклонение есть результат конкуренции, а не образования промежуточного продукта, и поэтому никаких некинетических нарушений наблюдаться не будет. Второе отличие рассматриваемых механизмов проявляется в величине константы скорости определяющей реакции. При I_d -механизме k_i может быть мень-

ше константы скорости обмена воды, а при I_a -механизме k_i — больше, в случае D-механизма она *должна* быть равна константе скорости обмена молекул воды.

Можно также получить значения для $k_2/k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$ и показать, что их величины нельзя объяснить наличием ассоциации между двумя реагирующими веществами, предшествующей взаимному обмену. Однако, исходя из точно установленной зависимости между k_2/k_{-1} и природой X^- , можно определить избирательную способность 5-координационного промежуточного комплекса. Данные табл. 7-7 позволяют сделать ряд интересных выводов. Наиболее полные данные, полученные для промежуточного комплекса $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$, ясно показывают, что реакционная способность в значительной степени определяется природой нуклеофильного агента, но очень мало зависит от заряда. Степень избирательности промежуточного соединения, установленная из величин относительных реакционных способностей, заметно изменяется с изменением природы промежуточного комплекса. Из числа катионов, приведенных в табл. 7-7, RhCl_5^{2-} обладает минимальной избирательной способностью по отношению к указанным в той же таблице нуклеофильным агентам; у других катионов эта избирательность выше. Принято считать, что между реакционной способностью и избирательностью промежуточного комплекса с координационным числом 5 существует некоторая взаимозависимость. Разумно предположить, что чем выше реакционная способность, тем короче время жизни промежуточного соединения, тем менее избирательно это соединение к выбору типа связи с возможным лигандом. Для сравнения в таблице приводится трифенилкарбанион $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, довольно стабильный карбоний-ион, обладающий высокой избирательной способностью.

7-6-3. Основной гидролиз

Эта реакция рассматривается отдельно потому, что она явно противоречит ранее сформулированному утверждению, согласно которому скорость реакции замещения в октаэдрических комплексах не определяется в скольконибудь заметной степени природой входящих групп. Реакция эта не типична для комплексов рассматриваемых в

Таблица 7-7

Относительная реакционная способность некоторых нуклеофильных агентов
в реакциях с 5-координационными промежуточными комплексами (k_2/k_{-1})

Нуклеофильный агент	$\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$	$\text{Co}(\text{CN})_5\text{SO}_3^{3-}$	Co cyclam $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_5$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3^{+a}$	RhCl_5^{2-}	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}^{+b}$
H_2O	1,0	1,0	1,0	—	1,0	1,0
N_2H_5^+	4,0			—	—	—
N_2H_4	6,3					
NH_3	8,2			1,0		
py	23,9	10^3	18		1,2	3 100
Cl^-	6,0				0,9	
Br^-	6,3				1,0	13 000
I^-	11,7				4,4	
NCS^-	20,4		49 000	30	7,9	250 000
N_3^-	32,4			70	5,9	
NO_2^-						
I_3^-	422					
CN^-		1900		43		
OH^-				8000		
SO_3^{2-}		80				53 000

^a В водных растворах, но отнесено к $k_2(\text{NH}_3) = 1,0$.

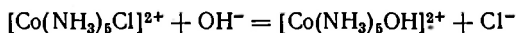
^b Относительно стабильный 3-координатный ион карбония.

данной главе элементов. Сфера ее распространения ограничивается амминными комплексами Co(III) , Ru(III) и их аналогов. Иногда она наблюдается у некоторых амминных комплексов Cr(III) , Rh(III) и Ir(III) , но в менее ярко выраженной форме.

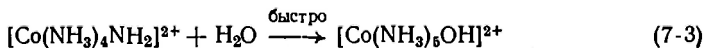
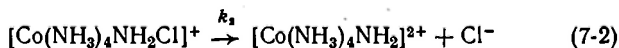
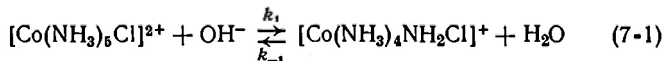
Скорость рассматриваемого процесса описывается выражением

$$-d [\text{комплекс}]/dt = k [\text{комплекс}] [\text{OH}^-],$$

а истинная скорость реакции намного превышает ту, которая наблюдается в отсутствие основания. При достаточно высокой концентрации щелочи можно добиться увеличения скорости более чем в 10^8 раз. Явно выраженная особенность кинетики второго порядка и очень заметное увеличение скорости реакции привели некоторых исследователей (включая и автора этой книги) к постулированию простого бимолекулярного механизма (A или I_a). Однако отсутствие других признаков, типичных для бимолекулярного механизма, и главное новые данные, которые не соответствовали такому механизму, заставили многих отказаться от идеи простого бимолекулярного механизма. В соответствии с новым предложенным механизмом, который, как и предыдущий, убедительно объяснял необычный эффект влияния основания, реакция рассматривается как диссоциативный процесс. В этой реакции гидроокись выполняет роль основания и оттягивает протон из амминного лиганда. Последнее подтверждается тем, что комплексы без такого протона в реакции основного гидролиза не участвуют. Эти депротонированные соединения, которые называются сопряженными основаниями, диссоциативно лабильны. Для реакции



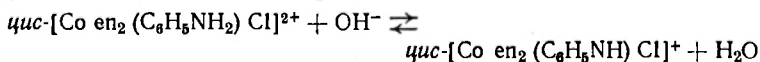
весь процесс можно представить следующим образом:



Этот механизм обычно обозначается $S_N1_{св}$, хотя в соответствии с принятой нами номенклатурой Лангфорда — Грея это $D_{св}$ -механизм. Реакция переноса протона [уравнение (7-1)] обратима и, как правило (но отнюдь не обязательно), протекает быстрее, чем последующая реакция диссоциации сопряженного основания. В рассматриваемых условиях ее можно представить как равновесие с константой K . Но даже теперь k_2 можно измерить, поскольку статистически она связана с константой скорости обмена протонов. В комплексе хлоропентаамминкобальта(III) константа скорости обмена протона, вероятно, в 10^5 раз больше, чем скорость «внедрения» хлорид-иона. В водных растворах перенос протона, предшествующий равновесию, приводит, вероятно, к необычному каталитическому влиянию основания: гидроокись представляет собой единственное основание, которое может быть эффективным катализатором. Для такого процесса, предшествующего равновесию, полное выражение для скорости реакции имеет следующий вид:

$$-d [\text{комплекс}]/dt = \frac{k_2 K [\text{комплекс}] [\text{OH}^-]}{1 + K [\text{OH}^-]}.$$

Оно сокращается до экспериментально наблюдаемого, если $K[\text{OH}^-] \ll 1$. Приведенное выражение справедливо почти для всех комплексов Co(III) с аминами, в которых $K < 0,1$ или даже $< 0,01$. Если координированный лиганд — это анилин, гораздо более кислый амин, то K в условиях равновесия в реакции



равна приблизительно 10^4 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. В слабоосновных растворах условие $K [\text{OH}^-] \ll 1$ не выполняется. В ряде случаев при сходных скоростях переноса протона и основного гидролиза процесс основного гидролиза приводит к обмену протона, и тогда вся реакция катализируется основанием.

Зная, что константа скорости второго порядка $k = k_2 K$, а K сравнительно мала, необходимо объяснить необычно большую величину k_2 , т. е. объяснить, почему амидный лиганд оказывает столь сильное лабилизирующее

щее влияние. Принятое сейчас объяснение сводится к тому, что амидный лиганд со свободной парой электронов является донором π -электронов и стабилизирует 5-координационное промежуточное соединение (рис. 7-1). Это аналогично лабилизирующему влиянию менее эффектив-

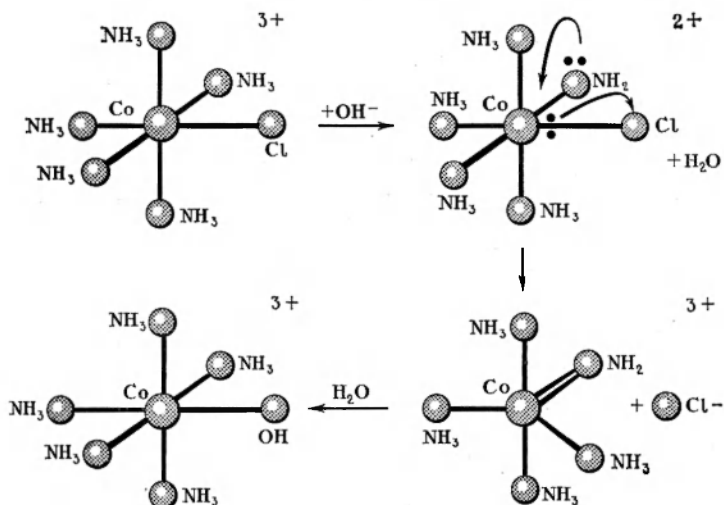


Рис. 7-1.

ных лигандов OH и Cl . Такое объяснение, однако, вызывает сейчас многочисленные критические замечания, и однозначное определение наблюдаемого явления требует многих дополнительных исследований. С точки зрения стереохимии основной гидролиз связан со значительными изменениями конфигурации координационной сферы атома Co(III) . Эти изменения показывают, что в процессе гидролиза образуется промежуточное соединение с конфигурацией тригональной бипирамиды. Интересно отметить, что аналогичные и столь же лабильные комплексы Ru(III) реагируют с полным сохранением конфигурации.

Тот факт, что реакция действительно протекает по D-механизму, т. е. через образование лабильного 5-коорди-

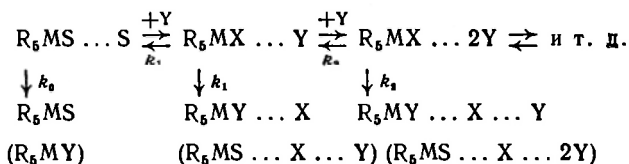
национного промежуточного комплекса, был убедительно продемонстрирован с помощью классического метода — было выделено промежуточное соединение. Так, обработанные основанием $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ *цис*- или *транс*- $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) в присутствии большого избытка Y ($\text{Y} = \text{NO}_3^-, \text{N}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{NCS}^-$) дают с выходом более 25% $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}^{2+}$ или $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Y}]^{2+}$. Скорость реакции не зависит от количества присутствующего Y^- , но в очень большой степени определяется природой Y^- , хотя количество ацидо-комплексов, по-видимому, не зависит от концентрации (в изученном интервале) Y . Легко показать, что Y не может войти в координационную оболочку ни до, ни после акта гидролиза и, следовательно, захватывается реакционноспособным промежуточным соединением, вероятнее всего 5-координационным. Если $\text{Y} = \text{NCS}^-$, основную массу изолированного ацидо-комплекса представляет нестабильный изомер $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$ со связями $\text{Co} - \text{S}$. В настоящее время данная реакция лучший, если не единственный, метод синтеза приведенного изомера.

7-6-4. Реакции в неводных растворителях

Эти реакции рассматриваются отдельно отнюдь не потому, что они протекают по какому-то особому механизму. Здесь отчетливо проявляется все тот же I_a -механизм. Однако использование растворителей, обладающих менее ярко выраженными комплексообразующей и сольватирующей силой, заметно подавляет реакцию сольволиза. В результате взаимодействие с другими растворенными веществами усиливается; проявляются и становятся доступными для изучения эффекты, ранее подавляемые сольволизом в воде. Проблема конкуренции с растворителем, определявшая ход реакции анации $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}$, либо исчезает совсем, либо становится менее значимой. Наиболее полно изучены реакции комплексов $[\text{Coen}_2\text{AX}]^{n+}$ в спиртах и диполярных апротонных растворителях, таких, как диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, ацетон, тетраметиленсульфон и др. Влияние процесса сольволиза может быть как значительным (например, в случае диметилсульфоксида), так и пренебрежи-

мо малым (например, с тетраметилсульфоном). Тем не менее провести различие между прямым замещением и криптосольволизом* в большинстве случаев довольно легко.

Скорости реакций замещения часто зависят от концентрации входящей нуклеофильной группы, и эта зависимость иногда носит очень сложный характер. На рис. 7-2 в качестве примера показаны кривые зависимости $k_{\text{эксп}}$ от $[Y]$. Не считая одной или двух кривых необычной формы (они не показаны на рисунке), появление которых можно объяснить погрешностями эксперимента, все остальные кривые объясняются наличием ряда равновесных состояний, каждое из которых приводит к соединениям с собственной константой скорости взаимного обмена.

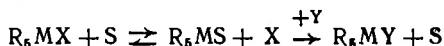


Общее выражение скорости принимает такой вид:

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_0 + k_1 K_1 [Y] + k_2 K_1 K_2 [Y]^2 \dots}{1 + K_1 [Y] + K_1 K_2 [Y]^2 \dots},$$

и соответствующее соотношение между константой скорости отдельного процесса и константой скорости равновесия объясняет все наблюдаемые зависимости. В случае заряженных комплексов и реагирующих веществ можно измерить константы скорости реакций, предшествующих установлению равновесия, не прибегая к использованию кондуктометрических и спектрофотометрических методов. Как правило, эти константы скорости ассоциации очень велики. Они значительно превосходят константы,

* Криптосольволиз — это процесс, в ходе которого один лиганд замещается другим через реакцию сольволиза с последующей аниацией; при этом сольвато-комплекс обладает такой высокой реакционной способностью, что непосредственно наблюдать за ним нельзя. В качестве примера приведем реакцию



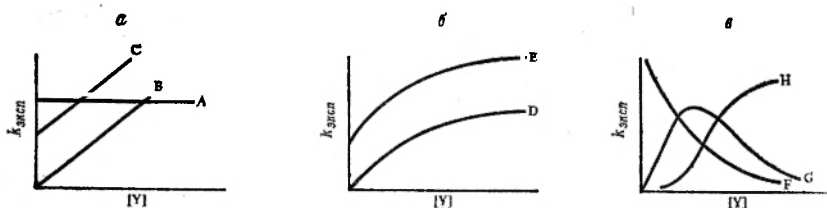


Рис. 7-2. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка $k_{\text{эксп}}$ реакции присоединения Y от концентрации.

а: тип А

транс-[Co en₂Cl₂]⁺ + Cl⁻, SCN⁻, N₃⁻, CH₃COO⁻ в CH₃OH; SCN⁻ в DMF

транс-[Co en₂NO₂Cl]⁺ + Cl⁻ в CH₃OH; NCS⁻ в DMF

транс-[Co en₂NO₂H₂O]²⁺ + NCS⁻ в DMF, TMS, ацетоне

цис-[Co en₂NO₂Cl]⁺ + Cl⁻, NCS⁻ в CH₃OH

тип В

транс-[Co en₂NO₂Br]⁺ + NCS⁻ в TMS

тип С

транс-[Co en₂Cl₂]⁺ + Cl⁻ в DMF, DMA

цис-[Co en₂Cl₂]⁺ + Cl⁻ в DMA

транс-[Co en₂NO₂H₂O]²⁺ + Cl⁻ в ацетоне

б: тип D

транс-[Co en₂NO₂Br]⁺ + Cl⁻ в TMS

тип Е

цис-[Co en₂Cl₂]⁺ + Cl⁻, N₃⁻, CH₃COO⁻ в CH₃OH

транс-[Co en₂NO₂H₂O]²⁺ + Br⁻ в TMS, DMF, ацетоне

в: тип F

цис-[Co en₂BrDMSO]²⁺ + Br⁻ в DMA

(образуется *транс*-продукт)

тип G

цис-[Co en₂BrDMF]⁺ + Br⁻ в DMF

(образуется *транс*-продукт)

цис-[Co en₂ClDMSO]⁺ + Cl⁻ в DMA

(образуется *транс*-продукт)

тип H

цис-[Co en₂ClDMSO]²⁺ + Cl⁻ в DMA, TMS

(образуется *цис*-продукт)

вычисленные на основе модели простой ионной ассоциации, в которой ионный заряд, размер и диэлектрическая проницаемость растворителя — единственные переменные, используемые при расчетах. Основной вклад вносят, по-видимому, протоны амина, так как замена аминов метильными группами уменьшает ионную ассоциацию до уровня, применимого к простой электростатической модели. При

сравнении оказывается, что величины K , определенные из кинетических и некинетических данных, довольно хорошо согласуются. О возможном существовании ионных агрегатов, более сложных, чем ионные пары, известно давно. Здесь интересно отметить тот необычный факт, что в определенных условиях заряд катиона может «сверхкомпенсироваться». Так, в растворе ацетона при 25°C *транс*-[Co en₂ NO₂ H₂O]²⁺ может присоединить максимум три бромид-иона. Анализы позволяют оценить различные константы скорости взаимного обмена, однако полученная картина довольно сложна, и многие вопросы остаются еще нерешенными. В связи со сказанным выше особенно интересна реакция *цис*-[Co en₂ DMSO Cl]²⁺ (DMSO — диметилсульфоксид) с хлорид-ионом в диметилформамиде — типичная и наиболее детально изученная система. На ее примере можно показать, что в условиях, когда реакция не происходит, увеличение концентрации хлорид-иона в растворе приводит к тому, что комплекс существует как в виде свободного «иона», так и в виде «ионной пары». При дальнейшем повышении концентрации хлорид-иона устанавливается равновесие между «ионной парой» и «ионным триплетом». Скорость образования дихлоро-комплекса возрастает с увеличением концентрации хлорид-иона по мере накопления вещества в виде ионной пары. Последующее увеличение концентрации приводит лишь к росту концентрации ионного триплета за счет ионной пары, но не оказывает значительного влияния на скорость реакции. При этом, однако, меняется основной продукт реакции; если концентрация хлорид-иона низкая, это *транс*-дихлоро-комплекс, если высокая — это *цис*-дихлороизомер. Объясняют эти факты следующим образом. В так называемом свободном ионе растворитель не может быть замещен на хлорид-ион, возможна лишь реакция сольволиза (диметилсульфоксид вытесняется диметилформамидом). Анация ионной пары и ионного триплета происходит с приблизительно равной скоростью, так как в обоих случаях хлорид-ион выходит в координационную сферу после того, как связь кобальта с DMSO диссоциирует. Однако ионная пара дает главным образом *транс*-изомер, поскольку хлорид-ион занимает в комплексе место как можно более удаленное от уже координированного хлорид-

6*

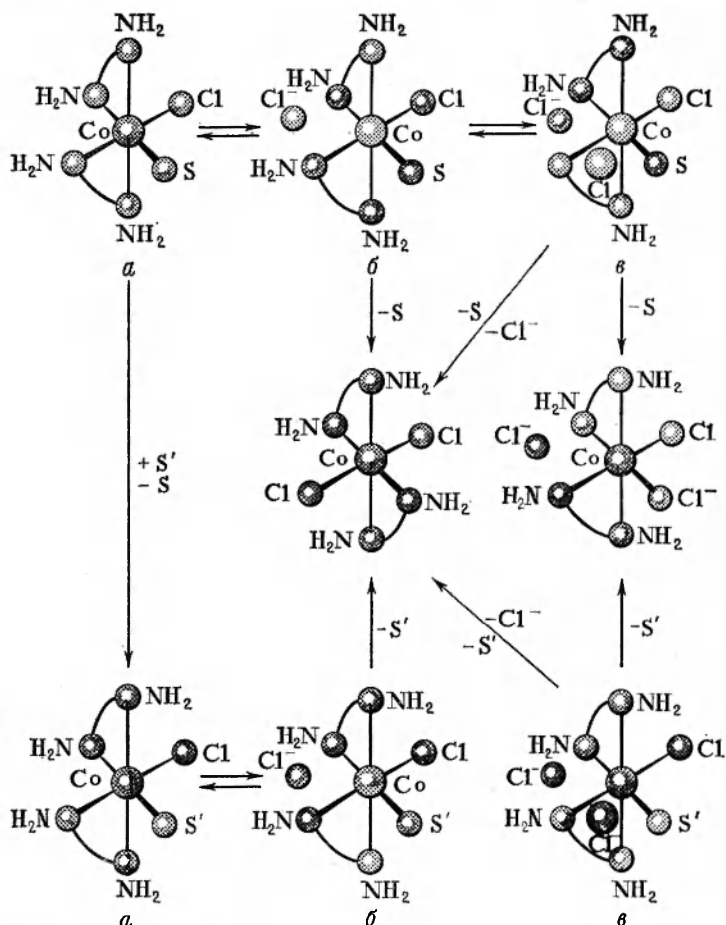


Рис. 7-3. Реакция внедрения хлорид-иона в $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2\text{SCl}]^{2+}$ в растворителе S' .

1 — свободный ион; 2 — ионная пара; 3 — триплетный ион.

иона. Ионный триплет, в котором хлорид-ион находится по соседству с уходящей группой DMSO, может давать как *цис*-, так и *транс*-дихлоро-комплексы. Все это схематически показано на рис. 7-3 в качестве одного из примеров стереохимии ионной ассоциации.

7.7. ОБЩАЯ СХЕМА ДИССОЦИАТИВНОГО МЕХАНИЗМА D И МЕХАНИЗМА ДИССОЦИАТИВНОГО ВЗАИМНОГО ОБМЕНА I_d

Вся картина реакции замещения с диссоциативной активацией показана на рис. 7-4. Кружки вокруг комплексов представляют их внутренние сольватные оболочки, и если эти кружки сплошные, то это означает, что оболочки полностью заняты молекулами растворителя. Другие растворенные частицы, обозначенные X и Y (они могут быть

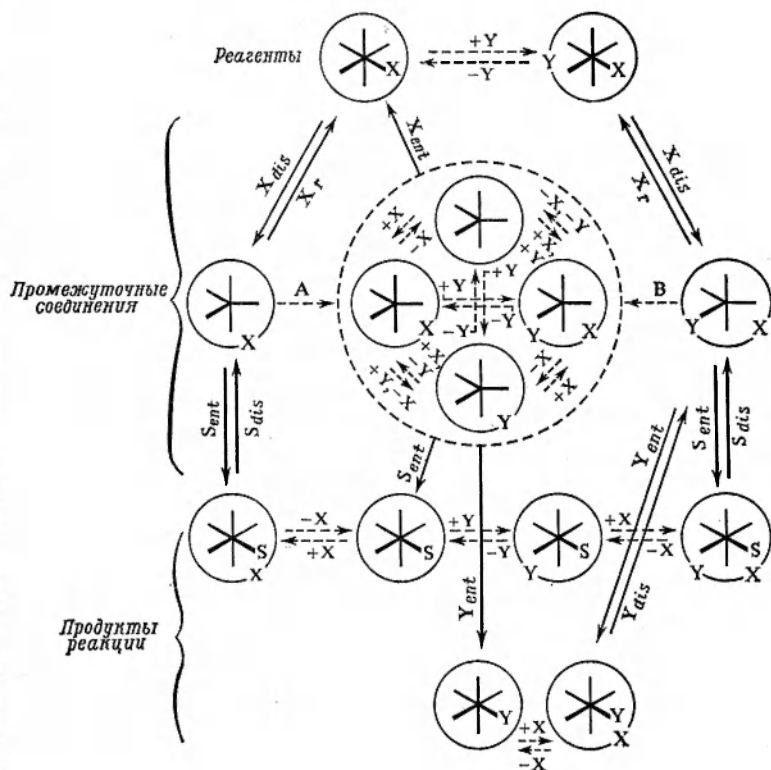


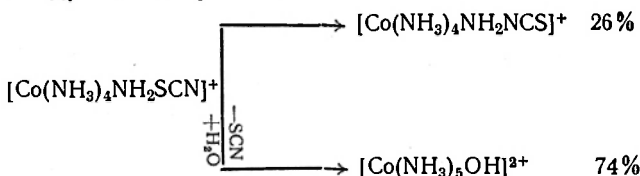
Рис. 7-4. Механизмы I_d и D.

X_{dis} —X диссоциирует, X_r —X возвращается, X_{ent} —X входит.

нейтральными, анионными и даже катионными), конкурируют с молекулами растворителя за места в координационной оболочке. Если X или Y занимают какое-либо место во внутренней сольватной оболочке, на рисунке они показаны как часть кружка. Приведенная схема отражает лишь один этап реакции. Однако, если Y — нейтральное соединение, такой рисунок можно использовать, чтобы представить дифференцированную сольватацию в смешанном растворителе $Y + S$, где в идеальном случае сольватная оболочка содержит только молекулы Y . Если реагирующее вещество — катион, а Y — анион, процесс представляет собой ионную ассоциацию. Процессы в сольватной оболочке определяются скоростью диффузии. На рисунке они показаны пунктирными стрелками и представляют собой первые процессы установления равновесия, которые наблюдаются при образовании комплекса. Первые изменения в координационной оболочке — это диссоциация с отщеплением лиганда X , которая определяет скорость реакции. Этот процесс, протекающий по механизму D , по сути не зависит от природы Y . Небольшое различие в константах скорости диссоциации у свободного реагирующего вещества (на рисунке слева) и сольватированного вещества (на рисунке справа) можно рассматривать как «эффект сольватации». Различие же между механизмами I_d и D определяет дальнейшее поведение образующихся веществ. Для того чтобы сделать выбор между этими механизмами, необходимо отдельно рассмотреть промежуточное соединение, образованное свободным комплексом (рис. 7-4, слева), и промежуточное соединение, образованное сольватированным комплексом (рис. 7-4, справа). Существуют три пути превращения первого промежуточного соединения: 1) во внутреннюю сферу возвращается X , 2) входит растворитель и 3) во внешней сольватной оболочке устанавливается равновесие (путь A).

Возвращение лиганда X сводит на нет первоначальный процесс диссоциации и обычно непосредственным образом не наблюдается. Однако если X — амбидентный лиганд, т. е. в составе его имеется два или более атомов-доноров, то X всегда может вернуться в координационную оболочку, образовав связь совершенно другого типа. Известно много примеров такой изомерии типов связи, в которых

процесс не сопровождается сколько-нибудь заметным обменом между координированным лигандом и меченым свободным лигандом в растворе. При этом X может быть NCS, NO₂, CN и даже ¹⁵N = ¹⁴N. Так, в кислом водном растворе нестабильный $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SNC}^{2+}$ превращается в стабильный $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$, и этот процесс не сопровождается ни сольволизом, ни обменом с меченым тиоцианатом, присутствующим в растворе. При основном гидролизе амидосопряженное основание само расщепляется следующим образом:



Другой механизм, предложенный для объяснения такой «внутримолекулярной» изомеризации, включает либо взаимодействие π-типа, либо временное увеличение координационного числа у реакционного центра. К сожалению, ни один из этих процессов не согласуется достаточно удовлетворительно с теми фактами, которые известны о замещении в координационном октаэдре. Второй путь, предполагающий, что одна из окружающих молекул растворителя проникает в координационную оболочку и занимает там образовавшееся вакантное место, не связан ни с какими ограничениями относительно времени жизни промежуточного соединения. Он может иметь место даже тогда, когда X еще находится во внутренней сольватной оболочке. Третий путь требует, чтобы промежуточное соединение обладало таким большим временем жизни, которое позволило бы ему привести его собственную сольватную оболочку в состояние равновесия. На рис. 7-4 все эти процессы показаны внутри большого круга, обозначенного пунктирной линией. В равновесном состоянии промежуточное соединение реагирует с растворителем или с Y, или даже с X. В последнем случае будет иметь место обмен со свободным X в растворе, предшествующий реакции. В очень детальных исследованиях можно, вероятно, обнаружить области, в которых сольватная оболоч-

ка промежуточного соединения будет находиться в состоянии частичного равновесия. Реакция промежуточного соединения в состоянии полного равновесия не определяется ни его «предысторией» (т. е. тем, по какому пути, А или В, протекало его образование), ни природой уходящей группы Х. Решающую роль в ней будет играть избирательная способность промежуточного соединения к потенциальным лигандам Y. Как правило, избирательность возрастает с увеличением времени жизни промежуточного соединения.

У промежуточного соединения, образованного «агрегированным» исходным комплексом, есть четыре возможных пути реакции. Три из них аналогичны рассмотренным выше; кроме того, Y, теперь свободный и готовый занять вакантное место, может проникнуть в сольватную оболочку вместо уходящего Х.

Провести теперь различие между механизмами D и I_d достаточно просто. Если время жизни 5-координационного промежуточного соединения достаточно велико, так что его сольватационное окружение приходит в состояние равновесия, то в реакции мы обнаруживаем все черты, типичные для классического механизма D. Избирательная способность промежуточного соединения велика и не зависит от природы уходящей группы; изменения конфигурации не определяются природой уходящей группы, а наличие или отсутствие предварительной ассоциации не оказывает никакого влияния на последующий ход реакции. Если же время жизни промежуточного соединения недостаточно для того, чтобы его сольватная оболочка пришла в состояние равновесия, то мы имеем дело с механизмом I_d . В таком случае лиганд Y может попасть в координационную оболочку комплекса только одним путем: занять место в сольватной оболочке до того, как произойдет разрыв существовавшей прежде связи, а когда появится вакантное место в координационной оболочке, опередить молекулу растворителя.

В целом картина реакции очень напоминает ту, которая рассматривалась при обсуждении диссоциативных реакций алифатических соединений углерода с учетом «тонкого» механизма реакций, выделения ионных пар с растворителем и возможности изолировать ион карбония на раз-

личных стадиях реакции. Так, например, в оптически активном 4,4-диметилбензгидрилтиоцианате изомеризация связи, рацемизация, обмен тиоцианата и сольволиз протекают с различными скоростями, поскольку это различные этапы изменений иона карбония.

7-8. СТЕРЕОХИМИЯ ЗАМЕЩЕНИЙ В КООРДИНАЦИОННОМ ОКТАЭДРЕ

Для октаэдрических систем характерны быстро или медленно происходящие изменения в стереохимии. Однако анализ последствий замещения показывает, что почти во всех октаэдрических комплексах замещение протекает при полном сохранении конфигурации. Исключение составляет очень небольшое число типов соединений, примеров которых в литературе неоправданно много. Следовательно, мы можем сказать, что нормальное 6-координационное промежуточное соединение сохраняет конфигурацию тригональной бипирамиды.

Реакции, которые действительно убедительно демонстрируют, как замещение сопровождается изменением в конфигурации, немногочисленны. Назовем некоторые из них.

а. Аквотация $\text{транс-}[\text{CoL}_4\text{AX}]^{n+}$, где L_4 — донор четырех атомов азота. Он может быть монодентатным, например в $\text{транс-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, бидентатным, как в $\text{транс-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]^+$, или тетрадентатным, например в $\text{транс-}[\text{Co trien Cl}_2]^+$. В этих комплексах А — OH, F, Cl, Br, NCS, OCOR. Но даже здесь изменение конфигурации можно предотвратить, подобрав для L_4 соответствующий лиганд, хотя при этом скорость потери X не изменяется сколько-нибудь заметно. Существует предположение, что некоторые аналоги комплексов Cr(III) дают *цис*-продукты. Но в этих реакциях L_4 замещается так же легко, как и X, что приводит к различного рода неопределенностям. В табл. 7-8 приведены данные, которые показывают, что группа L_4 также может препятствовать изменению конфигурации. Все *цис*-изомеры в реакции аквотации полностью сохраняют конфигурацию.

б. Несольволитические реакции $[\text{Co L}_4\text{AX}]^+$. Реакций этого типа известно значительно меньше, но измене-

Таблица 7-8

Изменение конфигурации некоторых катионов *транс*-[CoL₄AX]ⁿ⁺ в ходе реакции аквотации

L ₄	A	X	Продукт реакции, %	
			<i>цис</i>	<i>транс</i>
(NH ₃) ₄	Cl	Cl	55	45
en ₂	OH	Cl	75	25
en ₂	Cl	Cl	35	65
en ₂	Br	Br	30	70
en ₂	NCS	Br	45	55
en ₂	CH ₃ COO	Cl	75	25
SS-trien ^a	Cl	Cl	100 (β- <i>цис</i>)	0
RR-2,3,2-tet	Cl	Cl	50 (β- <i>цис</i>)	50
RS-2,3,2-tet	Cl	Cl	0	100
SS-3,2,3-tet	Cl	Cl	0	100
cyclam	OH	Cl	0	100
cyclam	Cl	Cl	0	100
tet a	Cl	Cl	0	100
tet b	Cl	Cl	0	100
RS- <i>транс</i> -[14]-diene	Cl	Cl	0	100
SS- <i>транс</i> -[14]-diene	Cl	Cl	0	100

^a R и S обозначают абсолютную конфигурацию вторичных атомов азота при координации.

trien — NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂;

2,3,2-tet — NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂;

3,2,3-tet — NH₂CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NH₂;

cyclam, tet a, tet b, *транс*-[14]-diene — макроциклические тетраденатные лиганды с донорными атомами азота.

ния в конфигурации обнаружены как у *цис*-, так и *транс*-изомеров, если A — Cl, Br и иногда OH.

в. Основной гидролиз [Co L₄ AX]ⁿ⁺. В этом случае очень многие лиганды A приводят к изменениям конфигурации, причем независимо от того, в каком положении (*цис* или *транс*) они находятся относительно уходящей группы. Во всех таких катализируемых основанием реакциях наиболее реакционноспособным соединением является амидо-сопряженное основание. Лиганд NRR', образующийся в результате депротонирования L, можно отнести к шести перечисленным в пункте (а).

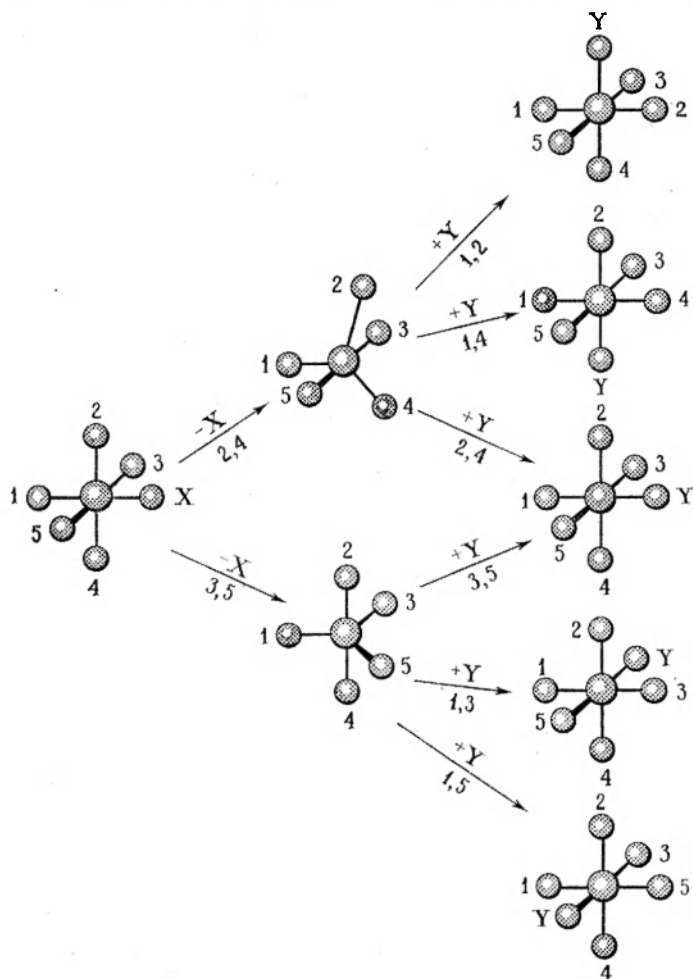


Рис. 7-5. Замещение, приводящее к обращению конфигурации; промежуточное соединение имеет конфигурацию тригональной бипирамиды.

Наблюдаемые изменения в конфигурации можно объяснить, исходя из того, что 5-координационное промежуточное соединение имеет конфигурацию тригональной би-

пирамиды (рис. 7-5). Если предположить, что потеря X сопровождается смещением двух лигандов, находящихся в *транс*-положении друг относительно друга и в *цис*-положении относительно уходящей группы, то легко заметить, что каждый октаэдр дает две разные тригональные бипирамиды. Если рекомбинация октаэдра происходит таким же путем, то это означает, что лиганд Y присоединяется к ребру тригональной бипирамиды. Учитывая, что

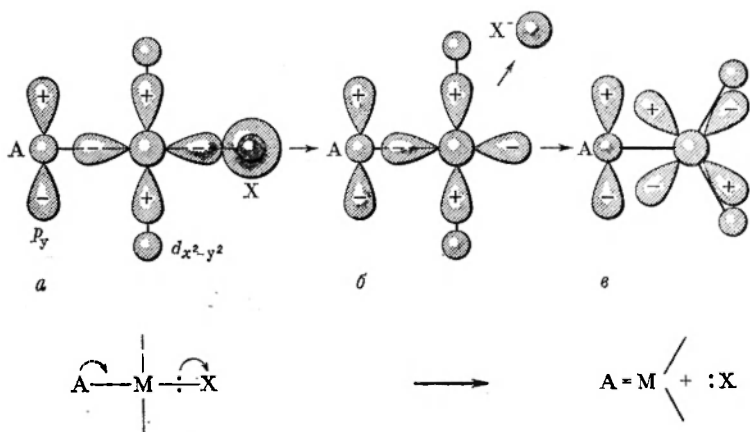


Рис. 7-6. Роль А как донора π -электронов в стабилизации промежуточного соединения с конфигурацией тригональной бипирамиды.

а) октаэдр: p_y -орбиталь в А заполнена; $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь в М заполнена и является связывающей; б) тетрагональная пирамида: p_y -орбиталь в А заполнена, но расположена ортогонально по отношению к незаполненной орбитали в М; в) тригональная бипирамида: p_y -орбиталь в А может перекрываться с $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью в М ($d_{x^2-y^2} = d_{xy}$ при D_{3h} -симметрии).

таких ребер в бипирамиде шесть, можно говорить о шести возможных путях присоединения лиганда. Четыре из них обязательно приводят к перераспределению положений лигандов в комплексе.

Общей особенностью всех лигандов, которые вызывают изменения конфигурации, является присутствие пары электронов на орбитали с разрешенной для образования π -связи между лигандом и центральным атомом — металлом симметрией. Существует предположение, что такое

донорно-акцепторное взаимодействие наиболее эффективно, когда лиганд А находится в тригональной плоскости 5-координационного промежуточного соединения (рис. 7-6). Такой тип взаимодействия уже рассматривался в разд. 7-6-1 (в), так как именно он объясняет лабилизирующую способность этих лигандов. Рассмотренный эффект — одно из следствий стабилизации переходного состояния, поскольку различие в энергиях промежуточного соединения и переходного состояния сокращается до минимума, когда промежуточный комплекс приобретает конфигурацию тригональной бипирамиды. Из рис. 7-6 также видно, что различие между *цис*- и *транс*-положениями лиганда относительно уходящей группы в основном состоянии с октаэдрической конфигурацией сводится на нет в промежуточном соединении с конфигурацией тригональной бипирамиды.

Задания

- 7-1. Составьте кинетическое уравнение для реакции диссоциативной атаки. Как изменится уравнение, если необходимо будет учесть диссоциацию продукта $R_5MX \xrightarrow{k_{-2}} R_5M + X$?
- 7-2. Каков начальный наклон кривой зависимости $k_{\text{эксп}} - [Y]$ для реакции взаимного обмена, описываемой уравнением

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_0 + k_1 K [Y]}{1 + K [Y]}$$

(Учтите, что это не будет $k_1 K$!)

- 7-3. Стадией, определяющей скорость реакции основного гидролиза *транс*- $[\text{Co}(\text{scylam})\text{Cl}_2]^+$, является отщепление протона амина и образование в результате этого сопряженного основания. Как это скажется на кинетике реакции, протекающей в буферном растворе?
- 7-4. Известно, что $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO})]^{2+}$ (N-метилглицин выступает как хелатный лиганд, образуя связи через N и O) дает оптически активные формы. Что является причиной возникновения асимметрии? Рацемизация и обмен протона вторичного амина описываются одним и тем же кинетическим уравнением (скорость = k [комплекс] $[\text{OH}^-]$), но для реакции обмена k в 4000 раз больше, чем для реакции рацемизации. Какой вывод можно сделать из этих наблюдений? [См. Sargeson A. M., Halpern B., Turnbull K. R., J. Amer. Chem. Soc., 88, 4360 (1966).]

- 7-5. В качестве исходного вещества при получении *транс*-[Co(NH₃)₄(¹⁴NH₃)Cl]²⁺ используется Co(NH₃)₅SO₃⁺. Объясните, почему, и напишите уравнения, описывающие все стадии реакции.
- 7-6. Показано, что появление Cr(H₂O)₅Cl²⁺ в ходе аквотации Cr(H₂O)₅I²⁺ в присутствии хлорид-иона нельзя объяснить реакцией атаки образующегося на промежуточной стадии реакции иона Cr(H₂O)₆³⁺. Установлено, что аквотация Cr(H₂O)₅I²⁺ в воде, меченной ¹⁸O, дает Cr(H₂O)₆³⁺, содержащий две меченые молекулы воды. Доказывает ли это, что реакция протекает по механизму D? Объясните, почему. [См. Moore P., Basolo F., Pearson R. G., Inorg. Chem., 5, 223 (1966).]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kustin K., Fast metal complex reactions, Prog. Inorg. Chem. (Ed. J. O. Edwards), 13, 107 (1970).
- McAuley A., Hill J., Kinetics of metal ion complex formation in solution, Quart. Revs., 23, 18 (1969).
- Pratt J. M., Thorpe R. G., Cis and trans effects in Co(III) complexes, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. (Ed. H. J. Emeleus and A. G. Sharp), 12, 375 (1969).
- Tobe M. L., The role of ion-association in the substitution reactions of octahedral complexes in non-aqueous solution, Advances in Chemistry Series, № 49, p. 7, A. C. S., 1965. В этом томе, содержащем 10 обзорных статей, дан глубокий анализ проблем, связанных с механизмами реакций, широко изучавшихся в середине 60-х годов.
- Tobe M. L., Base hydrolysis of octahedral complexes, Acc. Chem. Res., 3, 377 (1970).
- Wilkins R. G., Eigen M., The kinetics and mechanism of formation of metal complexes. Advances in Chemistry Series, № 49, p. 55, A. C. S., 1965.
- Wilkins R. G., Mechanisms of ligand replacement in octahedral nickel(II) complexes, Acc. Chem. Res., 3, 408 (1970).

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

8-1. ВВЕДЕНИЕ

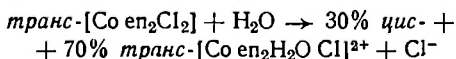
До недавних пор любое кинетическое исследование, связанное со стереохимическим подходом к изучаемым объектам, можно было выполнить лишь для таких систем, в которых реакции протекали достаточно медленно, а координационные оболочки участвующих в реакции комплексов соединений содержали бы меченые атомы (чтобы можно было наблюдать изменения в относительных положениях лигандов в ходе реакции). Другими словами, необходимо было разделить стереоизомеры и изучить превращения. С этих позиций изучались как структурные, так и оптические изомеры. В начале 50-х годов Ингольд показал, что для такого комплекса, как D -*цис*- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]^+$, переходы *цис* $\rightleftharpoons$ *транс*- и $D \rightleftharpoons L$ -форм являются стереохимически эквивалентными и различаются только в количественных соотношениях между «меткой», остающейся в комплексе, и мигрирующей группой. Применяя более сложную систему «меток» (требующую, как правило, более сложных способов исследования), можно было бы получить больше стереохимической информации.

В последние годы к решению этих проблем был привлечен новый и весьма эффективный метод исследования — метод ядерного магнитного резонанса, который не только позволил идентифицировать и анализировать изомерные формы в процессе реакции, но и изучать реагирующие системы в состоянии равновесия, когда обратимые стереохимические превращения протекают достаточно быстро. Измерения, проводимые в определенном интервале температур, позволили открыть и объяснить явления, о существовании которых ранее и не подозревали.

В этой главе в основном рассматриваются результаты таких исследований, причем различные стереохимические превращения разделены по типам.

8-1-1. Стереохимическое превращение, являющееся прямым результатом замены лигандов

Типичным примером такого превращения является следующая реакция:



При этом можно показать, что *цис*-изомер (30%) получен непосредственно вследствие гидратации, а не в процессе какой-либо предшествующей или последующей изомеризации. Такие превращения обусловлены геометрией переходных состояний и промежуточных соединений, образующихся при замещении. Эти процессы уже достаточно подробно обсуждались в главах, посвященных реакциям замещения.

8-1-2. Стереохимические превращения, которые, хотя это и не доказано, могут быть результатом замещения

Хорошим примером таких превращений могут служить превращения в ряду акво-комплексов типа *цис*- и *транс*-[Co en₂ A H₂O]ⁿ⁺, легко изомеризующихся и рацемизирующих в водном растворе. Если A — H₂O и NCS, исследование процесса обмена молекулы воды с использованием в качестве «метки» H₂¹⁸O наводит на мысль, что изомеризация действительно является следствием замещения одной молекулы воды другой, приводящего к стереохимическому превращению. Положение усложняется, если A — NH₃, так как обмен молекулы воды в этом случае происходит значительно быстрее, чем изомеризация, а если A — NO₂, ситуация еще более усложняется, поскольку скорость изомеризации при этом не зависит от изменения pH даже в том интервале, в котором [Co en₂ NO₂H₂O]²⁺ превращается в [Co en₂ NO₂OH]⁺. Эти реакции требуют большего внимания и более тщательного изучения и могут представить значительный интерес. Но в настоящее время мы не располагаем достаточными экспериментальными данными, поэтому дальнейшее обсуждение вести нецелесообразно.

8-1-3. Stereoхимические превращения, происходящие без замещения, но, возможно, с разрывом связи металл — лиганд

Изучено очень большое число систем, в которых stereoхимическое превращение протекает так, что ни один из лигандов не обменивается с подобными себе группами окружающей среды. Такие процессы действительно оправдали название «внутримолекулярные». Примерами указанных превращений могут служить: переход в подкисленном метаноле *цис*-[Co(diars)₂ Cl₂]⁺ в *транс*-форму без обмена хлора; переход *транс*-[Co en₂ OHNH₃]²⁺ в *цис*-

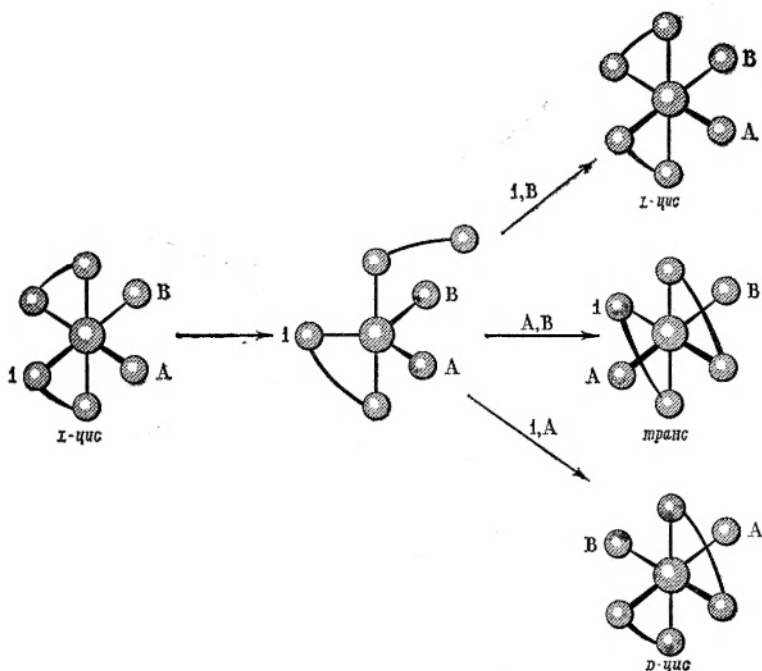


Рис. 8-1. Изомеризация молекулы $M(AA)_2AB$ путем диссоциации; промежуточное состояние имеет конфигурацию тригональной бипирамиды (один из возможных путей).

Если А и В связаны, как в молекуле $M(AA)_2$, путь А. В невозможен, а другие два пути приведут к $D \rightleftharpoons L$ -превращениям.

форму без обмена ОН- или NH_3 -групп; превращение *цис*- и *транс*- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]^+$, рацемизирующихся и изомеризирующихся лишь с частичным обменом меченых ОН-групп, и т. д.

Такого рода реакции характерны для ряда октаэдрических комплексов (мы привели лишь несколько примеров), имеющих хотя бы одно хелатное кольцо, которое может раскрываться, образуя переходные 5-координационные формы. Замыкание кольца в различных положениях приводит к стереохимическим превращениям (рис. 8-1). Как подробно ни изучалось это явление, не найдено доказательств того, что вследствие временного сольволиза в переходном состоянии сохраняется такое же координационное число, как и в комплексном ионе исходного вещества.

Действительно, если бы процесс изомеризации комплексов $[\text{Co en}_2\text{NH}_3\text{OH}]^{2+}$ или $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]^+$ включал разрыв этилендиаминного кольца и последующее внедрение «новой» молекулы воды, мы могли бы ожидать, что атомы кислорода будут обмениваться, по крайней мере частично, на атомы кислорода, входящие в молекулы воды, которая используется как среда при проведении реакции. Поскольку этого не наблюдалось, следует сделать вывод, что сольволиз не происходит. Еще больше данных можно получить при изучении комплексов с тремя хелатными кольцами, диссимметричные октаэдрические формы их можно расщепить и, следовательно, после этого изучить рацемизацию комплексов. Исследование таких реакций было весьма популярным занятием несколько лет назад, сейчас основное внимание уделяется изучению подобных систем методом ЯМР, при применении которого уже не приходится прибегать к реакциям расщепления комплексов. Недавно Пайнер провел весьма изящную работу, подтвердившую реальность разрыва хелатного кольца; он ацетиловал $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ с CD_3CO^+ . В результате разрыва хелатного кольца группы CH_3 и CD_3 смогли обмениваться местами (рис. 8-2). Скорость этого обмена (измеренная методом ЯМР) и скорость рацемизации оказались очень близкими, и этот факт наводит на мысль, что механизм разрыва кольца, подобный показанному на рис. 8-1, может быть причиной рацемизации. Весьма вероятно — хо-

тя ничем еще не доказано, — что многие реакции рацемизации *трис*-хелатных октаэдрических комплексов, включают стадию разрыва хелатного кольца.

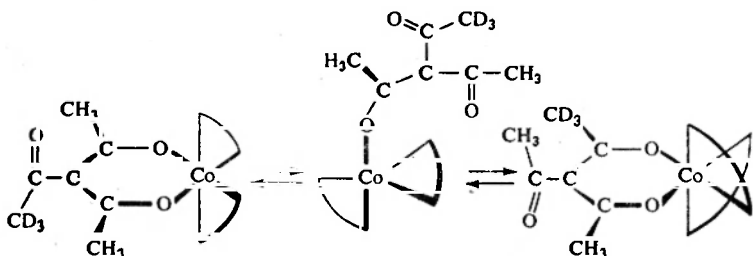


Рис. 8-2. «Обмен» CD_3 с CH_3 в комплексе *трис*-(ацетилацетонато)кобальт(III) как результат размыкания кольца. (Показано также, что рацемизация не обязательна.)

8-1-4. Стереохимические превращения, происходящие без какого-либо разрыва связи металл — лиганд

Есть все основания утверждать, что в последнее десятилетие наиболее интенсивно исследуются механизмы реакций этого типа. Вообще говоря, обнаружить стереохимические превращения, происходящие без разрыва связи металл — лиганд, можно, только используя соответствующий метод, и в данном случае ЯМР оказался идеальным методом.

Первые указания на то, что в некоторых соединениях происходят превращения рассматриваемого типа, были получены при изучении ЯМР-спектров PF_5 (^{19}F) и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (^{57}Fe). Вместо двух предполагаемых пиков, соответствующих двум магнитно-неэквивалентным ядрам (аксиальному и экваториальному), в спектре соединения с конфигурацией тригональной бипирамиды наблюдался только один пик. Поскольку примеров такого поведения 5-координационных соединений появлялось все больше и больше, мысль о случайном совпадении была отброшена. Обмен меченой молекулы ^{14}CO с молекулой CO в карбониле железа показал, что в молекуле $\text{Fe}(\text{CO})_5$ лиганды прочно связаны с атомом металла. Расщепление резонансных линий связи $^{19}\text{F} - ^{31}\text{P}$ в PF_5 ясно показало, что эквивалент-

ности экваториальных и аксиальных атомов фтора в действительности не может быть из-за быстрой диссоциации и рекомбинации связи фосфор — лиганд. Поэтому было высказано предположение, что аксиальный и экваториальный лиганды могут поменяться местами без разрыва (или даже значительного удлинения) связи металл — лиганд. На рис. 8-3 показан простой механизм такого обмена.

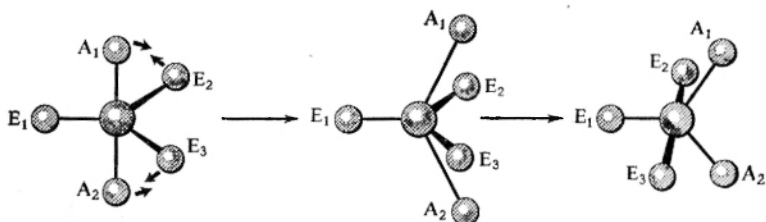


Рис. 8-3. Механизм псевдовращения Берри в 5-координационных соединениях. Центр вращения — лиганд E_1 .

В данном частном случае переходное (или промежуточное) состояние имеет конфигурацию тетрагональной пирамиды. Этот процесс был назван «псевдовращением», и он является лишь одним из многих путей, которые могут привести к перестройке координационной сферы в 5-координационной системе.

8-2. ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРОЦЕССА ПСЕВДОВРАЩЕНИЯ И ВЫТЕКАЮЩИХ ИЗ НЕГО ИЗМЕНЕНИЙ В ТОПОЛОГИИ КОМПЛЕКСОВ

Сформулировать и систематизировать все возможные топологические изменения в терминах пространственных структур и переходных состояний не так уж сложно. И это действительно так, пока мы имеем дело с карандашом и листком бумаги, однако переход к реальным химическим системам крайне труден. Число комплексов, в которых N различных лигандов занимают N различных координационных мест, не велико лишь при условии, что N равно четырем, и поэтому необходимо либо работать с неадекватно «помеченными» системами, либо уменьшить число разрешенных превращений, используя сложные

полидентатные лиганды. Интерпретация экспериментальных данных при этом часто становится довольно сомнительной. Тем не менее данная область исследований быстро расширяется и представляет значительный интерес, а поэтому заслуживает обсуждения. При рассмотрении проблемы псевдовращения удобно пользоваться понятием «дополнительная конфигурация». Операция псевдовращения требует, чтобы углы между определенными связями в исходном соединении изменялись в процессе псевдовращения до тех пор, пока координационная сфера не достигнет дополнительной конфигурации, представляющей собой либо переходное состояние, либо промежуточное соединение. Дальнейшее изменение приводит к первоначальной геометрии координационной сферы, но может также легко привести и к изменению в относительных положениях лигандов.

Понятие «дополнительная конфигурация» было введено в связи с тем, что в соответствующих случаях конфигурации основного и переходного состояния могут переходить одна в другую, как бы дополняя друг друга. Например, если тригональная пирамида может проходить через стадию образования переходного состояния конфигурации тетрагональной пирамиды, то и тетрагональная пирамида может изомеризоваться через переходное состояние с конфигурацией тригональной бипирамиды.

Легкость, с которой могут протекать эти процессы, зависит от разности в энергиях между дополнительными конфигурациями (основным и переходным состояниями), определяющей величину энергетического барьера процесса. Если дополнительные конфигурации энергетически близки либо вследствие одинаковой природы лигандов, либо из-за общих свойств соединений с большими координационными числами, барьер псевдовращения будет невелик. В ряде случаев, которые будут рассмотрены ниже, барьер будет возрастать, поскольку система должна пройти через промежуточное состояние, в котором взаимное расположение лигандов или неблагоприятные углы между связями приводят к нестабильности. Лучший пример псевдовращения и возможности образования стереоизомеров можно найти в том случае, когда энергетический барьер между дополнительными конфигурациями значи-

тельно меньше, чем свободная энергия активации разрыва связи.

Рассмотрим отдельно комплексы с различными координационными числами.

8-2-1. Инверсия в трехкоординационных системах

Пирамидальное расположение трех различных лигандов вокруг координационного центра может реализоваться в двух энантиомерных конфигурациях, которые переходят одна в другую через дополнительную тригональную плоскую форму, имеющую плоскость симметрии. Этот процесс можно сравнить с выворачиванием пирамиды наизнанку (рис. 8-4). Известно много примеров инверсии тако-

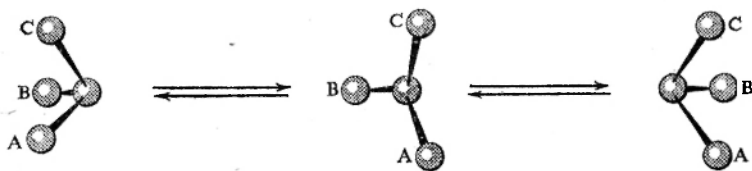
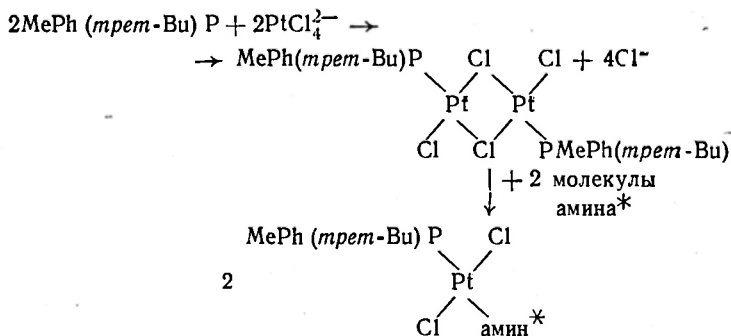


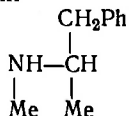
Рис. 8-4. Инверсия пирамидального 3-координационного комплекса через тригональное плоское переходное (или промежуточное) состояние.

го типа; кинетика этого процесса детально изучена. Одной из первых была открыта инверсия молекулы аммиака, которая лучше всего интерпретируется как особый вид колебаний этой молекулы с «просачиванием» атомов водорода из одного положения в другое, а не как переход через плоское промежуточное состояние молекулы NH_3 . В химии азота можно найти и более подходящие примеры, хотя до недавних пор инверсию можно было наблюдать только в таких соединениях, в которых атом азота входит в трех- или четырехчленное кольцо, так как только в этих случаях процесс протекает достаточно медленно и можно проводить измерения. Так, константа скорости инверсии азота в азиридине была определена в области частот 10^5 с^{-1} при 25°C . Инверсия дибензилметиламина при -135°C становится достаточно медленной для того, чтобы ее можно было заметить по уширению линий ЯМР-спектра. При

переходе от азота к фосфору ситуация значительно изменяется, и барьер инверсии возрастает от 5 до более чем 20 ккал/моль. Это означает, что при комнатной температуре скорость инверсии должна быть очень низкой и в этих условиях можно разделить энантиомеры и изучить их рацемизацию классическими методами при повышенных температурах. Для решения вопроса обычно используют 4-координационные тетраэдрические комплексы фосфора, которые затем в подходящих для сохранения конфигурации условиях превращаются в 3-координационные. В качестве примера можно привести тетраэдрическую окись фосфина $R_1R_2R_3P=O$, которая под действием Si_2Cl_6 стереоспецифически восстанавливается до фосфина. В других случаях фосфин может быть координирован с металлом, комплекс при этом расщепляется и лиганд затем вытесняется другим лигандом. Например:



Оптически активный амин



служит в качестве расщепляющего агента, и две диастереоизомерные формы *транс*-дихлорофосфинаминплатины(II) можно разделить фракционной кристаллизацией. При последующем добавлении цианида калия лиганды вытесняются и образуется оптически активный фосфин. Подобным образом ведут себя трехкоординационные соединения мышьяка, но они не так хорошо изучены.

8-2-2. Инверсия и псевдовращение в четырехкоординационных системах

В этом случае наблюдаются две дополнительные конфигурации — плоская и тетраэдрическая (рис. 8-5). Для большей части элементов периодической системы разность энергий между тетраэдрической и плоской конфигурациями в 4-координационных системах чрезвычайно велика. Установлено, что барьер инверсии для тетраэдриче-

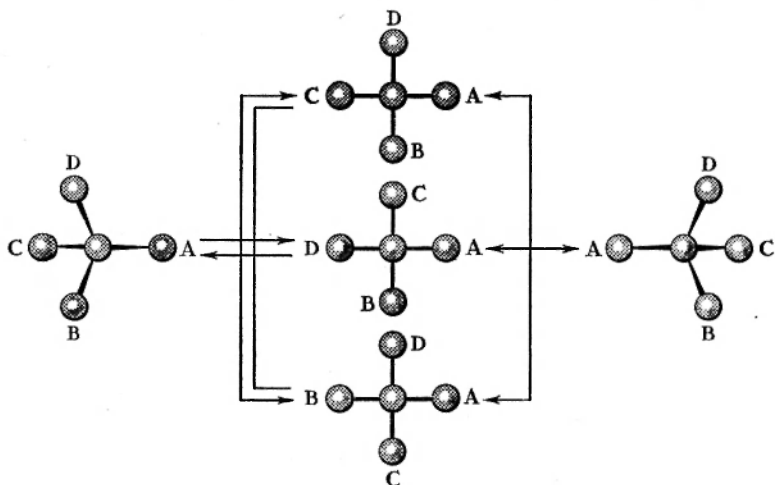


Рис. 8-5. Инверсия в тетраэдре через дополнительное тетрагональное плоское переходное состояние. Плоские комплексы могут изомеризоваться через тетраэдрическое переходное состояние.

ского атома углерода в большей части органических соединений (т. е. разность энергий между тетраэдрической и плоской формами) лежит в пределах 100—200 ккал/моль. Таким образом, легче разорвать связь, чем инвертировать молекулу. Тем не менее были предприняты попытки установить, какими свойствами должны обладать лиганды, способные стабилизировать атом углерода в плоской 4-координационной конфигурации. То же относится и ко всем соединениям элементов Р-блока (см. рис. 4-1), у которых барьер псевдовращения мал, но в то же время мала и прочность связи.

В 4-координационных комплексных соединениях переходных элементов первых рядов тетраэдрическая и плоская квадратная конфигурации энергетически близки друг к другу. Как уже говорилось в гл. 5, тетраэдрический и 4-координационный плоский комплексы $Ni(II)$ типа NiL_2X_2 (L — фосфин или арсин, а X — галоген) энергетически настолько близки, что можно выделить изомерные формы. В то время как комплексы никеля с алифатическими фосфинами, например $[Ni(PEt_3)_2Cl_2]$, большей частью диамагнитны и имеют плоскую тетрагональную конфигурацию, комплексы такого же состава с ароматическими фосфинами, например $Ni(PPh_3)_2Br_2$, парамагнитны и имеют тетраэдрическую конфигурацию. В «пограничном» случае, т. е., например, в комплексе $Ni(PPh_2Et)_2Br_2$, возможны обе формы, а в случае комплекса $[Ni(BzPh_2P)_2Br_2]$ обе конфигурации сосуществуют в одной и той же элементарной ячейке кристалла. Такие изомерные пары были названы «аллогонами», и равновесие между ними интенсивно изучалось. Скорости их взаимных превращений обычно очень велики.

Если тетрагональная и тетраэдрическая конфигурации комплекса энергетически не слишком близки друг к другу, то образование нестабильной конфигурации может привести к *цис* $\rightleftharpoons$ *транс*-изомеризации плоских комплексов или инверсии тетраэдрических комплексов.

При переходе к соответствующим элементам II и III переходных рядов, Pd и Pt , плоское расположение лигандов около атома-комплексобразователя становится крайне редким, а энергетический барьер, препятствующий псевдовращению, — слишком высоким. Существование тетраэдрического возбужденного состояния в процессе фотохимической изомеризации при этом все еще вполне вероятно.

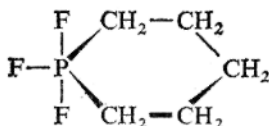
8-2-3. Псевдовращение в пятикоординационных системах

Как уже указывалось в этой и предыдущих главах, дополнительные конфигурации для 5-координационных систем энергетически близки друг к другу. Такое положение справедливо не только для правильных configura-

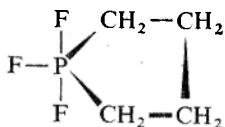
ций, т. е. для тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды, но также относится и к искаженным промежуточным структурам. В результате тенденция к псевдовращению в 5-координационных системах весьма значительна. Действительно, для всех молекул типа ML_5 , изученных методами ЯМР, все пять лигандов L магнитно-эквивалентны даже при исследовании в области очень низких температур. Это указывает на то, что барьер псевдовращения не может превышать нескольких килокалорий на 1 моль. Чтобы замедлить процесс псевдовращения или даже предотвратить его, достаточно повысить барьер. Сделать это можно по крайней мере двумя способами путем подбора таких лигандов, которым «неудобно» в ходе реакции образовывать бипирамидальное промежуточное состояние. Первый путь заключается в том, что в молекуле сохраняется пять монодентатных лигандов, но изменяется их электроотрицательность. Этот путь можно показать на примере ряда соединений, производных PF_5 . Монозамещенные соединения типа LPF_4 , как правило, остаются такими же стереохимически неустойчивыми, как исходное соединение PF_5 , и четыре атома фтора в них магнитно-эквивалентны вплоть до самых низких температур. Соединения $(CH_3)_2NPF_4$ и $RSPF_4$ (где R — алкильная или арильная группа) составляют исключения из этого правила; в их спектрах ЯМР наблюдаются, во-первых, при низких температурах уширение резонансных линий и, во-вторых, при очень низких температурах различные сигналы от аксиального и экваториального атомов фтора. Для объяснения этого явления предложен так называемый механизм скручивания Берри. Менее электроотрицательный заместитель всегда выступает в качестве «центра вращения» и никогда не конкурирует с электроотрицательным фтором за аксиальные позиции в комплексе. Такое положение неприемлемо для соединений типа L_2PF_3 , где механизм скручивания Берри требует, чтобы по крайней мере один лиганд L перемещался в аксиальное положение; соединения этого типа в большинстве случаев значительно более устойчивы, особенно если группы L существенно менее электроотрицательны, чем атомы фтора. Так, например, в молекуле $(CH_3)_2PF_3$ обе метильные группы лежат в тригональной плоскости, и даже при высоких темпера-

турах аксиальный и экваториальный атомы фтора не меняются местами.

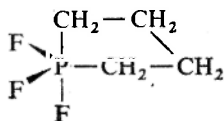
Согласно другому способу изменения барьера, центральный атом молекулы необходимо включить в замкнутую циклическую систему, т. е. в молекулу необходимо вводить хелатный лиганд. Этот метод позволяет не только изучать внутримолекулярные превращения различными способами, но и применять эти способы для исследования таких систем, в которых реакции протекают достаточно медленно. Относительная стабильность возможных вариантов расположения лигандов будет (помимо рассмотренного выше влияния электроотрицательности лигандов) определяться тем, насколько легко деформируется цикл. Так, например,



ведет себя подобно $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$, и мы не располагаем никакими данными, свидетельствующими об обмене аксиального или экваториального атомов фтора. В то же время



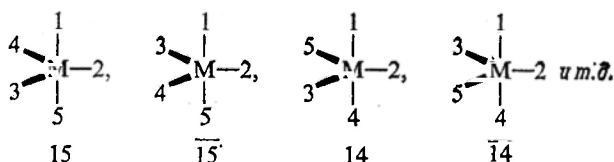
не подвержен каким-либо изменениям лишь при низких температурах. Считают, что деформация пятичленного цикла изменяет энергию основного состояния настолько, что различие с



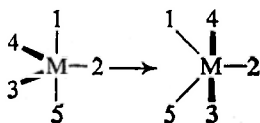
формой, через которую надо пройти, чтобы аксиальный и экваториальный атомы фтора изменили свои позиции,

становится незначительным. В случае циклического оксифосфорана ситуация меняется, так как электроотрицательные атомы кислорода предпочтительно располагаются аксиально. Конфигурация, в которой пятичленный цикл занимает аксиальную и экваториальную позиции, является устойчивой, и любая изомеризация, предполагающая образование на промежуточной стадии конфигурации тригональной бипирамиды с хелатными донорами в тригональной плоскости, будет вызывать увеличение угла между связями в кольце у атома фосфора от 90 до 120°.

Ранее мы только перечисляли основные особенности механизма скручивания Берри, поэтому, чтобы получить представление о возможности использования этого механизма, полезно и, пожалуй, интересно обсудить детально хотя бы одну (и только лишь одну) проблему. Конфигурация тригональной бипирамиды предполагает 20 возможных вариантов расположения 5 различных лигандов, т. е. допускает образование 10 энантиомерных пар. Графически каждую пару можно описать, перечислив аксиальные лиганды и указав порядок расположения трех остальных экваториальных лигандов:



Механизм скручивания Берри предполагает, что один из лигандов является центром вращения, и поэтому процесс превращения



можно записать следующим образом: $15 \xrightarrow{2} 34$. Поскольку существует 3 возможных центра вращения, каждый изо-

мер может превратиться в 3 других. Полная система топологически может быть представлена трехмерной замкнутой фигурой с 20 правильно расположенными вершинами (представляющая один изомер), каждая из которых соединена с тремя другими, связанными с ней вследствие возможности скручивания по Берри. Задачу можно упростить, если занять смежные координационные центры, например 1 и 2, хелатным лигандом. В этом случае исключаются изомеры 12 и $\bar{12}$ и остается 18 изомеров; система, которую можно представить многоугольником с 18 вершинами, изображена на рис. 8-6.

Фосфоран, полученный из диметилфенилфосфонита и бензилиденацетилацетона (рис. 8-7), может служить наглядным примером этого типа соединений. Изомеры, обозначенные как 15, $\bar{15}$, 13 и $\bar{13}$, являются единственными изомерами, удовлетворяющими и правилу электроотрицательности (аксиальные положения должны быть заняты наиболее электроотрицательными лигандами), и правилу деформируемости кольца (угол между связями у атома фосфора в пятичленном кольце должен составлять 90°). Из-за присутствия в хелате асимметрического атома углерода рассматриваемые пары являются диастереоизомерами, а не энантиомерами. Изомеры 15 и $\bar{13}$ (а также $\bar{15}$ и 13) химически идентичны, и если мы рассматриваем спектры ЯМР, важно, чтобы в метокси-группе была метка.

Другие возможные изомеры 35 и $\bar{35}$ содержат аксиальные атомы кислорода, но в них нарушено условие, связанное с деформируемостью кольца; изомеры 14, $\bar{14}$, 23, $\bar{23}$, 25, $\bar{25}$ удовлетворяют требованию деформируемости кольца, но в них нарушено условие электроотрицательности; в изомерах 34, $\bar{34}$, 45, $\bar{45}$ нарушены оба требования; изомеры 24 и $\bar{24}$ не содержат аксиальных атомов кислорода.

Изучение рис. 8-6 показывает, что ни одна из стабильных форм не является смежной с другой стабильной формой и, следовательно, превращение их друг в друга исключено. Любое превращение должно идти через один из менее стабильных изомеров, и энергия активации процесса превращения не может быть меньше разности энергии меж-

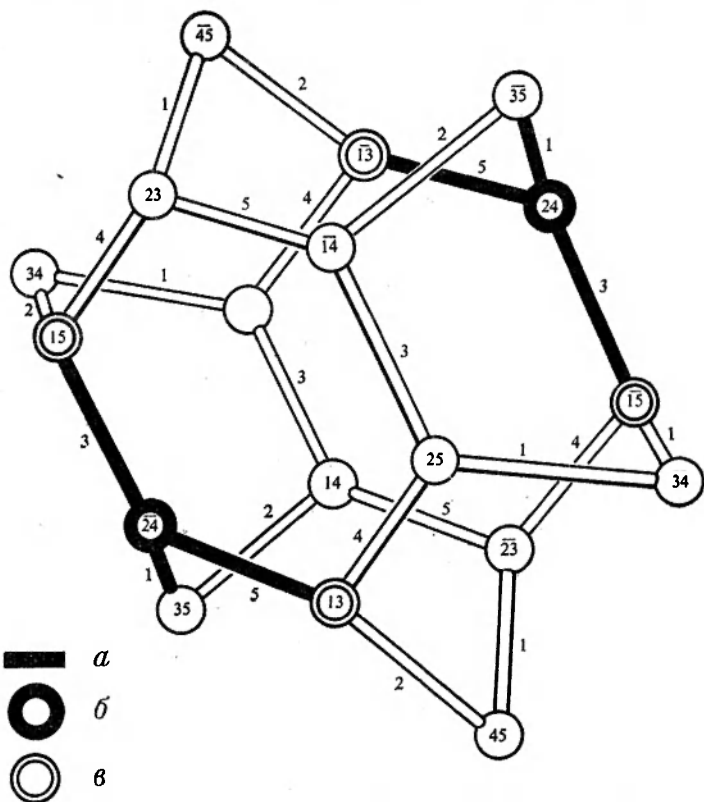


Рис. 8-6. 18 возможных изомеров комплекса $[M(1,2)3,4,5]$ занимают вершины этой правильной фигуры. Соединяющие вершины линии показывают пути возможных взаимных превращений изомеров по механизму скручивания Берри. Цифры на линиях соответствуют лиганду, являющемуся центром вращения.

a — неблагоприятный путь; *б* — неблагоприятные промежуточные соединения; *в* — наиболее стабильные изомеры.

ду стабильными формами и самым нестабильным изомером.

Рассмотрим с этих позиций некоторые экспериментальные данные. ЯМР-спектр исследуемого фосфорана свидетельствует, что при повышении температуры происходят

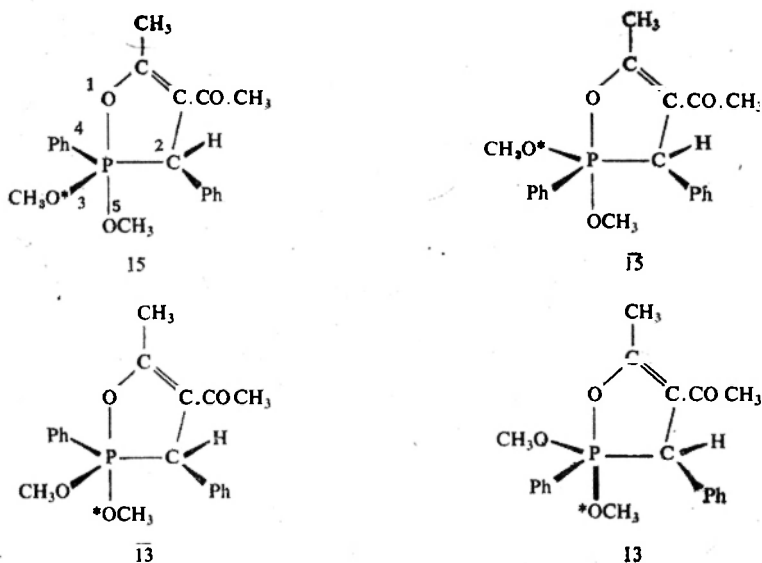


Рис. 8-7. Фосфоран, полученный из диметилфенилфосфонита и бензилиденацетилаcetона. Показана система «меток» и стабильные изомеры.

два различных превращения. При 0°C обе метокси-группы становятся эквивалентными, что соответствует переходам $15 \rightleftharpoons 13$ и $15\text{-bar} \rightleftharpoons 13$, но при указанной температуре изомеры 15 и 15-bar и 13 и 13-bar все еще четко различаются. Рис. 8-7 показывает, что в изомерах 15 и 13-bar две фенильные группы находятся в *транс*-положении, тогда как в изомерах 15-bar и 13 они находятся в *цис*-положении. При температуре около 50°C два сигнала от протонов асимметрического атома углерода сливаются. Следовательно, путь превращения через изомеры 24 и 24-bar, который привел к одновременному уширению линий CH₃O и C—H, не реализуется при 0°C. Возможно, но не обязательно, что барьеры 24 и 24-bar преодолимы при изомеризации при 50°C; энергии активации процессов лежат в пределах 20 ккал/моль и близки к энергии разрыва связи. При дальнейшем

повышении температуры, по крайней мере в одном случае, можно наблюдать новое явление — разрыв кольца.

Этот пример выбран не потому, что он представляет особый интерес, а просто он демонстрирует типичный подход, принятый при обсуждении проблемы псевдовращения, и те трудности, которые могут при этом встретиться.

8-2-4. Псевдовращение в шестикординатных системах

В отличие от систем с 5-координационным центром октаэдр (6-координационная система) является стереохимически очень жестким. При псевдовращении наиболее вероятной дополнительной конфигурацией является тригональная призма: поворот на 60° вокруг одной из осей третьего порядка превратит октаэдр в тригональную призму, и наоборот (рис. 8-8).

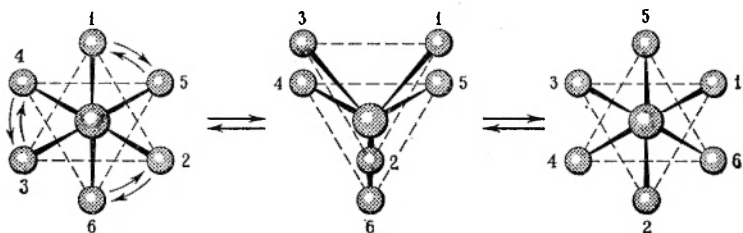


Рис. 8-8. Тригональное скручивание вокруг оси третьего порядка в октаэдре.

Кроме особых случаев, конфигурация тригональной призмы встречается очень редко, хотя именно такое расположение может реализоваться вследствие стерических требований, обусловленных наличием в комплексе полидентатного лиганда. Обычно компромиссной является какая-то промежуточная (между двумя правильными) конфигурация. На рис. 8-9 показаны два интересных примера. В конфигурации $RscBF$ тетраэдрический атом бора, который замыкает структуру, присоединяется после того, как координация вокруг атома металла завершена. Иногда для образования структуры с правильной геометри-

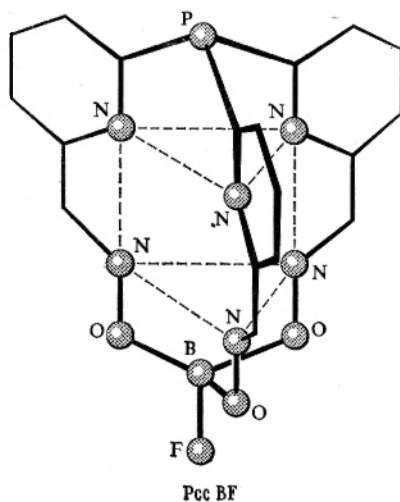
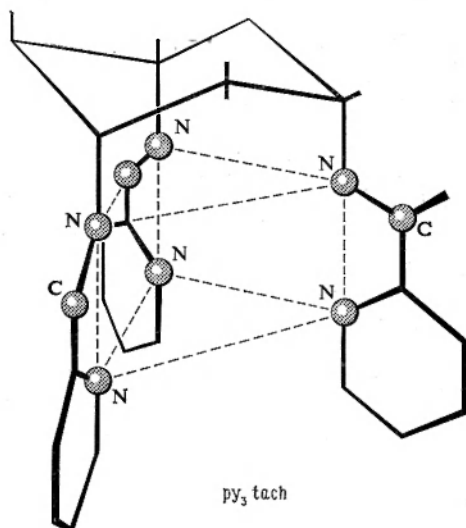


Рис. 8-9. Лиганды, обуславливающие конфигурацию тригональной призмы.

ей достаточно шести донорных атомов серы, как, например, в случае MoS_2 (возможно, это не совсем правильно) и $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, во многих других случаях имеет место частичное искажение геометрии. В этом типе комплексов псевдповращение посредством тригонального поворота может быть легким. Однако в обычно встречающихся типах октаэдрических комплексов барьер такого псевдповращения больше или равен энергии активации разрыва связи. Примеры внутримолекулярной изомеризации, при которой хелатное кольцо раскрывается и вновь замыкается со стерической перегруппировкой, уже рассматривались в этой главе. Много работ посвящено различным типам псевдповращения, или поворотов, в октаэдрических комплексах, содержащих три хелатные группировки, и рассмотрены относительные преимущества этих типов псевдповращения. На рис. 8-10 применительно к молекуле $\text{M}(\text{AB})_3$ показаны два наиболее обычных механизма скручивания.

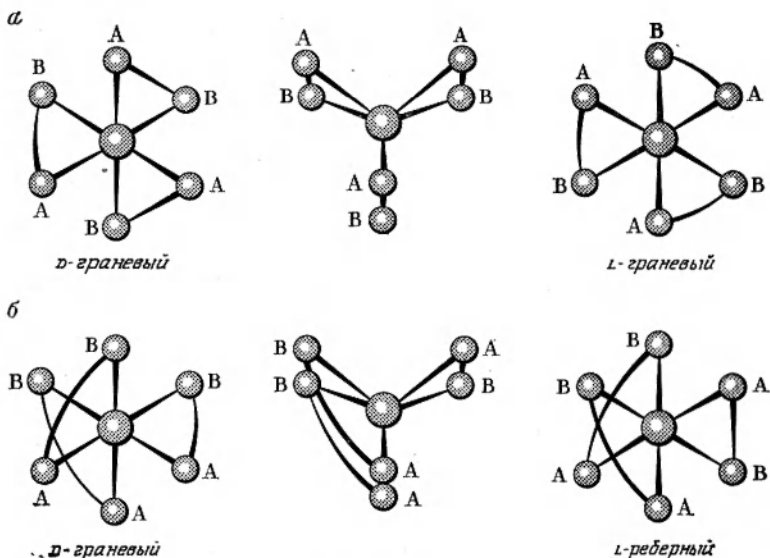


Рис. 8-10.

а — механизм скручивания Бейлара, происходит изомеризация $\text{D} \rightleftharpoons \text{L}$, но не граневый (*цис*) $\rightleftharpoons$ реберный (*транс*); *б* — механизм скручивания Рея и Датта, изомеризация $\text{D} \rightleftharpoons \text{L}$ и граневый $\rightleftharpoons$ реберный идет одновременно.

Различие между механизмами скручивания и раскрытия кольца провести не всегда легко, особенно если реакция может идти несколькими путями.

8-2-5. Системы с координационным числом больше шести

В системах с 7-, 8- и 9-координационным центром существует ряд правильных конфигураций с довольно близкими энергиями. Поэтому решающее значение начинают приобретать такие второстепенные особенности строения, как отталкивание между лигандами. Учитывая это, можно ожидать, что комплексы с координационным числом больше 6 не будут сохранять стереохимическую жесткость и псевдовращение, аналогичное наблюдаемому в 5-координационных системах, будет проходить сравнительно легко. В настоящий момент количество серьезных исследований, посвященных таким системам, невелико.

8-2-6. Гидридные комплексы

В свое время «псевдовращение» в молекуле NH_3 предполагалось рассматривать как квантовомеханический туннельный переход гидрид-иона; было установлено также, что очень многие гидридные комплексы являются стереохимически нежесткими. Так, например, в комплексе $\text{HCo[PPh(OEt)}_2\text{]}_4$ имеет место искаженное тетраэдрическое расположение четырех атомов фосфора вокруг атома кобальта, а атом водорода расположен на одной из осей третьего порядка над плоскостью грани тетраэдра, слегка выгнутой для того, чтобы атом водорода мог быть непосредственно связан с атомом кобальта. Иначе говоря, комплекс имеет конфигурацию тригональной бипирамиды с аксиальным атомом H, а Co смещен почти на $0,492\text{\AA}$ от тригональной плоскости в сторону водорода. Однако сигнал гидрид-иона имеет форму квинтета (спин-спиновое взаимодействие $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ с четырьмя эквивалентными атомами фосфора), поэтому полагают, что водород может совершать туннельный переход из одной плоскости — грани тетраэдра — в другую. Многие аналогичные соединения ведут себя подобным образом. У октаэдрических *цис*-

комплексов MH_2L_4 ($M = Fe(II), Ru(II); L = PR_3$) ЯМР-спектры зависят от температуры. Можно показать, что перегруппировка в этих комплексах (все четыре атома фосфора, по-видимому, эквивалентны) происходит без разрыва связи металл — лиганд. В настоящее время все еще не решен вопрос, насколько правильно говорить о том, что атомы водорода действительно занимают определенные места в координационной оболочке. Спектры ЯМР H_4OsL_3 , H_6ReL_3 , ReH_9^{2-} (L — фосфины) демонстрируют стереохимическую нежесткость этих систем.

Задания

- 8-1. Спектр ЯМР ^{19}F молекулы $(CH_3)_2PF_3$ указывает на 2 магнитно-неэквивалентных атома фтора даже при высоких температурах, тогда как молекулы Cl_2PF_3 и BH_2PF_3 проявляют эту неэквивалентность только при температурах ниже $-60^\circ C$. Объясните, чем это вызвано.
- 8-2. Изучение обмена кислорода между $Co(C_2O_4)_3^{2-}$ и меченым растворителем $H_2^{18}O$ показало, что 6 из 12 атомов кислорода обмениваются гораздо быстрее, чем остальные. Однако все 12 атомов кислорода в $Cr(C_2O_4)_3^{2-}$ являются эквивалентными и обмениваются намного быстрее, чем расщепляется комплекс. Предложите возможное объяснение. (См. *Broomhead J. A., J. Chem. Soc., A, 1971, 645.*)
- 8-3. Замещение всех 5 лигандов CO в $Mn(CO)_5Br$ происходит с равной скоростью, хотя предполагают, что CO обладает большим транс-влиянием, чем Br . Предложите два возможных объяснения.
- 8-4. Напишите структурные формулы изомеров $[Co dien (NH_3)_2 Cl]^{2+}$ и покажите, как посредством тригонального скручивания можно превратить эти изомеры друг в друга. Какое ограничение накладывает на систему тетраэдрический вторичный атом азота? Как повлияет замена аммиака на этилендиамин?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cotton F. A.*, Fluxional organometallic molecules, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 257 (1968).
Mislow K., The role of pseudorotation in the stereochemistry of nucleophilic displacement reactions, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 321 (1970).
Muetterties E. L., Stereochemically non-rigid structures, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 266 (1970).
Ugi I., Marquarding D., Klusacek H., Gillespie P., Ramirez F., *Acc. Chem. Res.*, **4**, 288 (1971).

ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

9-1. ВВЕДЕНИЕ

До сих пор мы рассматривали изменения в составе и геометрии координационной сферы комплекса. Если мы не будем касаться тех областей, где в первую очередь необходимо решить вопрос «когда связь между атомами не является собственно химической связью, а определяется лишь кулоновским взаимодействием», то в случае твердых кристаллических тел существование координационной оболочки и ее геометрия легко подтверждаются дифракцией рентгеновских лучей. В случае растворов такое подтверждение достаточно убедительно (хотя и не столь легко) дают многочисленные косвенные методы. Поэтому мы можем обсуждать реакции замещения и стереохимические изменения, не теряя контакта с реальностью. Понятие «степень окисления» значительно менее конкретно и очень сильно зависит от модели, которая используется для объяснения типа связи. Это обстоятельство, однако, ни в коем случае не должно умалять значения понятия степени окисления там, где оно используется в целях классификации химических соединений и где использование его будет оставаться чрезвычайно плодотворным еще многие годы. Если же мы хотим описать окислительно-восстановительную реакцию, основываясь на изменениях в степени окисления, то должны при этом всегда помнить о вышеупомянутых ограничениях. Можно найти многочисленные примеры реакций, в которых имеет место прямой перенос электронов, и только электронов, от восстановителя к окислителю. Классифицировать такие реакции несложно, особенно если прямой перенос электрона происходит между несвязывающими орбиталями. Значительно сложнее классифицировать реакции, включающие перенос атомов или групп атомов. Мы уже упоминали реакцию такого типа: $\text{SO}_3^{2-} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$. Что это — перенос двух электронов от атома серы к атому хлора или же это нуклеофильная атака

атома кислорода в гипохлорите сульфитной группой? Конечно же оба варианта описания равноправны. Это одна из очень большой группы реакций, в которых важен не столько факт переноса электронов от восстановителя к окислителю, сколько изменение роли пары электронов: их переход из несвязывающих в связывающие и наоборот. Только таким образом можно объяснить окисление иридия(I) в *транс*- $[\text{IrCOCl}(\text{PPh}_3)_2]$ до иридия(III) в $[\text{IrCON}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ молекулой водорода — элементом, который принято считать восстановителем (за исключением тех случаев, когда он реагирует с более сильным восстановителем, например $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaH}$). Аналогично окисление Co(I) до Co(III) под действием иодистого метила лучше всего рассматривать как замещение углерода в иодиде кобальтом(I), который ведет себя как нуклеофильный агент. Если при этом «работают» лишь два из восьми исходных несвязывающих электронов, то формально реакция сопровождается изменением $d^8\text{Co(I)}$ до $d^6\text{Co(III)}$.

Такие аспекты окислительно-восстановительного процесса выходят за рамки тех простых правил, которых мы придерживаемся в настоящем курсе, и поэтому более подробно здесь обсуждаться не будут. Однако сами по себе они достаточно важны и по праву заслуживают отдельного рассмотрения.

9.2. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ

Обычно свободные сольватированные электроны в конденсированной фазе представляют собой чрезвычайно реакционноспособные химические системы, и в отсутствие подходящего объекта для восстановления они восстанавливают сам растворитель. Иногда растворитель устойчив по отношению к процессу восстановления (например, жидкий аммиак), и тогда свойства концентрированных до разумных пределов растворов электронов можно изучать в течение относительно длительного периода времени. В большинстве же случаев приходится непрерывно «получать» сольватированный электрон и изучать его исчезновение — и все это в доли секунды. В настоящее время мы уже располагаем соответствующими методиками и о кинетике восстановления сольватированными электронами известно дос-

таточно много. Однако реакции окисления и восстановления не ограничиваются лишь образованием и расходом сольватированных электронов; между окислителем и восстановителем во всех изученных случаях существует непосредственное бимолекулярное взаимодействие. Благодаря синхронному характеру этого процесса к таким реакциям и был применен термин «окисление-восстановление».

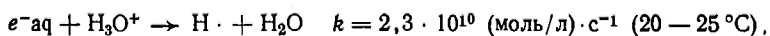
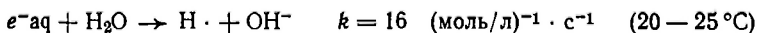
Можно представить два типа окислительно-восстановительного процесса: реакции во внешней сфере и реакции во внутренней сфере. В первом случае взаимодействие между окислителем и восстановителем в ходе переноса электрона незначительно и не затрагивает их координационные оболочки. Во втором случае совершенно необходимо, чтобы окислитель и восстановитель были прочно связаны во время переноса электрона и чтобы мостик, образованный по крайней мере одним лигандом, общим для координационных оболочек и окислителя и восстановителя, служил своеобразным каналом, по которому происходила бы передача электрона. Такой механизм неизбежно предусматривает ряд последовательных стадий, и скорость процесса в нем не всегда определяется именно самой реакцией окисления-восстановления.

9-3. РЕАКЦИИ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Если из линейного ускорителя через некоторый объем воды пропустить поток электронов, обладающих высокой энергией (5—15 МэВ), то происходит следующая реакция:



позволяющая получать постоянные миллимолярные концентрации сольватированных электронов. В отсутствие восстанавливаемого вещества сольватированные электроны реагируют с водой:



Однако, если концентрация гидрид-ионов достаточно низка,

сольватированный электрон можно изучать с помощью подходящих быстрых методов исследования. Так, например, был снят спектр, который оказался очень похож на спектры разбавленных растворов щелочных металлов в жидком аммиаке и других аналогичных систем, в которых реакция между электроном и растворителем может быть достаточно медленной. Измеряя скорость исчезновения сольватированного электрона, генерированного в присутствии различных восстанавливающихся веществ, можно изучать кинетику восстановления последних: если такое восстановление приводит к образованию продуктов, которые при других условиях либо нестабильны, либо не образуются, то можно изучать кинетику замещения и окислительно-восстановительные свойства этих продуктов. Обычно предпочтительнее генерировать сольватированный электрон в присутствии так называемой ловушки для гидроксил-радикала, например в метаноле, с тем чтобы не допускать параллельного окисления $\cdot\text{OH}$ -радикалом. В то же время можно с помощью, например, N_2O улавливать сольватированный электрон и использовать $\cdot\text{OH}$ -радикал как окислитель для того, чтобы генерировать нестабильную высшую степень окисления. Так, реакция гидратированного Cu^{3+} , образующегося при окислении $\text{Cu}^{2+} \text{aq}^+ \cdot \text{OH} \rightarrow \text{Cu}^{3+} \text{aq} + \text{OH}^-$, можно изучать методом импульсного радиолиза. В табл. 9-1 приведены константы скоростей второго порядка и энергии активации восстановления нескольких одинаково гидратированных ионов металлов и некоторых других комплексов. Приведенные данные показывают, что а) многие из этих реакций, но отнюдь не все являются быстрыми, причем их скорость приближается к скорости, контролируемой процессом диффузии, и б) что существует соответствие между скоростью и окислительно-восстановительным потенциалом реакции восстановления. Эти выводы качественно справедливы для ионов лантаноидов. Как известно, ионы трехвалентных Sm, Eu, Tm, Yb образуют двухвалентные соединения, причем скорость восстановления ионов Eu и Yb приближается к скорости, определяемой диффузией, а восстановление ионов других элементов происходит гораздо медленнее. Можно также утверждать, что изменение скорости восстановления двухвалентных ионов переходных элементов первого ряда

Таблица 9-1

Константы скорости $[10^{-9}k_2(\text{моль/л})^{-1}\cdot\text{с}^{-1}]$ реакций второго порядка восстановления комплексов металлов e^-aq

Комплекс	Комплекс	Комплекс	Комплекс	Комплекс	Комплекс	Комплекс	Комплекс
Al (H ₂ O) ₆ ³⁺	2,0	Cr (H ₂ O) ₆ ³⁺	42	Al EDTA ⁻	0,03	Mn EDTA ²⁻	<0,002
Cr (H ₂ O) ₆ ³⁺	60	Mn (H ₂ O) ₆ ²⁺	0,08	Cr EDTA ⁻	26	Cr (CN) ₆ ³⁻	15
Co (NH ₃) ₆ ³⁺	90	Fe (H ₂ O) ₆ ²⁺	0,12			Co (NO ₂) ₆ ³⁻	58
		Co (H ₂ O) ₆ ²⁺	12				
		Ni (H ₂ O) ₆ ²⁺	22				
		Cu (H ₂ O) ₆ ²⁺	33				
		Zn (H ₂ O) ₆ ²⁺	15				
Pr (H ₂ O) _n ³⁺	0,29						
Nd (H ₂ O) _n ³⁺	0,59						
Sm (H ₂ O) _n ³⁺	25						
Eu (H ₂ O) _n ³⁺	61						
Gd (H ₂ O) _n ³⁺	0,55						
Tm (H ₂ O) _n ³⁺	3,0						
Yb (H ₂ O) _n ³⁺	43						

Константа диффузии $M^{3+} = 72$

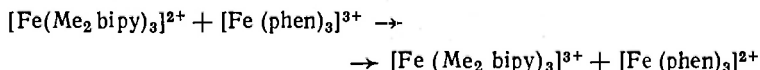
Константа диффузии $M^3 = 1,6$

в определенной степени соответствует изменению второго потенциала ионизации газообразных ионов.

Объяснять это энергетическими характеристиками реакции в данном случае довольно опасно, так как все известные энергии активации приблизительно одинаковы ($\sim 3,5$ ккал·моль⁻¹) даже в случае самых медленных реакций. Поэтому было предложено считать, что указанные значения энергии активации относятся лишь к одному аквотированному электрону и что это та энергия, которая необходима для «подготовки» электрона к переносу. Наблюдаемая величина энергии активации типична также для протекающей в водной среде реакции, скорость которой определяется скоростью диффузии. Поскольку восстановительная сила гидратированного электрона эквивалентна потенциалу реакции восстановления-окисления, равному 2,7 В, большинство процессов восстановления являются сильно экзотермическими, и поэтому ограничения, налагаемые принципом Франка—Кондона (рассматривается ниже), не будут играть важной роли.

9-4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

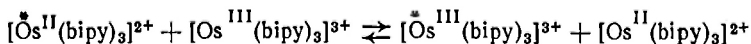
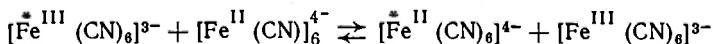
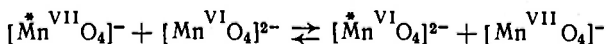
Процесс переноса одного или более электронов между двумя сталкивающимися молекулами (и в газовой фазе, и в растворе) уже давно привлекает внимание как теоретиков, так и практиков. Чтобы установить механизм этого процесса, необходимо было найти такие реакции, в которых скорость восстановления-окисления была бы намного больше, чем у любого процесса замещения, протекающего с участием и окислителя и восстановителя. Таких систем существует много. Так, в реакции



где Me_2bipy — 4,4'-диметил-2,2'-дипиридил, phen — 1,10-фенантролин, при 25 °С константа скорости второго порядка больше 10^8 (моль/л)⁻¹·с⁻¹. Это означает, что при смешивании 10^{-4} М растворов реагента реакции окисления-восстановления протекает более чем на 99% через 13 мес. Одна-

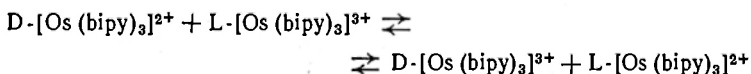
ко полупериод замещения в $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ при 25 °C равен $1,4 \times 10^4$ с и лабильность $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{bipy})_3^{2+}$ отличается, вероятно, не очень значительно. Проведя эксперимент, в котором окислительно-восстановительная реакция проходила бы с участием свободного лиганда, меченного ^{14}C , можно было бы также убедиться в отсутствии переноса лиганда между окислителем и восстановителем. И хотя для убедительной демонстрации неизменяемости координационной оболочки в ходе реакций окисления-восстановления необходимо подобрать такие вещества, для которых эти реакции протекают быстрее, чем процесс замещения, нельзя считать, что неизменяемость внешней среды присуща лишь окислительно-восстановительным реакциям. Известно очень много примеров того, что замещение во внешних координационных оболочках реакционных веществ происходит легко и быстро, и тем не менее реакция окисления-восстановления протекает. Вопрос о том, как же различать механизмы реакций во внешней и во внутренней сферах, когда и в окислителе, и в восстановителе, и в продуктах реакции замещение происходит быстро, будет рассмотрен в этой главе несколько позднее.

Самый простой случай, который мы можем сейчас рассмотреть, — это тот, в котором не происходит никакого суммарного химического изменения, например реакция между двумя комплексами, одинаковые центральные атомы в которых имеют идентичные координационные оболочки, но отличаются по степени окисления:



В таких реакциях процесс переноса электрона не приводит к изменению концентрации ни одного из участвующих в реакции веществ и поэтому не сопровождается изменениями свободной энергии (т. е. ΔG° такого процесса равна нулю, если мы, конечно, не учитываем всякие побочные эффекты, например введение изотопов с целью измерить скорость

реакции). Естественно возникает вопрос, как измерить скорость таких процессов. Один из самых наглядных и широко используемых с первых дней изучения реакций этого типа методов предусматривает введение небольшого количества одного из реагентов, меченного радиоактивным изотопом центрального атома, и последующее разделение двух комплексов, позволяющее определить, как быстро распределился между ними меченый комплекс. Так, например, если KMnO_4^- , меченный ^{54}Mn , добавляется к смеси KMnO_4 и K_2MnO_4 и затем MnO_4^- (в этом случае быстро) селективно осаждается в виде $\text{Ph}_4\text{As}^+\text{MnO}_4^-$, а MnO_4^{2-} — в виде BaMnO_4 , то распределение изотопа можно легко определить. В конце 50-х годов, когда радиоизотопы и необходимая для их использования аппаратура стали доступными, этот вид исследований приобрел особую популярность. В отдельных случаях можно использовать и другие методы. Так, изучение смесей MnO_4^- — MnO_4^{2-} в зависимости от температуры и концентрации методом ЯМР на ^{17}O может дать необходимые кинетические данные о процессе переноса электронов. Очень изящный метод исследования *трис*-хелатных комплексов был разработан Дуайэром; с помощью этого метода комплексы можно расщепить, но при этом они останутся оптически стабильными. Реакция

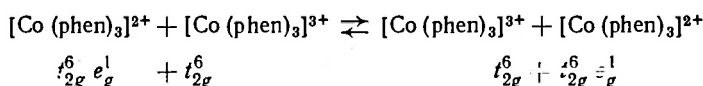


приводит к тому, что в состоянии равновесия D- и L- формы распределяются равномерно между двумя степенями окисления. Сам процесс переноса электрона приводит к изменению в общем оптическом вращении, и при условии использования равных концентраций реагентов скорость рацемизации станет мерой скорости переноса электрона.

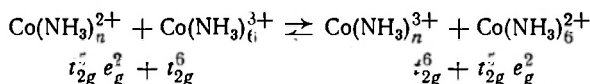
9.5. ПРИНЦИП ФРАНКА — КОНДОНА

Процессы переноса электронов должны протекать в соответствии с принципом Франка—Кондона, согласно которому для непосредственного акта переноса электронов требуется период времени много меньший ($\sim 10^{-15}$ с),

чем тот, в течение которого ядра могут изменить свое положение ($> 10^{-13}$ с). Это означает, что ядра остаются как бы фиксированными в одном положении в процессе переноса электронов. Отсюда напрашиваются два важных вывода. Во-первых, в ходе самого акта переноса электронов не может произойти переноса углового момента ни к переходному состоянию, ни от него, причем на изменения в спиновом угловом моменте также будут наложены ограничения. Так, в реакции

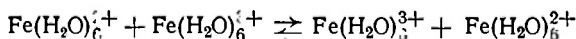


с константой скорости $1,1 \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25°C должен произойти перенос электрона с e_g -орбитали одного атома кобальта на такую же орбиталь другого. Однако очень медленная реакция ($k = 10^{-9} \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)



требует также изменения в мультиплетности спина. Это ограничение не является абсолютным, и даже незначительное спин-орбитальное взаимодействие сильно ослабляет его.

Второй вывод указывает на необходимость «реорганизации» и окислителя и восстановителя перед актом переноса электрона таким образом, чтобы и энергия в переходном состоянии была одинаковой. Это станет понятным, если мы рассмотрим следующую реакцию:



Представим графически зависимость потенциальной энергии от длины связи Fe—O, как это сделано на рис. 9-1. В основных состояниях связь Fe—O в случае Fe(II) длиннее ($2,21 \text{ \AA}$), чем в случае Fe(III) ($2,05 \text{ \AA}$); следовательно, результатом переноса электрона от $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ к $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ в их основных состояниях явилось бы сжатие иона Fe(II) и растяжение иона Fe(III). Оба иона находились бы в возбужденном колебательном состоянии, выделяя энергию в окружающую среду. Будь это действительно так, рас-

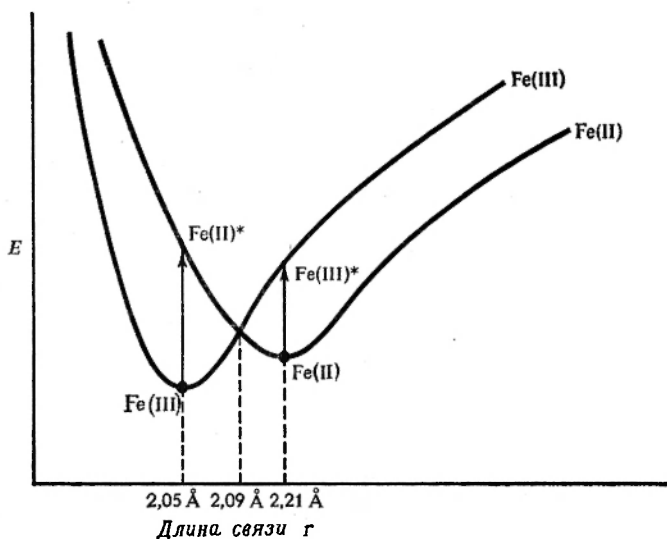


Рис. 9-1.

твор, содержащий ионы Fe(III) и Fe(II) , нагревался бы — явление весьма желательное (оно позволило бы быстро решить проблему энергетического кризиса), но, к сожалению, противоречащее законам термодинамики. Следовательно, чтобы перенос электронов был возможен, у реагирующих веществ должно произойти «выравнивание» энергий за счет сжатия, вытягивания или изгибания связей. Расчеты показывают, что выравниванию энергии при длине связей $2.09 \text{ \AA}$ соответствует энтальпия активации 5.6 ккал/моль . Наблюдаемая величина составляет 10.5 ккал/моль , следовательно, рассмотренное ограничение не является единственным. Кроме вкладов от выравнивания энергии связи и мультиплетности спина, энергия активации включает также вклады, возникающие в результате столкновения заряженных частиц и неизбежной перегруппировки сольватных оболочек. В оценке этих вкладов наблюдается расхождение при различных теоретических подходах. В одном из них перенос электрона рассматривается как туннельный переход через барьер, в результате которого элек-

трон попадает из одного энергетического минимума в другой. Коэффициент туннельного перехода κ входит в уравнение для константы скорости реакции

$$k = \kappa \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

(где N — число Авогадро, h — константа Планка) и обычно возрастает по мере сближения молекул реагентов. Однако по мере такого сближения усиливается отталкивание между молекулами, а следовательно, и $\Delta G^\ddagger$, так что максимальное значение k достигается при некотором оптимальном расстоянии.

В другом подходе рассматривается так называемый адиабатический перенос электрона, в котором для описания электрона, совершающего переход, используется представление о поверхности потенциальной энергии. Взаимодействие между орбиталями в окислителе и восстановителе (например, образование слабой формальной связи), рассматривается при этом как малое, но достаточное для того, чтобы снизить энергетический барьер и дать возможность электрону свободно проходить через него. И здесь также энергии выравнивания связей, сольватационных оболочек и т. д. являются необходимыми вкладами в свободную энергию активации.

Поскольку скорость реакции зависит от энергетики и процесса сближения молекул реагентов, то реакции во внешней среде в высшей степени зависят от природы других веществ в растворе. Реакция $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$, например, чувствительна к характеру неизбежно присутствующих катионов. По своему каталитическому влиянию ионы щелочных металлов располагаются в следующем порядке: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. При 0°C в $0,16\text{ M}$ растворе MOH скорость реакции $M = \text{Cs}$ ($2,47 \cdot 10^3$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) в три раза выше, чем при $M = \text{Na}$ ($7,3 \cdot 10^2$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Реакция $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ также чрезвычайно чувствительна к присутствующим катионам. Анионы тоже могут катализировать реакции между катионами, даже если они не входят в координационную сферу. При получении данных, подтверждающих теоретические предположения, важно избегать каталитических реакций этого типа или принимать их во внимание при расчетах.

Когда процесс переноса электрона приводит к общему изменению свободной энергии системы, ограничения Франка—Кондона становятся менее жесткими. Для экзотермических реакций ослабляется требование полного соответствия энергий окислителя и восстановителя в переходном состоянии, так как к теплоте реакции может добавляться часть энергии перераспределения. Такие реакции, как правило, протекают значительно быстрее. Применительно к эндотермическому процессу ограничения, налагаемые принципом Франка—Кондона, наоборот, становятся более жестким. В табл. 9-2 приведены константы скоростей второго порядка для нескольких известных окислительно-восстановительных реакций во внешней сфере. Одним из

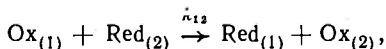
Таблица 9-2

Константы скорости некоторых окислительно-восстановительных реакций второго порядка, идущих по внешнесферному механизму (растворитель — вода, температура 25°C)

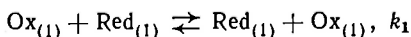
Реагенты	Электронная конфигурация	$k_{\text{вн}}$ (моль/л) ⁻¹ ·с ⁻¹
а. Свободная энергия не изменяется		
$\text{Fe(phen)}_3^{2+} + \text{Fe(phen)}_3^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	10^5
$\text{Os(bipy)}_3^{2+} + \text{Os(bipy)}_3^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$5 \cdot 10^4$
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{Fe(CN)}_6^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$7,4 \cdot 10^2$
$\text{IrCl}_6^{3-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	10^3
$\text{Co(phen)}_3^{2+} + \text{Co(phen)}_3^{3+}$	$t_{2g}^6 e_g + t_{2g}^6$	1,1
б. Приращение свободной энергии		
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{Fe(phen)}_3^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	10^8
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$3,8 \cdot 10^5$
$\text{Ru(phen)}_3^{2+} + \text{RuCl}_6^{2-}$	$t_{2g}^5 + t_{2g}^5$	$2,5 \cdot 10^9$

свойств комплексов, приведенных в таблице, является потенциальная способность лигандов служить «проводниками» электронов между несвязывающими орбиталями металла и внешней сферой комплекса. Даже для IrCl_6^{2-} методом ЭПР было четко продемонстрировано присутствие части неспаренного электрона на лигандах-атомах хлора; предполагается, что причиной этого может быть перенос электрона от лиганда к незаполненной орбитали t_{2g} в t_{2g}^5 Ir(IV) . Не следует, однако, полагать, что электропроводность лигандов является необходимым условием протекания реакции во внешней сфере. Реагенты с непроводящими лигандами, такими, как NH_3 или H_2O , могут участвовать в реакциях во внешней сфере, но, как правило, скорость реакции при этом значительно ниже.

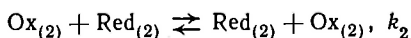
Обычно скорости переноса электрона во внешней сфере, сопровождающиеся общим изменением стандартной свободной энергии, тесно связаны с величиной этого изменения. Приближение Маркуса позволяет определить константу скорости k_{12} для процесса



используя константу равновесия этого процесса K_{12} и константы скорости симметричных реакций



и



с помощью уравнения

$$k_{12} = (k_1 k_2 K_{12} f)^{1/2};$$

f обычно близко к единице и описывается следующим выражением:

$$\log f = (\log K_{12})^2 / 4 \log (k_1 k_2 / Z^2)$$

(Z — число соударений на единицу объема и в единицу времени). Во многих случаях такой подход дает разумные значения, но весьма часто значительное расхождение между рассчитанными и найденными константами скоростей

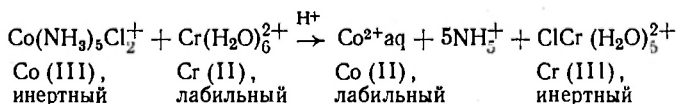
указывает на то, что в действительности имеет место другой механизм (обычно внутрисферный).

9-6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ

В только что описанном механизме реакции во внешней сфере окислитель и восстановитель не имеют реальной связи друг с другом, способствующей выравниванию их энергий, как того требует ограничение Франка—Кондона. Здесь возможно небольшое перекрывание орбиталей, которое может стимулировать процесс, но если бы отдельный атом или группа атомов были прочно связаны как с окислителем, так и с восстановителем, они обеспечили бы не только способ корреляции энергии, но и путь, по которому может осуществляться перенос электрона.

Наиболее изящно этот механизм, в котором во время переноса электрона образуется прочный лигандный мостик, был продемонстрирован Таубе. Он выбрал такую реагирующую окислительно-восстановительную систему, в которой восстановленные формы были неустойчивы по отношению к процессу замещения, а окисленные — инертны. В таких условиях лиганд образует мостик от окислителя к окисленной форме восстановителя.

Эту классическую реакцию можно записать следующим образом:

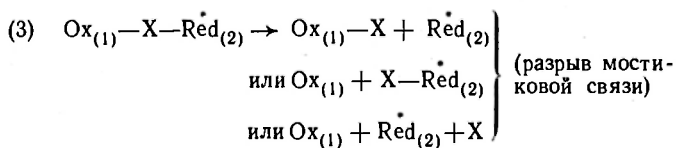
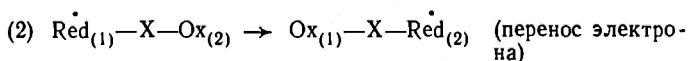
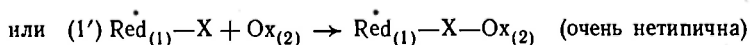
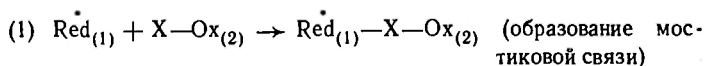


Тщательное разделение продуктов реакции показало, что фактически весь Cr(III) присутствовал в реакции в виде $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$. Используя радиоактивный хлорид, можно было бы показать, что весь ион $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ образовался из исходного $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2^+$, а не из свободного хлорид-иона, содержащегося в растворе. Поскольку комплекс Co(III) не мог потерять хлорид-ион до восстановления, а хром, будучи окисленным, не мог присоединить этот хлорид-ион, совершенно очевидно, что перенос хлора про-

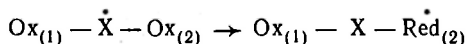
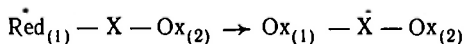
изошел в процессе реакции окисления-восстановления, и поэтому последний должен был быть связан и с атомом Со, и с атомом Сг.

Однако такой способ доказательства существования мостиковой связи может внести путаницу в вопрос о механизме реакции, так как при этом трудно разграничить внутрисферные реакции и процессы, связанные с переносом моновалентного атома от окислителя к восстановителю (перенос одного электрона в противоположном направлении) и переносом двухвалентного атома (перенос двух электронов в противоположном направлении). Эти процессы можно также описать как нуклеофильное замещение восстановителем (или электрофильное замещение окислителем). Перенос мостикового лиганда не является необходимым условием осуществления этого механизма, это лишь удобный способ продемонстрировать его существование.

Весь механизм реакции можно представить в виде ряда последовательных стадий:



Процессы (1) и (3) не сложнее обычных реакций замещения лигандов, однако процесс (2) связан с некоторым изменением в степени окисления. Встречаются реакции, в которых перенос электрона происходит в два этапа, при этом лиганд служит связывающим звеном.



Доказательства вероятности такого процесса мы рассмотрим отдельно.

В принципе любая из этих стадий, либо отдельно взятая, либо в сочетании с другими, может определять скорость реакции, и поэтому, исходя из кинетических данных и особенностей поведения реагентов, можно определить, где находится наиболее важный барьер, определяющий направление и скорость реакции. Рассмотрим теперь различные возможные варианты процессов, определяющих скорость реакций в целом.

9-6-1. Скорость реакции определяется стадией образования мостиковой связи

Если способность вещества участвовать в реакциях замещения слишком мала или, иначе говоря, скорость таких реакций меньше, чем скорость переноса электронов, и если по тем или иным причинам не реализуется внешнесферный механизм реакции, тогда скорость реакции окисления-восстановления может определяться скоростью проникновения мостикового лиганда в координационную сферу относительно менее устойчивого компонента. Как правило, кинетика процесса будет подчиняться простому закону скорости реакции второго порядка в том случае, если мала ассоциация в состоянии, предшествующем равновесию. Таким образом, судя только по кинетике реакции, никак нельзя утверждать, что образование мостиковой связи является скоростьюопределяющей стадией, однако это можно сделать, определив константу скорости реакции. Фактически она не будет зависеть от природы более стабильных компонентов и, конечно, от изменения общей свободной энергии всей реакции. В качестве примеров можно привести реакции с участием $V^{2+}aq$ (d^3 -конфигурация, константа скорости обмена молекулы воды = 100 с^{-1} при 25°C) и $Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}$ (d^6 -конфигурация, константа скорости обмена молекулы = $\sim 10\text{ с}^{-1}$). Этот эффект наиболее ясно виден в реакциях восстановления $V^{2+}aq$. В табл. 9-3 сравниваются данные, полученные для двух групп реакций. Константы скорости реакций первой группы слабо зависят от природы окислителя и хорошо сопоставимы с константами скорости обмена молекул воды в аква-комплексах $V(II)$. В этом случае

Таблица 9-3

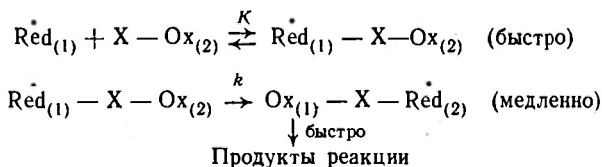
Константы скорости реакций окисления
(растворитель — вода, температура 25°C)

Окислитель	$k_2, (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{aq})^{2+}$	26,6	11,4	—13,8
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	7,6	7,4	—30
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	25	9,1	—22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3^{2+}$	13	11,7	—14
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^{2+}$	12,5	12,2	—13
$\text{цис-}[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{N}_3]^{2+}$	10,3	12,6	—12
$\text{цис-}[\text{Coen}_2\text{H}_2\text{ON}_3]^{2+}$	16,6	12,1	—12
$\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3^{3-}$	110		
$\text{Fe}(\text{aq})^{3+}$	$1,8 \cdot 10^4$		
$\text{FeCl}(\text{aq})^{2+}$	$4,6 \cdot 10^5$		
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$	$1,9 \cdot 10^3$		
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{O}_2\text{CCH}_3^{2+}$	$1,3 \cdot 10^3$		
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	$3,0 \cdot 10^3$	3,0	—30
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	$5,1 \cdot 10^3$	2,8	—34
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$	$1,2 \cdot 10^5$		
IrCl_6^{2-}			

речь идет о реакциях, в которых образование мостиковой связи между окислителем и восстановителем является скоростьюопределяющей стадией. Константы скорости реакций второй группы, как правило, намного больше; это реакции внешнесферного замещения. Любопытным, но вряд ли особенно полезным было бы обсуждение механизма реакций восстановления хлоро- и бромопентааминных комплексов $\text{Co}(\text{III})$. Судя по величинам констант скоростей следует, по-видимому, предпочесть механизм внутрисферного замещения; однако, если рассматриваются активационные параметры реакций, это кажется маловероятным.

9-6-2. Скорость реакции определяется скоростью переноса электронов в мостиковом промежуточном соединении

Если по крайней мере в одном компоненте замещение происходит достаточно легко, процесс образования мостиковой связи будет быстрым и обратимым. Действительно, можно считать, что в таком процессе быстро достигается состояние предравновесия, за которым следует относительно медленная перегруппировка:



В тех случаях, когда термодинамическая устойчивость мостиковых форм мала, это окислительно-восстановительные реакции второго порядка, но если значимость или вклад мостиковых форм в энергетику реакций велики, то будут наблюдаться отклонения от кинетики второго порядка. Такие отклонения наблюдались, хотя и весьма редко.

Характерной особенностью рассматриваемого типа активации для внутрисферного механизма является то, что скорость реакции весьма сильно зависит от природы окислителя, восстановителя и мостиковой связи. Некоторые примеры даны в табл. 9-4. Для большинства приведенных реакций получены доказательства, подтверждающие их внутрисферный механизм. Основываясь на этих данных, можно сделать ряд выводов. Например, можно заметить, как скорость реакции зависит от природы мостиковой связи, от сродства к электрону восстановителя и замыкающего мостик лиганда (этот эффект определяется K) и от способности мостиковой связи выступить в качестве посредника в переносе электронов. Порядок изменения реакционной способности мостиковых галогенидов до некоторой степени отражает характер системы и позволяет отнести ее к классу a или классу b . Так, для реакций восстановления двухвалентным железом Fe^{2+} — типичным представителем металлов класса a — реакционная способность уменьшается в следую-

Таблица 9-4

Константы скорости некоторых окислительно-восстановительных реакций образования внутрисферных комплексов

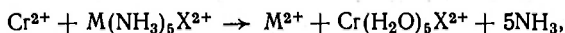
Восстановитель	Окислитель	Мостиковая группа	k_2 , (моль/л) ⁻¹ ·с ⁻¹ (25°C)
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	CH ₃ COO	1,8 · 10 ⁻¹
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	NCS	1,9 · 10 ⁻¹
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	CN	3,6 · 10 ⁻¹
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	F	2,5 · 10 ⁵
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	N ₃	3 · 10 ⁵
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	Cl	6 · 10 ⁵
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	Br	1,4 · 10 ⁶
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	I	3,4 · 10 ⁶
Cr ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	PO ₄	4,8 · 10 ⁹
Cr ²⁺	Cr(NH ₃) ₅ X ²⁺	F	2,7 · 10 ⁻⁴
Cr ²⁺	Cr(NH ₃) ₅ X ²⁺	Cl	5,1 · 10 ⁻²
Cr ²⁺	Cr(NH ₃) ₅ X ²⁺	Br	3,2 · 10 ⁻¹
Co(CN) ₅ ³⁻	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	PO ₄	5,2 · 10 ²
Co(CN) ₅ ⁴⁻	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	NCS	1,1 · 10 ³
Co(CN) ₅ ³⁻	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	N ₃	1,6 · 10 ⁶
Co(CN) ₅ ³⁻	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	Cl	5 · 10 ⁷
Co(CN) ₅ ³⁻	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	Br	2 · 10 ⁹
Co(CN) ₅ ³⁻	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	I	Реакция идет очень быстро
Fe ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	Br	7,3 · 10 ⁻⁴
Fe ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	Cl	1,4 · 10 ⁻³
Fe ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	NCS	3 · 10 ⁻³
Fe ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	F	6,6 · 10 ⁻³
Fe ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	N ₃	8,7 · 10 ⁻³
Fe ²⁺	Co(NH ₃) ₅ X ⁿ⁺	SCN	1,2 · 10 ⁻¹

щем порядке: $F > Cl > Br$; для Cr^{2+} наблюдается обратная последовательность, хотя величины скоростей реакций имеют один и тот же порядок. Для $[Co(CN)_5]^{3-}$, восстановителя класса *b*, получена такая последовательность: $F \ll Cl \ll Br \ll I$. Соответственно было показано, что реакция с $Co(NH_3)_5F^{2+}$ ($k_2 = 2 \cdot 10^3$ (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$ при 25 °C) почти полностью является внешнесферным процессом окисления-восстановления.

Сходный эффект обнаружен при изучении того, как способность тиоцианата к образованию мостиковой связи зависит от природы связи в этом лиганде. Тиоцианат-ион является амбидентным лигандом, и его поэтому можно отнести и к классу *a* и классу *b*. Когда он связан с окислителем при помощи атома азота (донор класса *a*), сера играет роль замыкающего мостик донора. В реакциях с Cr^{2+} сера является не слишком желательной, и изотиоцианатный комплекс пентаамина $Co(III)$ выступает как гораздо менее эффективный окислитель, чем аналогичный азидо-комплекс. Однако с $Co(CN)_5^{3-}$, восстановителем класса *b*, окислитель $Co(NH_3)_5NCS^{2+}$ реагирует очень эффективно.

Интересно сравнить эффективности N- и S-связанных изомеров в реакции окисления Fe^{2+} ; оказалось, что эффективность изомера в присутствии азота возрастает почти в 40 раз. Важную роль играет также электронная проводимость многоатомной мостиковой связи, так как если в системе существует удобный путь, связанный с наличием сопряженных связей, то может иметь место взаимодействие лигандов на расстоянии. При этом ослабляется взаимное отталкивание между окислителем и восстановителем, что может привести к образованию системы с высокой реакционной способностью. Значительную роль играет также фактическая способность мостиковой связи выступать в роли акцептора электронов. В целом проблему можно рассматривать как проблему туннельного перехода через энергетический барьер с использованием мостиковой связи и как проблему прохождения электронов через низшие незанятые молекулярные орбитали мостиковой связи. Эти две модели не являются совершенно независимыми друг от друга. Время пребывания электрона в области мостиковой связи может оказаться значительным с химической точки зрения.

Основной характеристикой процесса, в котором образование мостиковой связи не определяет скорость реакции, является зависимость последней от изменения полной свободной энергии процесса. Так, Co(III) является значительно более сильным окислителем, чем Cr(III) , и это отражается в соотношении констант скоростей реакции



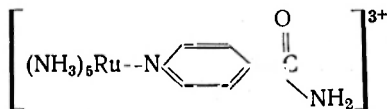
где

$$k_2(\text{Co})/k_2(\text{Cr}) = 10^9 (\text{X} = \text{F}), \quad 10^7 (\text{X} = \text{Cl}), \quad 5 \cdot 10^6 (\text{X} = \text{Br})$$

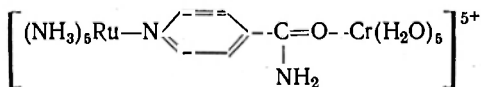
Аналогично Fe^{2+} является более слабым восстанавливающим агентом, чем Cr^{2+} .

9-6-3. Медленный разрыв мостиковой связи в продукте реакции окисления-восстановления

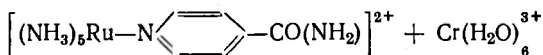
В предельном случае продукт реакции может быть достаточно малореакционноспособным и достаточно устойчивым для того, чтобы сохранить мостиковую связь. Так, например, в результате реакции $\text{Co}(\text{CN})_5^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ образуется комплексный анион $[(\text{CN})_5\text{CoNCFe}(\text{CN})_5]^{6-}$, который можно выделить в виде кристаллической соли. Свойства этого соединения полностью согласуются с присутствием в нем t_{2g}^6 -ионов Co(III) и Fe(II) . Действительно, при дальнейшем его окислении образуется $[(\text{CN})_5\text{CoNCFe}(\text{CN})_5]^{5-}$ содержащий Co(III) и Fe(III) ; этот комплекс можно выделить. Однако обычно мостиковая связь является довольно лабильной, и неустойчивый «мостиковый» продукт можно наблюдать только на переходных стадиях. Так, например, в реакции



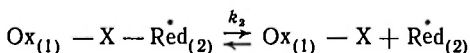
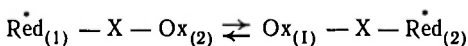
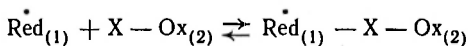
с Cr^{2+} промежуточный продукт



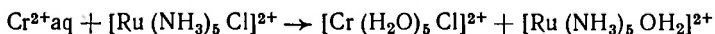
медленно гидратируется с образованием



Это один из немногих случаев, когда мостиковая связь сохраняется в восстановительной форме окислителя. Если изменение полной свободной энергии не очень велико, процесс переноса электрона будет обратимым:



Если скорости обратимого процесса окисления-восстановления и разрыва мостиковой связи близки, фактическая концентрация «мостикового» продукта будет незначительна, а кинетика процесса будет подчиняться простому закону скорости реакции второго порядка. Так, в реакции

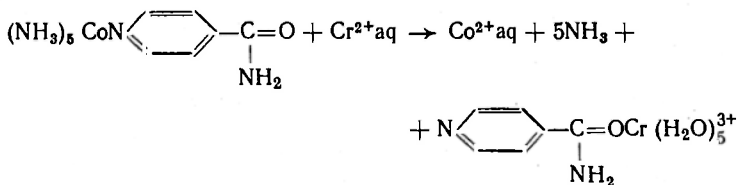


скорость не зависит от концентрации Cr^{2+}aq , если он присутствует в достаточном избытке. Эта скоростьопределяющая ступень реакции представляет собой процесс гидратации комплекса $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{ClCr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$.

9-6-4. Перенос электрона к мостиковой связи

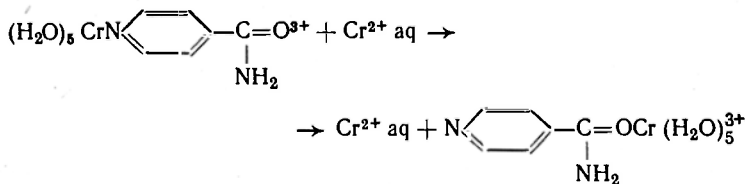
Если мостиковый лиганд способен восстанавливаться, процесс переноса электрона может идти в две стадии с образованием промежуточного состояния, в котором электрон «располагается» главным образом на мостиковой связи. Такой процесс можно было наблюдать в тех случаях, когда мостиковая связь способна принять электрон, а окислитель не слишком энергично его притягивает. Примеры рассматриваемого типа восстановления надо искать среди таких окислительно-восстановительных реакций, в которых роль

мостикового лиганда играет изоникотинамид:



$$k = 17,6 (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad \text{при } 25^\circ\text{C}$$

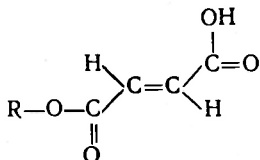
или



$$k = 1,8 (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad \text{при } 25^\circ\text{C}$$

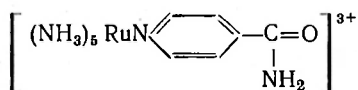
Измененный механизм реакции был предложен для данной системы потому, что в противоположность рассмотренным ранее примерам скорость реакции в этом случае не зависит от изменения полной свободной энергии. [Обычно реакция $\text{Co(III)} + \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Co(II)} + \text{Cr(III)}$ идет примерно в $10^5 - 10^7$ раз быстрее, чем аналогичный процесс $\text{Cr(III)} + \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(II)} + \text{Cr(III)}$.]

Если в молекуле мостиковым лигандом служит протонированный фумарат



то восстановление комплексом $\text{Cr}^{2+} \text{aq}$ группы $\text{R} = \text{Co}(\text{NH}_3)_5$ идет даже медленнее (примерно вдвое), чем восстановление группы $\text{R} = \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$. Становится ли перенос электрона к мостиковой связи отдельной стадией процесса или нет, зависит не только от природы восстановителя и мостикового лиганда, но также и от окислителя.

Так,



обладает такими же окислительными свойствами, что и аналогичное соединение Co(III), однако скорость реакции первого соединения с Cr^{2+} аq примерно в $2 \cdot 10^4$ раз больше, и здесь, по-видимому, действует другой механизм реакции. Предполагают, что атомы Co(III) и Cr(III) «позволяют» электрону «размещаться» на мостиковом лиганде, так как оба эти атома способны принимать электрон на e_g -орбиталь. Эта орбиталь обладает σ -симметрией и поэтому не может прямо взаимодействовать с π -системой лиганда, в пределах которой, вероятно, и «размещается» дополнительный электрон. В то же время атом t_{2g}^5 Ru(III) принимает дополнительный электрон на t_{2g} -орбиталь, обладающую π -симметрией, и поэтому может взаимодействовать непосредственно с π -системой мостикового лиганда.

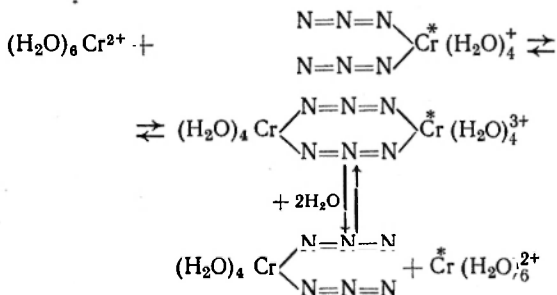
9-7. ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ, НЕ ОБРАЗУЮЩИХ МОСТИКИ

Изучать влияние природы и положения немостиковых лигандов на скорость окислительно-восстановительных реакций оказалось возможным потому, что имеется много соединений, инертных по отношению к реакциям замещения. Это влияние достаточно заметно, и оно зависит от природы соединений. Большинство имеющихся данных относится к следующим окислителям: Co(III), Cr(III), Ru(III). Внутрисферный механизм реакции комплексов Co(III) типа $[\text{Coen}_2\text{ACl}]^{n+}$ с Fe^{2+} доказывает образование на промежуточных стадиях FeCl^{2+} . Когда группа А находится в *цис*-положении к атому Cl, *цис*-влияние изменяется в такой последовательности: $\text{NH}_3 < \text{NCS} < \text{H}_2\text{O} < \text{Cl}$, и константы скорости реакции изменяются от $1,8 \cdot 10^{-5}$ до $1,6 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25 °C. Когда группа А находится в *транс*-положении по отношению к мостиковой связи, влияние ее гораздо более заметно; причем *транс*-влияние ослабевает в ряду $\text{NH}_3 < \text{NCS} < \text{Cl} < \text{N}_3 < \text{H}_2\text{O}$, а константы скорости реакций изменяются от $6,6 \cdot 10^{-5}$ до

$2,4 \cdot 10^{-1}$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25 °С. Подобные характеристики реакционных способностей в различных реакциях комплексов Cr(III) изучены не столь систематически. Предполагают, что влияние немостикового лиганда связано с напряженностью электростатического поля, создаваемого лигандом, и чем больше эта напряженность, тем менее реакционноспособен комплекс. Однако более вероятно (в той мере, в какой можно различить эти два подхода), что способность лиганда образовывать σ -связь является более существенной. Как Co(III), так и Cr(III) восстанавливаются, принимая электрон на e_g -орбиталь. Оргел предположил, что эта орбиталь должна соответствовать d_{z^2} -орбитали и поэтому электрон должен взаимодействовать преимущественно с мостиковым лигандом и с лигандом, находящимся в *транс*-положении по отношению к нему. Другими словами, в соответствии с принципом Франка — Кондона, прежде чем заполучить желаемый электрон, молекула окислителя должна отрегулировать длины своих связей. При этом будет происходить в первую очередь удлинение связи М—мостиковая группа и связи *транс*-лиганда. Поэтому прочно связанный лиганд, находящийся в *транс*-положении к мостиковой группе, будет уменьшать реакционную способность окислителя по сравнению со слабо связанным. Окислители *цис*-[Co(en) $_2$ ACl] $^{n+}$ содержат такой лиганд в *транс*-положении к хлоридному мостику, и замена лиганда А оказывает меньшее, но все еще значительное влияние на реакционную способность окислителя. Интересно отметить, что такие особенности реакционной способности комплексов также проявляются и в тех случаях, когда эти комплексы подвергаются восстановлению по внешнесферному механизму. В то же время реакции комплексов Ru(III) с V^{2+} , которые идут по внешнесферному механизму, не соответствуют этой модели; в действительности аммиак в качестве лиганда позволяет получать немного более сильные окислители, чем значительно менее прочно связанные акво-группы. Сравните, например, Ru(H $_2$ O) $_5$ Cl $^{2+}$ ($1,9 \cdot 10^3$) с Ru(NH $_3$) $_5$ Cl $^{2+}$ ($3,0 \cdot 10^3$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и Ru(NH $_3$) $_5$ Cl $^{2+}$ с *транс*-[Ru(NH $_3$) $_4$ H $_2$ OCl] $^{2+}$ ($1,4 \cdot 10^3$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). В этом случае предполагается, что важен именно π -, а не σ -характер немостиковых лигандов, так как акцепторная t_{2g} -орбиталь имеет π -симметрию.

9-8. КРАТНАЯ МОСТИКОВАЯ СВЯЗЬ

До сих пор мы обсуждали только такие реакции, в которых образовывался лишь один мостик и мостиковая связь занимала одно координационное место в окислителе и одно — в восстановителе. Поэтому, если в таких реакциях имел место перенос мостиковой связи, перемещался только один лиганд. Это справедливо даже в тех случаях, когда на основании известных данных можно ожидать наличия кратных мостиковых связей. Так, в реакции между Cr^{2+} аq и *цис*- $[\text{Coen}_2(\text{OH})_2]^+$ только один атом кислорода переносится от кобальта к хрому, несмотря на явную тенденцию последнего образовывать *цис*-диоловые мостиковые связи. Подобным образом Cr^{2+} аq реагирует с *цис*- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ с образованием $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; причем скорость окислительно-восстановительного процесса действительно равна скорости выделения хлорида. Можно задать вопрос, почему, прежде чем произойдет перенос электрона, в системе должна образоваться вторая мостиковая связь, если в принципе достаточно одной. Однако существует доказательство того, что кратные мостиковые связи могут действительно образовываться и даже переноситься с одного координационного места на другое. Первый пример — это реакция Cr^{2+} аq и *цис*- $[\text{Cr}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, где скорость переноса электрона, измеренная с помощью обмена ^{51}Cr между двумя формами, значительно больше скорости выделения азидной группы (при проведении реакции аналогичного дихлоро-комплекса наблюдается обратная картина). Это указывает на то, что должна образовываться и в процессе реакции переноситься двойная мостиковая связь:



Позднее было показано, что в числе продуктов реакции Cr^{2+}aq с *цис*- $[\text{Coen}_2(\text{N}_3)_2]^+$ образуется *цис*- $[\text{Cr}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. В некоторых дикарбоксилатных комплексах, например *цис*- $[\text{Coen}_2(\text{HCOO})_2]^+$ и *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$, также переносятся оба лиганда. Более того, высказано предположение, что при восстановлении CoEDTA^- двухвалентным хромом переносятся три карбоксилатные группы, занимающие шесть координационных мест.

9.9. РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ВНУТРИСФЕРНЫМ И ВНЕШЕСФЕРНЫМ МЕХАНИЗМАМИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Итак, как мы могли убедиться, все окислительно-восстановительные реакции могут идти по внешнесферному механизму; он может оказаться предпочтительным даже для таких систем, в которых в принципе может образоваться мостиковая связь. Так, например, хотя Cr^{2+}aq способен быстро присоединять мостиковый лиганд и окисляться по внутрисферному механизму, который, по-видимому, в этом случае является предпочтительным, Cr^{2+}aq также действует и как внешнесферный восстановитель. Причем эта его способность проявляется не только в тех случаях, когда мостиковая связь отсутствует, как, например, в реакции с ионом $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, где эта возможность реализуется с трудом, но и при наличии прочной мостиковой связи, например с IrCl_6^{2-} . (На этом примере уже был продемонстрирован параллелизм между внешне- и внутрисферными путями реакции.) В то же время $\text{Cr}(\text{bipy})_3^{2+}$ реагирует как внешнесферный восстановитель. Комплексный ион $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, по-видимому, во всех случаях ведет себя как внутрисферный восстановитель, и кинетика внешнесферных процессов с его участием подчиняется следующему закону:

$$\text{Скорость} = k [\text{окислитель}] [\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}] [\text{CN}^-].$$

Продуктом реакции является $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$. Можно предположить, что термодинамически очень неустойчивый

$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ является высокоэффективным внешнесферным восстановителем. Комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$ хотя и образует прочную мостиковую связь в X-положении, может реагировать любым путем, зависящим от требований восстановителя и мостикообразующей X-группы. Тип реакции можно определить, если провести анализ реакционной способности соответствующего комплекса. Так, например, реакции с Cr^{2+}aq всегда идут по внутрисферному механизму, и скорость превращения для комплекса с мостиком $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-1} (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, 25°C) гораздо меньше, чем для комплекса с мостиком $\text{X} = \text{OH}$ ($1,5 \cdot 10^6 (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, 25°C). Для идущих по внешнесферному механизму реакций этих ионов с $\text{Cr}(\text{bipy})_3^{2+}$ скорости при $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ и $\text{X} = \text{OH}$ примерно одинаковы ($5 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^4 (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно). Константы скорости для реакции с другим восстановителем (внешнесферным) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ равны 3,0 и $4 \cdot 10^{-2} (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25°C . Если применить в качестве восстановителя $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, то можно использовать тот факт, что скорость реакции, идущей по внутрисферному механизму, регулируется скоростью замещения в координационной сфере иона $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, и любая окислительно-восстановительная реакция, скорость которой выше скорости реакции замещения, должна протекать по внешнесферному механизму. Восстановление под действием $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, не вступающего в реакции замещения, должно, если оно протекает достаточно быстро, идти по внешнесферному механизму.

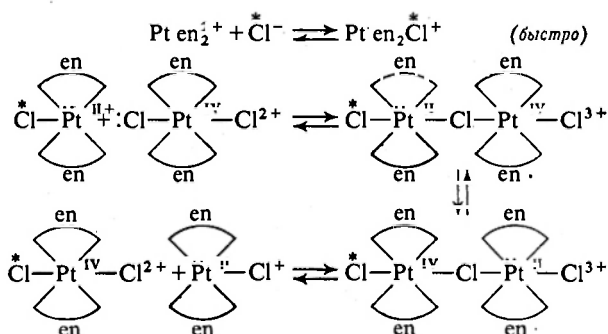
Поэтому, используя окислительно-восстановительные системы, содержащие ионы с регулируемой способностью к замещению, можно экспериментально подтвердить наличие внешнесферного механизма, при котором перенос электронов происходит без нарушения координационной сферы реагентов, и описать характерные особенности этого механизма. Таким же образом реакции, в которых осуществляются внутрисферные механизмы, можно определить по переносу мостиковых лигандов (в основном от окислителя к восстановителю) и описать их характеристики. Выбрав эти характеристики в качестве формальных критериев, можно исследовать системы, неустойчивые к замещению, в надежде определить природу механизма реакции окис-

ления-восстановления. Примерно таким образом было сделано заключение о том, что реакции восстановления комплексами $\text{Eu}_{\text{aq}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ идут по внутрисферному механизму при доступности мостиковых связей, а недавно были обнаружены промежуточные соединения $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Xaq}^{2+}$.

9-10. ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ ПЕРЕНОСА

До сих пор, чтобы как можно меньше усложнять картину, обсуждение ограничивалось процессами, в которых от восстановителя к окислителю переносился один электрон. Большинство рассматриваемых примеров затрагивало комплексы переходных металлов, устойчивые степени окисления которых отличаются на единицу. Однако элементы Р-блока и даже переходные элементы в ковалентных соединениях обычно не образуют стабильных соединений с нечетным числом электронов, и устойчивые степени окисления отличаются на две единицы, как, например, Sn(II) , Sn(IV) ; Tl(I) и Tl(III) ; P(III) и P(V) . Поэтому закономерен вопрос: может ли за один акт окисления-восстановления переноситься больше одного электрона? Если реакция идет по внешнесферному механизму, ограничение Франка—Кондона (соответствие энергий окислителя и восстановителя до переноса электронов) будет намного более серьезным, когда дело касается переноса двух электронов; и более высокие значения энергий активации и меньшая вероятность успешного окислительно-восстановительного столкновения приведут к тому, что процесс этот станет маловероятным. Если реакция идет в растворе, ограничения могут быть, по-видимому, смягчены по той причине, что реагенты могут находиться в тесном соприкосновении друг с другом (в «сольватационной ловушке») достаточно долго, для того чтобы участвовать в двух последовательных актах переноса электронов. Если реагирующие промежуточные соединения не «живут» столь долгое время, чтобы их можно было обнаружить, этот тип процесса, вероятно, нельзя будет по-настоящему отличить от синхронного переноса двух электронов. В реакции, протекающей по внутрисферному механизму, мостиковая связь может сохраняться достаточно долго, и поэтому возможен последовательный перенос более чем одного электрона. В принципе возможно

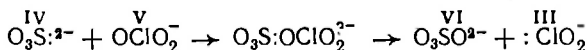
выделить два предельных случая, которые в действительности разнятся не так уж сильно, как это может показаться на первый взгляд. Первый предельный случай совершенно идентичен уже упоминавшемуся внутрисферному процессу, а именно: мостиковый лиганд, обладающий свободной парой электронов, действует как основание Льюиса, образуя мостик с другим компонентом, действующим как кислота Льюиса. В качестве примера можно использовать катализируемый Pt(II) обмен хлорид-иона, скажем, в *транс*-Pt(en)₂Cl₂²⁺, который включает перенос двух электронов, сопровождающийся переносом хлоридной мостиковой связи между 5-координационной формой Pt(II) и 6-координационной формой Pt(IV):



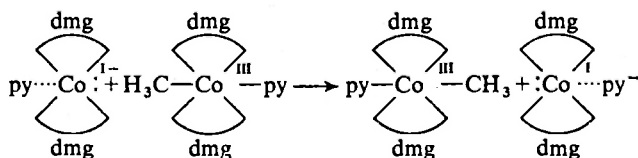
Интересно отметить, что 4-координационный плоский комплекс Pt^{II} в этой окислительно-восстановительной реакции не эффективен. Ограничение Франка — Кондона требует, чтобы оба атома металла были эквивалентными по отношению к переносу электронов. Это означает, что либо координационное число восстановителя должно повыситься до 5, либо координационное число окислителя должно повыситься до 5 до того, как образуется мостик. В настоящем случае определяется первый из двух вариантов.

В другом предельном случае требуется, чтобы мостиковый атом действовал как кислота Льюиса, а восстановитель — как основание Льюиса. При таком механизме пара несвязанных электронов атома восстановителя становится связанной. Тогда в рассматриваемой электронной системе

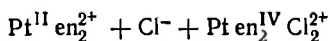
имеет место двухэлектронный окислительно-восстановительный процесс. Например, реакцию



можно рассматривать как нуклеофильное замещение группы ClO_2^- у атома кислорода. Возможно, этот пример покажется недостаточно убедительным, однако мало кто сомневается в том, что реакция



является не чем иным, как нуклеофильной атакой на атом углерода очень сильным нуклеофилом Co(I) . В этом случае метильная группа не проявляет большой тенденции действовать как мостиковый лиганд (электрондефицитная трехцентровая связь, как в $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, кажется уж очень необычной для этого частного случая замещения). Но если уж мы занялись рассмотрением таких весьма натянутых объяснений, то нельзя пренебрегать и тем обстоятельством, что в реакции



стадией активации должно служить воздействие нуклеофила Pt(II) (который является, как нетрудно увидеть, изоэлектронным с ионом Co(I)) на хлорид-ион в комплексе Pt(IV) (вероятно, с использованием незаполненной d -орбитали). Это, однако, представляется маловероятным, поскольку нуклеофильность такого иона переходного металла сильно зависит от лигандов, окружающих его в комплексе. Хотя производные Pt(II) могут быть достаточно нуклеофильными, если они окружены «более мягкими» лигандами, вышеупомянутый аминный комплекс обладает слабыми нуклеофильными свойствами. Такие реакции будут обсуждаться в следующей главе.

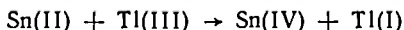
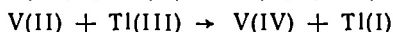
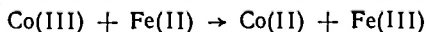
9-11. КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ И НЕКОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ

Как уже говорилось выше, многие окислительно-восстановительные пары различаются по степени окисления на одну единицу, например $\text{Fe(II)} : \text{Fe(III)}$; $\text{Co(II)} : \text{Co(III)}$; $\text{Cr(II)} : \text{Cr(III)}$; $\text{Ru(II)} : \text{Ru(III)}$; у некоторых таких пар степень окисления может различаться на две единицы: $\text{Tl(I)} : \text{Tl(III)}$; $\text{Sn(II)} : \text{Sn(IV)}$; $\text{Rh(I)} : \text{Rh(III)}$; $\text{Pt(II)} : \text{Pt(IV)}$; $\text{Au(I)} : \text{Au(III)}$. Рассматривая полный окислительно-восстановительный процесс, который может включать только одну (а возможно, и больше) стадию, можно обнаружить две различные ситуации:

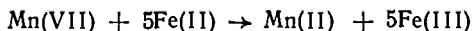
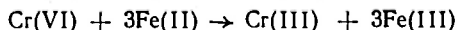
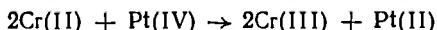
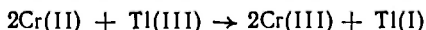
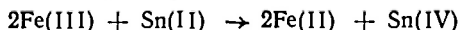
1. Окислитель и восстановитель изменяют свои степени окисления на одну и ту же величину. Такая реакция называется комплементарной.

2. Степени окисления окислителя и восстановителя изменяются на разные величины. Такие реакции называются некомплементарными. Приведем несколько примеров таких реакций.

а. Комплементарные реакции



б. Некомплементарные реакции



Вполне понятно, что в случае некомплементарной реакции довольно трудно обойтись одним-единственным актом реакции, и по крайней мере один из компонентов должен пройти через неустойчивое окисленное промежуточное состояние. Менее очевидно, однако вполне возможно, что в комплементарных реакциях также могут быть реакцион-

неспособные промежуточные соединения в неустойчивых степенях окисления. Эти соединения можно обнаружить в том случае, если их удастся выделить из первоначальной окружающей среды. Идентификация реакционноспособного промежуточного соединения позволит установить число переносимых электронов на стадии реакции, определяющей ее скорость. Для этого использован целый ряд общих и специальных методов исследования.

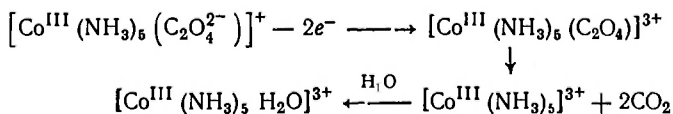
9-11-1. Реакции с «захватом»

Реакционноспособное промежуточное окисленное соединение может быть особенно «неравнодушно» к определенному реагенту, и этот реагент вопреки нормальному ходу реакции может «захватить» такое соединение. При прибавлении «захватывающего» реагента стехиометрия реакции сразу же изменится. В альтернативных случаях можно увидеть, расходится или нет такой специально прибавляемый реагент. Например, показано, что Sn(III) реагирует очень быстро с $\text{Co(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, вызывая его разложение. Sn(II) взаимодействует с этим ионом намного медленнее. Поэтому, если реакция с участием пары $\text{Sn(II)} - \text{Sn(IV)}$ протекает в присутствии $\text{Co(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, наблюдая за тем, что происходит с комплексом Co(III) , можно установить, образуется или нет в качестве промежуточного соединения Sn(III) и достаточно ли велико время его жизни, чтобы восстановить Co(III) . Например, если реакции между Sn(II) и Cr(VI) или Mn(VII) происходят в присутствии $\text{Co(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, Co(III) восстанавливается и в качестве промежуточного продукта образуется Sn(III) . В то же время $\text{Co(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ остается неизменным, если идет реакция между Sn(II) и Ti(III) или Hg(II) . В этом случае можно предположить, что Sn(III) или не образуется (т. е. реакция идет по пути двухэлектронного переноса), или же он не может по каким-либо причинам восстановить Co(III) .

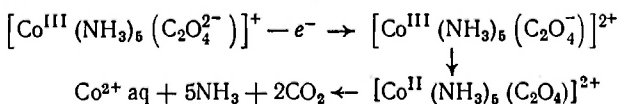
9-11-2. Химические свойства

Этот раздел включает очень большое число реакций, совершенно специфичных по отношению к определенному

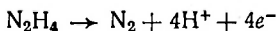
реагенту. Например, реакция $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4^+$ с целым рядом окисляющих агентов (окисление координированного оксалат-иона) может идти одним из двух путей, зависящих от природы окислителя. В первом случае продуктом реакции является $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+} + 2\text{CO}_2$ и на каждую грамм-молекулу окисляемого комплекса кобальта расходуется 2 г-экв окислителя. Окислители второй группы позволяют получать $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 5\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$, при этом расходуется только 1 г-экв окислителя. Окислители первой группы, например Cl_2 , Br_2 , $\text{Tl}(\text{III})$, $\text{Sn}(\text{IV})$, реагируют, по мнению ряда исследователей, таким образом, что в одностадийном процессе перемещаются два электрона:



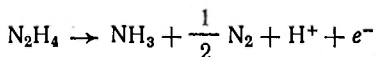
При этом нейтральный лиганд C_2O_4 расщепляется на две молекулы двуокиси углерода и покидает координационную сферу кобальта; место C_2O_4 занимает молекула воды. Окислители второй группы, в частности $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{IV})$, «перемещают» только один электрон. Образующийся при этом радикал-ион C_2O_4^- не склонен второй раз реагировать с окислителем и восстанавливает $\text{Co}(\text{III})$, с которым он координирован:



Альтернативные пути окисления гидразина



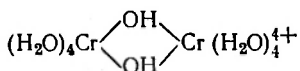
и



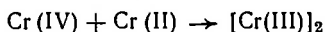
позволяют установить связь между природой окислителя и тем обстоятельством, принимает или нет молекула окислителя два электрона при единичном столкновении.

Инертность иона $\text{Cr}(\text{III})$ к реакциям замещения можно использовать для выяснения природы окислителя, наиболее

подходящего для Cr(II). Реакция, идущая по одноэлектронному внутрисферному или даже внешнесферному механизму, будет приводить к моноядерным формам, таким, как $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{2+}$ (или даже $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2^+$, правда, в тех случаях, когда переносится мостиковая двойная связь) или $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Все эти вещества легко идентифицируются. Однако окисление Cr^{2+}aq кислородом или Tl(III) дает зеленую диоловую мостиковую биядерную форму



которая образуется по реакции

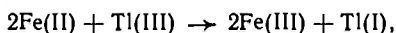


Образование этого продукта указывает на то, что на какой-то из стадий реакций происходит двухэлектронное окисление Cr(II) до Cr(IV). Реакция Cr^{2+}aq и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{3+}$ является еще более сложной, так как помимо двухэлектронного переноса она предполагает перенос атома Cl; промежуточный продукт $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cl}^{3+}$ реагирует с Cr^{II} с образованием смеси 50 : 50 $\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. В этом случае хлоридный мостиковый димер $\text{Cr}_2\text{Cl}^{5+}$ является лабильным по отношению к реакциям замещения. В продуктах реакции можно обнаружить зеленый диоловый димер, если проводить реакцию при более высоких значениях pH.

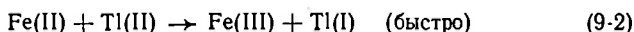
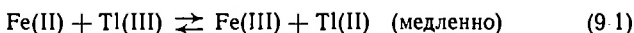
9-11-3. Кинетические характеристики

Если высокореакционноспособное вещество образуется как промежуточное, оно, по всей видимости, не будет особенно заметным в своих последующих реакциях, и процесс его образования будет обратимым. Другими словами, на медленную стадию реакции, приводящую к нестабильному окисленному состоянию, приходится полное приращение свободной энергии всего процесса, и поэтому эта стадия должна быть обратимой. В результате при добавлении в реакционную смесь устойчивого продукта, получаемого на первой стадии, реакция образования реакционноспособного промежуточного соединения становится

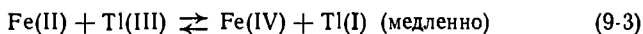
обратимой, и скорость всего процесса уменьшается. Примером может служить некомплементарная реакция



которая может протекать с переносом одного электрона



В этом случае Tl(II) является неустойчивым промежуточным соединением. Реакция эта может также идти как медленный процесс переноса двух электронов:



В данном случае реакционноспособным промежуточным соединением является Fe(IV) . При одноэлектронном механизме реакции добавление избытка Fe(III) должно замедлять реакцию из-за перехода некоторого количества Tl(II) в первоначальный Tl(III) , в то время как при двухэлектронном механизме прибавление избытка Tl(I) должно играть ту же роль в превращении Fe(IV) в Fe(III) . Эксперимент показывает, что Fe(III) замедляет реакцию, тогда как Tl(I) не оказывает такого действия. Эти данные также служат доказательством одноэлектронного механизма с образованием Tl(II) в качестве промежуточного соединения. Рассмотренная реакция является достаточно общей моделью реакций Tl(III) со способными окисляться ионами переходного металла.

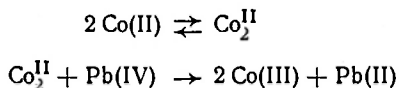
9-12. КАТАЛИЗ НЕКОМПЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Мы уже видели, как в простом некомплементарном процессе один из компонентов на первой стадии реакций вынужденно принимает необычную для него степень окисления, а термодинамика процесса «заставляет» эту стадию быть обратимой и приводит к медленной суммарной реакции. Именно в такие реакции целесообразно вводить катализатор, который действует как промежуточное связывающее звено и тем самым устраняет необходимость образования

нестабильного окисленного состояния. В большинстве случаев такие реакции крайне чувствительны к природе лигандов и примесям ионов других металлов. Здесь могут встретиться два главных типа катализа.

9-12-1. Катализ, осуществляемый потенциальными мостиковыми лигандами

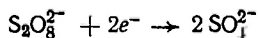
В этом случае «одноэлектронный компонент» реакции образует в предравновесном состоянии мостиковый димер, который, собственно, и реагирует с «двухэлектронным компонентом». Такой механизм был предложен для реакции Co(II) и Pb(IV) в ледяной уксусной кислоте



9-12-2. Катализ посредством другой окислительно-восстановительной пары

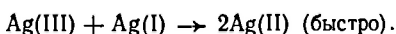
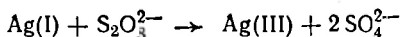
Если окислительно-восстановительная пара катализатора может участвовать как в одно-, так и в двухэлектронных процессах переноса, она может служить эффективным связующим звеном между реагентами некомплементарной реакции.

Пример реакций подобного рода можно найти в работах по аналитической химии. Пероксидисульфат-ион является очень сильным окисляющим агентом

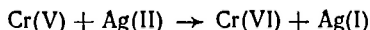
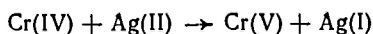
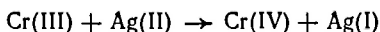


но он будет преимущественно двухэлектронным окислителем, если в реакцию не вовлекаются молекулы с нечетным числом электронов. Процесс окисления таких соединений, которые окисляются предпочтительно по одноэлектронному механизму, может поэтому быть медленным. В реакции окисления Cr(III) до Cr(IV) с помощью $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [хорошо известная стадия количественного определения Cr(III)] в качестве катализатора добавляется AgNO_3 . Вероятно, он может выступать как катализатор реакции окисления

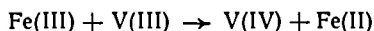
Ag(I) до Ag(III), которое реагирует затем с избытком Ag(I), давая Ag(II).



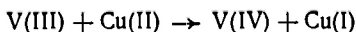
Затем Ag(II) реагирует как одноэлектронный окислитель:



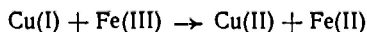
Каталитическое действие второй окислительно-восстановительной пары распространяется не только на некомплементарные реакции, поскольку скорость реакции окислителя и восстановителя с окисленной и восстановленной формами катализатора гораздо больше, чем скорость их прямой реакции. Например, в реакции



(которая не так проста, как это кажется на первый взгляд) добавление Cu(II) ускоряет процесс независимо от концентрации Fe(III). Найдено, что константа скорости реакции



в 12 раз больше, чем константа скорости прямой реакции, и что последующая реакция



протекает очень быстро.

Задания

- 9-1. В каких условиях Co(CN)_6^{2-} может быть продуктом окисления растворов Co(II), содержащих достаточный избыток цианид-иона? Какая особенность присуща выражению для скорости этой реакции?
- 9-2. Предложите количественный метод, позволяющий определить, насколько активно (относительно друг друга) могут лиганды X в $\text{Co(NH}_3)_5\text{X}^{n+}$ выступать в качестве мостиковых групп в реакции восстановления Cr^{2+}aq . Предлагаемый метод не должен предусматривать измерения скоростей очень быстрых реакций.

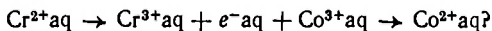
- 9-3. Кобальт(II) в присутствии цианид-иона восстанавливает $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CH}_3\text{COO}]^{2+}$, а также $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$. В первых двух случаях реакции протекают по внешнесферному механизму, в двух последних — по внутрисферному. На чем основано это утверждение?
- 9-4. Скорость реакции $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^+$ определяется следующим уравнением:

$$-d[\text{Ti}^{3+}] / dt = k [\text{Ti}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]$$

Предложите механизм для этой реакции и покажите, как можно получить приведенное выражение для скорости реакции. С одно- или двухэлектронным процессом мы имеем дело в этом случае?

[См. *Armstrong A. M., Halpern J., Higginson W. C. E., J. Phys. Chem.*, 60, 1661 (1956).]

- 9-5. Как можно на основании кинетических соображений показать, что реакция между Cr^{2+}aq и Co^{3+}aq идет с прямым переносом электрона и не включает двухстадийный процесс типа



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Anbar M.*, The reaction of hydrated electrons with inorganic compounds, *Quart. Revs.*, 22, 578 (1968).
- Earley J. E.*, Non-bridging ligands in electron transfer reactions, *Prog. Inorg. Chem.* (Ed. Edwards J. O.), 13, 243 (1970).
- Halpern J.*, Mechanism of electron transfer and related processes in solution, *Quart. Revs.*, 15, 207 (1961).
- Hart E. J., Anbar M.*, The Hydrated Electron, John Wiley (Interscience), New York, 1970.
- Reynolds W. L., Lumry R. W.*, Mechanisms of electron transfer, The Ronald Press Company, New York, 1966.
- Ruff I.*, Theory of thermal electron-transfer reactions in solutions, *Quart. Revs.*, 22, 199 (1968).
- Sutin N.*, Free energies, barriers and reactivity patterns in oxidation-reduction reactions, *Acc. Chem. Res.*, 1, 225 (1968).
- Sykes A. G.*, Further advances in the study of mechanisms of redox reactions, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (Ed. Emeleus H. J., Sharpe A. G.), 10, 153 (1967).
- Taube H., Gould E. S.*, Organic molecules as bridging groups in electron-transfer reactions, *Acc. Chem. Res.*, 2, 321 (1969).
- Taube H.*, Electron transfer reactions of complex ions in solution, Academic Press, New York, 1970.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ, ЭЛИМИНИРОВАНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ

10-1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах основное внимание уделялось таким реакциям, в которых изменения в координационной сфере можно было рассматривать совершенно независимо от изменения степени окисления, и наоборот. В ряде случаев это различие между такими процессами представляется достаточно условным, как, например, в случае окислительно-восстановительной реакции во внутренней сфере комплекса, происходящей с образованием и разрушением мостиковых связей путем замены лигандов. Однако даже и в этом случае обычно можно рассматривать замещение и окисление-восстановление как разные этапы многостадийного процесса. В этой главе мы увидим, как можно применить принципы, установленные для простых реакций, к системам, в которых эти два этапа очень тесно связаны между собой. Основным фактором, определяющим те изменения в координационной сфере, которые вызываются окислением-восстановлением, является соотношение между собой электронной конфигурацией в «окисленном» и «восстановленном» состоянии центрального атома и координационным числом. Если рассмотреть эту проблему в общем виде, то можно установить, что в случае ионных соединений элементов D-блока (один из предельных случаев) координационные числа определяются взаимодействием таких факторов, как заряд, электроотрицательность и размер лиганда, способ координации лигандов около центрального атома и другие стерические эффекты. В то время как в случае ковалентных соединений (другой предельный случай) координационное число в значительной степени зависит от характера атомных орбиталей центрального атома, которые могут быть использованы для образования связей металл—лиганд, в ковалентных комплексах действует правило «18 электронов»; при этом предполагается, что несвязанные

d-электроны во всех возможных случаях образуют электронные пары. Это правило является весьма жестким, и отступления от него вызываются только сильными стерическими эффектами. В промежуточной области важную роль играет соответствие между симметрией используемых для образования связей орбиталей и координационного полиэдра. Влияние лигандов на величины относительных энергий электронов на этих орбиталях будет определять геометрию координационного полиэдра и мультиплетность спина.

При рассмотрении реакций, в которых сочетаются изменения в строении координационной сферы и изменения в степени окисления, основное внимание будет уделено таким соединениям, которые, как мы считаем, подчиняются правилу «18 электронов». Фактически вся информация о таких реакциях получена при изучении химии элементов II и III ряда D-блока с конфигурациями d^6 , d^8 , d^{10} . Зависимость между электронной конфигурацией, степенью окисления и координационным числом представлена в табл. 10-1; приведенные в таблице данные показывают, что

Таблица 10-1

Электронная конфигурация, степень окисления и координационное число для элементов II и III ряда D-блока^a

Конфигурация	Примеры			Координационное число
d^{10}	Rh(I) Ir(I)	Pd(0) Pt(0)	Au(I)	2, 3, 4 ^b
d^8	Ru(0) Os(0)	Rh(I) Ir(I)	Pd(II) Pt(II)	4, 5 ^b
d^6	Ru(II) Os(II)	Rh(III) Ir(III)	Pd(IV) Pt(IV)	6 ^b

^a Одноядерные комплексы с нечетным числом электронов встречаются редко. Кобальт и никель ведут себя аналогично родственным элементам в некоторых ковалентных комплексах.

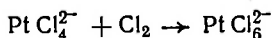
^b Координационное число, отвечающее правилу «18 электронов»

при переходе от d^6 - к d^8 - и d^{10} -конфигурациям координационное число уменьшается от 6 до 5 и 4, а конфигурационная ненасыщенность наблюдается все чаще. По существу эта закономерность позволяет определить реакции такого типа, в которые вступают комплексы элементов с подобными электронными конфигурациями атомов. Соединения с конфигурациями d^4 , d^2 и d^0 в табл. 10-1 не рассматриваются; координационная ненасыщенность (отступление от правила «18 электронов») в таких комплексах является обычной. В настоящее время известно несколько систем с конфигурацией d^4 [Mo(II), W(II); Tc(III), Re(III); Ru(IV), Os(IV)], число которых будет все увеличиваться по мере изучения этого типа реакций.

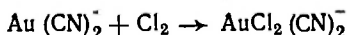
10-2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ*

10-2-1. Природа реакций

Если не учитывать совершенно очевидных окислительных реакций с участием галогенов типа

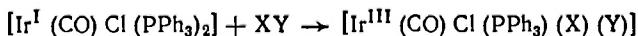


или



которые можно рассматривать как наглядные примеры окислительного присоединения, связанного с изменением конфигураций $d^8 \rightarrow d^6$ и $d^{10} \rightarrow d^8$, первым соединением, на котором был реализован такой тип реакций, был *транс*-[Ir(CO)Cl(PPh₃)₂]. Свойства этого соединения настолько интересны, что его называли и продолжают называть по имени первооткрывателя — комплексом Васка.

Для комплекса Васка характерна следующая реакция:



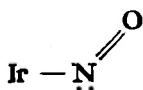
Молекула X—Y расщепляется с образованием двух лигандов, а 4-координационный плоский комплекс Ir^I окис-

* В дальнейшем реакции такого типа будут называться реакциями окислительного присоединения. — *Прим. ред.*

ляется до 6-координационного октаэдрического комплекса Ir^{III} . Установлено, что в качестве XY можно использовать H_2 , $\text{CH}_3\text{—I}$, HCl , Br_2 , I_2 , Cl—HgCl , $\text{CH}_3\text{CO—Cl}$, $\text{R}_3\text{Si—H}$ и т. д. Во многих случаях соединения Ir^{III} нестабильны и подвергаются дальнейшему превращению, так что весь процесс в целом очень сложен и требует тщательного рассмотрения. Открыты аналоги комплекса Васка, но, как правило, их свойства сильно зависят от выбора лиганда; так, *транс*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ намного менее эффективен, чем его иридиевый аналог, но $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ более эффективен.

Превращение $d^{10} \rightarrow d^8$ можно лучше всего охарактеризовать на примере соединения $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, которое будет реагировать с рядом молекул типа X—Y с образованием либо d^{10} -аддуктов, например $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{XY})$, либо d^8 -комплексов типа *транс*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{X})(\text{Y})]$. На первый взгляд может показаться, что нетрудно различить реакции присоединения и окисления, но если X и Y связаны между собой не одинарной связью, как, например, C_2H_4 , $\text{C}_2(\text{CF}_3)_4$, O_2 и т. д., то чтобы прийти к какому-либо выводу о природе реакции, в каждом отдельном случае необходимо рассматривать строение и геометрию продукта реакции. Другими подходящими реагентами для окислительного присоединения $d^{10} \rightarrow d^8$ являются $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$.

Хотя окислительное присоединение обычно связано с двух- или иногда одноэлектронным переходом, в трактовке этого процесса могут возникнуть некоторые трудности, если в координационной сфере соединения присутствуют лиганды, которые могут вести себя по-разному. Так, $\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ в общем представляется как d^{10} -комплекс $\text{Ir}(\text{—I})$, причем линейность связи $\text{Ir—N}\equiv\text{O}$ позволяет предположить, что лиганд имеет структуру NO^+ (изоэлектронен с CO). Этот комплекс легко вступает в реакцию окислительного присоединения с $\text{XY} = \text{CH}_3\text{I}$, Cl_2 и т. д. с образованием 5-координационного комплекса $\text{IrNO}(\text{PPh}_3)_2(\text{X})(\text{Y})$, в котором угол между связями в фрагменте



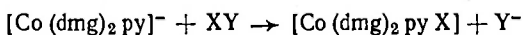
составляет 123° . Это позволяет предположить следующее: лигандом в этом случае является уже не NO^+ а NO^- ; несмотря на то что комплекс остается 5-координационным, Ir имеет степень окисления +III и электронную конфигурацию d^6 . Поэтому формально для этой реакции был предложен четырехэлектронный процесс окисления.

10-2-2. Механизм окислительного присоединения

Большинство работ, выполненных в области окислительного присоединения, являются препаративными, т. е. основное внимание в них всегда обращалось на соотношения между реагентами, вступающими в реакцию, и продуктами реакции, а также на то, каким образом природа лигандов и реакционных центров влияет на продукты реакции. Как мы уже видели в предыдущих главах, этот подход хотя и очень полезен, но в то же время и опасен, поскольку не всегда бывает легко определить, образуется ли продукт реакции в результате какой-то одной или большого числа стадий. Иногда продукт реакции может определяться всей термодинамикой процесса, т. е. быть «термодинамически регулируемым». Это обстоятельство могло бы вводить в заблуждение относительно механизма реакции. Особенно справедливо это замечание для обратимых процессов окислительного присоединения, которые приводят к эффективному обмену лигандов и замещению.

В последние годы для изучения механизма ряда реакций окислительного присоединения были использованы кинетические методы исследования. Проводить такие измерения отнюдь не легко, так как реакции часто идут быстро, а реагенты (по своей природе) весьма чувствительны по отношению к «малым молекулам окружающей среды», например O_2 , H_2O или даже N_2 . Схема, которая при этом вырисовывается, относительно проста. Окислительное присоединение к соединениям типа *транс*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ идет как реакция второго порядка; так, например, скорость $= k_2[\text{Ir(I)}][\text{XY}]$. Большинство реакций окислительного присоединения, в которых окисляющееся соединение является координационно-ненасыщенным, протекает подобно рассмотренной выше. Скорость реакции зависит от природы XY и комплекса. Однако, если ограничиваться рас-

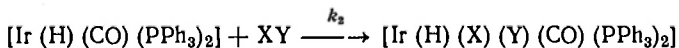
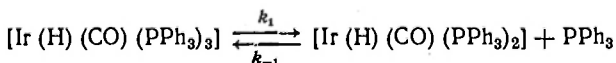
смотрением ряда комплексов типа *транс*-[IrX(CO)L₂] (X — галоген, а L — фосфорсодержащий донорный лиганд), убывающая реакционная способность в ряду X = Cl > Br > I не слишком зависит от изменений природы X или L. В определенных обстоятельствах координационно-насыщенные комплексы, такие, как 5-координационные комплексы Co(I), [Co(dmg)₂py]⁻, реагируют, подчиняясь простым кинетическим уравнениям второго порядка, но в этом случае, чтобы была достигнута координационная насыщенность образующегося d⁶-комплекса, в процессе реакции может присоединиться только один лиганд;



Наиболее типично, однако, ведет себя комплекс [IrH(CO)(PPh₃)₃], скорость окислительного присоединения к которому определяется выражением

$$\text{Скорость} = \frac{k_1 k_2 [\text{Ir(I)}] [\text{XY}]}{k_{-1} [\text{PPh}_3] + k_2 [\text{XY}]}$$

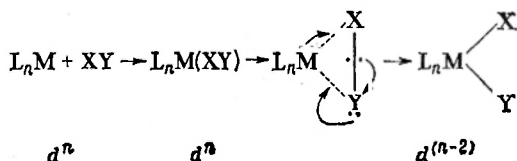
Это указывает на такой механизм реакции, при котором координационно-насыщенное вещество должно сначала потерять лиганд и стать ненасыщенным и лишь после этого может произойти окислительное присоединение:



Подобная предварительная диссоциация наблюдается в реакциях Pt(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₄ и NiH[P(OMe)₃]₄⁺, где окислительное присоединение тормозится наличием в координационной сфере дополнительного фосфинного или фосфитного лиганда. При обсуждении реакций окислительного присоединения координационно-насыщенных комплексов необходимо учитывать, что для окисления с двухэлектронным переходом «идеальное» координационное число увеличивается на единицу. Окислитель X—Y в опять-таки идеальном случае дает два лиганда, так что, если комплекс является координационно-насыщенным, часть действительных лигандов (из комплекса) или по-

тенциальный лиганд (из $X-Y$) должны быть удалены либо до начала, либо в процессе (а возможно, даже после) окислительного присоединения.

Известны два альтернативных механизма реакций окислительного присоединения. В одном из вариантов, который можно назвать «присоединение — перегруппировка», молекула $X-Y$ присоединяется к реакционному центру. Одновременно с этим или в последующем происходит перераспределение электронной плотности в молекуле, вследствие чего связь $X-Y$ разрывается и образуются связи $M-X$ и $M-Y$. Вполне возможно, что в процессе реакции образуется трехцентровое переходное состояние; представить это можно следующим образом:



Реакции такого типа обладают рядом характерных особенностей:

1. Восстановленная форма должна быть координационно-ненасыщенной, иначе говоря, окисленный продукт должен иметь большее координационное число, чем это предсказывает правило «18 электронов».

2. Чаще всего ни X , ни Y не являются сильноэлектроотрицательными частицами.

3. Присоединение является стереоспецифическим и происходит в *цис*-положение, так что группы X и Y в окисленной форме комплекса будут занимать соседние координационные места.

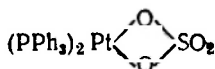
4. Если X и Y асимметричны, реакция будет протекать с сохранением их конфигураций относительно центра частицы.

В такого рода реакциях типичными примерами $X-Y$ являются H_2 , $H-CRR'R''$, $H-SiRR'R''$. Основные доказательства (правда, косвенные) справедливости рассмотренного механизма получены при изучении аддуктов, не способных по той или иной причине преодолеть энерге-

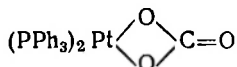
тический барьер для последующей перестройки. Так, например, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ реагирует легко и обратимо с этиленом, образуя комплекс $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$, который обычно относят к числу π -олефиновых комплексов $\text{Pt}(0)$ с конфигурацией d^{10} . Реакция с $\text{C}_2(\text{CF}_3)_4$ дает, по-видимому, совершенно аналогичный комплекс, в котором, однако, сильноэлектроотрицательные заместители вызывают такое смещение электронной плотности от металла к лиганду, что можно говорить об окислении $\text{Pt}(\text{II})$ и образовании «металлциклопропанового» кольца



Варьируя заместители в комплексах и тем самым меняя их свойства, можно показать, что четкого различия между простым и окислительным присоединением не наблюдается. Об этом же говорят результаты исследований реакций присоединения кислорода к указанным соединениям; комплекс $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ необратимо реагирует с кислородом с образованием $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$. Интересно отметить, что в растворе наиболее эффективно реагирующим соединением является не $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, как это можно было бы ожидать, а $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$. Комплекс Вaska обратимо присоединяет кислород с образованием $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$, в котором сохраняется связь $\text{O}-\text{O}$ (длина связи 1,30 Å); интересно отметить, что замена хлора на иод делает процесс необратимым, и соответственно в молекуле $\text{IrICO}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$ длина связи $\text{O}-\text{O}$ составляет 1,51 Å. Таким образом, концентрация координированной молекулы кислорода чрезвычайно сильно зависит от природы реакционного центра, поэтому можно вновь повторить, что граница между присоединением и окислительным присоединением весьма расплывчата. Переход к четко выраженному окислительному присоединению в случае соединений с кратными связями $\text{X}-\text{Y}$ требует еще одной ступени реакции. Так, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{O}_2$ реагирует с SO_2 с образованием соединения



которое бесспорно является хелатным сульфато-комплексом Pt(II). Окись углерода дает



а N_2O_4 образует $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2 (\text{ONO}_2)_2$. В ряде реакций π -олефины могут образовывать соединения с σ -связью металл—углерод. Эти реакции составляют важную часть многих многостадийных каталитических процессов с участием металлоорганических комплексов, и более подробно они рассматриваются в следующей главе.

Другой возможный вариант окислительного присоединения уже упоминался в предыдущей главе, это вариант так называемого нуклеофильного замещения. В этом случае электронная пара атома металла, ранее не участвовавшая в образовании связи металл—лиганд, включается в систему валентных связей в комплексе, вследствие чего атом металла как бы подвергается двухэлектронному окислению. Ион металла в таких реакциях, следовательно, играет роль донора электронной пары и при воздействии на него подходящего реагента ведет себя как нуклеофил. Такой механизм характерен для 5-координационных соединений Co(I) типа CoL_4A^- , где в качестве L_4 могут выступать две молекулы диметилглиоксима, некоторые тетрадентатные лиганды или макроциклические лиганды, а A — «безобидный» нейтральный лиганд (например, пиридин), занимающий пятое координационное место. Все эти соединения имеют три общие особенности:

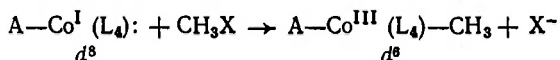
1. Тетрадентатная или *бис*-(бидентатная) система лигандов является сопряженной.

2. Четыре донора электронов располагаются в плоскости.

3. Судя по реакциям с алифатическим углеродом, эти соединения являются самыми сильными из известных нуклеофильных агентов.

Реакции рассматриваемого типа представляют значительный интерес хотя бы потому, что к этой группе соединений относится витамин B_{12} и многие комплексы моделируют эту чрезвычайно важную для биологической химии систему. Все эти комплексы являются координационно-

насыщенными, и процесс окислительного присоединения к ним можно представить следующим образом:



Для реакции типичен механизм $\text{S}_{\text{N}}2$; причем, как было показано, такие превращения сопровождаются инверсией у атома углерода. Нагляднее всего это можно показать на примере 1,2- или 1,4-двузамещенных производных циклогексана с последующей идентификацией продуктов реакции по их протонным ЯМР-спектрам (рис. 10-1). Аналогичные комплексы $\text{Rh}(\text{I})$ ведут себя подобным же образом. В аналогичные реакции вступают и другие координационно-насыщенные d^8 -комплексы, например $\text{Fe}(\pi$ -

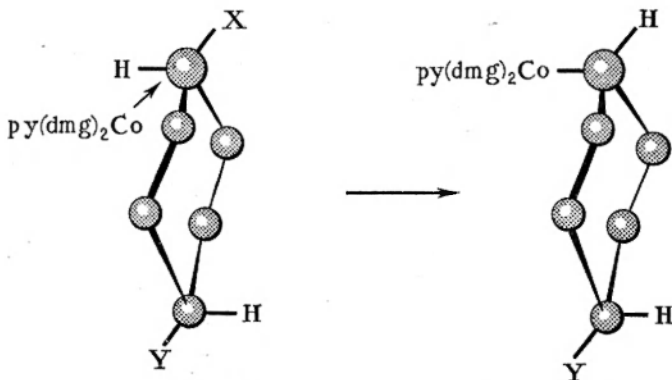
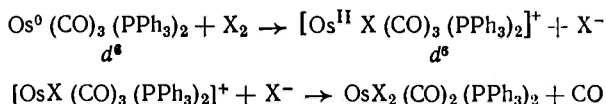


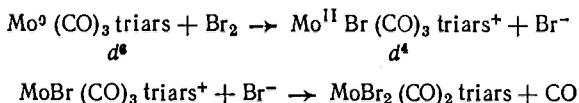
Рис. 10-1. Алкилирование комплекса $\text{Co}^{\text{I}}(\text{dmg})_2\text{py}^-$ 1,4-двузамещенными циклогексанами ($\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$). Обратите внимание на инверсию у атома углерода.

$\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2^-$, $\text{Ru}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2^-$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $\text{Re}(\text{CO})_5^-$; реакционная способность таких комплексов сильно зависит от природы реакционного центра. Ион $\text{Co}(\text{CO})_4(d^{10})$ может реагировать подобным же образом, но менее эффективно. Двухэлектронное окисление таких координационно-насыщенных комплексов приводит к увеличению координационного числа только на единицу, что достигается присоединением группы X . Остальной окислитель вытесняется

в виде аниона Y^- . Эти реакции, следовательно, по характеру своему сопровождаются гетеролитическим разрывом связи, и поэтому скорости их зависят от сольватирующих свойств растворителя. Очень часто продукт Y является сильным нуклеофилом и может замещать лиганд в первоначальном окисленном продукте. Этот случай обычно реализуется в реакциях окислительного присоединения галогенидов такого типа:

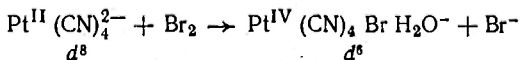


Другим примером может служить окислительное присоединение $d^6 \rightarrow d^4$, в результате которого координационное число увеличивается от 6 до 7:

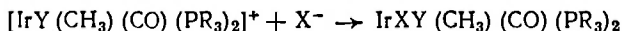
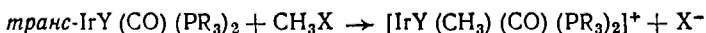


(triars — бис-(*o*-диметиларсинофенил)метиларсин, тридентатный лиганд).

Значительное число работ посвящено реакциям окислительного присоединения к координационно-ненасыщенным d^8 -соединениям реагентов XY , в которых по крайней мере один компонент достаточно электроотрицателен для того, чтобы вызвать интенсивное разделение зарядов в переходном состоянии и тем самым приблизить механизм реакции, хотя бы отчасти, к механизму нуклеофильного присоединения. Что даст реакция с таким механизмом, если одно из реагирующих веществ будет координационно-ненасыщенным? Очевидно, продукт реакции также будет координационно-ненасыщенным, что для реакции окислительного присоединения комплексов $d^8 \rightarrow d^6$ крайне неблагоприятно, поскольку продукт реакции будет везде, где только сможет, захватывать лиганд. Характерной реакцией такого типа является следующая:

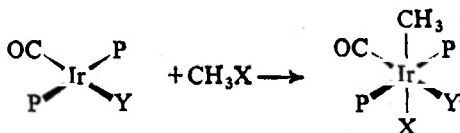


Координационно-ненасыщенный $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}^-$, образующийся на начальных стадиях реакции, захватывает соседнюю молекулу воды либо в момент возникновения, либо немедленно после образования. Было бы заманчиво рассматривать реакции аналогов комплекса Васка, например *транс*- $\text{IrY}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$, с алкилгалогенидами как реакции нуклеофильного замещения с образованием нестабильного, координационно-ненасыщенного первичного продукта, а именно:



Совершенно очевидно, что по чувствительности скоростей реакции к полярности растворителя и большим отрицательным энтропиям активации эти реакции похожи на реакции координационно-насыщенных соединений и указывают на значительное разделение заряда в переходном состоянии. Однако наличие пространственных факторов, влияющих на реакцию присоединения, говорит о том, что наша реакция, возможно, гораздо сложнее. Очень многие исследователи склонны считать, что в этом процессе присоединение и перегруппировка идут синхронно.

Реакция CH_3X с $[\text{IrY}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$, где X и Y — галогены, позволяет получать обычно *транс*-производные, если ее проводят в малоионизирующем растворителе, таком, как бензол, или в гетерогенных условиях, например по реакции газ — твердое тело:



Однако в более ионизирующих растворителях, таких, как метанол, процесс протекает намного менее стереоспецифично, и в результате реакции образуется ряд разнообразных продуктов. Образование некоторых из них можно объяснить, только предположив ряд предшествующих или последующих побочных реакций. Если реакция по своему механизму является в основном нуклеофильной и завершается образованием 5-координационного d^8 -комплекса

$\text{IrY}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2^+$ и X^- , тогда с точки зрения стереохимии процесса положение идентично наблюдаемому в реакциях замещения с I_d - или D -механизмом. Промежуточное соединение может образоваться другим способом, но расходование его в последующем превращении будет определяться теми же правилами. На основании того, что мы знаем о пространственных закономерностях октаэдрического замещения, можно предположить, что промежуточное соединение имеет конфигурацию тетрагональной пирамиды

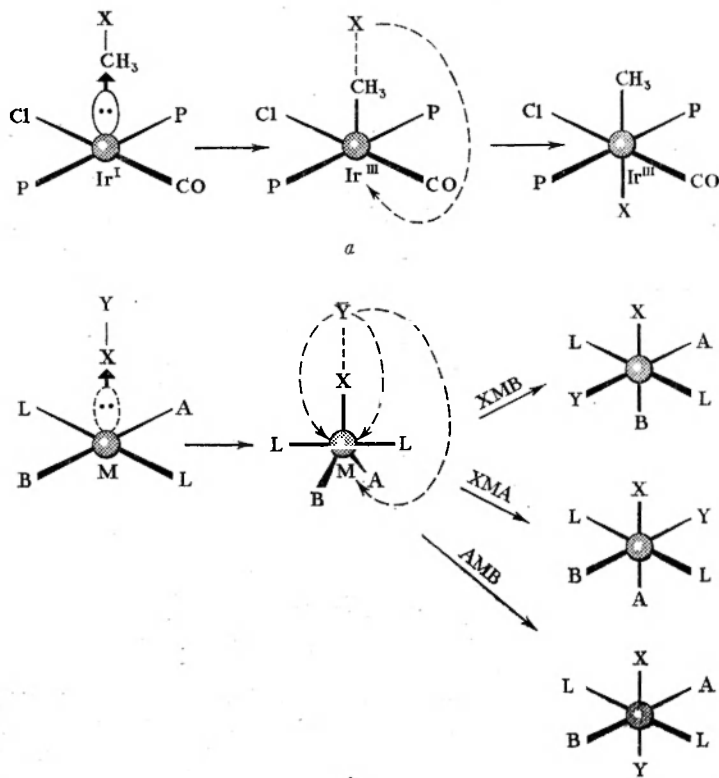


Рис. 10-2.

a — присоединение в *транс*-положение с сохранением первоначального расположения лигандов в промежуточном соединении Ir^{I} с конфигурацией тетрагональной пирамиды; *б* — *цис*- и *транс*-присоединение через промежуточное соединение с конфигурацией тригональной бипирамиды.

миды, и если относительное расположение лигандов в комплексе Ir(I) остается неизменным, метильная группа будет занимать положение в свободной вершине координационного полиэдра — октаэдра. Это может привести к *транс*-присоединению, наблюдаемому в неполярных растворителях (рис. 10-2). Промежуточное соединение конфигурации тригональной бипирамиды позволяет получать продукты и *цис*- и *транс*-присоединения (рис. 10-2), однако остается неясным, почему этот путь реакции представляется более предпочтительным в полярном растворителе. Альтернативное объяснение заключается в том, что время жизни промежуточного соединения конфигурации тетрагональной пирамиды в присутствии полярных растворителей увеличивается и становится достаточно большим для осуществления процесса псевдовращения. Может показаться бесспорным, что *транс*-присоединение несовместимо с механизмом присоединения-перегруппировки и его трехцентровым переходным состоянием. Однако существует мнение, что свойства симметрии орбиталей не исключают возможность *транс*-присоединения из трехцентрового переходного состояния (рис. 10-3). Такое предположение было

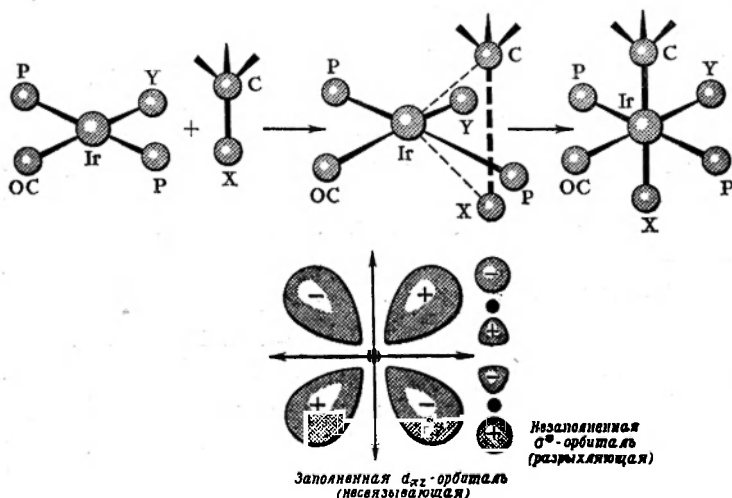
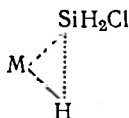


Рис. 10-3. Предполагаемое трехцентровое переходное состояние и диаграмма орбиталей для окислительного *транс*-присоединения.

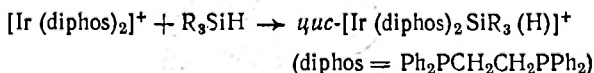
выдвинуто главным образом потому, что окислительное присоединение молекулы $\text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$ к *транс*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ всегда происходило в *транс*-положение и конфигурация у атома углерода сохранялась. Однако, пока экспериментальные данные не могут быть однозначно истолкованы, надежнее предположить, что простая бимолекулярная атака на атом углерода будет требовать линейного переходного состояния и инверсии.

Очень интересные данные можно получить при сравнении реакций окислительного присоединения молекул R_3CX и R_3SiX , поскольку, как мы видели в гл. 4, бимолекулярная нуклеофильная атака на атом кремния менее стереоспецифична и может иметь линейное и близкое к нему переходные состояния (в зависимости от электроотрицательности входящей и уходящей групп). К сожалению, невозможно сравнить непосредственно реакции с R_3CX и R_3SiX , так как H_3SiCl , а также H_2SiCl_2 и HSiCl_3 , как правило, присоединяются по связи $\text{Si}-\text{H}$, а не по связи $\text{Si}-\text{Cl}$.

Эти реакции скорее всего идут через трехцентровое переходное состояние



и возможно, что диэлектрическая проницаемость растворителя, т. е. способность его в большей или меньшей степени ионизовать растворенное вещество, может играть важную роль в определении направления реакции. Поскольку реакция



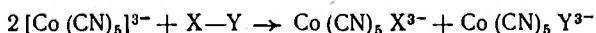
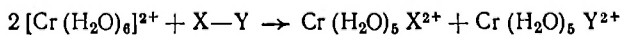
характеризуется большими отрицательными величинами энтропии, можно поставить вопрос об обоснованности соотношения между сильнополярными переходными состояниями в реакции окисления-присоединения и большими отрицательными энтропиями активации.

Кинетика и стереохимия окислительного присоединения, таким образом, свидетельствует о том, что существу-

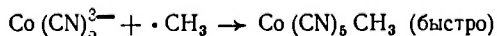
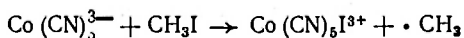
ет целая гамма оттенков в механизмах этих реакций. Так, механизм присоединения-перегруппировки требует координационной ненасыщенности, присоединения в *цис*-положение и неполярных трехцентровых переходных состояний с сохранением конфигурации у X и Y, в то время как нуклеофильное замещение требует полярного переходного состояния, которое является линейным и приводит к инверсии при $X = C$, что позволяет производить присоединение как в *транс*- так и в *цис*-положение, в том числе и с координационно-насыщенными реагентами. В настоящее время в этой области проводится очень большая работа, цель которой — установить, каким правилам подчиняется поведение реагентов в тех или иных условиях. Еще больше усилий потребуются для того, чтобы выяснить причины кажущихся исключений и аномалий.

10-2-3. Одноэлектронное окислительное присоединение

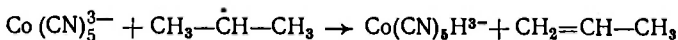
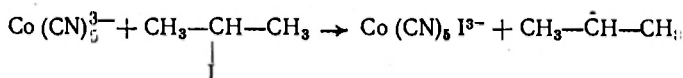
Рассмотренные до сих пор реакции являются примерами окислительно-восстановительных процессов, связанных с переходом двух электронов. Существуют, однако, две важные группы реакций, включающие окисление восстановителя с отрывом одного электрона. Это реакции $Cr(II) \rightarrow Cr(III)$ и $Co(II) \rightarrow Co(III)$, которые можно записать следующим образом:



Приведенные реакции аналогичны прямым некомплементарным реакциям окисления-восстановления, идущим по механизму внутрисферного окисления-восстановления, например:



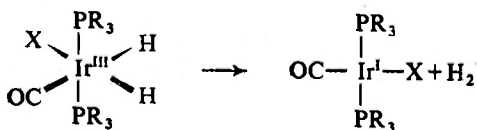
Очевидность образования «свободнорадикального» промежуточного состояния достаточно велика. Последующее превращение образовавшегося радикала может идти двумя путями, например:



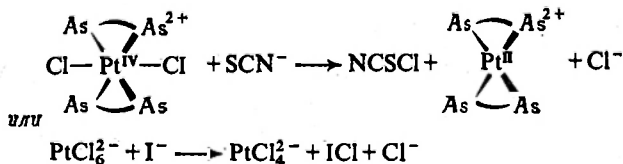
Наличие побочных реакций этого типа вместе с предварительными выводами, основанными на сопоставлении относительных реакционных способностей и эффектов замещения, полностью подтверждают одноэлектронный «свободнорадикальный» механизм.

10.3. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Реакция восстановительного элиминирования противоположна реакции окислительного присоединения. В принципе мы могли бы снова предположить существование двух предельных, наиболее отличающихся друг от друга механизмов реакции. Эквивалентом присоединению-перераспределению является мономолекулярный процесс: два лиганда соединяются с образованием молекулы, которая затем элиминируется из комплекса:



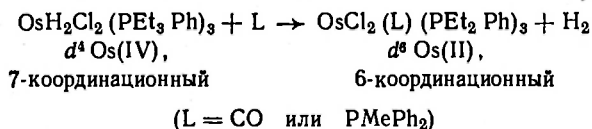
Эквивалентом нуклеофильному взаимодействию является бимолекулярная реакция, в которой происходит атака на координированный лиганд и последующее выделение комплекса низшей степени окисления:



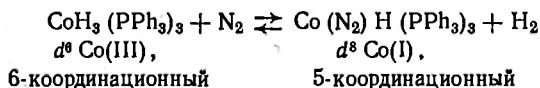
Хотя последовательные стадии реакции восстановительного элиминирования хорошо известны, они недостаточно изучены кинетически, за исключением тех случаев, когда

реакция окисления-присоединения изучалась в обратимых условиях. Поэтому слишком подробное обсуждение механизмов этих реакций является преждевременным; однако в настоящее время считается, что реакции рассматриваемого типа идут по предсказанным путям.

Гидридные комплексы, содержащие более одного гидрид-иона, могут вступать в реакции восстановительного элиминирования, в которых молекула водорода выделяется в результате введения в комплекс какого-либо нового лиганда. Так, например,



Обратимые реакции, в которых участвуют азот и водород, в настоящее время интенсивно изучаются в экономически (пока!) бесполезном поиске эффективных способов фиксации азота:



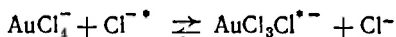
Эти реакции попадают в ту же категорию. Действительная роль лиганда L в промотировании процесса неясна, и было бы крайне интересно узнать, требуется ли воздействие на атом металла до того, как произойдет диссоциация H_2 .

10-4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

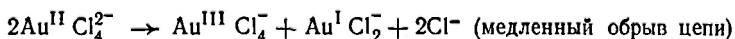
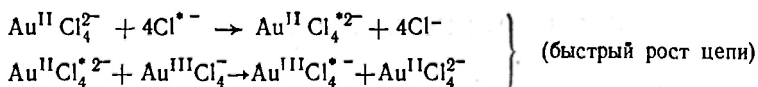
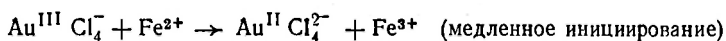
В этом разделе мы рассмотрим такие процессы, в которых один или более лигандов, находящихся в координационной оболочке, замещаются другими лигандами, пришедшими извне, причем замещение протекает в условиях, допускающих временное изменение в степени окисления реакционного центра. Из приводимых ниже примеров следует, что существует целый ряд случаев, когда это действительно может иметь место.

10-4-1. *Временное изменение степени окисления центрального атома в процессе получения комплекса, который гораздо более лабилен к реакциям замещения, чем исходное соединение

Пример такой реакции был найден много лет назад Таубе и Ричем:



Они изучили эту реакцию и показали, что для получения воспроизводимых результатов необходимо обращать особое внимание на очистку реагентов и растворителей. Кроме того, было также установлено, что каталитический процесс, ответственный за невоспроизводимые результаты, является процессом одноэлектронного восстановления до лабильного Au(II) и реакция идет по цепному механизму, в частности, в присутствии Fe^{2+} :

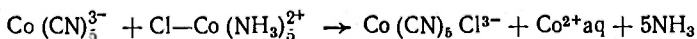
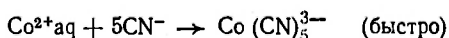


В данном случае цепь является длинной, и для каждого окисляющегося иона железа наблюдалось около 10^4 актов обмена. Реакции такого типа изучены экспериментально не слишком хорошо; необходимо провести очень большую работу хотя бы только для того, чтобы воспроизводимость результатов была достаточно хорошей. По-видимому, во многих исследованиях, в которых, чтобы можно было получить воспроизводимые результаты, необходимо было уделять много внимания очистке реагентов и растворителей, имели место каталитические процессы этого типа. Фотохимически индуцированные реакции замещения в комплексах переходных металлов часто идут таким образом, что фотохимически возбужденное состояние является неустойчивым по отношению к реакциям замещения и существует столько времени, сколько необходимо для того, чтобы один или несколько лигандов в комплексе могли

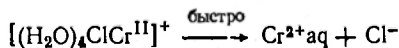
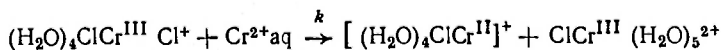
быть замещены. Предполагают, что фотокаталитический обмен $\text{PtCl}_6^{2-} \rightarrow \text{Cl}^{*-}$ идет как цепная реакция, включающая стадии образования Pt(III) , изоэлектронной с Au(II) .

10-4-2. Замещение как результат переноса мостиковой связи в реакции окисления-восстановления

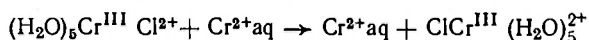
Этот тип реакции до некоторой степени близок к рассмотренному выше, поскольку по крайней мере одно координационное место в комплексе, катализирующем реакцию окисления-восстановления, лабильно по отношению к замещению. Можно привести очень много примеров таких реакций, некоторые из которых уже упоминались в предыдущих главах. Катализируемая двухвалентным кобальтом реакция замещения NH_3 -группы на CN^- в ионе $\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ заканчивается образованием $\text{Co(CN)}_5\text{Cl}_3^-$, даже если Cl^- является наиболее лабильным лигандом в исходном веществе. В этом случае Co(II) является неустойчивым по отношению к реакциям замещения и образует очень сильный восстановитель Co(CN)_5^{3-} , который и восстанавливает исходный комплекс Co(III) :



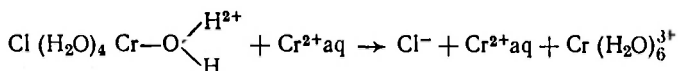
Другим примером может служить катализируемая Cr(II) реакция аквотации путем замещения одного из хлорид-ионов в $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$. Скорость этой реакции подчиняется простому закону для скорости реакции второго порядка (наряду с самопроизвольной реакцией первого порядка) $\text{скорость} = k [\text{CrCl}_2^+] [\text{Cr}^{2+}]$. Реакция является обычным окислительно-восстановительным процессом, происходящим во внутренней оболочке комплекса и связанным с образованием единичного мостика:



Согласно результатам определений, константа скорости замещения хлорид-иона на H_2O действительно является константой скорости реакции окисления-восстановления. Следует заметить, что таким путем нельзя катализировать замещение оставшегося хлорид-иона, поскольку реакция

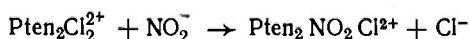


не ведет к полному химическому превращению. Катализируемая Cr^{2+} реакция замещения хлорид-иона в $\text{CrCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ идет очень медленно по сравнению с такими процессами, в которых хлор не образует мостиковой связи, а именно:

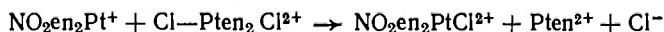
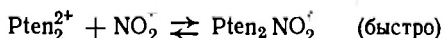


Это очень сильное основание, оно действует как катализатор потому, что OH -группа образует гораздо более эффективную мостиковую связь, чем OH_2 -группа.

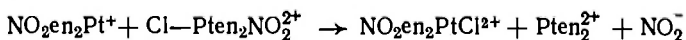
Катализируемые $\text{Pt}(\text{II})$ реакции замещения в комплексах $\text{Pt}(\text{IV})$ происходят подобным же образом, за исключением того, что в исходном комплексе только два из шести октаэдрических положений лабильны по отношению к реакции замещения, т. е. реакция превращения комплекса может происходить по этим положениям. Так, например, реакция



катализируется Pten_2^{2+} путем окислительно-восстановительного процесса во внутренней сфере.



Поскольку NO_2^- в этой реакции является гораздо менее эффективным мостикообразующим агентом, второй ион хлора вытеснить по этому механизму нелегко

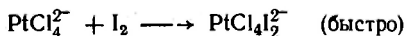
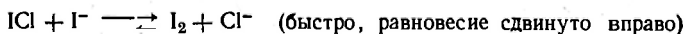
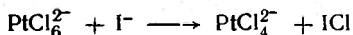


т. е. добиться полного замещения не удается.

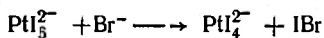
10-4-3. Замещение путем обратимого окислительного присоединения

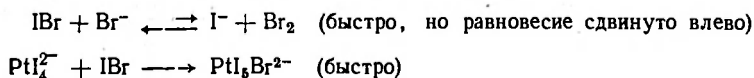
При обсуждении простого процесса замещения было отмечено, что замена одного лиганда другим включает временное изменение координационного числа реакционного центра. Поскольку окислительное присоединение приводит к увеличению координационного числа, а восстановительное элиминирование — к его уменьшению, комбинация двух этих процессов при условии, что присоединяемая молекула XY не идентична элиминируемой молекуле XY' , приведет в итоге к замещению Y' на Y . Очевидно, действительный путь реакции определится тем, что является более вероятным — окисление или восстановление.

В случае d^6 -комплексов $Pt(IV)$, которым не особенно свойственно простое замещение, окисления не произойдет а возможность восстановления вполне реальна. Так, например, было показано, что реакция $PtCl_6^{2-}$ и иодид-иона протекает через стадию образования двух промежуточных соединений $PtCl_4I_2^{2-}$ и $PtCl_2I_4^{2-}$ и что иных промежуточных соединений не наблюдается. В то же время $PtI_6^{2-} + Br^-$ дают PtI_5Br^{2-} . Все эти наблюдения, а также подчинение этих реакций простой кинетике второго порядка можно объяснить, предположив ряд обратимых реакций восстановительного элиминирования, таких, как

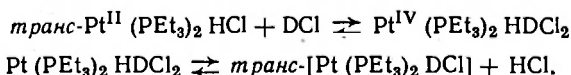


(Замещение I^- в $PtCl_4^{2-}$ также возможно, и оно может привести к образованию дополнительного числа промежуточных соединений. Это поставило бы реакцию в категорию (1), т. е. более легкое замещение в промежуточном соединении с другим координационным числом.) Однако в тех случаях, когда менее электроотрицательный галоген замещался более электроотрицательным, наблюдались «лишние» промежуточные соединения.

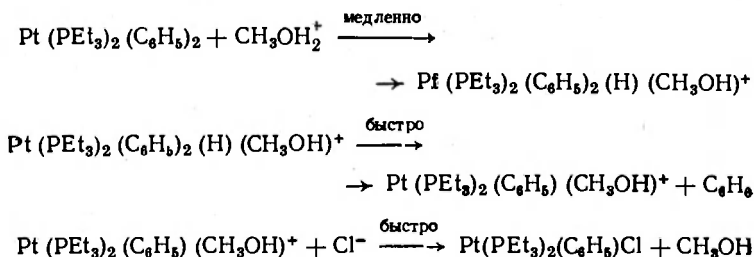




В некоторых реакциях замещения в комплексах Pt^{II} первая стадия — окислительное присоединение. Так, например, реакция замещения водорода на дейтерий в *транс*- $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ катализируется кислотой и очень сильно зависит от природы аниона. Этот процесс легко протекает в неполярных растворителях, а кинетика его указывает на следующий механизм:



Подобный механизм предполагается также во многих реакциях, происходящих с разрывом связи металл — углерод; так, например, *транс*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ реагирует с HCl в метаноле с образованием *транс*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}] + \text{C}_6\text{H}_6$. Скорость реакции $= k[\text{комплекс}][\text{H}^+]$ и не зависит от концентрации хлорид-иона. Нуклеофильное замещение при этом исключается, и предполагается, что скоростьопределяющей стадией является присоединение CH_3OH_2^+ :



Этот механизм, по-видимому, предпочтителен по сравнению с механизмом прямого электрофильного воздействия на атом углерода. Такой же механизм обратимого окислительного присоединения можно приписать различным стадиям некоторых катализируемых металлами реакций с участием лигандов (или потенциальных лигандов). Некоторые из реакций такого типа рассматриваются в следующей главе.

Задания

- 10-1. Если не содержащий примесей солей Co(II) *транс*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ реагирует с избытком водного KCN , первоначальным продуктом реакции является *транс*- $[\text{Coen}_2\text{OHCl}]\text{Cl}$, однако, если используется недостаточно чистый комплекс, основным продуктом является $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-}$. Как это можно объяснить?
- 10-2. В присутствии избытка иодид-иона PtBr_6^{2-} образует PtI_6^{2-} , а *транс*- $[\text{PtBr}_4\text{I}_2]^{2-}$ и *транс*- $[\text{PtBr}_2\text{I}_4]^{2-}$ могут быть идентифицированы как промежуточные соединения. Обратная реакция $\text{PtI}_6^{2-} + \text{Br}^-$ не связана с образованием таких же промежуточных соединений. Предложите возможный механизм процесса. [См., Bounsall E. J., Hewkin D. J., Hopgood D., Poe A. J., Inorg. Chim. Acta, 1, 281 (1967).]
- 10-3. В присутствии $[\text{Pten}_2]^{2+}$ скорость реакции *транс*- $[\text{Pten}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ и NO_2^- подчиняется следующему закону: скорость $= k[\text{Pt(IV)}][\text{Pt(II)}][\text{NO}_2^-]$. Предложите приемлемый механизм реакции. Объясните, почему продуктом реакции является *транс*- $[\text{Pten}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^{2+}$ и почему таким путем нельзя получить динитро-комплекс. [См. Ellison H. R., Basolo F., Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., 83, 3943 (1961.)]

КАТАЛИЗ. ВЫВОДЫ

11-1. КАТАЛИЗ

До сих пор основное внимание в этой книге уделялось чисто теоретическим аспектам рассматриваемых проблем, мы ограничивались обсуждением основных вопросов: Как происходит химическое превращение? Какие факторы регулируют его? и т. д. Мы пытались дать ответы на эти вопросы и систематизировать ответы, основываясь на представлениях об изменении координационного числа, координационной геометрии и степени окисления в процессе химического превращения. Однако мы не старались установить связь между подобной информацией и, например, проблемами использования неорганических комплексов как катализаторов реакции полимеризации, применяемых в промышленности с целью синтеза соединений со специфическими свойствами, или катализаторов полимеризации пропилена в стереоспецифические полимерные формы. Интересно, что умение деполимеризовать такие полимеры, стереоспецифически или нет, может оказаться даже более важным, чем решение прямой задачи, так как поможет найти способы борьбы с засорением окружающей среды отработанными полимерными материалами. Было бы неразумно полагать, что, вооружившись лишь знанием фундаментальных основ и идеальных моделей процессов, можно тотчас же покинуть академическую башню из слоновой кости и применить наши знания для решения мировых проблем. Если мы посмотрим на реальный мир, то увидим, что нас опередили и что самое большее, что мы сможем сделать, — это объяснять механизмы реакций, найденные в большинстве случаев эмпирическим путем (иногда даже случайно), но тем не менее с успехом применяемые в течение многих лет. Можно совершенствовать методики проведения этих реакций или даже придумывать новые их варианты, однако,

как это обычно бывает, сначала реакцию начнут применять и лишь после этого изучать.

Основная задача, которую ставили перед собой авторы книги, по существу решена — мы рассмотрели все те вопросы, которые считали важными. Однако нам представляется интересным показать, как, используя рассмотренные нами простые реакции, можно осуществить чрезвычайно важные процессы, которые могут дать определенный экономический эффект. Мы должны также помнить, что ионы металлов входят во многие биологические системы и активный центр такой системы можно рассматривать как металлокомплекс. Термин «реакции координированных лигандов» можно применить к реакциям, протекающим в системах, играющих важную роль во многих процессах, таких, например, как перенос кислорода (гемоглобин включает комплекс железа с макроциклическими тетраденатными лигандами, в котором атомами-донорами служат атомы азота), фотосинтез (хлорофилл — магниевый комплекс другого макроциклического тетраденатного лиганда, роль атома-донора в нем также выполняет азот) и многие ферментативные процессы.

Чтобы можно было получить представление о некоторых идеях, интересных не только для узких специалистов, для краткого обзора мы выбрали четыре темы, не имеющие непосредственного отношения к биологии.

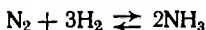
11-2. ФИКСАЦИЯ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА: ПРОБЛЕМА, КОТОРАЯ ВСЕ ЕЩЕ ЖДЕТ СВОЕГО РЕШЕНИЯ

Восемьдесят процентов атмосферы составляет азот, который так и хочется использовать как превосходное сырье для синтезов азотсодержащих веществ. Некоторые организмы без всякого труда связывают атмосферный азот при обычных температуре и давлении.

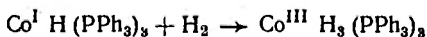
Простейшая фиксация азота — образование соединений с кислородом или водородом — приводит к получению термодинамически стабильных продуктов, однако при этом во всех случаях молекула азота должна расщепляться по линии связи $N \equiv N$ (225,8 ккал · моль⁻¹).

Эта затрата энергии компенсируется в результате образования новых связей в стабильных продуктах реакции, но тем не менее энергии активации простых процессов связывания азота оказываются высокими, а фактические скорости реакций образования продуктов фиксации — низкими.

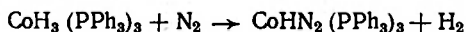
Синтез аммиака из водорода и азота термодинамически разрешен; для реакции



изменение свободной энергии благоприятно ($\Delta G_{298}^\circ = -3,9$ ккал·моль⁻¹) и равновесие при комнатной температуре сдвинуто вправо. Однако скорость, с которой это равновесие достигается, бесконечно мала, поскольку до тех пор, пока не образуются конечные продукты, путей компенсации энергии разрыва связи $\text{N} \equiv \text{N}$ не существует. (Связь $\text{H} - \text{H}$, $\Delta G_{298}^\circ = 103$ ккал·моль⁻¹, доставляет в этом отношении меньше хлопот.) Повышая температуру, можно увеличить скорость реакции, но при этом положение равновесия сдвигается влево, и чтобы вновь сдвинуть его вправо, необходимы высокие давления. В процессе Габера применяются малоэффективные катализаторы, работающие не слишком активно, несмотря на довольно высокие температуры (около 400—550°C), вследствие чего возникает необходимость в применении давлений в 100—1000 атм. Прикладная цель исследований по проблеме связывания атмосферного азота, которые проводятся в настоящее время, заключается в том, чтобы, используя соответствующие катализаторы, достигнуть высокой степени превращения при комнатной температуре и атмосферном давлении. Преодолев этот этап, сравнительно несложно перейти от простейшей реакции между азотом и водородом к реакциям с участием азота, ненасыщенных органических молекул, водорода и окиси углерода, позволяющим получить множество органических соединений. Как мы видели в предыдущей главе, достоверно установлено, что вследствие активации водорода связь $\text{H} - \text{H}$ разрывается в процессе окислительного присоединения. Так, реакция.



протекает с разрывом связи Н — Н. Реакция



также протекает довольно легко, но азот при этом остается координированным в виде N_2 , следовательно, требуемая для разрыва связи $\text{N} \equiv \text{N}$ энергия активации не достигается. В настоящее время описано большое число комплексов с молекулярным азотом (N_2 изоэлектронен CO). Конечно, $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^-$ является процессом двухэлектронного восстановления (встречающимся достаточно часто), а $\text{N}_2 \rightarrow \rightarrow 2\text{N}^{3-}$ — процесс шестиэлектронного восстановления, и он должен быть либо многоступенчатым, либо протекать с участием катализатора, способствующего достижению такой степени окисления. В первую очередь целесообразно изучить такие металлы, которые в низших степенях окисления образуют комплексы с молекулярным азотом, а в высших — нитридные комплексы. Именно поэтому ведется много работ по исследованию комплексов металлов триады Fe, Ru, Os.

Определенный успех был достигнут при изучении переходных элементов, расположенных в начале периодов, причем по крайней мере на первых порах в этих работах полностью доминировал эмпирический подход. Смесь $\text{Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ в эфире поглощает азот при комнатной температуре с расщеплением связи $\text{N} \equiv \text{N}$, однако аммиак при этом образуется не легко, исследователи бывают счастливы, если удастся добиться выхода 1 молекулы аммиака на 1 атом металла. Был испробован целый ряд комбинаций комплексов переходных металлов и металлоорганических восстановителей, и хотя первая часть задачи — разрыв связи азот — азот при комнатной температуре — была до известной степени выполнена, вторая часть задачи, а именно превращение «активированного» азота в соответствующее соединение после регенерации катализатора, должна быть еще решена.

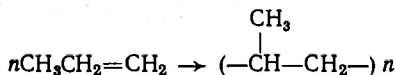
Исследование белка, нитрогеназы, являющегося ферментом *Asotobacter vinelandii*, показывает, что в нем присутствуют Mo, Fe и серусодержащие лиганды, необходимые для фиксации азота. Сравнительно недавно опубликована работа, авторы которой изучали способность не-

которых специально составленных смесей связывать азот; ими, в частности, была изучена смесь молибдата натрия 1-тиоглицерина и сульфата железа(II) с добавкой боргидрида натрия. То, что эти смеси способны связывать азот, — явление само по себе удивительное, и работы в этом направлении до некоторой степени сродни попыткам изготовить хронометр из железа, меди, золота, кремния и т. д., исходя только из того, что части разбитых часов состоят из этих элементов. В общем нам еще очень далеко до процесса, в котором исходными реагентами были бы азот и водород, а конечным продуктом каталитической реакции — аммиак.

Любая каталитическая система для получения аммиака при низкой температуре и низком давлении должна быть очень дешевой, чтобы конкурировать с процессом Габера, где основные затраты связаны с использованием установок высокого давления. Столкнувшись с проблемой нового и простого в аппаратурном отношении производства, современная промышленность аммиака не так-то легко согласится с перспективой отказа от дорогостоящего оборудования, и предполагаемая прибыль должна быть очень велика, чтобы такой отказ был бы возможен. Поэтому более вероятно, что новый удачный метод связывания азота будет использоваться для прямого синтеза азотсодержащих органических соединений.

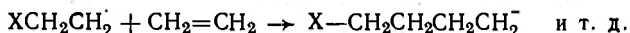
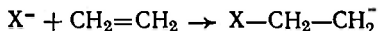
11-3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ

В отличие от N_2 олефины являются химически активными веществами, и проблема состоит в том, чтобы не просто катализировать реакцию, а провести ее направленно. Полимеризация является процессом термодинамически разрешенным, например для



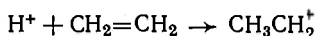
$\Delta H = -20$ ккал/моль полипропилена. Она может протекать по ионному или свободнорадикальному механизму.

1. Анионная полимеризация

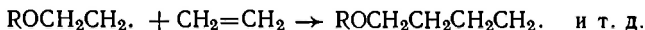
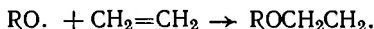
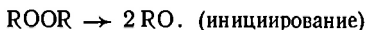


(Этот механизм реализуется редко, так как лишь незначительное число нуклеофильных частиц притягивается нормальной олефиновой связью).

2. Катионная полимеризация



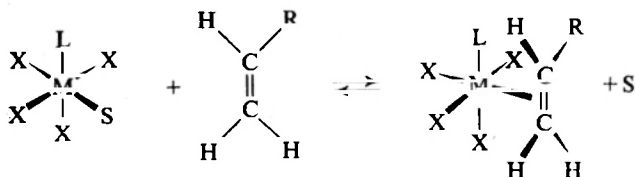
3. Свободнорадикальная полимеризация



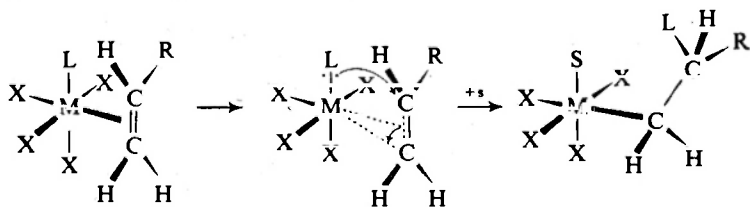
Этилен сам по себе является плохим примером, поскольку он очень неохотно вступает в эти реакции: олефиновая связь требует активации соответствующими заместителями.

После того как Циглер установил, что алюминийтриалкилы, являющиеся потенциальными кислотами Льюиса (акцепторами электронных пар), реагируют с этиленом с образованием олигомеров, т. е. полимеров, состоящих из нескольких мономерных частиц, начала развиваться новая область каталитической химии и были разработаны так называемые катализаторы Циглера — Натта. Это каталитические системы, в которых добавление галогенида переходного металла к большой группе металлоорганических соединений приводит к образованию гетерогенных катализаторов, в присутствии которых обычно неактивный этилен не просто полимеризуется, а образует полимерный материал, упорядоченно построенный, с высоким молекулярным весом, почти кристаллический и с высокой плотностью. Пока ученые бились над выяснением механизма или пытались хотя бы идентифицировать каталитически активные вещества, уже был разработан процесс, позволяющий получать полиэтилен, полипропилен и т. д. в очень больших масштабах.

Основные особенности механизма совершенно ясны. Каждая следующая мономерная молекула олефина «встраивается» в растущую полимерную цепь в точке «прикрепления» ее к атому металла в катализаторе. В катализаторе обязательно должен присутствовать активный лабильный центр, около которого может быть расположена участвующая в наращивании цепи молекула олефина. Это наводит на мысль, что первоначальное связывание олефина подобно тому связыванию, которое имеет место в устойчивых олефиновых комплексах переходных элементов последующих групп периодической системы.

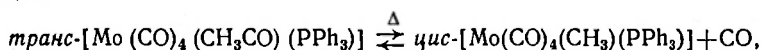


Важным для катализа шагом является изменение типа связи от первоначального π -взаимодействия к σ -связи $M-C$, которое сопровождается эффективным перемещением лиганда L от M к C .

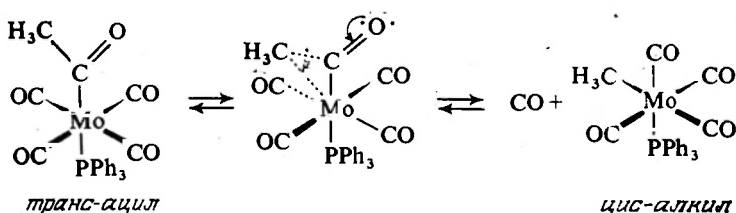


Процесс перемещения (или включения) лиганда в этой реакции специально не изучался, однако в других исследованиях ему уделялось большое внимание, так как перемещающийся лиганд может быть представителем большого числа функциональных групп, в связи с чем этот тип реакции может найти более широкое применение, чем реакция полимеризации олефинов. Различие между перемещением и включением лиганда заключается в том, что при перемещении лиганда, как показано выше, цепь растет в направлении к *цис*-положению, которое было занято

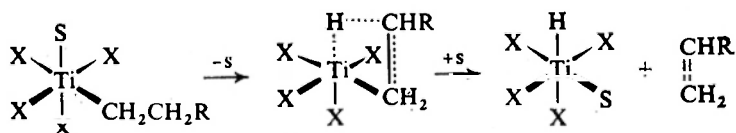
входящим мономером, в то время как в случае включения лиганда она остается в прежнем положении. Продемонстрировать это различие можно путем использования меченого комплекса. Так было сделано, например, в реакции



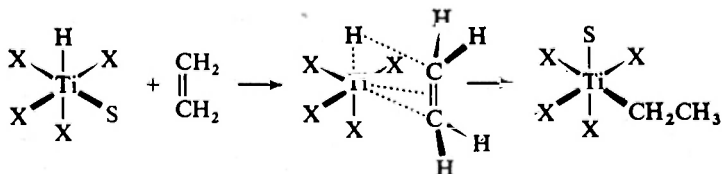
где трифенилфосфин действует как «метка»:



Показано также, что акт перехода лиганда требует одновременного вступления другого лиганда или сольватирующей молекулы растворителя в координационную сферу иона металла, которые должны занять образующееся свободное место. Нормальным путем для разрушения цепи является процесс, обратный процессу перемещения (включения) лиганда, который сопровождается расщеплением связи C — H, а не C — C:



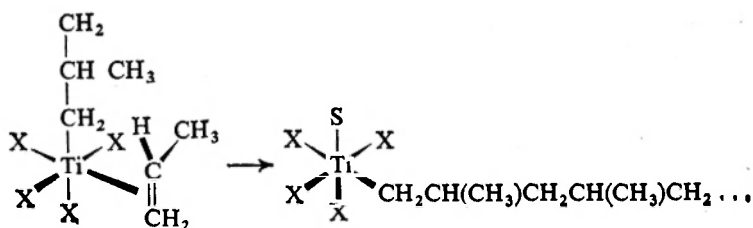
При этом катализатор сохраняет форму, необходимую для того, чтобы начать строительство новой цепи:



Средняя длина цепи зависит от того, образуется ли гидрид — конечная стадия образования цепи — или же имеет место включение олефина (перемещение алкина) — процесс роста цепи. Алкильный полимер можно отделить от катализатора реакций с протолитическим агентом, но после этого катализатор необходимо восстановить.

Эффективность катализатора в очень большой степени зависит от природы лигандов, расположенных вокруг реакционного центра (насколько это важно, было показано на примере гетерогенных катализаторов Циглера — Натта). Необходимо, чтобы связь металл — олефин была достаточно сильной, чтобы притянуть олефин к реакционному центру, и в то же время σ -связь металл — углерод должна быть достаточно слабой, чтобы позволить свободное перемещение лиганда. Интересно отметить, что катионная полимеризация олефинов с использованием простых протонных кислот или кислот Льюиса в качестве катализаторов возможна только тогда, когда в молекуле олефина существуют активирующие заместители. В то же время катализаторы Циглера — Натта более эффективны в тех случаях, когда молекулы олефина не обременены большим числом заместителей, — здесь сказывается влияние как электронных, так и пространственных факторов. Как уже говорилось выше, этилен трудно полимеризуется классическими методами, в то время как в присутствии катализаторов Циглера — Натта полимеризация идет легко.

Когда полимеризуют пропилен $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, очень важен выбор ориентации каждого мономера по отношению к растущей цепи. При использовании катализаторов, являющихся протонными кислотами или кислотами Льюиса, обычно образуются маслянистые или воскообразные продукты со сравнительно низким молекулярным весом, поскольку перенос протона, включающий и растущий ион карбония, ведет к интенсивному разветвлению цепи. Катализаторы Циглера — Натта предотвращают процесс разветвления цепи, исключая необходимость образования карбониевого иона. Более того, мономеры олефина будут выстраиваться одинаковым образом, так как при каждом акте внедрения мономера образуется связь между металлом и атомом углерода, замещенным в малой степени, и цепь растет в направлении другого конца двойной связи



Затем происходит «выбор» среди фактически существующих конфигураций заместителей вокруг четвертичного атома углерода. Метильные группы могут быть беспорядочно ориентированы относительно полимерной цепи (атактическая конфигурация) или же расположение их может быть упорядочено. Двумя простейшими случаями регулярного расположения являются следующие: все третичные углероды имеют либо одинаковую (изотактическую), либо чередующиеся конфигурации (синдиотактическую). В обоих случаях упорядоченная структура и отсутствие разветвления цепи характерны для «кристаллического» полимера с относительно высокой плотностью, твердостью, точками плавления и размягчения (рис. 11-1). То обстоятельство, что под воздействием некоторых катализаторов Циглера — Натта образуется изотактический полипропилен, объясняют существованием вакансий — «узловых пустот» (например, недостающий ион хлора) на поверхности, примыкающей к металлу — каталитическому центру. Это позволяет метильной группе «уютно устроиться» в узле и гарантировать молекуле пропилена при вхождении в растущую цепь всегда одну и ту же ориентацию. Механизм реакции также требует, чтобы растущая цепь возвращалась к своему первоначальному положению на поверхности до того, как присоединится следующая молекула мономера.

Обычно без гетерогенных катализаторов получить изотактический полимер очень трудно. Растворимые гомогенные катализаторы, как правило, дают атактические полимеры. Однако оказалось возможным получить гомогенные катализаторы, которые дают синдиотактические полимеры при низких температурах. Катализатор, представляющий

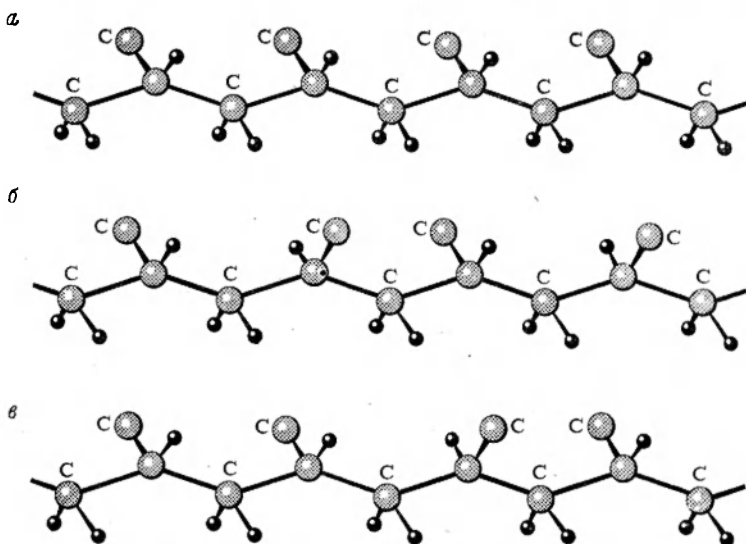


Рис. 11-1. Линейные полимеры пропилена.

а — изотактический — все атомы углерода в цепи имеют одинаковые конфигурации; *б* — синдиотактический — правильное чередование конфигураций; *в* — атактический — упорядоченность в чередовании конфигурации отсутствует.

собой раствор VCl_4 в гексане, к которому добавлен $AlEt_2Cl$, оказался очень эффективным, особенно в присутствии основания Льюиса (такого, как анизол) и при проведении реакции ниже $-80^\circ C$. Механизм действия этого катализатора, как предполагают, точно такой, как описанный выше; единственное отличие состоит в необходимости присутствия лиганда Y для ориентации (посредством стерических эффектов) молекулы пропилена и использовании низкой температуры для ограничения вращения вокруг связи $V-C$ растущего полимера (рис. 11-2). Именно чередование положения растущей цепи между двумя позициями относительно лиганда Y вызывает чередование звеньев в конфигурации полимерной цепочки.

Другой вид олигомеризации — олигомеризация алкинов — был впервые разработан Реппе, который использовал в качестве катализаторов комплексы никеля(II) с бидентатными лигандами, такими, как ацетилацетон, сали-

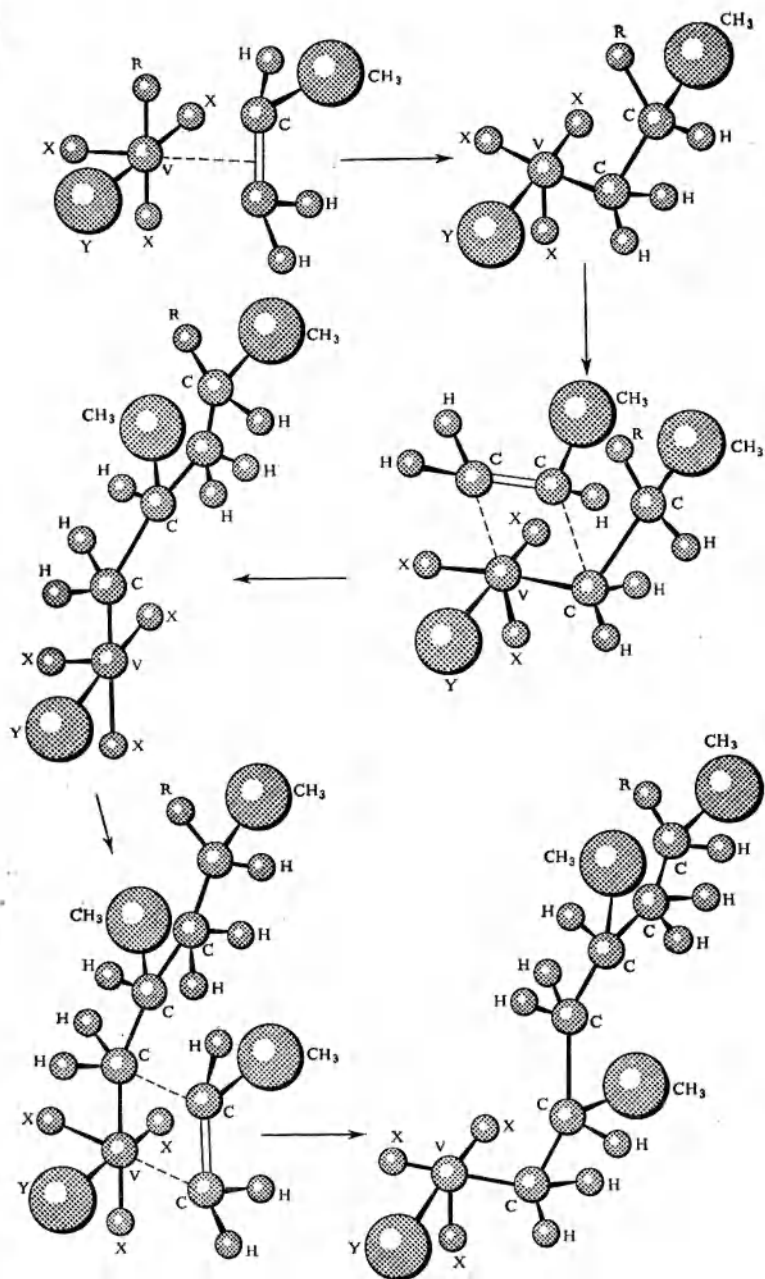


Рис. 11-2. Образование синдиотактического полимера как результат миграции лиганда. На ориентацию входящего мономера определяющее влияние оказывает величина лиганда Y.

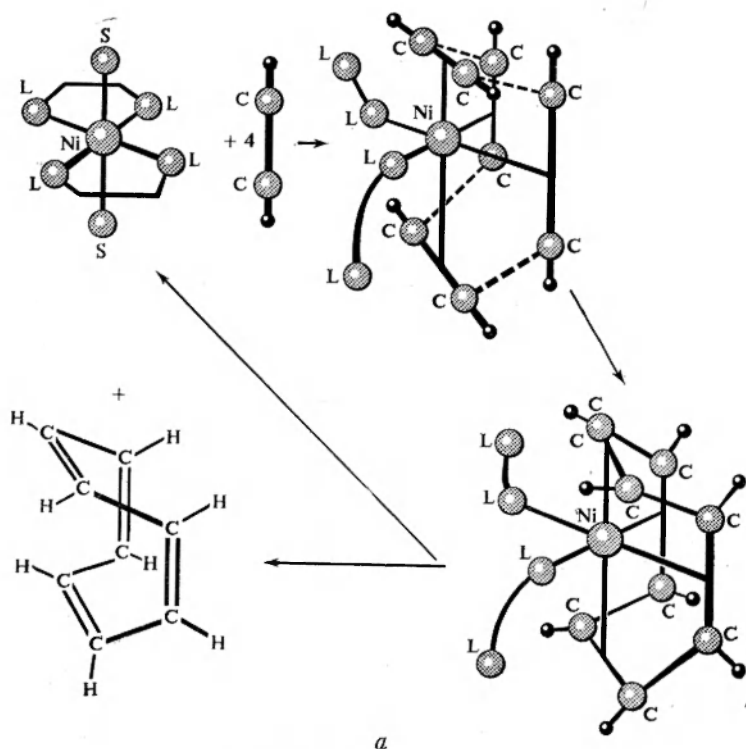
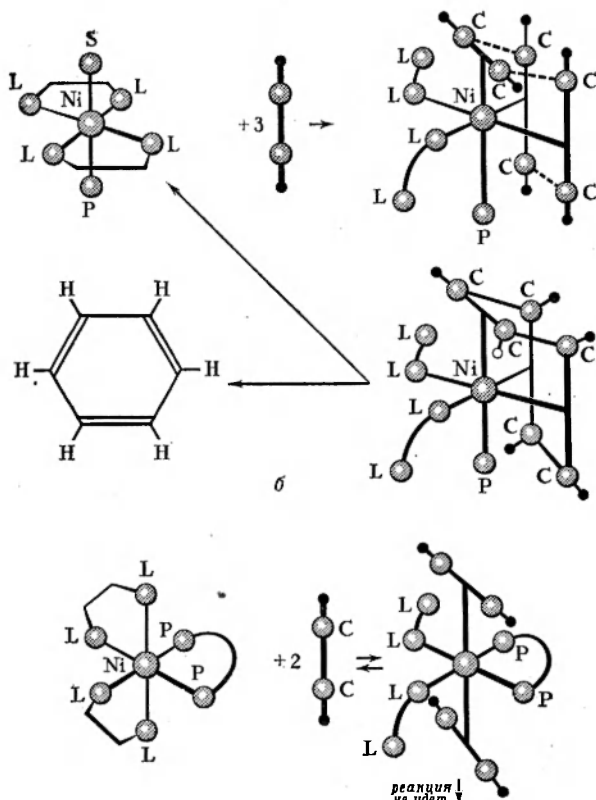


Рис. 11-3. Каталитическая тетрамеризация и
 а — четыре свободных места → циклооктатетраен; б — три свободных места

цидальдегид и т. д. Замещение происходит быстро (разумное требование применительно к каталитическим реакциям), если никель в катализаторе остается октаэдрическим (или тетраэдрическим) и сохраняет высокоспиновую электронную конфигурацию. В этом случае можно получить циклооктатетраен путем тетрамеризации ацетилена — процесс, который, вероятно, разочаровал бы нас, поставь мы перед собой цель катализировать таким способом образование бензола и найти каталитический путь синтеза аро-



тримеризация ацетилена, катализатор — комплекс Ni(II).

→ бензол; σ — два свободных места в *транс*-положении → реакция не идет.

матических углеводородов. Считается, что 4 молекулы ацетилена занимают 4 из 6 координационных центров вокруг атома металла, одновременно происходит перегруппировка связей, ведущая к циклизации (рис. 11-3). Это предпочтительнее поэтапной реакции олигомеризации, которая приводит к образованию большого числа продуктов. Реакцию можно модифицировать (имея в виду нашу первоначальную цель) добавлением конкурирующего лиганда. Трифенилфосфин в сочетании с катализатором

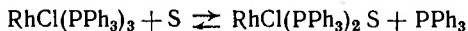
(в соотношении 1:1) подавляет образование циклооктатетраена, и взамен его образуется бензол. Это полностью согласуется с представлением о наличии лишь трех координационных мест. Бидентатные ингибиторы, такие, как $\text{Rh}_2\text{PCN}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, rhen , bipu , полностью разрушают катализатор, и дальнейшая полимеризация становится невозможной. Это наводит на мысль о том, что в присутствии таких лигандов в комплексе остаются незанятыми лишь два *транс*-положения и что ацетиленовые молекулы, занимающие их, не могут взаимодействовать друг с другом.

Такой тип олигомеризации представляет значительный интерес в связи с тем, что при соответствующем выборе катализатора и алкена можно осуществить синтез самых разных соединений с сопряженными двойными связями. Циклодимеризация и тримеризация диолефинов, таких, как бутadiен, с образованием циклооктадиена и циклодodeкатриена, может быть катализована комплексами никеля(0), и простейшее вмешательство в этот процесс — блокирование координационных положений подходящими лигандами — позволяет получать самые различные соединения. В большинстве работ по полимеризации подбор новых катализаторов является скорее искусством, чем наукой. Катализаторы, сами по себе, однако, от этого нисколько не пострадали; они выполняют свою работу так же хорошо, как если бы они были целенаправленно синтезированными веществами с известными составом и структурой.

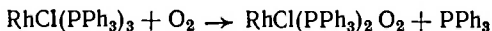
11.4. ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ

Присоединение водорода к олефинам играет важную роль в ряде процессов, однако оно требует присутствия катализаторов и очень часто высокого давления водорода. В последние годы были получены гомогенные катализаторы, которые являются чистыми, часто селективными, и поскольку они сохраняют свою молекулярную целостность, то позволяют детально изучить механизм гидрирования. Типичным катализатором, применяемым сейчас для этой цели, является $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, который, будучи лабильной формой $\text{Rh}(\text{I})$, очень чувствителен к окисли-

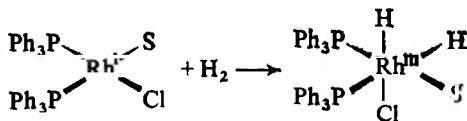
тельному присоединению. На примере механизма катализа реакции гидрирования этим катализатором можно продемонстрировать последовательность различных отдельных ступеней, которые уже обсуждались в предыдущих главах. Изучение кинетики реакции показывает, что скорость реакции гидрирования тормозится избытком трифенилфосфина, и предравновесный сольволиз можно представить следующим образом:



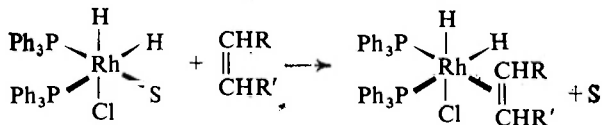
Первые результаты определения молекулярного веса этого катализатора в бензоле наводили на мысль, что равновесие сильно смещено вправо (что противоречило кинетическим наблюдениям). Однако позднее было показано, что необычный молекулярный вес обусловлен присутствием кислорода и реакцией



Следующей стадией реакции является окислительное присоединение водорода с образованием *цис*-дигидридора(III):

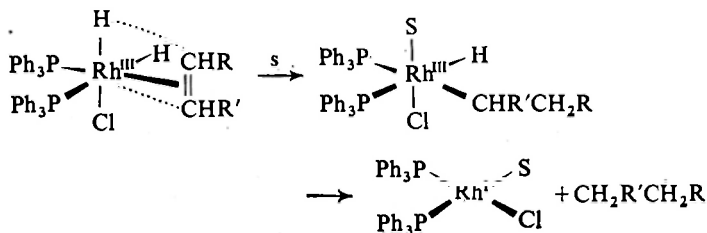


Молекула растворителя, сама по себе связанная неустойчиво, да еще активируемая сильным трансвлинием фосфина, легко замещается олефином, который присоединяется посредством π -связи:



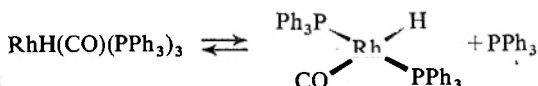
Убедительно показано, что в этом случае олефин действительно реагирует с окисленной формой катализатора и что побочная реакция, в которой олефин заменяет S или PPh_3

в комплексе Ph(I), не приводит к гидрированию. Перемещение атома водорода сопровождается изменением характера связи олефина ($\pi \rightarrow \sigma$), и одновременно или сразу же после этого происходит восстановительное элиминирование алкана и регенерация катализатора.

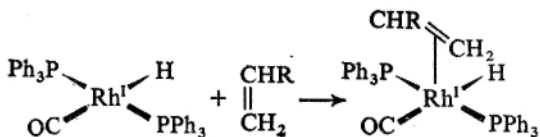


Скорость гидрирования очень сильно зависит от природы лиганда. В случае трифенилфосфина можно вдвое увеличить скорость, лишь значительно увеличив основность фосфина, как в $(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$. Заместитель, оттягивающий на себя электроны, как в $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$, значительно понижает скорость реакции (в 25 раз при гидрировании циклогексана). Ph_3As — менее эффективный лиганд по сравнению с фосфином, а комплекс Ph_3Sb вообще не является каталитически активным. Доводы, основанные на изменении валентности, не дают полного объяснения наблюдаемым фактам, и значительную зависимость скорости реакции от участвующих непосредственно в процессе лигандов можно объяснить тем, что облегчается процесс окисления или лабильности связей $\text{Rh}-\text{H}$ и $\text{Rh}-\text{C}$. Один из фосфиновых лигандов должен покинуть комплекс, и это открывает большие возможности для управления процессом, поскольку при значительном увеличении основности лиганда сольволитическая диссоциация затрудняется. В этом первоначальном сольволизе определенную роль, возможно, также играют стерические факторы, так как установлено, что менее объемистые триалкилфосфины дают менее эффективные катализаторы. RhClL_3 — эффективный, но отличающийся малой избирательностью катализатор гидрирования олефинов, а $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ проявляет каталитические свой-

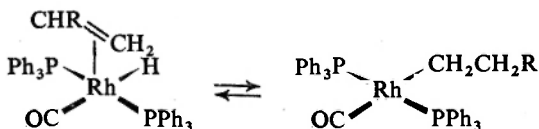
ства только применительно к тем олефинам, у которых $R' = H$. Объясняется это отчасти влиянием пространственных факторов, поскольку заместители в молекуле олефина будут «мешать» двум *транс*-фосфинам, а отчасти влиянием электронных факторов, так как лиганд CO конкурирует с π -связанным лигандом в *транс*-положении, и только наиболее «алчные» олефины (т. е. концевые олефины) могут конкурировать с ним. Механизм этой каталитической реакции значительно отличается от рассмотренного. Первый этап — потеря фосфина:



В отличие от предыдущего случая два оставшихся фосфина находятся в *транс*-положении. Второе существенное отличие заключается в том, что олефин присоединяется к металлу, когда последний находится в низшей степени окисления. При этом образуется 5-координационная группировка:

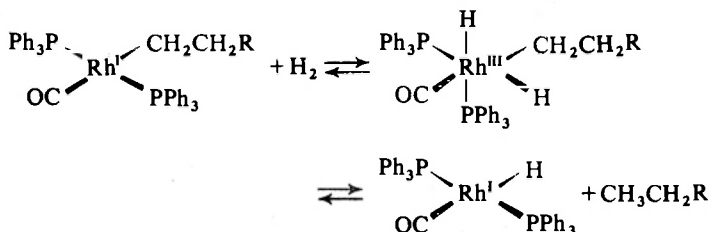


При таком же состоянии окисления металла происходит перенос атома водорода:



а окислительное присоединение водорода сопровождается

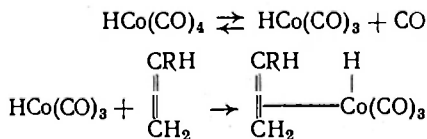
затем — восстановительным элиминированием алкана:



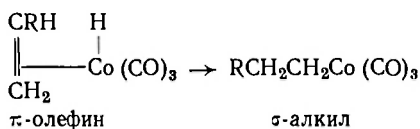
Вследствие обратимости первой стадии процесса олефин может изомеризоваться. Относительная значимость процессов изомеризации и гидрирования зависит от того, является ли обратимый процесс σ -алкил — π -алкен + гидрид более благоприятным, чем последующий процесс окислительного присоединения — восстановительного элиминирования.

11-5. РЕАКЦИЯ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ

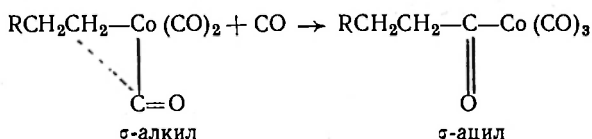
Еще до войны Роелен открыл реакцию, в которой олефин, водород и окись углерода реагировали в присутствии катализатора — карбонила кобальта, образуя альдегиды. Однако даже в 60-е годы ученые продолжали лишь строить догадки о природе механизма этой реакции, основными чертами которого являются: переход π -связи олефинов в σ -связь при перемещении лиганда, внедрение карбонила, окислительное присоединение водорода и затем восстановительное элиминирование продукта. Эффективным катализатором с низкой степенью окисления является $\text{HCo}(\text{CO})_4$, который, поскольку кобальт в нем одновалентен, является координационно-насыщенным, и прежде чем он сможет присоединить молекулу олефина, должна произойти диссоциация лиганда:



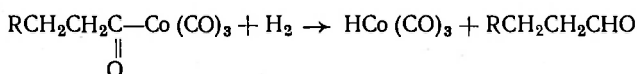
Происходит хорошо знакомый нам $\pi \rightarrow \sigma$ -переход, сопровождающийся перемещением атома водорода от Co к C:



Перемещение алкильной группы от Co к CO (как в случае превращения алкил $\rightarrow$ ацил у атомов Mn и Mo) облегчается введением молекулы CO:



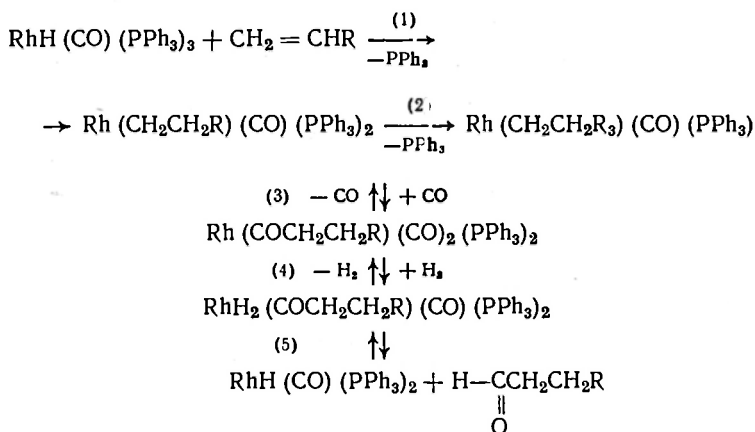
На последней стадии гидрирования выделяется альдегид и восстанавливается катализатор



Эта последняя стадия могла бы протекать как обратимое окислительное присоединение водорода, но с таким же успехом можно предположить и многие другие механизмы.

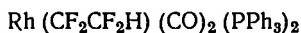
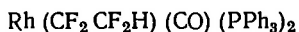
Аналогичные карбонильные комплексы Rh и Ir гораздо менее эффективны, вероятно, в какой-то мере из-за большей тенденции к образованию связи металл — металл. Однако замещение CO другими лигандами, такими, как фосфины, позволяет получить соединения Rh(I) — очень эффективные катализаторы гидроформилирования. $\text{RhCl} \cdot (\text{PPh}_3)_3$, о котором уже говорилось как о катализаторе реакции гидрирования, эффективен также и при гидроформилировании, хотя в процессе этой реакции сразу подвергается лигандному замещению и проявляет себя как катализатор в несколько другом составе. Более признанным катализатором является 5-координационный комплекс $\text{RhH(CO)(PPh}_3)_3$, используемый в реакции гидриро-

вания (см. разд. II-4). О том, какие изменения претерпевает этот катализатор в ходе реакции, можно судить по кинетическим данным, кроме того, можно выделить устойчивые промежуточные формы или их аналоги. Комплексы Rh(I) — более эффективные катализаторы, чем применявшийся ранее $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, требовавший довольно высоких давлений. В случае катализа комплексами Rh(I) реакция может проводиться при нормальной или слегка повышенной температуре. Механизм, предложенный для объяснения действия $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, заключается в следующем:



Стадия (1) является, вероятно, типичным превращением π -олефина в σ -алкил, сопровождающимся перемещением лиганда атома водорода к β -углероду. Стадия (2) приводит к разрушению катализатора. Стадия (3) представляет собой обычный процесс типа перемещение алкила — внедрение карбонила в результате замены еще одной молекулы CO. Стадия (4) — окислительное присоединение водорода, приводящее к окислению Rh(I) до Rh(III). И, наконец, стадия (5) — восстановительное элиминирование, в результате которого образуется связь C—H, координированная алкильная группа превращается в альдегид и восстанавливается исходный катализатор. Возможно, что стадии (4) и (5) идут одновременно. Используя

фторолефины, образующие стабильные связи R — C, или применяя аналогичные иридиевые комплексы, которые к тому же менее эффективны из-за наличия в них более стабильных связей металл — углерод, Уилкинсон смог выделить многие промежуточные комплексы, постулированные в вышеприведенной схеме, охарактеризовать их и независимо исследовать их реакции. В частности, им были изучены



11-6. ЧТО НАС ЖДЕТ В БУДУЩЕМ?

В настоящей книге мы коснулись проблем механизмов неорганических реакций в том виде, в каком эти проблемы рассматривались в прошлом и как они рассматриваются сейчас. Компетентность любого автора при изложении сведений такого рода отражает его способность идти в ногу с огромным потоком информации, а также его отношение к ней и его понимание тех проблем и фактического материала, которые она содержит. Теория механизмов неорганических реакций постоянно развивается, и, судя по неизменно увеличивающемуся числу работ, интенсивность ее развития все возрастает. Чтобы предсказать будущее такой области, требуется своего рода проницательность, «ясновидение», а чтобы изложить эти предсказания в книге, которая через много лет может быть обнаружена на одной из дальних полок в библиотеке, требуется определенная смелость, граничащая с безрассудством. Но как бы то ни было, а книги такого типа, как эта, должны заканчиваться изложением

взглядов автора на будущее, даже если этим взглядом суждено в конечном итоге оказаться неверными. Удобно было бы рассматривать чисто научные аспекты проблемы отдельно от прикладных. Но это явно противоречило бы усиливающейся тенденции направленности исследований в сторону решения утилитарных задач — тенденции, которая, по-видимому, сохранится и в последующие годы.

Легко предсказать, что сведения о многих системах, которые уже теперь достаточно хорошо изучены, будут вновь и вновь «перепроверяться». В результате появятся еще более полные и усовершенствованные табличные данные. Более оригинально мыслящие исследователи обратятся к изучению соединений с новыми конфигурациями и координационными числами (например, 5, 7, 8) по мере того, как эти соединения будут синтезироваться, а техника эксперимента, необходимая для таких исследований, совершенствоваться. В области быстрых реакций все большее внимание будет привлекать проблема разграничения процессов координации и сольватации. Не исчезнет интерес и к вопросам, связанным с образованием, структурой и геометрией внешне-сферных комплексов, что в свою очередь обеспечит новый подход ко всей проблеме сольватации. И здесь может вдруг выясниться, что ион калия в водном растворе является очень плохой модельной системой и что ион $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, обладающий инертной координационной оболочкой, — гораздо более удобная модель. Методы исследования внутримолекулярных стереохимических изменений будут все более совершенствоваться.

Можно предположить, что наступит время, когда получение фактического материала не будет отставать от теоретических предположений. Уже сейчас обработка данных о «математике» и геометрии внутримолекулярной изомеризации находится на достаточно высоком уровне. То, что необходимо сделать еще в этой области, — это разработать хорошую систему «меток» внутри комплекса и методы, позволяющие точно анализировать сведения, которые эта система дает. Если когда-нибудь все эти вопросы будут включены в курсы по стереохимии и стереохимическим превращениям в программах по химии для студентов старших курсов, то неизбежно возникает вопрос о наглядности. Лектору будет очень трудно излагать, а студенту воспри-

нимать сведения о псевдовращениях и искажениях молекул в целом, если у них не будет взаимного четкого представления о трехмерных системах или если их владение математическим аппаратом и номенклатурой структурной химии, а в равной степени и умение оперировать номенклатурными понятиями, относящимися к конфигурациям и их изменениям, не станут намного лучше, чем они есть сейчас.

Издавна существует надежда, что одним из следствий всестороннего и правильного понимания механизмов неорганических реакций станет возможность осуществлять направленные синтезы, типичные сегодня для органической химии. В целом для неорганической химии синтеза остаются пока мечтой, так как они осуществимы в очень ограниченных областях, рассмотренных в предыдущих главах. Большая часть того, что описывается в литературе как направленные синтезы, на деле представляет интерполяцию или экстраполяцию прошлого опыта. Открытия многих новых типов соединений носят характер «внезапного озарения». Механизмы реакций бора и боранов в этой книге не рассматривались намеренно, потому что их изучение еще не достигло того уровня, когда простой обзор, подобный нашему, представляет какую-то ценность. Однако успехи в структурной и препаративной химии этих соединений ясно показывают, что даже гидриды углерода и их производные (т. е. органическая химия) никогда не сравнятся с богатством и разнообразием координационных чисел, геометрией и типов связей, наблюдаемых при изучении химии гидридов бора и его производных. Исследования в области механизмов реакций этих соединений, после того как они достигнут уровня, присущего сейчас только работам, посвященным механизму реакций углерода, будут чрезвычайно многочисленны и будут настоятельно требовать обобщения.

Что касается предсказаний, связанных с возможностью более широкого применения каких-то сведений, то те из нас, кто обладает способностью делать такие предсказания, предпочитают писать заявки на патенты, а не книги. Однако даже незаинтересованному наблюдателю ясно видно, что в области катализа проявляется четкая тенденция использовать простые однокомпонентные и хорошо изученные катализаторы (которые в основном относятся к комплексным

неорганическим и металлоорганическим соединениям) вместо сложных полученных эмпирическим путем смесей. Все чаще говорят о синтезе «на заказ» (путем замены лиганда то в одном, то в другом месте координационной оболочки) катализаторов для какой-то специфической реакции. Таким путем мы потихоньку продвигаемся к катализу ферментами, но путь к ним предстоит долгий. Возможно, что эти металлоорганические катализаторы позволят, наконец, осуществить мечту химиков-инженеров и перейти от «тяжеловесных» методик — высоких температур и давлений и гетерогенных катализаторов, роль которых плохо изучена, — к реакциям в умеренных условиях, где катализаторы активны и легко восстанавливаются. Эти катализаторы будут более селективными и потребуют меньшего числа стадий в реакции. Они будут эффективны для активации таких дешевых, легко доступных и достаточно инертных веществ, как природные углеводороды, вода, кислород и азот. Уменьшение расходов на дорогостоящее оборудование (необходимое при использовании высоких температур и давлений) в связи с применением новых катализаторов значительно сократит капиталовложения в промышленность. Большая чистота реакций позволит снизить термическое и химическое загрязнение окружающей среды, которое является бичом химической промышленности. Процессы, превращающие отходы в полезные полуфабрикаты, помогут решить проблемы утилизации отходов, правда, при одном условии: они должны быть дешевыми. Не следует забывать о возможном использовании гомогенных катализаторов и в этой области.

Когда-то принято было говорить, что благосостояние страны находит свое выражение в масштабах производства серной кислоты. Но это было время угля и пара, линкоров и тротила. Возможно, что в будущем благосостояние страны станут определять цифрами, показывающими использование гомогенных металлоорганических катализаторов.

Хотя биологических аспектов использования неорганических комплексов мы не касались совсем, тем не менее следует подчеркнуть, что будущее обещает не только расширение возможностей моделирования и изучения простых металлоорганических химических систем с тем, чтобы постичь сложные и очень специфичные биологические

системы, но и возможность появления новой фармакопей. Некоторые оптически активные катионы октаэдрических *трис*-хелатных комплексов переходных металлов могут стать эффективными антивирусными или бактерицидными веществами, даже если координационная оболочка металла не изменяется *in vivo*. Целый ряд простых комплексов Pt(II) может быть эффективно использован для предотвращения возникновения опухолей. Оказалось, что полиидентатные лиганды можно успешно использовать, для регулирования концентрации ионов металлов (например, Cu^{2+}) при некоторых метаболических и экскреторных нарушениях в организме, и в этой области следует ожидать самых больших успехов.

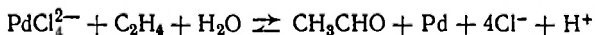
Книга была задумана как пособие к лекциям о механизмах реакций в неорганической химии, и все же последняя глава в основном посвящена реакциям у атома углерода. Может быть, это наиболее яркий признак будущего: нам удалось избавиться от этого «пережитка» прошлого, в соответствии с которым механизмы реакций все еще искусственно делят на два раздела, называемые «механизмы органических и неорганических реакций».

Задания

- 11-1. Опишите различия между терминами «изотактический», «синдиотактический» и «атактический». В чем заключается принципиальное различие между каталитическим путем, ведущим к образованию изотактического полипропилена, и путем, ведущим к образованию синдиотактического полипропилена?
- 11-2. Процесс Ваккера включает окисление этилена до ацетальдегида в присутствии гидратированного хлорида Pd(II). Известно, что скорость восстановления палладия подчиняется следующему закону:

$$\text{Скорость} = \frac{k [\text{Pd (II)}] [\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{H}^+] [\text{Cl}^-]^2}$$

предложите механизм процесса



Обратите внимание на тот факт, что, если реакция проводится в D_2O , в продукте реакции — ацетоне — дейтерий отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bawn C. E. H., Ledwith A.*, Stereoregular addition polymerization Quart. Revs., **16**, 361 (1962).
- Candlin J. P., Taylor K. A., Thompson D. T.*, Reactions of transition metal complexes, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.
- Heck R. F.*, Insertion reactions of metal complexes, Advances in Chemistry Series, № 49, p. 181, A. C. S., 1965.
- Henrici-Olive G., Olive S.*, Non-enzymatic activation of molecular nitrogen, Angew. Chem., Int. Ed., **8**, 650 (1969).
- Henrici-Olive G., Olive S.*, Influence of ligands on the activity and specificity of soluble transition metal catalysts, Angew. Chem., Inter. Ed., **10**, 105 (1971).
- Jones M. M.*, Ligand reactivity and catalysis, Academic Press, New York, 1968.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие автора	8
Введение	9
1. Определение понятия «механизм реакции»	13
1-1. Введение	13
1-2. Сведения о структуре	14
1-3. Кинетика	15
1-4. Стабильность и инертность	16
1-5. Скорости реакций и механизм	18
1-6. Зависимость скорости от концентрации	20
1-7. Зависимость константы скорости от природы реагирующих веществ	21
1-8. Выводы	21
Список литературы	22
2. Классификация	23
2-1. Общие замечания	23
2-2. Реакции, сопровождающиеся изменениями в координационной оболочке	24
2-3. Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления	25
2-4. Реакции с участием лигандов	26
2-5. Несколько слов в оправдание автора	29
3. Реакции замещения. Общие положения	30
3-1. Введение	30
3-2. Молекулярность	33
3-3. Классификация	38
3-4. Реакции, ведущие к изменениям в координационном числе	40
Список литературы	41
4. Реакции замещения в координационном полиэдре—тетраэдре	42
4-1. Распространенность тетраэдрического координационного полиэдра	42
4-2. Общая характеристика реакций замещения	44
4-3. Легкие элементы	44
4-4. Стереохимия нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома углерода	48
4-5. Тяжелые элементы Р-блока	52
4-5-1. Кремний, германий, олово	52
4-5-2. Фосфор	58
4-6. Переходные элементы	61
4-6-1. Простые тетраэдрические электровалентные комплексы	61

4-6-2. Тетраэдрические окси-анионы и их простые производные	61
4-6-3. Высокоспиновые тетраэдрические комплексы переходных металлов первого ряда с объемистыми лигандами	62
4-6-4. Ковалентные молекулы, подчиняющиеся правилу «18 электронов»	62
Список литературы	66
5. Реакции замещения в четырехкоординационных плоских комплексах	67
5-1. Распространенность	67
5-2. Координационное число и геометрия соединений с конфигурацией d^8	68
5-3. Квазитеоретические рассуждения	70
5-4. Прямое кинетическое доказательство	71
5-5. Геометрия переходных состояний и промежуточных соединений	75
5-6. Факторы, определяющие реакционную способность четырехкоординационных плоских комплексов	78
5-6-1. Природа входящей группы	78
5-6-2. Влияние других лигандов в комплексе	84
5-6-3. Природа уходящей группы	91
5-6-4. Природа реакционного центра	92
5-7. Мономолекулярный механизм	96
5-8. Стереохимия замещений в плоских четырехкоординационных комплексах	101
Список литературы	104
6. Реакции замещения в пятикоординационных системах	105
6-1. Введение	105
6-2. Распространенность пятикоординационной геометрии	105
6-2-1. Соединения элементов Р-блока	106
6-2-2. Соединения элементов D-блока	107
6-3. Общие замечания о механизме реакции	108
6-4. Замещение в комплексах Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с координационным числом 5	111
Список литературы	113
7. Замещение в шестикоординационных реакционных центрах	114
7-1. Введение	114
7-2. Квазитеоретические рассуждения	115
7-2-1. Теория валентных связей	115
7-2-2. Теория кристаллического поля	116
7-2-3. Экстраполирование сведений о стабильных комплексах с координационными числами 5 и 7	119
7-2-4. Общие выводы	120
7-3. Два подхода к изучению октаэдрических комплексов	120

7-4. Кинетика и механизм реакций сольватированных ионов металлов	121
7-5. Особенности кинетики реакций замещения в октаэдре	124
7-5-1. Природа входящей группы	124
7-5-2. Характеристика реакционноспособного пятикоординационного промежуточного комплекса	125
7-5-3. Роль растворителя	125
7-5-4. Ассоциативный механизм	126
7-6. Систематическое рассмотрение механизма реакций замещения в координационном октаэдре в относительно инертных системах	128
7-6-1. Реакция сольволиза	129
7-6-1а. Зависимость реакционной способности от природы центрального атома металла	130
7-6-1б. Зависимость реакционной способности от природы уходящей группы	131
7-6-1в. Влияние других лигандов комплекса	132
7-6-2. Реакция анаци	135
7-6-3. Основной гидролиз	139
7-6-4. Реакции в неводных растворителях	144
7-7. Общая схема диссоциативного механизма D и механизма диссоциативного взаимного обмена I _d	149
7-8. Стереохимия замещений в координационном октаэдре	153
Список литературы	158
 8. Стереохимические превращения	 159
8-1. Введение	159
8-1-1. Стереохимическое превращение, являющееся прямым результатом замены лигандов	160
8-1-2. Стереохимические превращения, которые, хотя это и не доказано, могут быть результатом замещения	160
8-1-3. Стереохимические превращения, происходящие без замещения, но, возможно, с разрывом связи металл—лиганд	161
8-1-4. Стереохимические превращения, происходящие без какого-либо разрыва связи металл—лиганд	163
8-2. Общее рассмотрение процесса псевдовращения и вытекающих из него изменений в топологии комплексов	164
8-2-1. Инверсия в трехкоординационных системах	166
8-2-2. Инверсия и псевдовращение в четырехкоординационных системах	168
8-2-3. Псевдовращение в пятикоординационных системах	169
8-2-4. Псевдовращение в шестикоординационных системах	176
8-2-5. Системы с координационным числом больше шести	179
8-2-6. Гидридные комплексы	179
Список литературы	180

9. Окисление и восстановление	181
9-1. Введение	181
9-2. Перенос электронов	182
9-3. Реакции сольватированного электрона	183
9-4. Окислительно-восстановительные реакции во внешней сфере	186
9-5. Принцип Франка—Кондона	188
9-6. Окислительно-восстановительные реакции во внутренней сфере	194
9-6-1. Скорость реакции определяется стадией образования мостиковой связи	196
9-6-2. Скорость реакции определяется скоростью переноса электронов в мостиковом промежуточном соединении	198
9-6-3. Медленный разрыв мостиковой связи в продукте реакции окисления-восстановления	201
9-6-4. Перенос электрона к мостиковой связи	202
9-7. Влияние лигандов, не образующих мостики	204
9-8. Кратная мостиковая связь	206
9-9. Различие между внутрисферным и внешнесферным механизмами замещения	207
9-10. Число электронов переноса	209
9-11. Комплементарные и некомплементарные реакции	212
9-11-1. Реакции с «захватом»	213
9-11-2. Химические свойства	213
9-11-3. Кинетические характеристики	215
9-12. Катализ некомплементарных реакций	216
9-12-1. Катализ, осуществляемый потенциальными мостиковыми лигандами	217
9-12-2. Катализ посредством другой окислительно-восстановительной пары	217
Список литературы	219
10. Окислительно-восстановительные реакции присоединения, элиминирования и замещения	220
10-1. Введение.	220
10-2. Окислительно-восстановительные реакции присоединения	222
10-2-1. Природа реакций	222
10-2-2. Механизм окислительного присоединения	224
10-2-3. Одноэлектронное окислительное присоединение	235
10-3. Восстановительное элиминирование	236
10-4. Окислительно-восстановительное замещение	237
10-4-1. Временное изменение степени окисления центрального атома в процессе получения комплекса, который гораздо более лабилен к реакциям замещения, чем исходное соединение	238
10-4-2. Замещение как результат переноса мостико-	

вой связи в реакции окисления-восстанов-	
ления	239
10-4-3. Замещение путем обратимого окислитель-	
ного присоединения	241
11. Катализ. Выводы	244
11-1. Катализ	244
11-2. Фиксация атмосферного азота: проблема, которая	
все еще ждет своего решения	245
11-3. Полимеризация алкенов и алкинов	248
11-4. Гидрирование алкенов	258
11-5. Реакция гидроформилирования	262
11-6. Что нас ждет в будущем?	265
Список литературы	270

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2.

М. Тоуб

**МЕХАНИЗМЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ**

Редактор Р. И. Краснова
Художник Н. Я. Вовк
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор Г. Б. Алюлина
Корректор Е. Г. Лигвак

Сдано в набор 21/VIII 1974 г. Подписано к печати
23/XII 1974 г. Бум. тип. № 2 $84 \times 108^{1/32} = 4,38$ бум. л.
Усл. печ. л. 11,70 Уч.-изд. л. 13,32 Изд. № 3/7727
Цена 1 р. 03 к. Зак. 575.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете Совета Министров
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в свет 1975 году

Кемпбел Дж. Современная общая химия. В 3 частях. Пер. с англ., общий объем примерно 100 л.

Учебное пособие по общей, неорганической и физической химии, которое можно рассматривать как развитие издания «Химия. Пособие для преподавателей средней школы» («Мир», 1973). Автор — видный американский ученый Дж. Кемпбел — принимал самое активное участие в составлении «Пособия». Он также известен советскому читателю по книге «Почему происходят химические реакции» («Мир», 1967).

Издание рассчитано прежде всего на студентов химических вузов, знакомых с элементарной химией и началами высшей математики и особенно на иностранных студентов, обучающихся в СССР. Большую помощь она окажет преподавателям химии высших и средних учебных заведений. Ее следует также рекомендовать преподавателям специализированных средних школ.

Заблаговременно оформляйте предварительные заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.