

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Кафедра неорганической химии

М. Н. Соколов, Д. Г. Самсоненко

Координационная химия

Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения

Учебное пособие

Новосибирск
2011

УДК 54
ББК 24.12+24.237
С 59

Соколов М. Н., Самсоненко Д. Г. Координационная химия: учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2011. Ч. II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. 194 с.

Пособие содержит теоретический материал и вопросы для самостоятельной подготовки по второй части курса «Координационная химия», читаемого студентам-химикам 3-го курса ФЕН НГУ. Пособие состоит из трех частей. Первая часть посвящена химии металлоорганических соединений и комплексов переходных металлов. Во второй части приводятся примеры каталитических систем с участием переходных металлов. Третья часть посвящена химии кластерных комплексов переходных и непереходных металлов. Пособие содержит обширный иллюстративный материал. Особое внимание уделено практически важным соединениям, в том числе биологически активным.

Рецензент
д-р хим. наук, проф. В. П. Федин

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

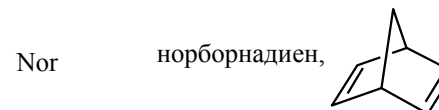
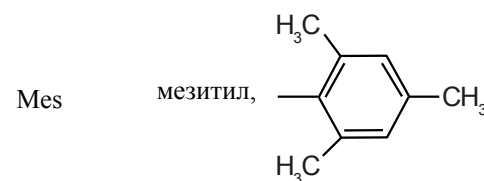
© Новосибирский государственный университет, 2011
© Соколов М. Н., Самсоненко Д. Г., 2011

Оглавление

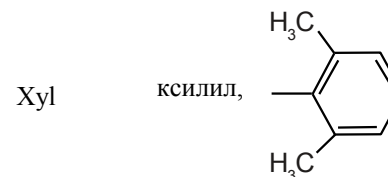
Список сокращений и условных обозначений.....	4
Предисловие.....	5
Глава 1. Металлоорганические соединения и комплексы переходных металлов.....	6
1.1. Карбонильные комплексы и их аналоги.....	6
1.2. Металлоорганические соединения с σ -связями металл–углерод.....	21
1.3. π -Комплексы с алкенами, диенами, алкинами и ароматическими соединениями.....	44
Глава 2. Каталитические системы с участием комплексов переходных металлов.....	86
2.1. Активация алкенов.....	86
2.2. Реакции сочетания.....	96
2.3. Активация связи C–H.....	98
2.4. Активация CO.....	103
2.5. Реакции метатезиса.....	114
2.6. Полимеризация алкенов.....	121
Глава 3. Химия кластерных комплексов.....	125
3.1. Концепция изоlobalности.....	125
3.2. Органические производные непереходных элементов в координационной химии.....	136
3.3. Электронная структура кластерных соединений.....	149
Список литературы.....	194

Список сокращений и условных обозначений

KЧ	координационное число
acac	ацетилацетонат
bpy	2,2'-бипиридил
Bu	бутил, $-\text{C}_4\text{H}_9$
^t Bu	третбутил
Ср	циклопентадиенил, C_5H_5^-
Ср [*]	пентаметилциклопентадиенил, C_5Me_5^-
Сy	циклогексил
dcpe	1,2-бис(циклогексилфосфино)этан, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$
DME	1,2-диметоксиэтан, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
dmpe	1,2-бис(диметилфосфино)этан, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$
dppe	1,2-бис(дифенилфосфино)этан, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$
en	этилендиамин, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
Et	этил, $-\text{C}_2\text{H}_5$
HMPA	OP(NMe ₂) ₃
Me	метил, $-\text{CH}_3$



Ph	фенил, $-\text{C}_6\text{H}_5$
phen	1,10-фенантролин
Pr	пропил, $-\text{C}_3\text{H}_7$
ⁱ Pr	изопропил
Py, py	пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
THF	тетрагидрофуран
Tol	толил, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$



Предисловие

Organotransition metal complexes are unique, useful and aesthetically appealing
(G. O. Spessard, G. L. Miessler,
"Organometallic Chemistry",
Prentice-Hall, New Jersey, 1997)

Предлагаемое учебное пособие содержит теоретический материал и вопросы для самостоятельной подготовки по курсу «Координационная химия». Пособие состоит из трех частей. Первая часть посвящена химии металлоорганических комплексов переходных металлов. Во второй части приводятся примеры каталитических систем с участием переходных металлов. Третья часть посвящена химии кластерных комплексов переходных и непереходных элементов. Пособие содержит обширный иллюстративный материал, в отношении которого мы придерживаемся взглядов, что *настоящий* химик никогда не удовлетворится изложением предмета на уровне $A + B = C + D$. Примеры призваны показывать достижения и одновременно сложность и красоту химии.

Построение курса отражает современный уровень, на который вышла координационная химия во второй половине XX в., и не должно рассматриваться как простое продолжение неорганической химии. В соответствии с этим мы отказались от рассмотрения химии отдельных элементов, но стремились подчеркнуть междисциплинарную роль предмета. В курсе вводятся понятия о новых типах химических связей (π -комплексы, связи металл–металл, комплексы с диводородом, агостические взаимодействия), рассматривается химия металлоорганических соединений и роль координационных соединений в органическом синтезе. В теоретическом отношении курс использует метод молекулярных орбиталей, что обеспечивает его взаимодополняемость с курсом «Строение вещества».

Для лучшего усвоения материала в тексте по ходу изложения приводятся задачи.

Авторы выражают благодарность всем специалистам, которые так или иначе, путем личного общения или через публикации, способствовали пробуждению интереса к металлоорганической химии и химии комплексов со связями металл–металл. Именно бурное развитие в этих областях химии во второй половине XX в. привело к так называемому «ренессансу» в неорганической химии. Авторы твердо убеждены, что химическое образование не будет полноценным без знания основ химии соединений со связями металл–углерод и металл–металл.

ГЛАВА 1. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1. Карбонильные комплексы и их аналоги

Карбонилы металлов

Карбонилы металлов — один из наиболее давно известных, важных и интересных классов комплексов со связями металл–углерод. Известные к настоящему времени бинарные карбонилы перечислены в табл. 1. Они достаточно устойчивы при комнатной температуре и могут быть получены в больших количествах. Из табл. 1 видно, что аналоги никеля, палладия и платина, не образуют стабильных бинарных карбониллов. Однако реакции соконденсации атомов Pd и Pt с CO в матрице при 4–10 К позволили спектроскопически зафиксировать образование *криомолекул*¹ тетракарбониллов Pd(CO)₄ и Pt(CO)₄. Тетракарбонил палладия устойчив в ксеноновой матрице до 80 К. Аналогично матричная изоляция позволила получить Ti(CO)₆, Au(CO)₂, Cu₂(CO)₆, Ag₂(CO)₆, которые также разлагаются уже при низких температурах. Как видно из таблицы, правило 18 электронов распространяется практически на все устойчивые карбонилы, кроме V(CO)₆. Этот карбонил содержит 17 электронов и должен димеризоваться. На самом деле диамагнитный V₂(CO)₁₂ действительно существует при очень низких температурах, но из-за стерической перегруженности ванадия связь металл–металл оказывается слабой и происходит распад с образованием парамагнитного V(CO)₆. Из криомолекул димерные карбонилы Cu и Ag тоже подчиняются правилу 18 электронов, карбонил титана существует в виде 16-электронного Ti(CO)₆, видимо, ввиду стерической перегруженности гипотетического 18-электронного Ti(CO)₇ (правило 18 электронов, однако, выполняется в анионе [Ti(CO)₆]²⁻). Ситуация с карбонилем золота пока неясна. Как видно на примере аниона [Ti(CO)₆]²⁻, [Zr(CO)₆]²⁻, [Hf(CO)₆]²⁻, возможно получение анионных (и катионных) карбонильных комплексов, отвечающих правилу 18 электронов, даже в отсутствие устойчивых нейтральных карбониллов. Сюда же можно отнести семейство [M(CO)₆]⁻ (M = V, Nb, Ta; для ниобия и тантала бинарные карбонилы неизвестны), ряд других анионов, а также катионы [M(CO)₆]⁺ (M = Mn, Tc, Re), [M(CO)₆]²⁺ (M = Fe, Ru, Os), [Ir(CO)₆]³⁺ (табл. 2).

¹ Под *криомолекулой* будем понимать молекулярное образование, устойчивое только при низких температурах и которое не может быть выделено в виде индивидуальной фазы.

Строение ряда карбонилы показано на рис 1. В случае полиядерных карбонилы, помимо связей металл–металл, необходимых по правилу 18 электронов, часть карбонильных лигандов занимает мостиковое положение. При этом количество электронов, донируемых CO, остается равным двум. В результате разница в энергиях мостикового и немостикового изомеров карбонилы невелика, и эти изомеры часто находятся в равновесии (в растворах), как карбонил кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (рис. 2).

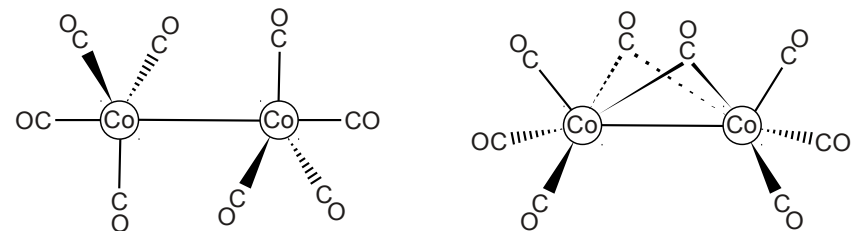


Рис. 2. Строение двух изомеров карбонилы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$

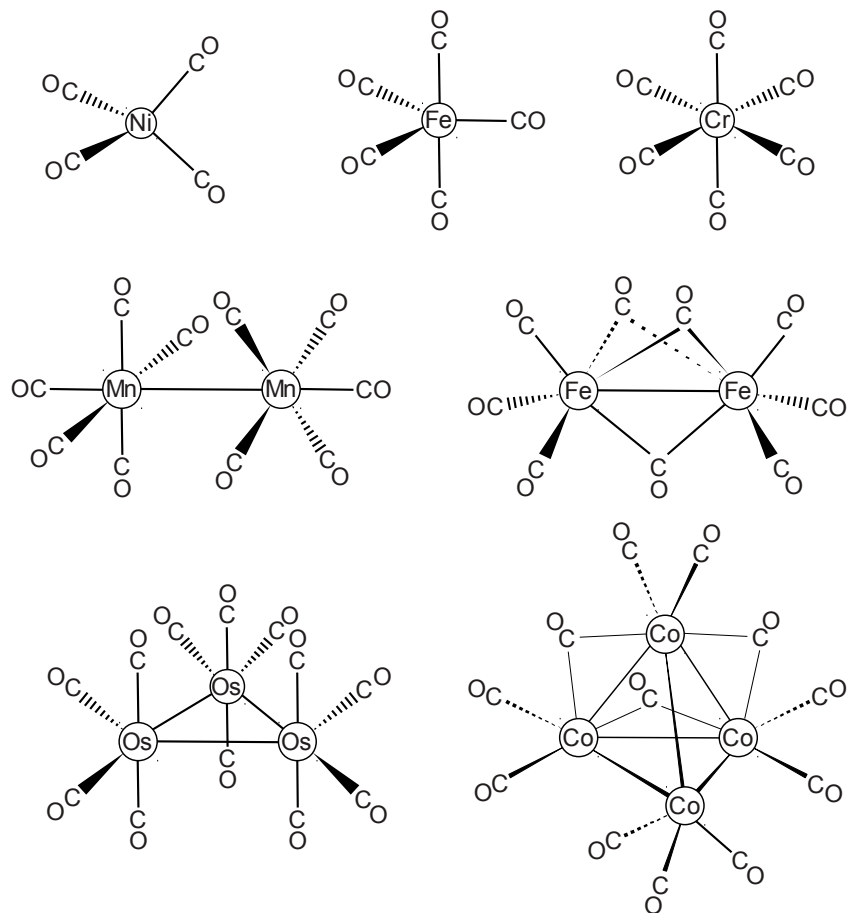


Рис. 1. Строение некоторых моно- и полиядерных карбонилы металлы

Таблица 1

Карбонилы металлы							
4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	$\text{V}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Cu
Zr	Nb	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Ru}(\text{CO})_5$ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	Pd	Ag
Hf	Ta	$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Os}(\text{CO})_5$ $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$	Pt	Au

Таблица 2

Известные моноядерные карбонилы и карбонильные комплексы металлы $[\text{M}(\text{CO})_x]^y$					
x	y	M	x	y	M
1	+1	Cu	5	-3	V, Nb, Ta
2	+1	Cu, Ag, Au	5	-2	Cr, Mo, W
2	+2	Hg	5	-1	Mn, Tc, Rh
3	-3	Co, Rh, Ir	5	0	Fe, Ru, Os
4	-4	Cr, Mo, W	6	-2	Ti, Zr, Hf
4	-3	Mn, Re	6	-1	V, Nb, Ta
4	-2	Ti, Zr, Hf, Fe, Ru, Os	6	0	V, Cr, Mo, W
4	-1	Co, Rh, Ir	6	+1	Mn, Tc, Re
4	0	Ni	6	+2	Fe, Ru, Os
4	+2	Pd, Pt	6	+3	Ir

Первые карбонилы, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$, были получены прямым синтезом (схема 1). Хотя под давлением CO и при нагревании Co и Mo тоже образуют (с низким выходом) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$, этот метод в целом неприменим к другим металлам. Главная проблема — высокая энергия кристаллической решетки переходных металлов (достаточно вспомнить их высокие температуры плавления и кипения). Более практичным методом является генерация металла в степени окисления 0 в момент образования под действием сильного восстановителя в атмосфере CO, который сразу связывает $\text{M}(0)$ в карбонильный комплекс, не давая ему агрегировать в частицы металла. В роли восстановителя выступают активные металлы (Al), карбанионы (в составе AlEt_3), щелочные металлы (иногда в присутствии переносчика электрона — нафталина, C_{10}H_8 — для протекания реакции в гомогенных условиях). Как видно из схемы 1, при избытке восстановителя образуются анионные комплексы.

Схема 1 (синтез классических карбониллов)

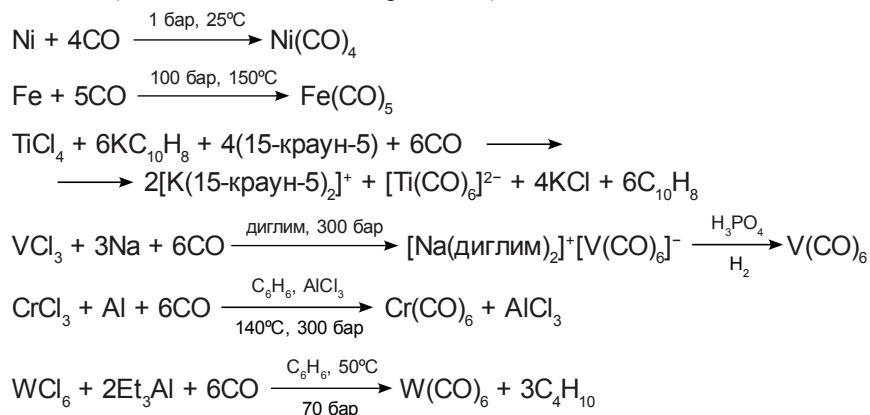
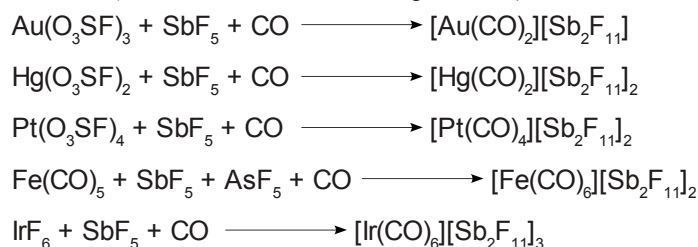


Схема 2 (синтез неклассических карбониллов)



Природа связи в классических карбонилах такова, что для обратного π -связывания необходимо присутствие электронов на t_{2g} -уровне, что и влечет за собой требование выполнения правила 18 электронов. Очевидно, что для этого понадобится металл в низкой степени окисления (близкой к 0 или даже отрицательной — вплоть до -4). Неудивительно поэтому, что попытки получить карбонильные комплексы для металлов в «обычных» степенях окисления долгое время были безуспешными — как чистый σ -донор CO является очень слабым лигандом и не может конкурировать за место в координационной сфере ни с анионом, ни с молекулой растворителя. Лишь введение в синтетическую практику почти не координирующихся анионов $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ и $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ (при использовании жидкого HF как растворителя) позволило получить «неклассические» карбонильные комплексы Fe(II), Ru(II), Os(II), Ir(III); а также Au(I), Hg(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) ($[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$), Cu(I) ($[\text{Cu}(\text{CO})_4]^+$) и Hg(I) ($[\text{Hg}_2(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$) (схема 2).

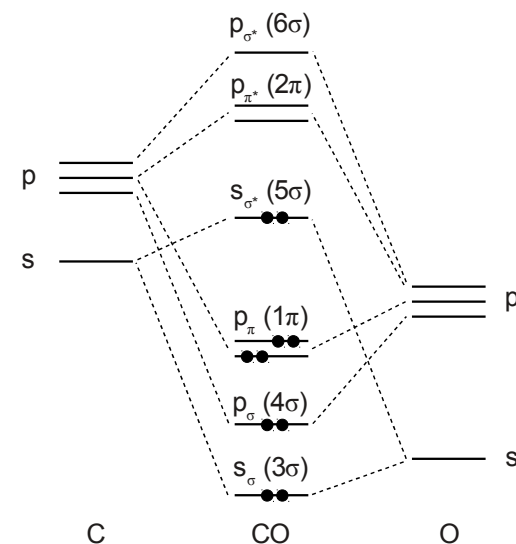
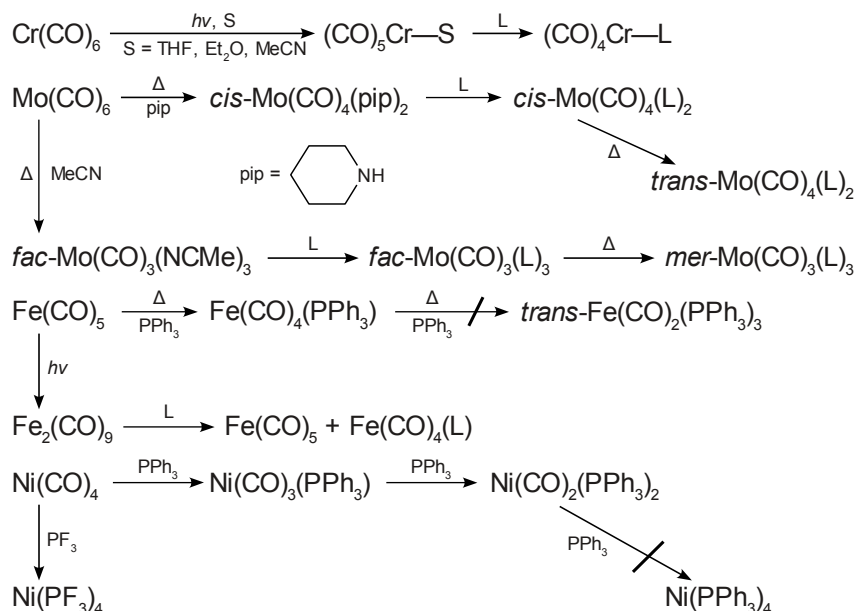


Рис. 3. Диаграмма молекулярных орбиталей молекулы CO

Различие между классическими и неклассическими карбонильными комплексами связано с неспособностью лиганда CO в последних выступать в качестве π -акцептора. Хорошим индикатором дативного связывания выступает частота валентных колебаний CO, которая в классических карбонилах лежит ниже таковой для свободного CO (2143 см^{-1}). Например, в для изоэлектронных карбонильных комплексов $\nu(\text{CO})$ уменьшается в ряду

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ (2060 см^{-1}) > $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (1890 см^{-1}) > $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (1790 см^{-1}). Такое изменение связано с тем, что увеличение отрицательного заряда на комплексе увеличивает протяженность d-орбитали металла (что улучшает перекрывание с π^* -орбиталью CO) и одновременно облегчает перенос электронной плотности с d-орбитали металла на π^* -орбитали CO, таким образом синхронно усиливая связь М–С и ослабляя связь С–О. При этом кратность последней понижается с 3 до примерно 2,7 (в $\text{Cr}(\text{CO})_6$). В неклассических карбонильных комплексах π -связывание отсутствует, молекула CO выступает как обычный сигма-донорный лиганд, и частота $\nu(\text{CO})$ наблюдается даже чуть выше величины 2143 см^{-1} . Это, в свою очередь, объясняют тем, что в свободной CO «неподеленная пара» на атоме углерода на самом деле имеет слабый σ^* -характер (рис. 3), который исчезает при координации. Неклассические карбонилы с чистой σ -связью образуют даже некоторые неметаллы, например, бор в аддукте $[\text{H}_3\text{BCO}]$ ($\nu(\text{CO})$ 2164 см^{-1}).

Схема 3



Наиболее типичными реакциями карбониллов являются реакции замещения одной или нескольких молекул CO на другие лиганды (схема 3). Реакции протекают, как правило, при нагревании или облучении. Если замещающий лиганд представляет собой простой σ -донор или более слабый, чем CO, π -акцептор (амины, нитрилы, эфиры, триалкил- и триарилфосфины), замещения всех лигандов CO не происходит, поскольку вступающая в координационную сферу молекула лиганда, будучи «чистым» донором, увеличивает электронную плотность на атоме металла и тем самым способствует дативному взаимодействию с оставшимися молекулами CO, упрочняя их связь. Реакции замещения в карбонилах протекают, как правило, по диссоциативному механизму (за исключением $\text{V}(\text{CO})_6$, обменивающему CO по ассоциативному механизму). При этом удалось показать (с помощью колебательной и электронной спектроскопии) возникновение 16-электронных промежуточных частиц $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_3$. Эти частицы настолько реакционноспособны, что реагируют даже с атомами инертных газов. Например, фотолиз $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в жидком ксеноне приводит к образованию $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Xe}]$ со временем жизни 2 с при -98°C . Энергия связи Cr–Xe оценена в 8–9 ккал/моль. Аналогично удалось доказать образование малоустойчивых комплексов $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{N}_2)]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_4)]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Xe}]$.

Замещение CO облегчается, когда замещающим оказывается лиганд, близкий по электронным свойствам к CO (изонитрилы RNC, NO, PF_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$). Тогда вступающая группа успешно конкурирует с CO за связывание и, возможно, полное замещение всех карбонильных лигандов. Так можно получить, например, $\text{Cr}(\text{NO})_4$ из $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и NO, $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ из $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и PF_3 .

Разнолигандные карбонильные комплексы

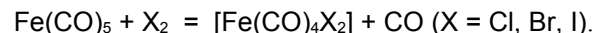
Комплексы, содержащие в координационной сфере, помимо CO, другие лиганды, известны в большом количестве. В некоторых случаях они являются промежуточными продуктами при восстановительном карбонилировании. Например, синтез $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ из Tc_2O_7 и CO требует очень жестких условий (высокие температуры, автоклав). Однако в связи с тем, что изотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$ нашел широкое применение в радиоизотопной диагностике, были изучены реакции карбонилирования TcO_4^- в водных растворах в мягких условиях (комнатная температура и давление). Такие восстановители, как $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ или BH_4^- (в присутствии CO), позволяют получить аквакомплекс *гран*- $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Поскольку вода — лиганд σ -донорного типа, дальнейшее замещение CO практически невозможно, и в реакциях $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ с другими, в том числе с биологически активными

лигандами, замещению подвергаются только молекулы воды. В зависимости от выбранного лиганда это позволяет менять размеры, гидрофильность и заряд комплекса, что необходимо при решении задач селективного введения диагностического препарата только в один конкретный орган.

В химии карбонильных производных металлов 6-й группы важными стартовыми веществами являются нитрильные комплексы, например, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$, которые получают при кипячении гексакарбонила в соответствующем нитриле в качестве растворителя. Нитрильные лиганды легко замещаются на полиидентатные лиганды. Поскольку полосы колебаний карбонильных групп в ИК-спектрах высокоинтенсивны и характерны (не перекрываются с подавляющим большинством полос от органических групп), координацию к карбонильному фрагменту можно использовать для мониторинга связывания различных препаратов со специфическими рецепторами. В этом случае ИК-спектроскопия на современном высокочувствительном оборудовании успешно конкурирует с методом радиоизотопных меток.

Задача 1. Напишите уравнения реакций: а) $\text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{CO}$; б) $\text{TcO}_4^- + \text{BH}_4^- + \text{CO}$; в) $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+ +$ гистидин; г) $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+ +$ метионин.

Окисление карбониллов чаще всего ведет к полной потере всех карбонильных групп, и лишь в некоторых случаях можно получить промежуточные продукты:

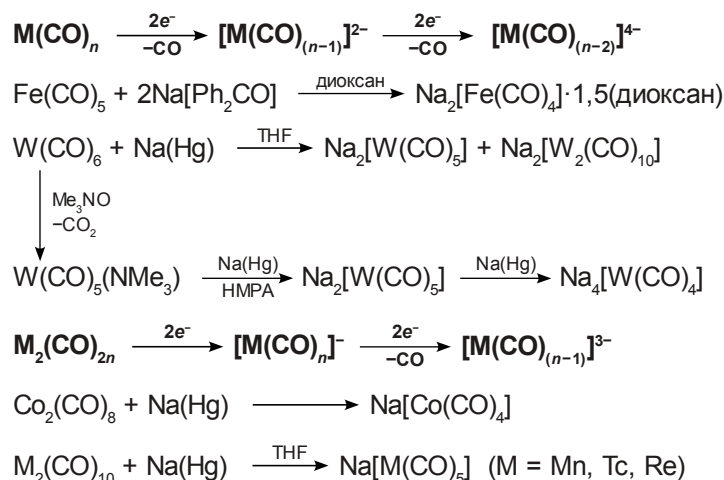


Реакции карбониллов $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ с галогенами протекают с разрывом связи металл–металл и приводят к получению карбонилгалогенидов $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ — удобных источников электрофильных частиц $\text{M}(\text{CO})_5^+$ и $\text{M}(\text{CO})_3^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$).

В противоположность окислению реакции восстановления карбониллов приводят к образованию анионных карбонилатных комплексов и контролируются правилом 18 электронов (схема 4). Биядерные карбонилы восстанавливаются с разрывом в первую очередь связи металл–металл. Моноядерные карбонилы, как правило, претерпевают двухэлектронное восстановление, при этом для сохранения электронного баланса происходит отщепление одной молекулы CO. Чрезвычайно эффективной для более глубокого восстановления оказалась система $\text{Na}/\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$, что позволило получить натриевые соли анионов $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), $[\text{M}(\text{CO})_5]^{3-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), $[\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$), и даже рекордсмены по

достигнутой низкой формальной степени окисления — взрывчатые соли $\text{Na}_4[\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

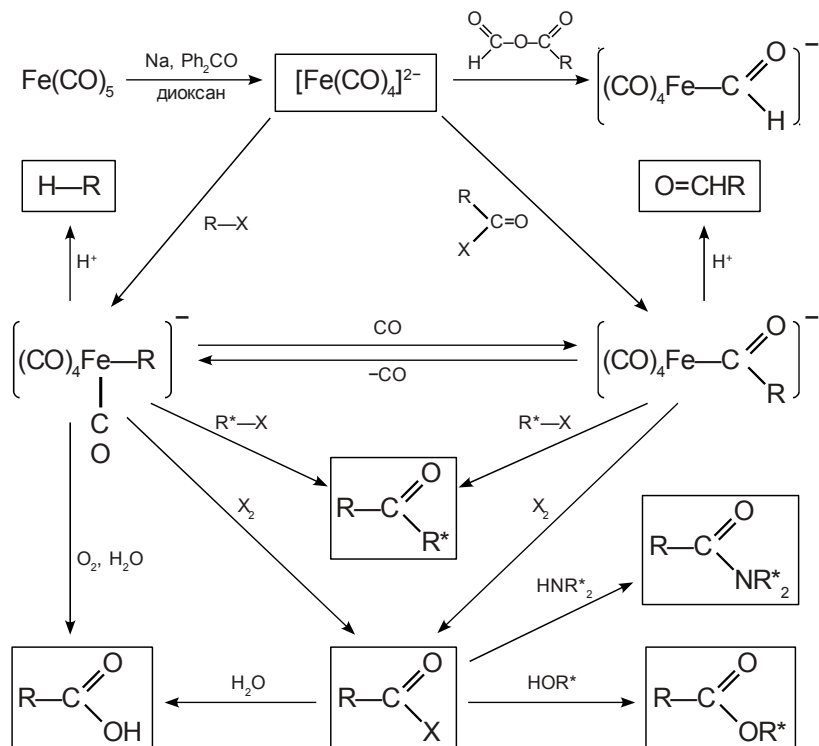
Схема 4



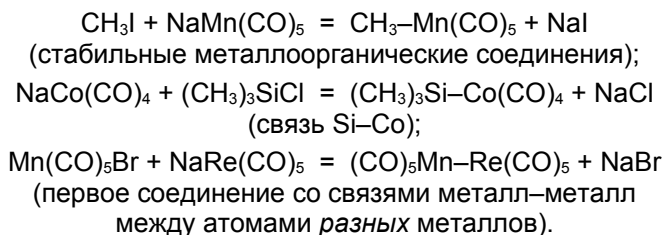
Карбонилат-анионы представляют собой высокореакционноспособные нуклеофильные реагенты, способные взаимодействовать с галогенидами неметаллов и переходных металлов с образованием новых связей переходный металл–элемент. Кроме того, реакции с алкил- и ацилгалогенидами приводят к образованию металлоорганических соединений с σ -связями переходный металл–углерод. При этом тетракарбонилферрат натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, реактив Колмана) используется как реагент в органическом синтезе для получения кетонов, альдегидов и функциональных производных карбоновых кислот (схема 5). Как видно из схемы, после алкилирования $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ происходит миграция алкильной группы (нуклеофила) с атаккой на атом углерода CO (электрофил) с образованием ацильного производного. Синтезы на основе реагента Колмана отличаются высокими выходами и возможностью использования соединений с широким набором функциональных групп в молекуле, так как анион $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ не присоединяется по карбонильным и нитрильным группам, в отличие от Li- и Mg-органических соединений.

Задача 2. Предложите синтез с использованием реагента Колмана: а) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COH}$ из $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{O})\text{Cl}$; б) $\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{C}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ из $\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$ и $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

Схема 5



В качестве характерных примеров из большого разнообразия реакций карбонилметаллатов с электрофильными реагентами можно привести следующие реакции:



Частным случаем реакций с электрофилами является протонирование карбонилат-анионов. В некоторых случаях удается получить нестабильные

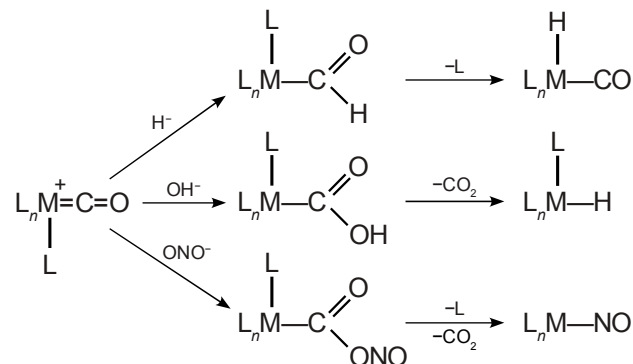
карбонилгидриды (обработкой соответствующих анионов кислотами): $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Наиболее примечательным свойством этих карбонилгидридов является их кислотность ($\text{HCo}(\text{CO})_4$ — сильная кислота, для $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ $\text{pK}_1 = 4,4$; $\text{pK}_2 = 14$; для $\text{HMn}(\text{CO})_5$ $\text{pK} = 7,1$).

Задача 3. Какая форма преобладает в водных растворах $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$?

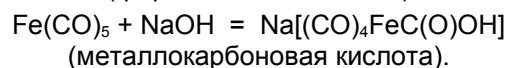
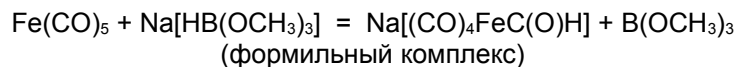
Примечательно, что, хотя связь металл–водород поляризована по типу $\text{M}^+\text{—H}^-$, эти соединения ведут себя как кислоты Бренстеда. Приведенный факт не столь удивителен, если вспомнить, что кислотность/основность — кооперативное свойство, проявляющееся в переносе протона между двумя реагентами и, как правило, в *растворителе*. Суммарный энергетический эффект таких реакций (включая эффекты сольватации) вполне может компенсировать энергетические затраты на переполаризацию связи $\text{M}^+\text{—H}^-$ в $\text{M}^+\text{—H}^+$. Карбонилгидриды способны присоединяться по кратным связям к алкенам и алкинам с образованием винильных и алкильных производных.

Задача 4. Что образуется в реакции $\text{HMn}(\text{CO})_5$ с гексафторбутином-2?

Схема 6

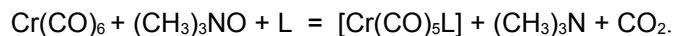


До сих пор мы рассматривали такие реакции карбониллов и их производных, в которых реакционным центром выступает атом металла. Не меньшее значение имеют реакции, в которых в роли реакционного центра выступает атом углерода карбонильной группы. Поскольку он формально несет положительный заряд и имеет «квазикетонный» характер, сильные нуклеофилы (H^- , OH^- , NR_2^- и др.) атакуют именно его (схема 6):



Металлокарбоновые кислоты неустойчивы и распадаются с отщеплением CO_2 , при этом образуются гидридные комплексы, например, $[\text{Fe(CO)}_4\text{H}]^-$.

Как уже отмечалось, реакции замещения CO в карбонилах требуют, как правило, жестких условий, которые совместимы далеко не со всеми реагентами. Из положения можно выйти, используя триметиламиноксид $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$. При этом выделяется CO_2 и образуется нестойкий комплекс $[\text{M(CO)}_n(\text{NMe}_3)]$, в котором молекула триметиламина легко замещается даже на слабые донорные молекулы растворителя. Например, в случае Cr(CO)_6 процесс выглядит так:

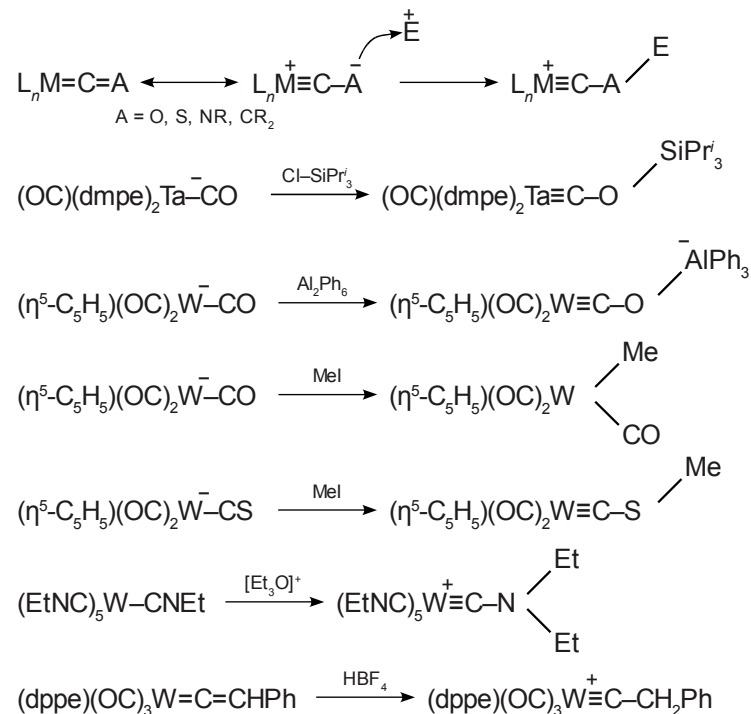


Задача 5. Предложите механизм реакции Cr(CO)_6 с $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.

Во всех этих реакциях происходит превращение формально тройной связи CO в двойную связь карбонильных производных. Дальнейшее понижение порядка связи удастся с большим трудом. Примером такой реакции является трансформация карбонилфосфинового комплекса тантала $[\text{Ta(dmpc)}_2(\text{CO})_2]^-$, индуцированная атакой оксофильного триизопропилхлорсилана ${}^i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ (схема 7). Рассмотрим подробнее этот процесс. Во-первых, сам комплекс $[\text{Ta(dmpc)}_2(\text{CO})_2]^-$ является продуктом замещения CO в анионе $[\text{Ta(CO)}_6]^-$ на два бидентатных фосфиновых лиганда dmpc. В отличие от CO, dmpc обладает более сильными донорными и более слабыми акцепторными свойствами. Это повышает электронную плотность на атоме Ta и через дативное взаимодействие на оставшихся лигандах CO. С другой стороны, высокая оксофильность кремния и наличие трех объемистых изопропильных групп направляют атаку не на тантал, а на атом кислорода карбонильной группы с формальной трансформацией CO в лиганд $[\text{COSiR}_3]^+$. Это влечет за собой перенос электронов от Ta (степень окисления -1) на π -разрыхляющие орбитали лиганда, в результате возникает тройная связь $\text{Ta}\equiv\text{C}$ и остается одинарная связь C-O (лиганд карбинового типа).

Задача 6. Определите степень окисления Ta в $[(\text{CO})\text{Ta(dmpc)}_2(\text{COSiPr}_3)]$. Сколько электронов переносится на лиганд $[\text{COSiR}_3]^+$?

Схема 7



Комплексы с лигандами, изоэлектронными CO

В первую очередь, сюда относятся изоэлектронные CO молекулы и ионы, такие как CN^- , N_2 , NO^+ , CS (также CSe и CTe), комплексы с изонитрилами RNC (фрагмент RN изовалентен O), а также комплексы с арилдиазоний-катионом (ArN_2^+) в качестве лиганда. Типичные методы синтеза таких комплексов приведены на схемах 8–10. Общая схема связывания CO-подобных лигандов аналогична таковой для карбонильных комплексов, но для каждого лиганда имеется свое соотношение между донорной и акцепторной способностью. Установлено, что π -акцепторная способность лиганда уменьшается в рядах $\text{NO}^+ > \text{CO} \approx \text{RNC} \gg \text{RCN}$ (нитрилы, в отличие от изомерных изонитрилов, неспособны стабилизировать аномально низкие степени окисления и обычно рассматриваются как чистые n -донорные лиганды, наподобие аминов) и $\text{CS} < \text{N}_2 < \text{CO} < \text{RN}_2^+ < \text{NO}^+$. Реакции комплексов с этими лигандами в целом аналогичны реакциям карбониль-

ных комплексов в том, что нуклеофильная атака направляется, как правило, на соседний с атомом металла атом, а атака электрофилами — на более удаленный атом. В случае комплексов с NO^+ и изонитрилами (как и с CO) преобладает почти исключительно нуклеофильная атака, а комплексы с N_2 гораздо более реакционноспособны по отношению к электрофилам.

Задача 7. Почему комплексы с ArN_2^+ можно рассматривать как аналоги карбонильных комплексов?

Задача 8. В некоторых случаях фрагмент $\text{M}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ способен протонироваться. По какому из атомов азота происходит протонирование?

Схема 8

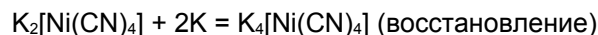
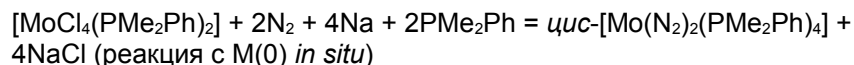
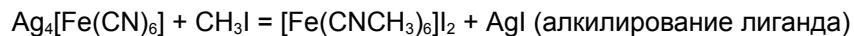
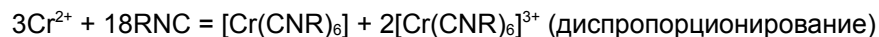


Схема 9

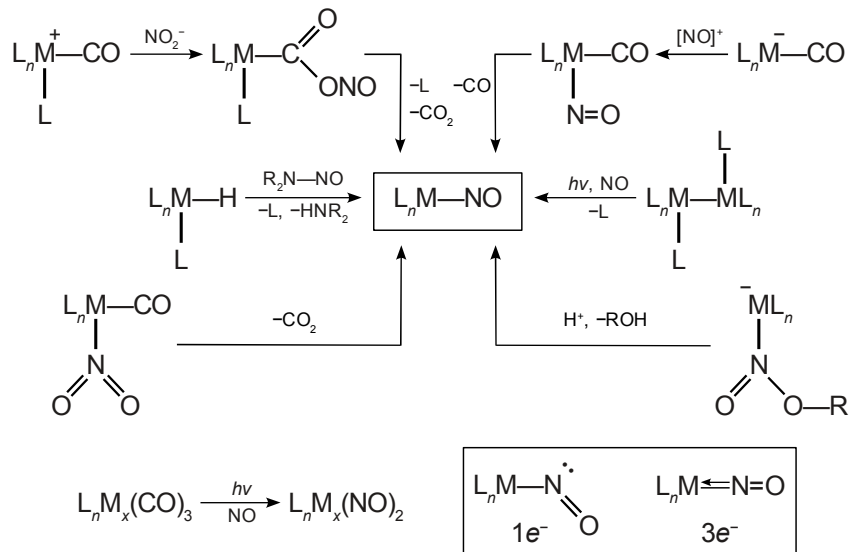
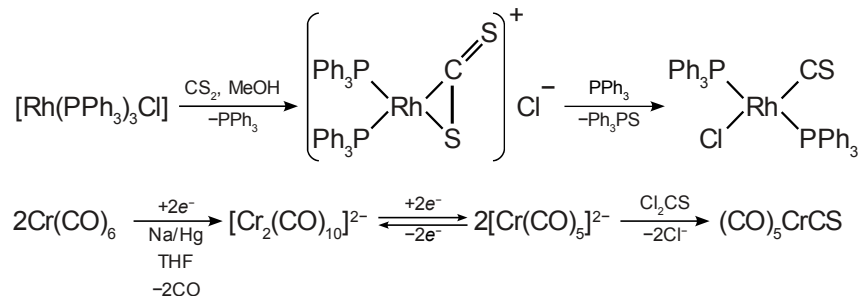


Схема 10



Задача 9. Руководствуясь схемой 9, предложите: а) механизм взаимодействия $[\text{NiL}_2(\text{NO}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{PR}_3$) с CO с образованием $[\text{NiL}_2(\text{NO}_2)(\text{NO})]$; б) механизм реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с NO_2^- с образованием $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$; в) продукт реакции $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ с $[\text{NO}]\text{BF}_4$; г) объяснение образования $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ при нагревании $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$.

Задача 10. Рассмотрите схему 7. Как меняется степень окисления вольфрама в реакции $[\text{W}(\text{CNEt})_6]$ с $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$?

По сравнению с комплексами с другими аналогичными лигандами, нитрозильные комплексы имеют одну важную отличительную особенность: легкость переноса электронов между металлом и лигандом. Координированный NO формально, как правило, является трехэлектронным донором (один электрон отдается металлу для того, чтобы превратить NO в NO^+ , который затем донирует неподеленную пару на N так же, как это делает изоэлектронный CO). В некоторых ситуациях эта пара не участвует в связывании, что формально можно рассматривать как переход $\text{NO}^+ + 2e^- = \text{NO}^-$. В этом случае NO^- выступает как одноэлектронный лиганд, анион гипотетической кислоты HNO.

Задача 11. Как по данным колебательной спектроскопии и данным рентгеноструктурного анализа можно определить, в какой форме (NO^+ или NO^-) координирована нитрозильная группа?

Задача 12. Объясните образование комплекса $[\text{Os}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{HNO})]$ при взаимодействии $[\text{Os}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})]$ с HCl (в лиганде HNO водород связан с азотом).

Задача 13. Как правило, прямое замещение NO во внутренней сфере невозможно. Объясните легкость образования $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ при обработке нитропруссид-аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ азидом и избытком аммиака соответственно.

Интересно, что тринитрозилкобальт $[\text{Co}(\text{NO})_3]$ является очень сильным основанием Льюиса по атому кобальта и образует аддукт с $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ более устойчивый, чем образуют аммиак или триметиламин.

1.2. Металлоорганические соединения с σ -связями металл–углерод

Комплексы с алкильными лигандами

До середины XX века химики были твердо уверены в том, что переходные металлы, за исключением элементов подгруппы цинка, а также платины и золота, неспособны к образованию устойчивых соединений с σ -связью металл–углерод между атомом переходного металла и органическим остатком (например, метильной или фенильной группой). Попытки получить такие соединения предпринимались неоднократно (например, по реакциям обмена активных металлоорганических соединений металлов 1-й, 2-й и 13-й групп с солями переходных металлов), но заканчивались, как правило, разложением с образованием фазы восстановленного металла. Исключением из этой печальной ситуации долгое время являлось успешное получение производных триметилплатины (рис. 4) и производных диэтилзолота по реакции AuCl_3 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, например, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}$.

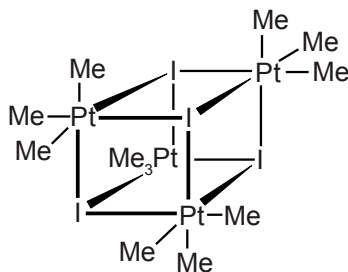
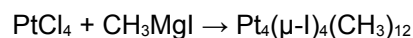


Рис. 4. Получение и строение $\text{Pt}_4(\mu\text{-I})_4(\text{CH}_3)_{12}$

Задача 14. Объясните, почему бромид диэтилзолота $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}$ имеет димерное строение и реагирует с аммиаком с образованием комплекса $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}(\text{NH}_3)]$?

Тем не менее, поскольку энергия связи углерод–переходный металл часто не меньше (иногда и больше) энергии связи между атомом углерода и непереходным металлом (например, силовая постоянная связи $\text{Ti}-\text{C}$ в $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ выше, чем $\text{Sn}-\text{C}$ или $\text{Pb}-\text{C}$ в $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ соответственно), тот факт, что тетраметилтитан разлагается выше -78°C , тетраметилолово же — выше 400°C , и даже тетраметилсвинец разлагается выше комнатной температуры, говорит о том, что причина неустойчивости алкильных и арильных производных переходных металлов лежит в легкости протекания различных химических превращений (кинетическая неустойчивость), которые запрещены (имеют высокие барьеры активации) в случае непереходных элементов. Это связано с координационной ненасыщенностью большинства соединений типа MR_n (M — переходный металл, R — связанный через атом C органический остаток), поскольку n , как правило, меньше типичного координационного числа (6 для $\text{Ti}(\text{IV})$). При благоприятной геометрии алкильного фрагмента переходный металл может компенсировать свою координационную ненасыщенность взаимодействием с атомом H в β -положении (это взаимодействие можно описать как донирование электронной плотности с σ -связывающей орбитали связи $\text{C}-\text{H}$ на вакантную орбиталь металла, т. е. как трехцентровую двухэлектронную связь). В некоторых случаях такое взаимодействие приводит к стабильным структурам, например, в комплексе $[\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{dmpe})]$ (рис. 5), где атом титана взаимодействует со связью $\text{C}-\text{H}$ метильной группы в α -положении. Такой тип связывания, открытый в 80-е гг. прошлого века, получил название *агостического* (образовано от др. греч. $\alpha\gamma\omicron\sigma\tau\omicron\zeta$ — «согнутая рука», $\alpha\gamma\omicron\sigma\tau\iota\kappa\omicron\zeta$ — «держатся за себя»).

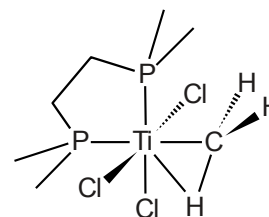


Рис. 5. Строение $[\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{dmpe})]$

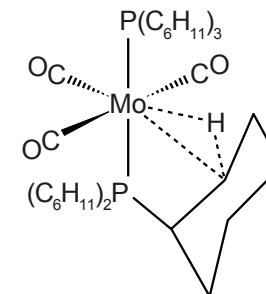


Рис. 6. Строение $[\text{Mo}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_3]$

В случае комплекса $[\text{Mo}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_3]$ (рис. 6) координационная ненасыщенность «замаскирована» более слабым, чем обычная двухцентровая двухэлектронная координационная связь (10–15 ккал/моль), агостическим взаимодействием со связью C–H лиганда. В случае, когда атом водорода находится в β -положении по отношению к металлу, такая ситуация оказывается неустойчивой: происходит гидридный перенос, в результате которого атом водорода мигрирует от атома углерода к металлу, при этом одновременно рвется связь металл–углерод и образуются гидрид металла и алкен. Такой процесс называется β -элиминированием (схема 11). Гидриды переходных металлов в отсутствие стабилизирующих π -акцепторных лигандов неустойчивы и разлагаются с выделением металла и H_2 . В редких случаях гидридные комплексы можно выделить: например, $[\text{FeH}_6]^{2-}$, получающийся при действии реактивов Гриньяра на соли Fe. Факторы, препятствующие β -элиминированию (отсутствие атомов H в β -положении), должны стабилизировать металлоорганические соединения. Именно поэтому соединения типа MR_n , где, например, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, отличаются особой устойчивостью:

$[\text{M}(\text{1-норборнил})_4]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$);
 $[\text{M}(\text{1-норборнил})_4]\text{BF}_4$;
 $\text{Os}(\text{o-толил})_4$;
 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$;
 $[\text{Mo}(\text{мезитил})_4]\text{I}_3$;
 $\text{M}(\text{CH}_3)_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$);
 $(\text{CH}_3)_3\text{ReO}_2$;
 $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{OsO}$;
 $\text{MO}_2(\text{мезитил})_2$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}$);
 $\text{Li}_4[\text{FePh}_4] \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$
 (Fe^0 в плоскватратном окружении).

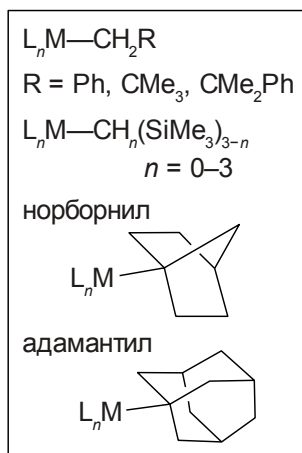
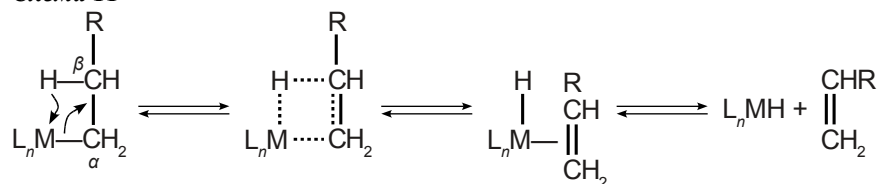


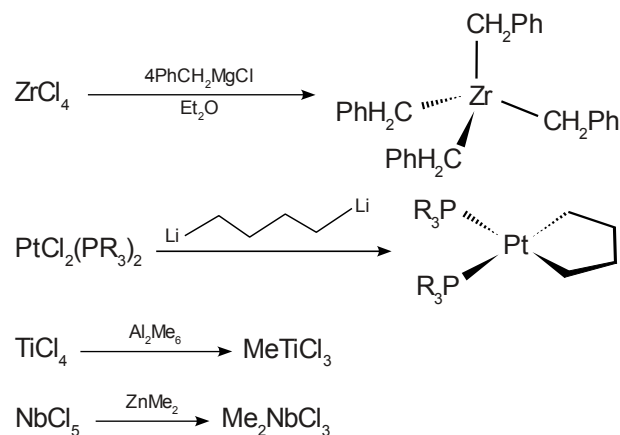
Схема 11



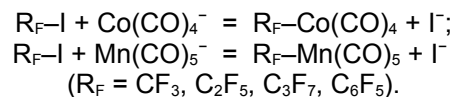
Использование норборнильных и адамантильных заместителей для стабилизации базируется на хорошо известном в органической химии правиле Бредта о недопустимости двойной связи у атома углерода, находящегося в «голове моста» в бициклических и полициклических углеводородах. При этом удается стабилизировать, в виде соответствующих норборнильных производных MR_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), редкую для 3d-элементов степень окисления (IV). Арильные, винильные и алкинильные (ацетиленидные) комплексы, а также комплексы с перфторированными лигандами, как правило, устойчивее, чем простые σ -алкильные производные.

Задача 15. Напишите формулу первичного продукта термоллиза комплекса $(\text{Bu}_3\text{P})\text{CuCH}_2\text{CD}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Схема 12



Металлоорганические σ -комплексы со связью металл–углерод могут быть получены по реакциям обмена литий-, магний-, алюминий- и цинкорганических соединений с галогенидами переходных металлов (схема 12). В особых случаях могут использоваться ртуть-, олово- и борорганические соединения. При этом роль электрофила играет переходный металл, роль нуклеофила — органический остаток сильнополярных литийорганических соединений и их аналогов. Обратить полярность реагентов можно, используя карбонилметаллат-ионы (см. выше) в качестве нуклеофилов и алкилгалогениды в качестве электрофилов. Так получают перфторированные производные:



Многие 16-электронные комплексы, в которых переходный металл обладает электронной конфигурацией d^8 или d^{10} , способны присоединять алкилгалогениды с одновременным увеличением степени окисления металла на две единицы (схема 13). Реакции окислительного присоединения часто обратимы, поскольку образовавшиеся продукты склонны к восстановительному элиминированию с возвращением металла в исходную степень окисления. Иногда металл в комплексе настолько реакционноспособен, что может внедряться и по связи C–H (схема 14).

Задача 16. Исходя из $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, PEt_3 и CH_3I предложите способ синтеза $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}(\text{PEt}_3)_2]$.

Схема 13

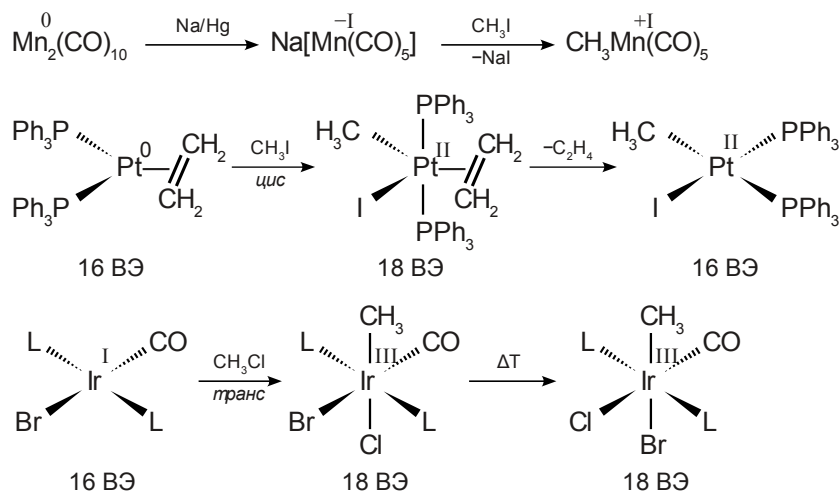
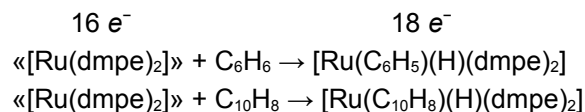


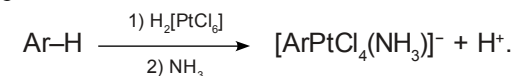
Схема 14



Задача 17. Известно, что диалкилкупратные реагенты $\text{Li}[\text{CuR}_2]$ реагируют с широким кругом галогенидов, включая винил- и арилгалогениды $\text{R}'\text{X}$, с селективным образованием новых связей C–C (продукты R–R'). Предложите возможный механизм этой реакции (указание: существует комплекс $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$).

Задача 18. Какой продукт можно ожидать в реакции $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$?

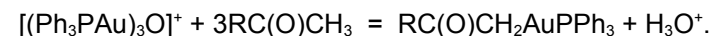
В некоторых случаях положительно заряженные ионы переходных металлов способны вступать в реакции электрофильного замещения по формальной схеме $\text{C}-\text{H} + \text{M}^{n+} = \text{C}-\text{M}^{(n-1)+} + \text{H}^+$. В ряду непереходных элементов такие реакции характерны преимущественно для ароматических соединений (меркурирование (Hg^{2+}), таллирование (Tl^{3+}), плумбирование (Pb^{4+})). В ряду переходных металлов в такие реакции вступают $\text{Au}(\text{III})$ (аурирование по Харацу, по схеме $\text{ArH} + \text{AuX}_3 = \text{Ar}-\text{AuX}_2 + \text{HX}$). В эту реакцию вступают ароматические соединения, лишенные дезактивирующих заместителей. $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{IV})$ тоже способны к подобным реакциям, например:



Скорость металлирования падает при переходе к арильным производным, содержащим электроноакцепторные заместители.

Задача 19. Изобразите механизм реакций ArH с $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Реакции металлирования не в ароматическом ряду известны для некоторых металлов (например, Au^{I} , Hg^{II}) на отдельных примерах реакций с CН-кислотами:



Реакции металлирования существенно облегчаются, если ароматическая система содержит донорные атомы (N, S, P и др.), расположенные таким образом, что в конечном продукте замыкается пятичленный цикл. В этих условиях возможно даже металлирование при sp^3 -гибридном атоме углерода, например, у 8-метилхинолина. Наиболее распространены реакции циклопалладирования $\text{Pd}(\text{II})$ (реагенты: PdCl_2 , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Задача 20. Напишите, какие продукты получаются при циклопалладировании: а) N,N-диметиланилина; б) азобензола; в) 8-метилхинолина хлоридом палладия(II)?

Химические свойства σ -алкильных комплексов связаны с высокой реакционной способностью связи металл–углерод. Что касается термического разложения, то возможен как гомолитический распад с образованием свободных радикалов, так и реакции с переносом водорода (например, β -элиминирование). Два углеводородных остатка (R) могут отщепиться в виде R–R (восстановительное элиминирование). При этом степень окисления металла понижается на две единицы. Реакции восстановительного элиминирования индуцируются термически, фотохимически, а также в присутствии π -акцепторных лигандов, стабилизирующих низкие степени окисления. Если продуктами восстановительного элиминирования являются ароматические углеводороды, то они, будучи сами эффективными π -акцепторами, координируются по η^6 -типу к переходному металлу (схема 15). Многочисленные современные каталитические процессы формирования связей C–C в органическом синтезе основаны на комбинации трех стандартных процессов: окислительное присоединение R–X к комплексам Pd(0), замещение X C-нуклеофилом (карбанион R[–]) и восстановительное элиминирование с образованием R–R' (схема 16).

Схема 15

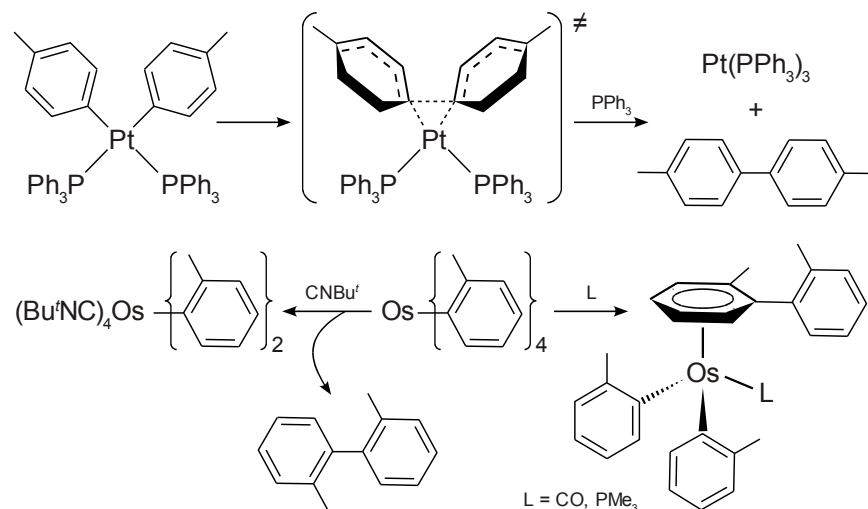
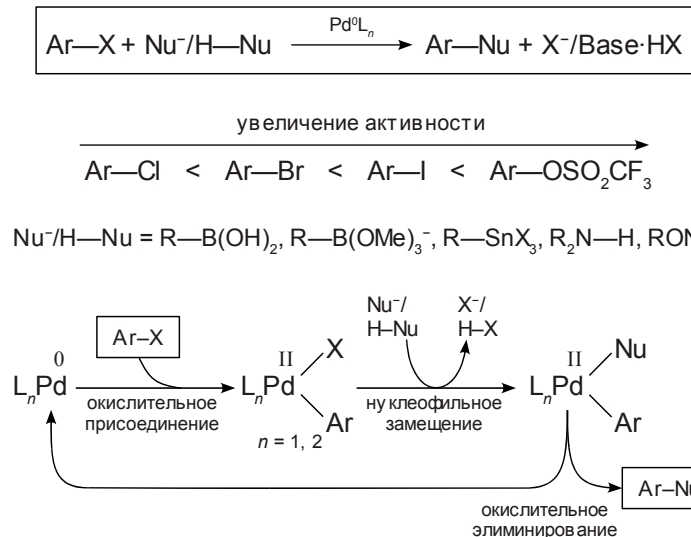


Схема 16

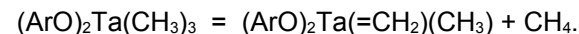


Кроме реакций распада и элиминирования, возможны реакции внедрения по связи металл–углерод.

Задача 21. При термоллизе $\text{Bu}_3\text{PCuC}_4\text{H}_9$ конечными продуктами являются Cu, H_2 , бутен-1 и бутан, в то время как термоллиз комплекса $\text{Bu}_3\text{PCuCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ приводит к Cu, PhCMe_3 , PhCHMe_2 , $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ и $(\text{PhMe}_2\text{CCH}_2)_2$. Объясните отличие.

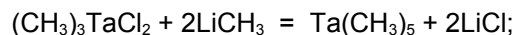
Термическое разложение летучих металлоорганических соединений может быть использовано для нанесения тонких пленок покрытий, например, золотых.

В некоторых случаях (высокая степень окисления металла) с гомолитическим расщеплением связи металл–металл и с β -элиминированием успешно конкурирует процесс α -элиминирования:

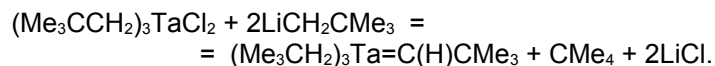


При α -элиминировании степень окисления металла не меняется. Эту реакцию удобно рассматривать как перенос протона от одной метильной группы (поляризация связи C–H усиливается под влиянием высокого заряда металла) к другой (группа CH_3 сохраняет свой карбанионный харак-

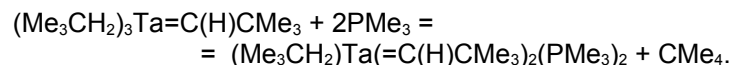
тер): $\text{CH}_3^- + \text{H}^+ = \text{CH}_4$. При этом получаются карбеновые комплексы. Реакции такого типа особенно характерны для металлоорганических соединений металлов групп 4–6 в высшей степени окисления. В некоторых случаях (объемные заместители) α -элиминирование делает невозможным получение полностью замещенного продукта MR_n , например, в случае тантала:



но



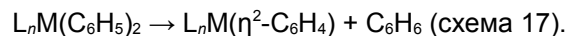
Действие триметилфосфина на $(\text{Me}_3\text{CH}_2)_3\text{Ta}=\text{C}(\text{H})\text{CMe}_3$ снова индуцирует α -элиминирование с образованием продукта, в котором присутствуют две двойные связи $\text{M}=\text{C}$:



Другой вариант может быть связан с переносом протона от карбенового лиганда, при этом получаются карбиновые комплексы, в которых атом металла связан с атомом углерода тройной связью:



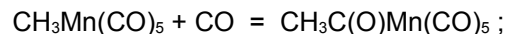
В случае арилпроизводных реакции подобного типа приводят к образованию ариновых комплексов:



При этом неустойчивый в свободном виде нейтральный дегидробензол стабилизируется координацией по напряженной тройной связи к атому переходного металла, который при этом восстанавливается на две степени окисления.

Реакции внедрения по связи металл–углерод весьма многочисленны и имеют огромное значение в катализе. Наиболее характерны:

– внедрение CO (ацильные комплексы):



– внедрение CO_2 , SO_2 , NO , RNC (в соответствии с полярностью связи $\text{M}-\text{C}$);

– внедрение алкенов (ключевая стадия в реакциях полимеризации олефинов в условиях процесса Циглера–Натта):



– внедрение алкинов:

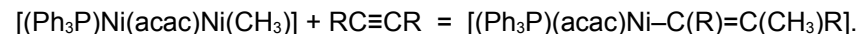
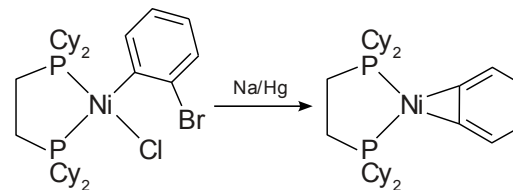
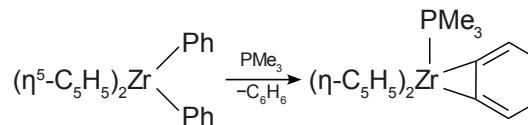
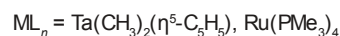
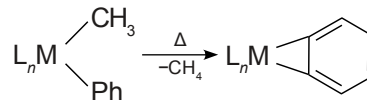
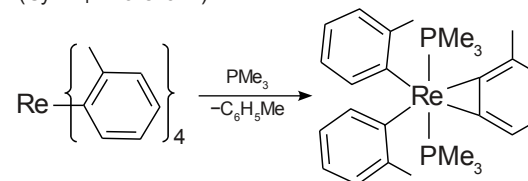


Схема 17



(Cy = циклогексил)



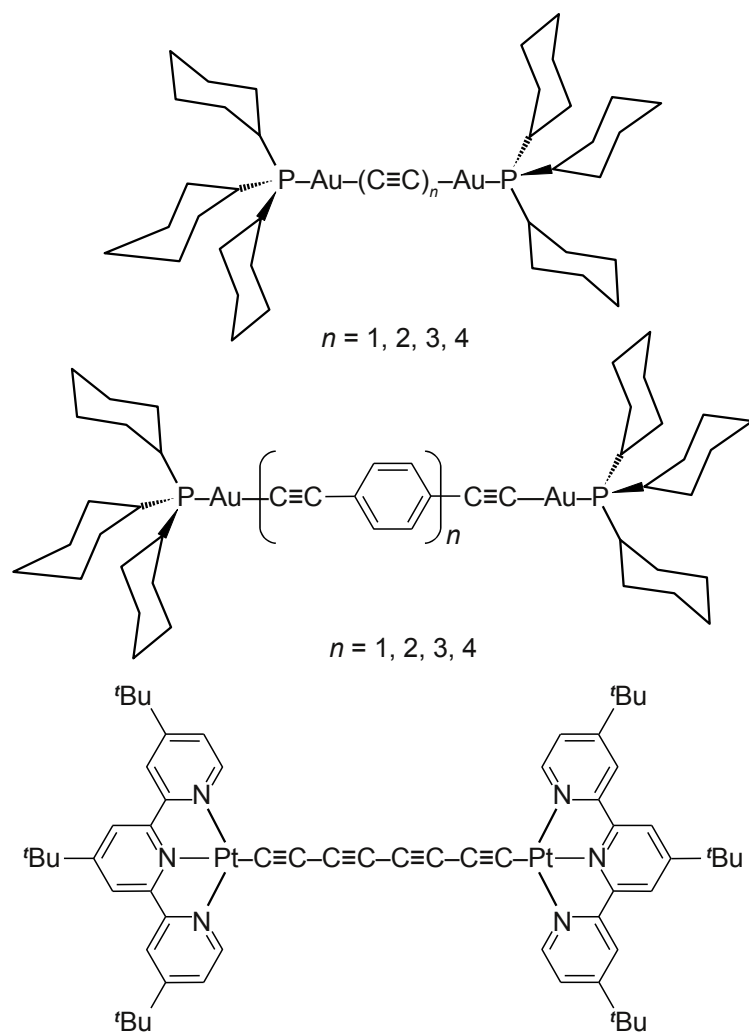


Рис. 7. Структура некоторых полиацетиленидных комплексов Au и Pt

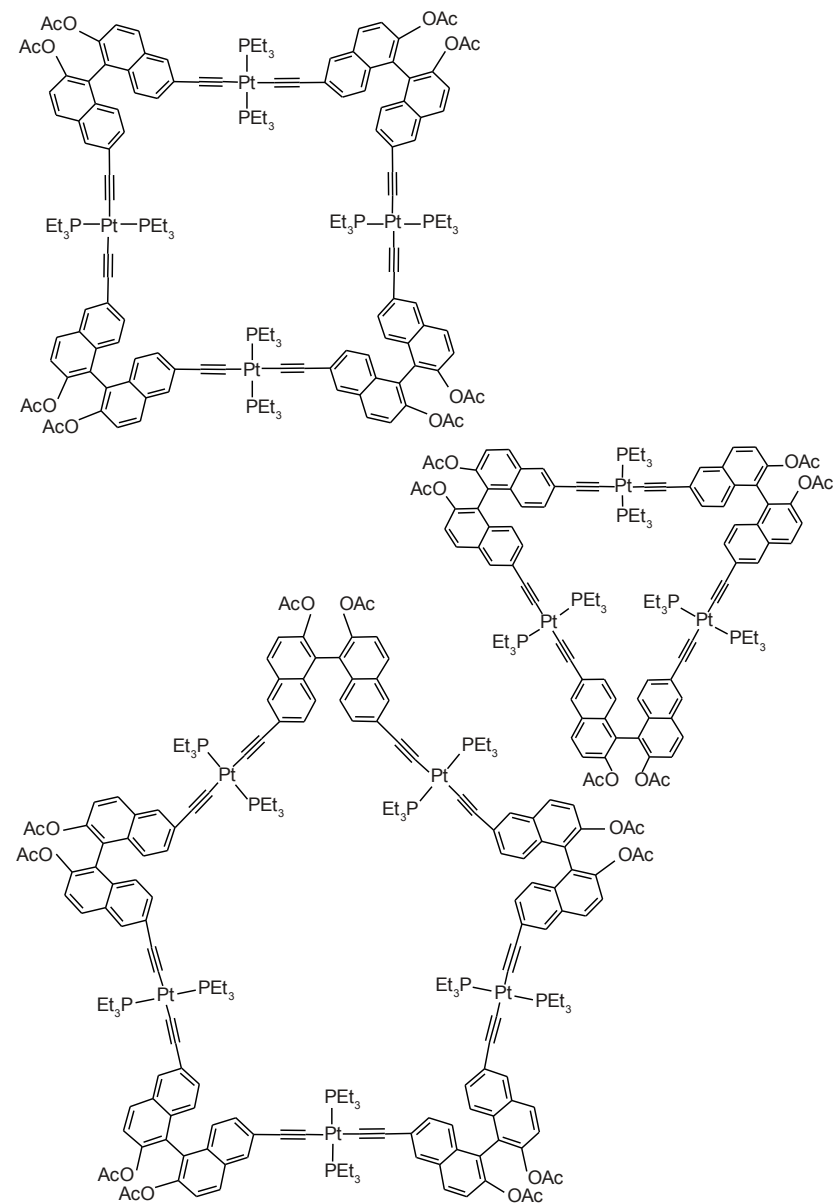


Рис. 8. Хиральные макроциклы на основе ацетиленидных комплексов Pt

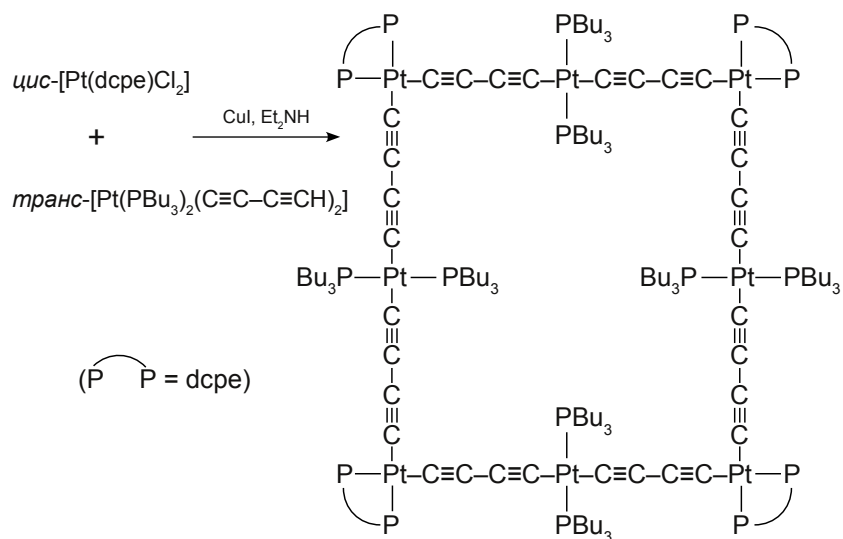


Рис. 9. Получение комплекса $[\{\text{Pt}(\text{dcpe})\}_4\{\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2\}_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_8]$

Карбеновые комплексы

К этому классу соединений относятся комплексы, в которых связь металл–углерод может быть описана как двойная (фрагмент CR_2 как донор двух электронов). Если при этом заряд на углеводородном остатке отвечает формализму $\{\text{CR}_2\}^{2-}$, такие комплексы называются комплексами Шрока и стабилизируются переходными металлами в высших степенях окисления. Их образование путем α -элиминирования уже было рассмотрено выше (схема 20). Карбеновые комплексы Фишера отвечают формально координации нейтрального карбенового лиганда к металлу в низкой степени окисления (как правило, в присутствии других π -акцепторных лигандов — карбониллов и фосфинов). Хотя в настоящее время известны некоторые стабильные карбены, которые устойчивы в свободном виде и могут использоваться в качестве лигандов (рис. 10). Например, для $\text{Ru}(\text{II})$, для получения комплексов Фишера, как правило, используется стандартный подход, основанный на трансформации координированного CO путем последовательно: а) нуклеофильной атаки карбанионом на атом углерода, координированного CO и б) последующей атаки электрофилом (например, солью оксония) на атом кислорода образовавшегося металлоацилатного аниона (схема 21). При этом получают, как правило, гетерокарбеновые комплексы типа $\text{L}_n\text{M}=\text{CR}(\text{OR}')$. Примечательно, что под действием силь-

ной кислоты Льюиса (галогениды бора, алюминия, галлия; иногда достаточно протонирования) происходит отщепление и связывание алкоксида OR^- новым электрофильным центром и образуются карбиновые комплексы Фишера — низковалентные аналоги упомянутых высоковалентных карбиновых комплексов, получающихся в процессе последовательного α -элиминирования (схема 21). Существуют много других, менее общих, способов синтеза карбеновых комплексов Фишера.

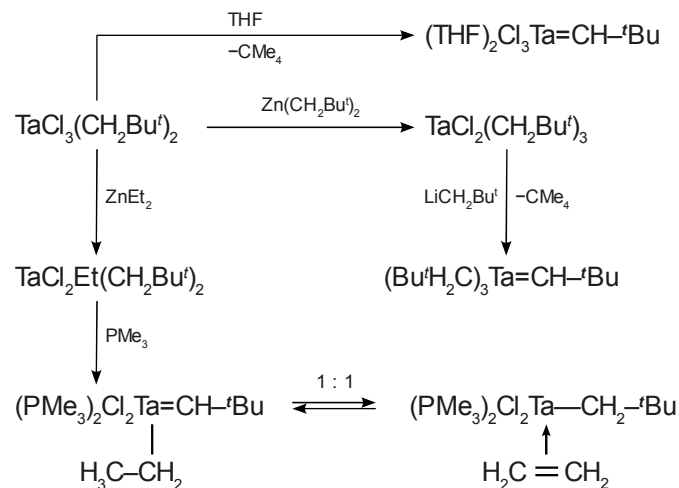
Задача 23. Изонитрильный комплекс платины $\text{cis-}[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{CNPh})]$ присоединяет 1 моль этанола на моль комплекса. Предскажите строение продукта.

Задача 24. Какой продукт образуется в реакции 1,1-дихлор-2,3-циклопропена с $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$?

Задача 25. Реакция $(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}_2$ с 1,1-дифенилциклопропеном дает продукт присоединения состава 1:1, который на самом деле является карбеновым комплексом. Каково его строение?

Задача 26. Какой (нейтральный) продукт можно ожидать в реакции CH_2N_2 с $[(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2]$?

Схема 20 (карбеновые комплексы Шрока)



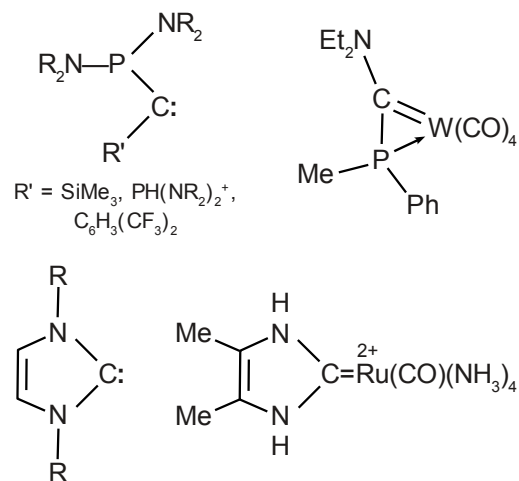
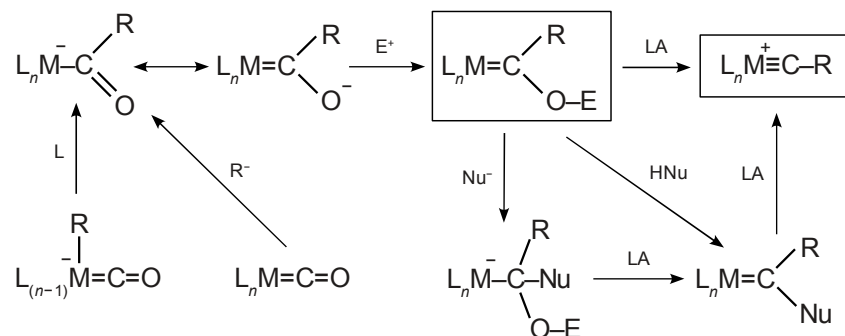


Рис. 10. Примеры устойчивых карбенов и карбеновых комплексов

Схема 21 (карбеновые комплексы Фишера)



R, Nu = алкил, арил, алкенил, алкинил, амид, алкоксид, силил, фосфид, ферроцен

E = H, Me, Et, SO₂R, C(=O)R, TiCl(η⁵-C₅H₅)₂

LA (кислота Льюиса) = H⁺, BX₃, AlX₃, GaX₃

L_nMCO = Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆, Mn₂(CO)₁₀, Re₂(CO)₁₀, Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Ru₃(CO)₁₂, Cr(CO)₃(η⁶-C₆R₆), Mn(CO)₃(η⁵-C₅R₅), Re(CO)₂(η⁵-C₅R₅)

Различие в свойствах карбеновых комплексов Фишера и Шрока определяется их электронным строением. Фишеровские комплексы можно рассматривать как синглетные карбены, донирующие пару электронов через sp²-гибридную орбиталь, в которых одновременно имеется обратное

донирование от металла на свободную p-орбиталь. При этом основной вклад в π-взаимодействие вносит обратное донирование с d-орбиталей металла (дативное взаимодействие). Атом C в таких карбенах проявляет *электрофильные* свойства и легко взаимодействует с разными нуклеофилами. Комплексы Шрока можно рассматривать как комплексы с триплетными карбенами и связь в них можно рассматривать как взаимодействие триплетного состояния карбена и двух электронов металла. Такие карбены восприимчивы к атаке электрофилами. Схемы образования π-связей для обоих случаев показаны на рис. 11.

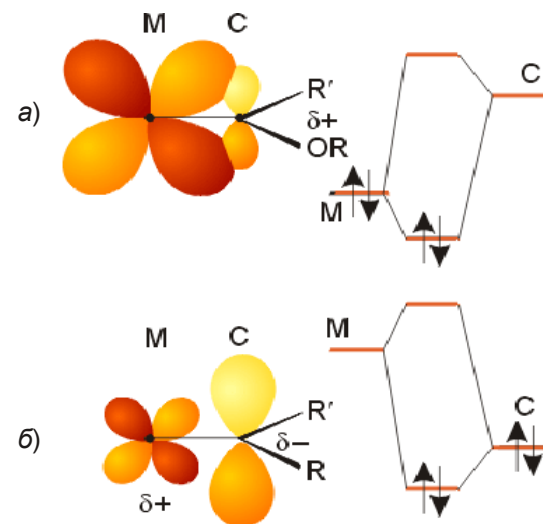
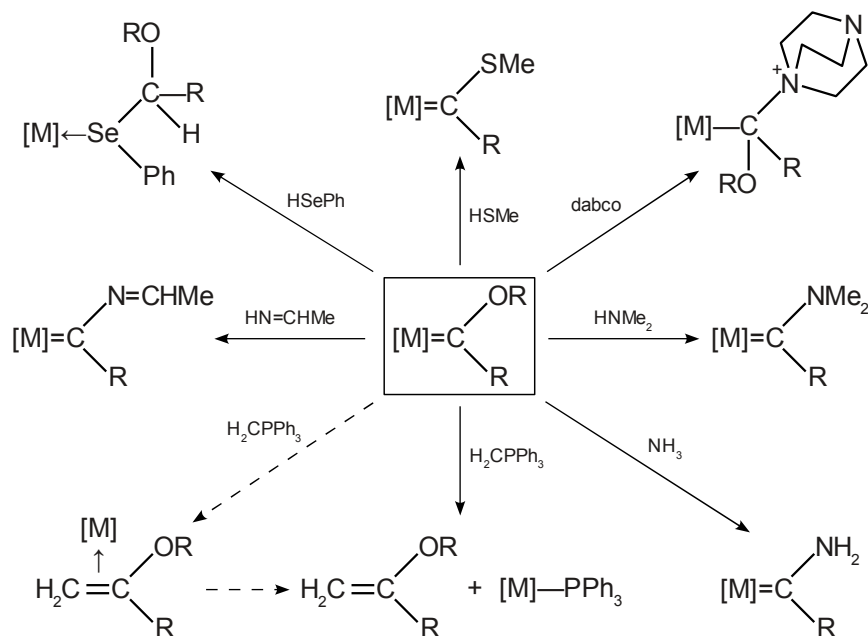


Рис. 11. Схема образования π-связей в комплексах Фишера (а) и Шрока (б)

Типичные реакции карбеновых комплексов Фишера показаны на схеме 22. Гетероатомный заместитель в карбеновом лиганде легко замещается под действием различных нуклеофилов (например, аминов) по механизму нуклеофильного присоединения-отщепления. Интересным развитием этой химии является использование фрагмента {(CO)₅Cr=C(Ph)} для защиты аминогрупп в синтезе олиго- и полипептидов. Защита легко снимается гидролизом уксусной кислотой при комнатной температуре. Например, тетрапептид, входящий в состав С-пептида проинсулина человека, синтезирован последовательной обработкой [(CO)₅Cr=C(Ph)(OMe)] метиловым эфиром глицина на первой и второй стадиях, метиловым эфиром пролина, и снова метиловым эфиром глицина с последующим расщеплением связи C(карбен)–N трифторуксусной кислотой.

Схема 22



39

Задача 29. Реакция $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ с различными алкинами $(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ носит общий характер и приводит к 2,3-замещенным 4-метокси-1-нафтолам, которые широко используются в синтезе природных соединений, например, в синтезах витаминов K_1 , K_2 и Е (реакция Дёгца). Какие структурные компоненты от каждого из реагентов участвуют в формировании нафтольной структуры?

40

доть в каталитическом варианте и получать малодоступные олефины с положением двойной связи в глубине углеродной цепи (схема 25).

Схема 24

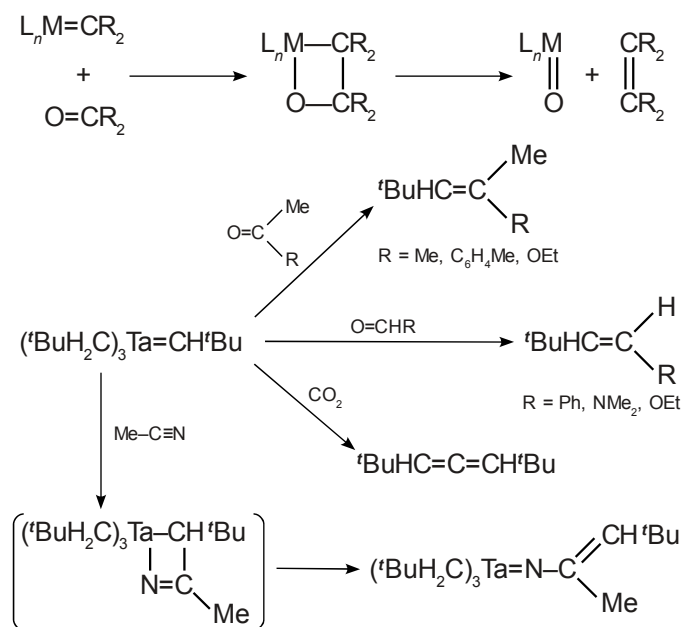
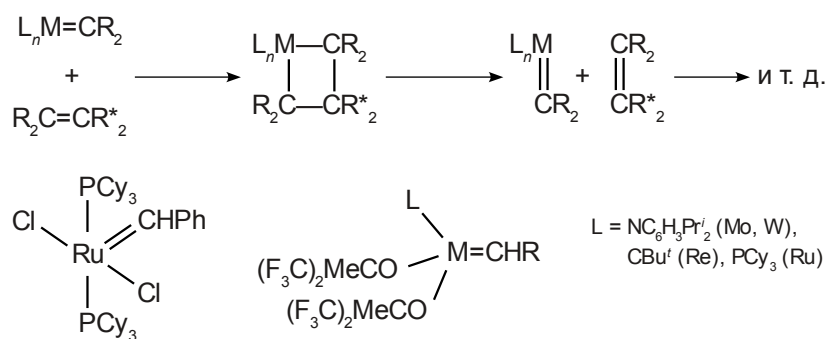


Схема 25



Карбиновые комплексы

Карбиновые комплексы могут быть описаны как соединения с тройной связью металл–углерод. Как уже говорилось, они могут быть получены либо из алкоксикарбеновых комплексов Фишера по формальной схеме $\text{M}=\text{CR}(\text{OR}) + \text{E}^+ = \text{M}\equiv\text{CR}^+ + \text{E}(\text{OR})$, где E^+ — сильный электрофил (схема 26), либо депротонированием карбеновых лигандов в комплексах Шрока (см. выше). Тройная связь металл–углерод отличается высокой реакционной способностью. Некоторые интересные продукты реакций карбиновых комплексов показаны на схеме 27. Как и карбеновые, карбиновые комплексы вступают в реакцию метатезиса алкинов через четырехчленный металлациклобутadiеновый интермедиат. Реакцию можно вести в каталитическом режиме и использовать для синтеза ряда интересных продуктов, включая полимеры и макроциклы с тройными связями углерод–углерод (схема 28).

Схема 26

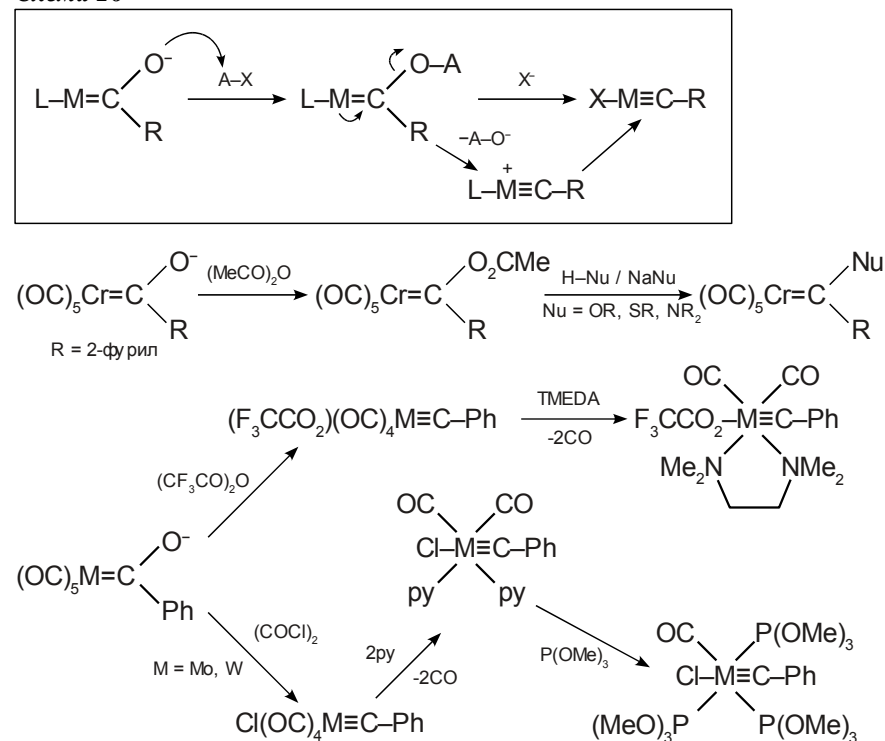
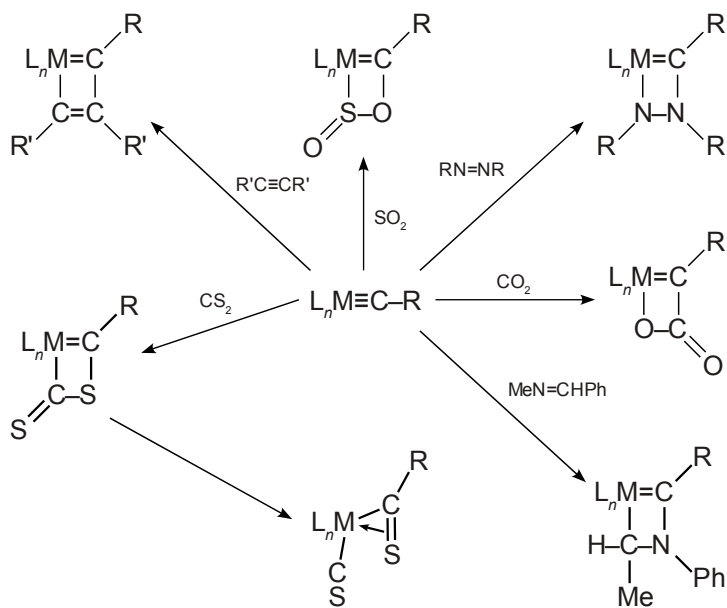


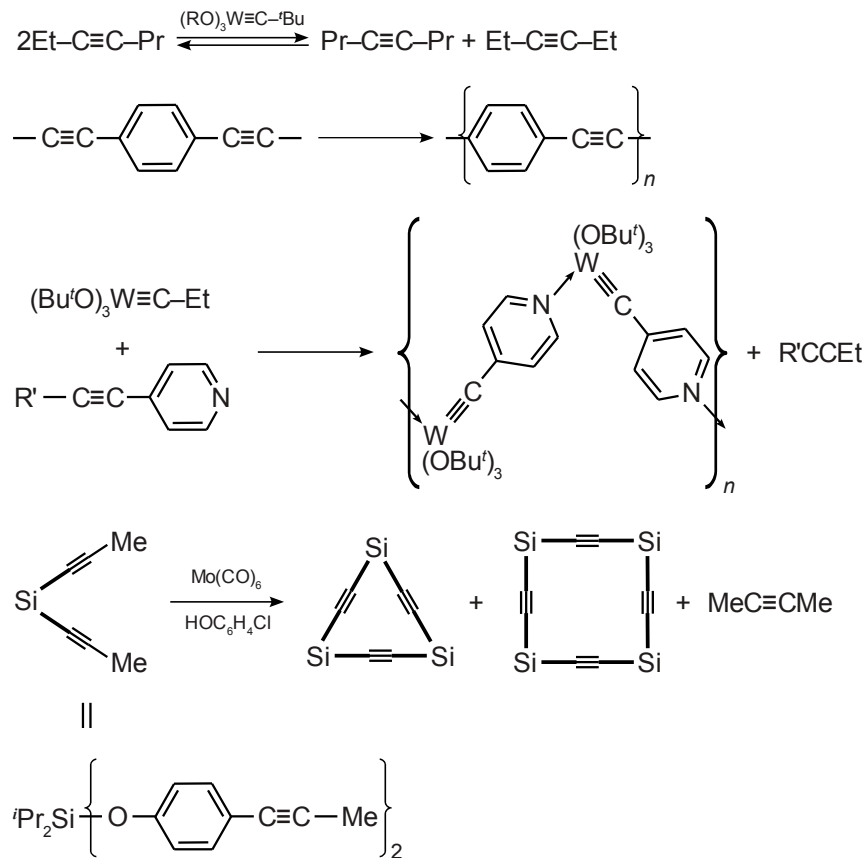
Схема 27



Наконец, следует упомянуть о необычной реакции расщепления циклопропилиденового карбенового комплекса $[(PPh_3)_2Cl_2Ru=C(CH_2COOMe)_2]$, обработка которого избытком трициклогексилфосфина приводит не только к ожидаемому замещению PPh_3 на PCy_3 , но и к элиминированию диметилфумарата $MeOOCCH=CHCOOMe$ с образованием карбидного комплекса $[(Cy_3P)_2Cl_2RuC]$ — первого примера комплекса переходного металла с терминальным, «голым» атомом углерода. Поскольку углерод неспособен образовывать четверные связи, связь $Ru-C$ следует описывать как биполярную, $^+Ru \equiv C:^-$. Нуклеофильный характер терминального карбида объясняет реакции $[(Cy_3P)_2Cl_2RuC]$ с $[PdCl_2(SMe_2)_2]$ и $[Mo(CO)_5(NMe_3)]$ с образованием комплексов с последовательностью связей $Ru \equiv C-Pd$ и $Mo-C \equiv Ru$.

Задача 30. Каково строение продукта реакции $[(Cy_3P)_2Cl_2RuC]$ с $[Mo(CO)_5(NMe_3)]$?

Схема 28



1.3. π-Комплексы с алкенами, диенами, алкинами и ароматическими соединениями

Комплексы с алкенами

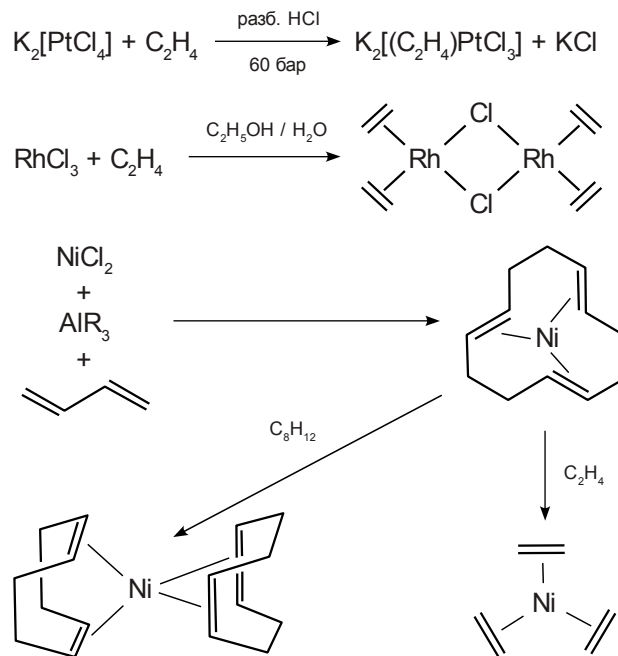
Хотя способность этилена выступать в качестве органического лиганда была продемонстрирована еще в XIX веке, когда были синтезированы олефиновые комплексы платины с этиленом, $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ (Цейзе, 1827 г.) и позднее с пропеном и пентеном-1, $K[PtCl_3(C_3H_6)] \cdot H_2O$ и $K[PtCl_3(C_5H_{10})] \cdot H_2O$ соответственно (Бирнбаум, 1868 г.), природа химической связи в них оставалась загадочной вплоть до начала 50-х гг. XX столетия. В 1953 г.

Дьюар, Чатт и Дункансон предложили простую модель, согласно которой олефиновый лиганд выступает в качестве σ -донора путем перекрывания связывающей π -орбитали связи $C=C$ с подходящей по симметрии d -орбиталью Pt (или dsp^2 -гибридом), в то время как дативное взаимодействие осуществляется путем переноса электронной плотности с заполненной d -орбитали Pt на π -разрыхляющую орбиталь координированного олефина. То, что олефин может выступать донором π -электронов для образования донорно-акцепторной связи, не должно удивлять с учетом того, что потенциал ионизации электронов с π -связывающей орбитали этилена равен 10,45 эВ, что даже меньше, чем для неподеленной пары «классического донора» — аммиака (10,8 эВ). Оба типа взаимодействия взаимно усиливают друг друга, и мы имеем дело при координации олефинов, так же как CO и его аналогов, с *синергическим связыванием*. При этом при подсчете числа электронов (для олефиновых комплексов, как правило, выполняется правило 18 электронов) олефиновый лиганд рассматривается как донор двух электронов. Как и в случае карбониллов, эта модель требует низкой степени окисления металла для образования прочных олефиновых комплексов. В предельном случае, когда и донорно-акцепторная, и дативная связи будут иметь порядок 1, связывание металл–лиганд будет отвечать образованию металлациклопропановой структуры. Связывание в большинстве реальных олефиновых комплексов можно описывать как резонанс π -координированной и металлациклопропановой структур. Степень вклада последней можно оценить по степени возрастания длины связи $C=C$ (т. е. по степени перехода от двойной к одинарной связи) и по степени отклонения заместителей X в координированном $X_2C=CH_2$ в сторону, противоположную металлу (переход от sp^2 - к sp^3 -гибридизации). Металлоциклопропановая структура больше подходит для описания комплексов с олефинами, несущими сильно электроотрицательные заместители, например, C_2F_4 или $C_2(CN)_4$ в комплексах типа $[(R_3P)_2Ni(C_2(CN)_4)]$.

Задача 31. Как согласуются следующие наблюдения с моделью связывания Дьюара – Чатта – Дункансона?

- 1) Частоты валентных колебаний $C=C$ в ИК-спектрах координированных олефинов примерно на 100 см^{-1} ниже, чем для свободных.
- 2) В комплексе $[Rh(C_2H_4)(C_2F_4)(acac)]$ расстояния $Rh-C_2H_4$ ($2,18\text{ \AA}$) длиннее, чем $Rh-C_2F_4$ ($2,01\text{ \AA}$).
- 3) Возможно вращение вокруг оси связи металл–олефин, при этом барьер вращения относительно связи $M-C_2F_4$ выше, чем для связи $M-C_2H_4$.
- 4) В комплексе $[(C_2H_4)Ni(NH_2)_2]$ атомы углерода координированного этилена несут положительный, а в комплексе $[(C_2H_4)Ni(NH_3)_2]$ — отрицательный заряд.

Схема 29



Металлациклопропановая структура реализуется также в комплексах с алленом, например, в $[(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-CH_2=C=CH_2)]$ (соответственно угол CCC уменьшается до 142°), и в комплексах с гетероалленами, например в $[(R_3P)_2Ni(\eta^2-O=C=O)]$.

Методы синтеза олефиновых комплексов приведены на схеме 29. Как видно, особой устойчивостью отличаются олефиновые комплексы с электронной конфигурацией центрального атома d^8 и d^{10} . При этом сам олефин может выступать в роли восстановителя (например, восстанавливая Rh^{III} в Rh^I). В некоторых случаях требуется внешний восстановитель (например, триэтилалюминий, Li, Na, анион $C_8H_8^{2-}$ и т. д.). При использовании сильных восстановителей возможно получение анионных комплексов, например, $[Ni(C_2H_4)_3]^{2-}$, $[Fe(C_2H_4)_4]^{2-}$ и $[Co(C_2H_4)_4]^{2-}$ (ср. с соответствующими карбонилатными производными). В некоторых случаях возможны различные варианты трансформации олефиновых лигандов в процессе синтеза, например, циклизация бутадиена в циклодекатриен на $Ni(0)$. Обратите внимание на аналогию циклодекатриена с макроциклическим

тридентатным лигандом, например 1,4,7-триазабициклононаном, и циклооктадиена с бидентатным хелатирующим лигандом типа этилендиамина.

Задача 32. Объясните роль $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в генерации $\text{Ni}(0)$ из NiCl_2 .

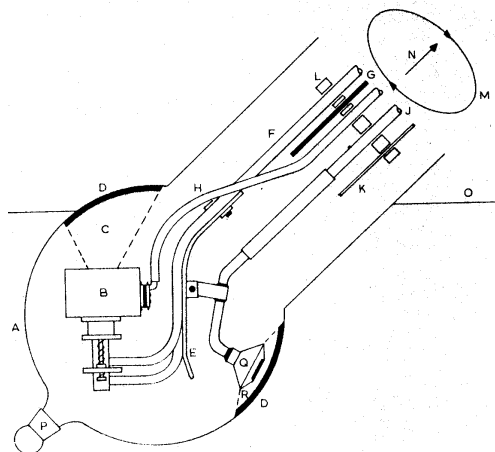
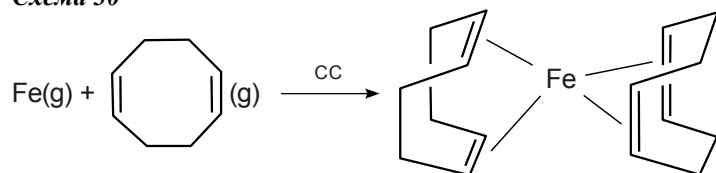


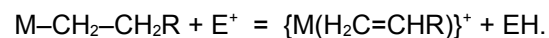
Рис. 12. Схема реактора для криогенной конденсации

Схема 30



В некоторых случаях в качестве источников $\text{M}(0)$ удобно использовать метод криогенной конденсации (cryogenic condensation, CC). В этом методе пары металлов (как правило, одноатомные, которые получают испарением в вакууме с нагретой током высокого напряжения металлической нити) конденсируются на охлаждаемую жидким азотом поверхность реактора, на которую уже заморожен соответствующий олефин (схема 30, рис. 12). Во многих случаях полученные комплексы достаточно стабильны при комнатной температуре и могут быть выделены в граммовых количествах.

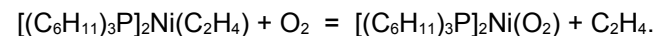
Еще одним методом получения олефиновых комплексов является атака электрофилом атома водорода у β -углеродного атома алкильных производных:



Эта реакция аналогична β -элиминированию, за исключением того, что атом водорода переносится не на металл, а на внешний электрофил (например, карбониевый ион Ph_3C^+ и его аналоги).

Реакции координированных алкенов

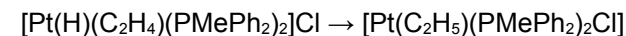
Для координированных олефинов характерны два типа реакций: легкое замещение координированного олефина и нуклеофильная атака на координированный олефин. Реакции первого типа могут быть использованы для получения неустойчивых комплексов в мягких условиях, например, для получения пероксокомплекса никеля, который сам разлагается выше -5°C :



Нуклеофильная атака сопровождается перегруппировкой:

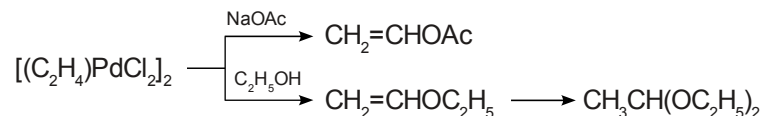


за которой может последовать β -элиминирование и образование соответствующих замещенных олефинов $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Nu}$ (схема 31). Здесь в роли нуклеофила выступают ацетат и этилат. Кроме того, в роли нуклеофила может выступать гидрид:



(процесс, обратный β -элиминированию), гидроксид, амины, галогениды и псевдогалогениды, а также C-нуклеофилы (диэтилмалонат, ацетилацетонат, цианид и простые карбанионы типа CH_3^-).

Схема 31



Задача 33. Какие органические продукты следует ожидать при взаимодействии этилена: а) с PdCl_2 , 100°C ; б) с $\text{Pd}(\text{CN})_2$, 150°C ?

Задача 34. Предложите схему получения β -метилстирола с использованием стирола и ацетата палладия(II).

Хотя комплексы Cu(I) с олефинами не отличаются особой устойчивостью, именно координация этилена к Cu(I) используется высшими растениями для передачи сигнала от этилена, играющего роль регулятора роста (фитогормона), ускоряющего процессы созревания и старения. По последним данным, рецептор для этилена представляет собой белок, в котором ион Cu(I) координирован остатками гистидина и цистеина (Weiler E. W. Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 392–411).

Комплексы с алкинами

Комплексы с алкинами играют важную роль в реакциях олигомеризации ацетиленов, приводящих к образованию производных бензола и циклооктатетраена. Они образуются достаточно легко (схема 32). При этом возможна, в зависимости от степени окисления металла, разная степень переноса электронной плотности на алкин вплоть до образования металлациклопропеновой структуры. Координация к металлу стабилизирует неустойчивые в свободном виде алкины, например, взрывчатый C_2Cl_2 , или неизвестный в свободном виде, стерически перенапряженный циклогексин (схема 32). В отличие от олефинов, у алкинов имеются две π -связывающие и две π -разрыхляющие орбитали. Их свойства симметрии таковы, что возможно эффективное перекрывание (рис. 13) с образованием двух донорно-акцепторных связей (σ и π) и одной дативной связи π -типа (перекрывание орбиталей d_{xy} и π^*). В этом предельном случае алкин служит четырехэлектронным донором.

Задача 35. Почему в этой модели пренебрегают перекрыванием d_{xz} и π^* ?
Указание: ось z направлена перпендикулярно плоскости МСС.

Кроме того, наличие двух перпендикулярных π -орбиталей приводит к тому, что алкин может выступать в качестве мостикового лиганда, например, в комплексах $[(RCCR')Co_2(CO)_6]$ (рис. 14). При такой координации реакционная способность тройной связи существенно понижается, что позволяет проводить селективные реакции на функциональных группах координированного алкина, не затрагивая тройную связь. Например, координируя таким образом пропаргильные спирты и обрабатывая полученные комплексы $[(RCCCH_2OH)Co_2(CO)_6]$ сильными кислотами, можно генерировать и вовлекать в реакции стабильные пропаргильные катионы (схема 33), которые могут использоваться для алкилирования кетонов, енолацетатов и ароматики. Карбонильная «защитная» группа снимается окислением.

Схема 32

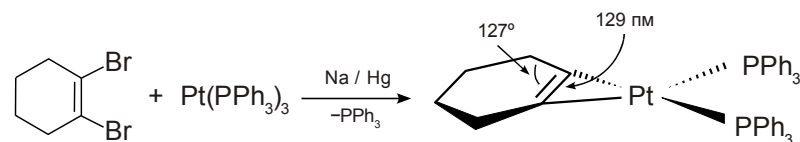
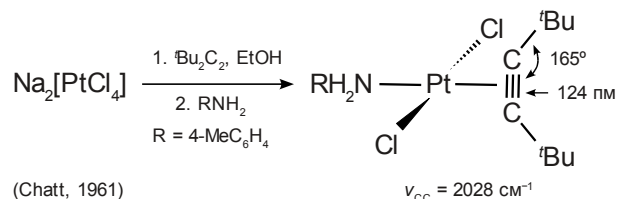
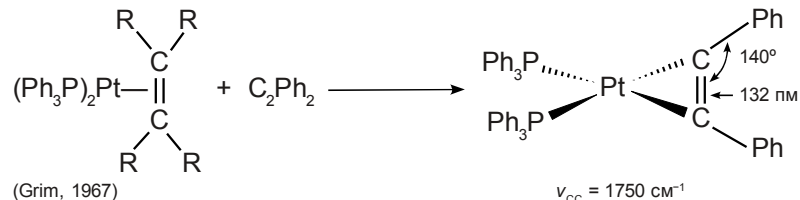
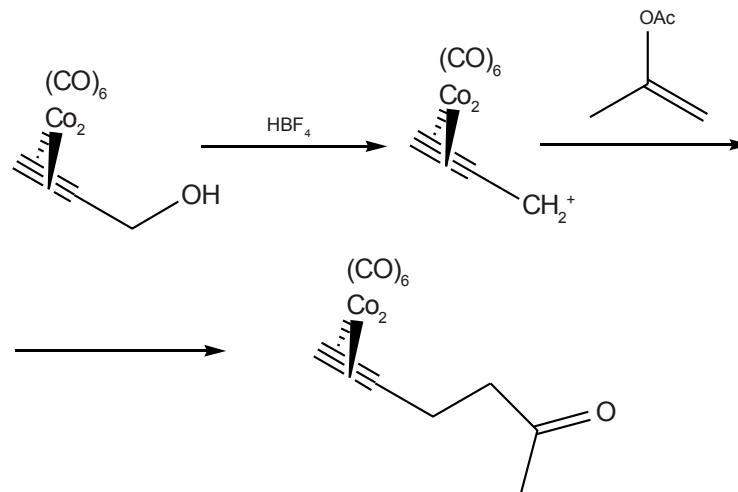


Схема 33



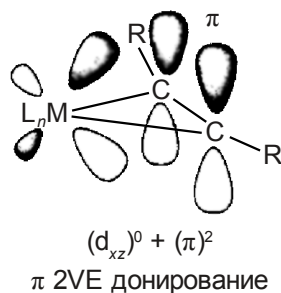
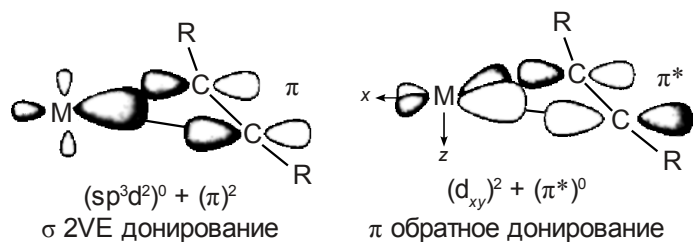


Рис. 13. Схема образования σ - и π -связей в комплексах с алкинами

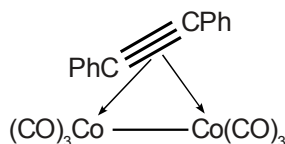


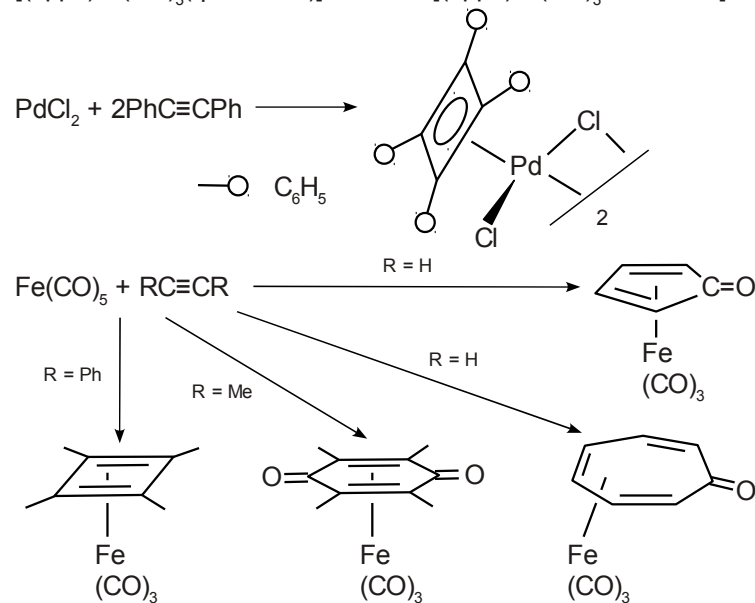
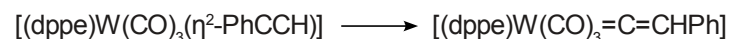
Рис. 14. Связывание алкина по мостиковому типу в $[(RCCR')Co_2(CO)_6]$

Задача 36. Расстояние $PhC-CPh$ в комплексе $[(PhCCPh)Co_2(CO)_6]$ составляет 1,46 Å. Какому порядку связи углерод-углерод оно соответствует?

Координация алкина переходным металлом приводит к тому, что валентные колебания тройной связи становятся разрешенными в ИК-спектре и смещаются на 150–450 cm^{-1} в сторону более низких частот по сравнению с частотой полосы КР-спектра для свободного алкина. Подобно олефинам, координированные ацетилены легко атакуются нуклеофилами с образованием σ -винильных комплексов, при этом межмолекулярная атака (внешний нуклеофил) происходит как *транс*-присоединение, а атака координированной к тому же самому металлу нуклеофильной группы

(миграционное внедрение) — как *цис*-присоединение. Другие характерные реакции включают изомеризацию в винилиденовые комплексы и циклоолигомеризацию с образованием циклобутадиеновых, ареновых и циклооктатетраеновых производных (схема 34). Реакции олигомеризации часто протекают при координации алкинов к карбонилам, при этом может происходить внедрение одной или двух молекул CO с образованием в первом случае цикlopentadiеновых и циклогептатриеновых, во втором — хинонов. Тримеризация алкинов позволяет получить стерически перегруженные арены, например, гексаизопропилбензол, недоступные другими способами. Карбонилы кобальта вызывают совместную олигомеризацию двух молекул алкина и одной молекулы нитрила с образованием пиридинов. Возможны варианты с использованием двух разных алкинов или комбинация алкин + алкен. Тетрамеризация ацетилена или терминальных алкинов в присутствии $Ni(CN)_2$ или $Ni(acac)_2$ делает возможным производство циклооктатетраена или его тетраалкилзамещенных в промышленных масштабах. Возможные механизмы реакций циклоолигомеризации приведены на схеме 35.

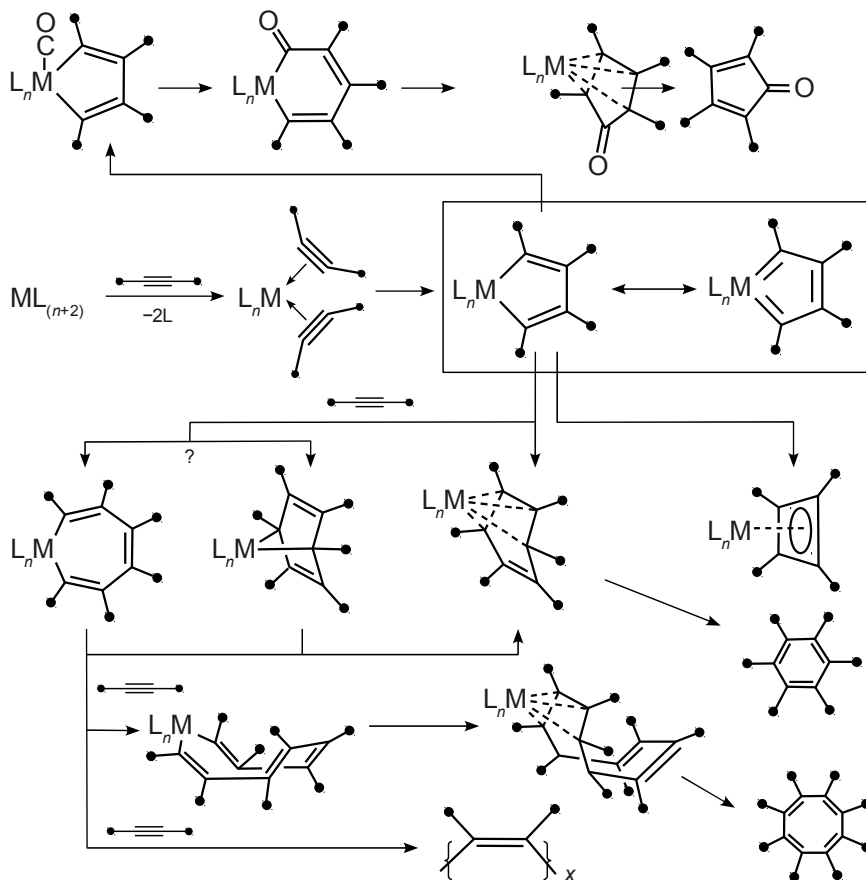
Схема 34



Задача 37. Какие алкины нужно использовать для получения дизамещенных тетрагидронафталинов?

Задача 38. Предложите возможный механизм реакции Кханда, приводящей к синтезу цикlopентенонов из алкена, алкина и CO в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Схема 35



Аллильные комплексы

Подходящие по симметрии орбитали для связывания металла с аллильной группой, координированной по η^3 -типу, показаны на рис. 15. При этом при подсчете числа электронов удобно рассматривать аллильный лиганд как нейтральный донор 3 электронов, хотя по своей реакционной способности координированная аллильная группа может вести себя и как координированный аллильный катион, и как анион. При этом возможно образование обычной донорно-акцепторной связи с орбиталью ψ_1 , обычной ковалентной связи — с орбиталью ψ_2 и дативной связи — с орбиталью ψ_3 .

Задача 39. Можно ли ожидать свободного вращения относительно оси $\text{M}-\eta^3$ -аллильный лиганд?

Как правило, определяющим является взаимодействие $\text{M}-\psi_2$. При этом при сравнительно высокой степени окисления металла (например, Pd(II) в $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$) это приводит к концентрации положительного заряда на ψ_2 (т. е., на терминальных атомах C), и координированный аллильный лиганд реагирует как C_3H_5^+ , в то время как при степени окисления металла меньше I ситуация обращается таким образом, что аллильный лиганд ведет себя как карбанион. Типичные синтезы аллильных комплексов приведены на схеме 36. В реакциях с PdCl_2 олефиновые лиганды часто отщепляют HCl с образованием аллильных комплексов. Реакция, по-видимому, протекает через промежуточное образование олефинового комплекса, внедрения (окислительного присоединения) по связи $\text{C}-\text{H}$ с образованием комплекса Pd(IV) типа $[(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}_2\text{H}]$ и заключительного восстановительного элиминирования HCl с образованием комплекса Pd(II) $[(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$. Возможен также синтез аллильных комплексов путем окислительного присоединения аллилгалогенидов к M(0) (схема 36). Другие методы синтеза η^3 -аллильных комплексов включают η^1 - η^3 -перегруппировку аллильного лиганда и трансформации диеновых лигандов. Так, сопряженные диены внедряются по связям металл-углерод с образованием π -кrotильных производных (1,4-гидрометаллирование). Аналогично протекает внедрение диенов по связям металл-углерод.

Задача 40. Какой продукт должен образоваться при нагревании $[(\eta^1-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_5]$?

Задача 41. Какие продукты ожидаются в реакции $[(\text{CH}_3)\text{Co}(\text{PPh}_3)_4]$ и $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ с 1,4-бутадиеном?

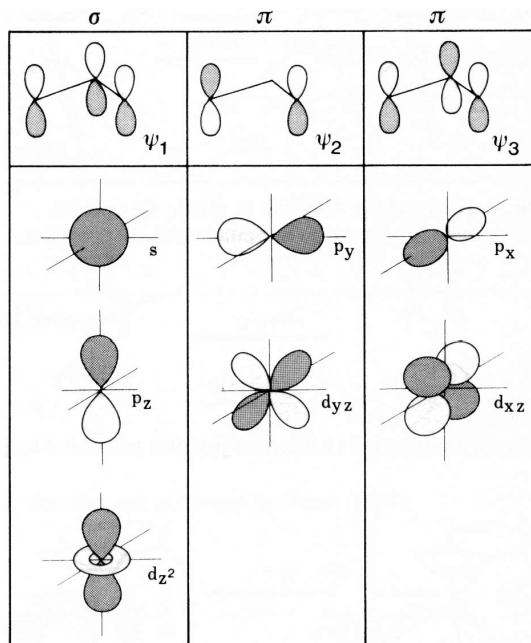
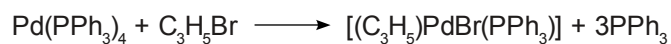
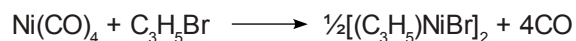
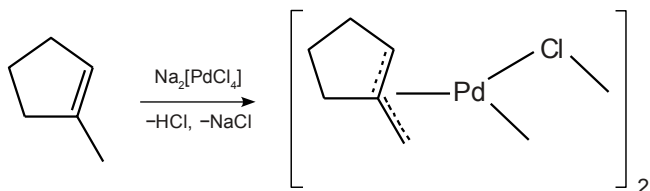
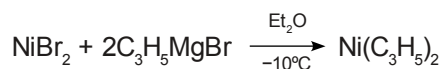


Рис. 15. Подходящие по симметрии орбитали, принимающие участие в образовании связи металл–аллильный лиганд

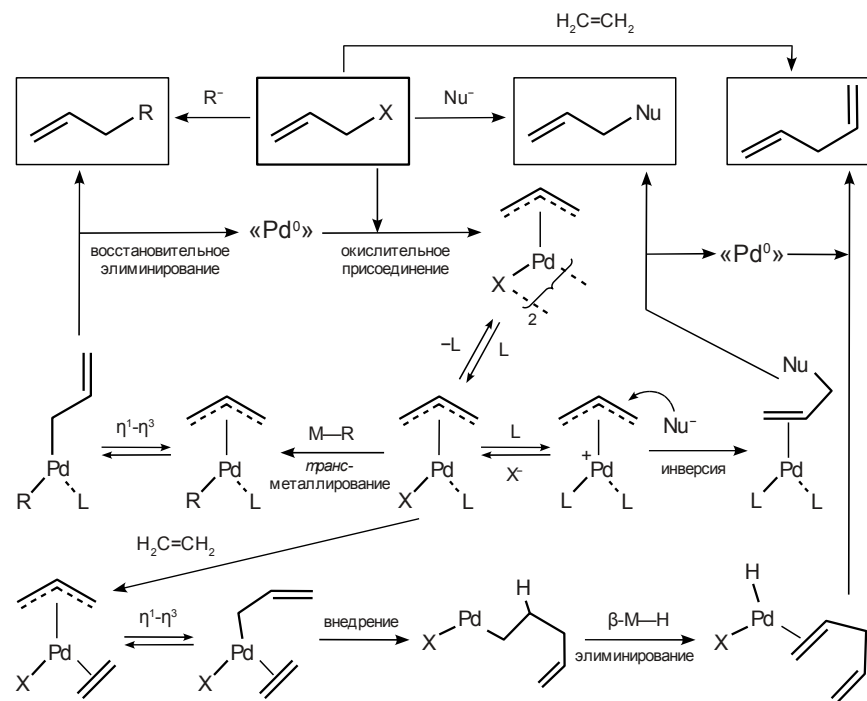
Схема 36



Как уже было сказано выше, аллильные комплексы чувствительны к атаке нуклеофилами. Особенно характерны такие реакции для аллильных комплексов Pd(II). Такие реакции можно сделать каталитическими и использовать в органическом синтезе. Ситуация особенно благоприятна, поскольку алкены легко дают аллильные комплексы в присутствии Pd(II), что открывает новые пути к их функционализации. Как видно из схемы 37, ключевой стадией является окислительное присоединение аллилгалогенида к Pd(0). В зависимости от нуклеофила (карбанион, неуглеродный нуклеофил или алкен) дальнейшие реакции могут протекать по трем различным сценариям, которые завершаются восстановительным элиминированием.

Задача 42. Предложите способ синтеза 2-метокси-5-диметиламиноциклогексена из 2-метоксициклогексена.

Схема 37



Комплексы с сопряженными диенами. Пентадиенильные комплексы

Первый η^4 -бутадиеновый комплекс был получен Рейленом в 1930 г. из бутадиена и пентакарбонила железа (схема 38). Легкодоступными оказались комплексы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с производными циклогексадиена. Впоследствии выяснилось, что железотрикарбонильную группу можно использовать для защиты 1,3-диеновых группировок в многостадийных органических синтезах. Координированный η^4 -диеновый лиганд атакуется нуклеофилами по периферическим атомам углерода с образованием η^3 -аллильных комплексов. Реакции с электрофилами (протонирование, ацилирование) также могут приводить к η^3 -аллильным производным. Особенно интересен другой тип превращения, позволяющий переходить от диеновых к пентадиенильным комплексам. Пентадиенильные комплексы можно рассматривать как аналоги аллильных комплексов, в которых две СН-группы располагают каждая по одной р-орбитали для образования открытой π -системы с участием пяти атомов углерода. Связывание пентадиенильного лиганда с металлом, следовательно, отвечает типу η^5 . Для высвобождения дополнительного атома углерода в диеновом лиганде для связывания с металлом (переход от η^4 к η^5) требуется отрыв атома водорода (формально — гидрид-иона) от насыщенного атома углерода диенового лиганда, например, под действием такого акцептора гидрид-иона, как карбокатион Ph_3C^+ . Обратный переход η^5 к η^4 легко осуществляется при нуклеофильной атаке на концевой атом координированной π -системы (схема 38). Это можно использовать в органическом синтезе, особенно с учетом того, что ароматические соединения могут быть восстановлены (по Берчу) в циклогексациеновые, модифицированы и опять превращены в ароматические, например, каталитическим (Pd/C) или окислительным дегидрированием.

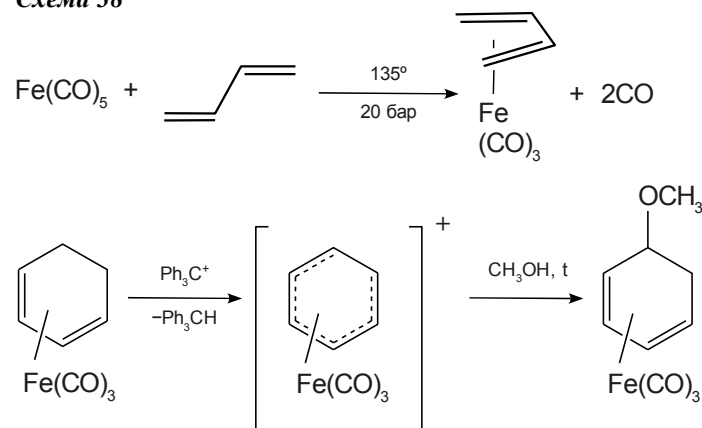
Задача 43. Предложите максимально возможное число других методов синтеза пентадиенильных комплексов.

Задача 44. Как изменяется гаптичность² лиганда: а) при протонировании комплекса $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_8)]$ (C_7H_8 — циклогептатриен); б) в реакции BH_4^- с $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$?

²Гаптичность (гаптность, от греч. «хаптейн» — скреплять) — число атомов лиганда, непосредственно связанных с атомом металла. В названиях комплексов обозначается греческой буквой η («эта») с соответствующим числовым надстрочным индексом, например, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (буква η в названиях комплексов читается как «гапто»).

Задача 45. Было предложено использовать пентадиенильный комплекс железа $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ в качестве биопробы после связывания с поверхностью протеинов, например, для мониторинга поведения протеинов в различных условиях путем Фурье-ИК-спектроскопии интенсивных сигналов от CO-групп пробы. Предполагается, что «пришивание» пробы к поверхности протеина происходит главным образом путем взаимодействия с лизиновыми остатками. Каков химизм этого взаимодействия?

Схема 38

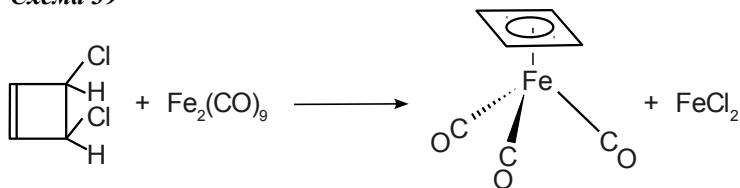


Циклобутадиеновые комплексы

Циклобутадиен (C_4H_4) имеет четыре π -электрона и представляет собой, в соответствии с теорией Хюккеля, нестабильный, высокореакционноспособный бирадикал. После безуспешных, начиная с 1905 г., попыток изолировать циклобутадиен, в 1956 г. Лонге-Хиггинс и Оргел, основываясь на теории МО, предположили возможность стабилизации циклобутадиена координацией к переходным металлам, например, в виде 18-электронного комплекса $[(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$. Что не так уж часто случается, это предсказание подтвердилось, когда Р. Петтит синтезировал циклобутадиентрикарбонилжелезо из $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и *цис*-1,2-дихлорциклобутена (1965 г.). В этом синтезе $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ служит источником высокореакционноспособной, координационно ненасыщенной частицы $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ и, кроме того, часть $\text{Fe}(0)$ используется для дехлорирования *цис*-1,2-дихлорциклобутена с образованием FeCl_2 (схема 39). Совсем недавно (в 2006 г.) был получен кремниевый аналог — комплекс $[(\text{R}_4\text{Si}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ($\text{R} = \text{SiMe}^t\text{Bu}_2$).

Задача 46. Альтернативный способ синтеза $[(C_4H_4)Fe(CO)_3]$ основан на взаимодействии *цис*-1,2-дихлорциклобутена с $Na_2[Fe(CO)_4]$. Напишите уравнения реакции. Какие карбонильные производные можно использовать для синтеза $[(C_4H_4)Ru(CO)_3]$ и $[(C_4H_4)Mo(CO)_4]$?

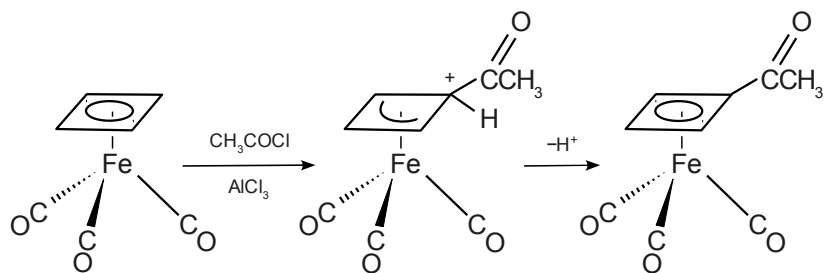
Схема 39



В отличие от свободного циклобутадиена, построенного в виде прямоугольника, углеродный фрагмент координированного циклобутадиена представляет собой квадрат с эквивалентными связями C–C. Координированное циклобутадиеновое кольцо ведет себя как ароматическая молекула, подобная бензолу, и легко вступает в разнообразные реакции электрофильного замещения, например, ацилирование, формилирование, гидроксиметилирование и т. д. Реакции протекают, как и в случае бензола, через образование катионных комплексов, при этом происходит изменение способа координации лиганда с η^4 (18-электронный комплекс) на η^3 -аллильную (16-электронный интермедиат). Потеря протона восстанавливает ароматичность лиганда (схема 40).

Задача 47. Напишите механизм реакции ацилирования циклобутадиенжелезотрикарбонила.

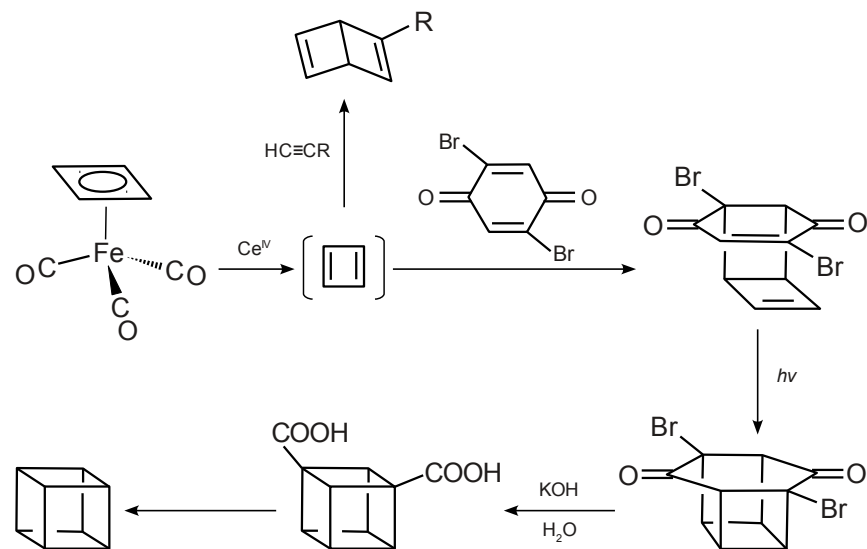
Схема 40



Задача 48. Группа $(OC)_3FeC_4H_3$ в качестве заместителя стабилизирует первичные карбокатионы типа $(OC)_3FeC_4H_3-CH_2^+$. Предложите возможный механизм их стабилизации.

Другим важным свойством циклобутадиеновых комплексов является их способность к генерации свободного циклобутадиена (например, под действием окислителей, таких как $Ce(IV)$). Если эта реакция проводится в присутствии веществ, способных реагировать с циклобутадиеном (например, по типу $[2 + 2]$ -циклоприсоединения), получают интересные продукты, труднодоступные другим путем, которые можно использовать в тонком органическом синтезе, например, в эффектной синтезе кубана с небольшим числом стадий (схема 41).

Схема 41



Циклопентадиенильные комплексы

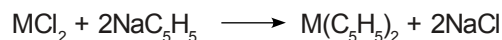
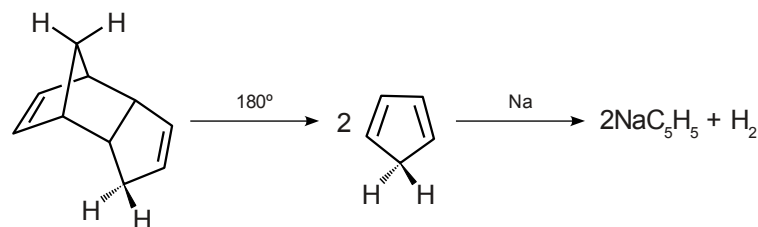
Циклопентадиен (C_5H_6) — циклический диеновый углеводород, который может быть выделен в больших количествах при коксовании каменного угля или крекинге нефти. Впервые он был синтезирован Н. Д. Зелинским и оказался замечательным в том отношении, что атомы водорода CH_2 -группы, расположенной между двумя двойными связями,

обладают заметной кислотностью. Еще в 1901 г. было установлено, что цикlopentadiен реагирует с металлическим калием как СН-кислота:



Остаток C_5H_5 принято сокращенно обозначать Cp . Причиной повышенной СН-кислотности является резонансная стабилизация ароматической 6-электронной π -системы аниона C_5H_5^- . Соли Cp^- (например, KCP , NaCP , TiCP , MgCp_2) вступают в реакции обмена практически со всеми солями переходных металлов, лантаноидов, актиноидов и непереходных металлов с образованием цикlopentadiенильных комплексов, в которых Cp лиганд координирован по η^5 -типу. Исторически первыми (и наиболее изученными) цикlopentadiенильными комплексами переходных металлов были бис-циклопентадиенильные производные типа MCp_2 , легкодоступные по обменным реакциям (схема 42). Первым был получен комплекс железа (в 1951 г.), который получил тривиальное название «ферроцен». Это название было дано по аналогии с англоязычными названиями ароматических углеводородов (бензол — «benzene», толуол — «toluene» и т. д.), где форма «е» указывала на ароматический характер, а «ферро» — на наличие железа. Соответственно можно говорить о «металлоценовых» или просто, «ценовых» соединениях (кобальтоцен, никелецен и т. д.). Поскольку соединения такого типа построены по типу «сэндвича», где атом металла «зажат» между двумя параллельными плоскими цикlopentadiенильными кольцами, утвердилось также «жаргонное» название «сэндвичевые соединения» (рис. 16).

Схема 42



$\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; растворитель: THF, DMF, NH_3

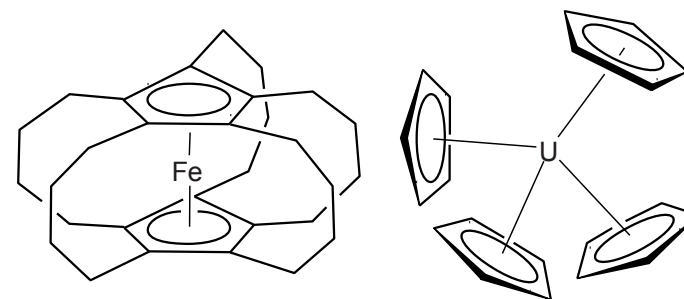
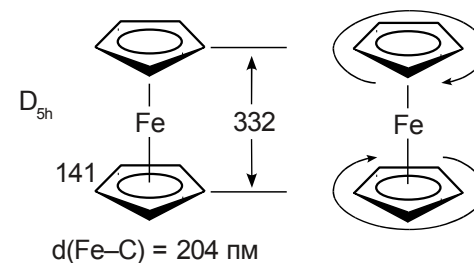
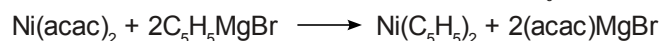


Рис. 16. Примеры «сэндвичевых» комплексов

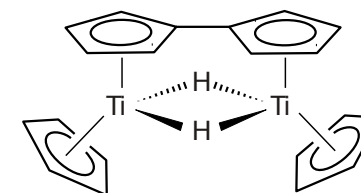


Рис. 17. Строение фульвалендиийного комплекса титана

Структура «сэндвича» была предложена уже в 1952 г. Фишером, с одной стороны, и Вудвардом и Уилкинсоном — с другой, и практически сразу подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Если рассматривать цикlopentadiенильный лиганд как донор 5 электронов, то легко видеть, что большинство комплексов 3d-металлов (за исключением ферроцена) не подчиняется правилу 18 электронов. (Формально лиганд Cp можно рассматривать как тридентатный лиганд сильного поля, а комплексы MCp_2 — как аналоги октаэдрических комплексов.) В результате беспрецедентной «гонки» между группами Фишера и Уилкинсона в 50-е годы были получены цикlopentadiенильные производные почти всех переходных металлов. Электронный дефицит может достигать трех электронов

в ванадоцене (15 e), а избыток — двух электронов в никелоцене (20 e). При этом ферроцен с его 18-ю электронами обладает особой стабильностью. Кобальтоцен (19 e) обратимо окисляется в очень устойчивый 18-электронный кобальтициний-катион. Исключение в этом ряду составляет титаноцен (14 e), который покрывает свой электронный дефицит путем отрыва одного из атомов водорода от Cp кольца с последующей димеризацией в фульвалендиийный комплекс (рис. 17). Этот процесс можно блокировать, полностью прометиловывая оба Cp-кольца: бис(пентаметилциклопентадиенил)титаноцен, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}]$ (14 e ; принятое обозначение C_5Me_5 — Cp^*) может быть выделен, хотя чрезвычайно склонен к реакциям окислительного присоединения или координации всевозможных лигандов (включая N_2 !), устраняющих электронный дефицит:

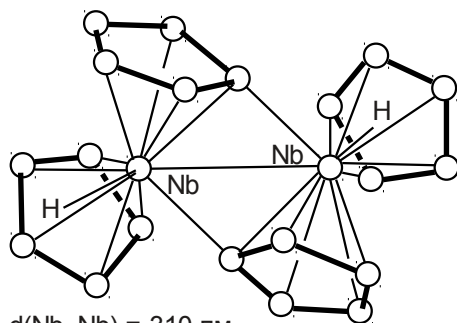
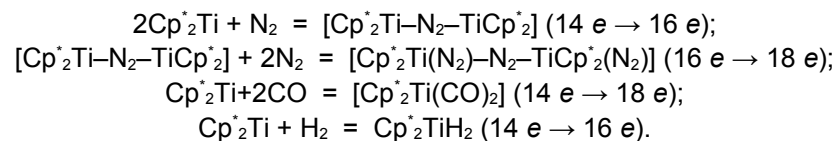


Рис. 18. Структура комплекса $[\text{NbH}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)]_2$

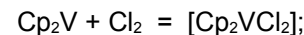
Ниобоцен (15 e), в отличие от своего аналога ванадоцена, также легко димеризуется путем внедрения металла по одной из связей C–H кольца и образования связи Nb–Nb (рис. 18) (15 $e \rightarrow 18\ e$). Таким реакциям димеризации благоприятствует большая энергия связи M–H, M–C и особенно M–M для 4d- и 5d-элементов, а также большая величина энергии расщепления орбиталей, требующая более жесткого выполнения правила 18 e для более тяжелых аналогов 3d-металлов. Например, ферроцен обратимо окисляется до 17-электронного катиона феррициния даже сравнительно мягкими окислителями. Осмиевый аналог феррициния (катион-радикал $[\text{OsCp}_2]^+$)

димеризуется с образованием связи Os–Os (17 $e \rightarrow 18\ e$). Такие тенденции приводят к тому, что лишь 18-электронные рутеноцен и осмоцен ($[\text{RuCp}_2]$ и $[\text{OsCp}_2]$) являются единственными стабильными металлоценовыми производными переходных металлов 4d- и 5d-рядов.

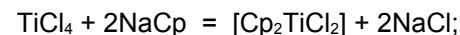
Задача 49. Рассмотрите возможные варианты димеризации молибденоцена и реницена в 18-электронные комплексы.

Координация к металлу дополнительных лигандов приводит к образованию так называемых «клиновидных» сэндвичевых комплексов трёх типов: $[\text{Cp}_2\text{MX}_3]$, $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]$, $[\text{Cp}_2\text{MX}]$. Сюда же относится и тип безлигандных сэндвичей $[\text{Cp}_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), имеющих «клиновидное» строение. Способы синтеза клиновидных сэндвичевых комплексов включают:

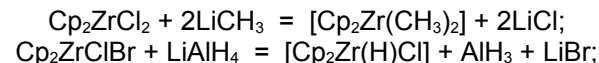
– окислительное присоединение к бис-металлоценам, например:



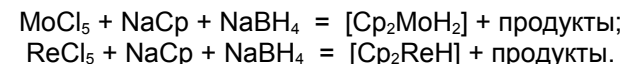
– неполное замещение галогенов:



– обмен лигандов:



– комбинацию реакций замещения, восстановления и лигандного обмена:

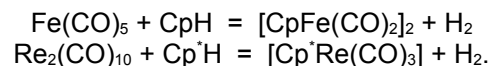


Существует богатая химия таких комплексов, которая касается преимущественно реакций замещения лигандов. Особое значение имеют комплексы типа $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$, их химия разработана наиболее подробно. Речь, в частности, идет об использовании $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ и $\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\}^+$ как компонентов в системах для гомогенной, изотактической полимеризации α -олефинов. Кроме того, гидрид $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ под названием реагента Шварца используется для гидроциркулирования алкенов путем присоединения по связи C=C против правила Марковникова. Сильнополярная связь $\text{Zr}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ затем расщепляется под действием электрофилов и окислителей.

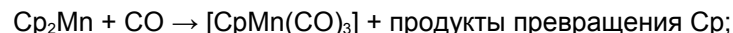
Задача 50. Каков продукт реакции реагента Шварца с циклогексеном? Как, используя реагент Шварца, превратить циклогексен: а) в бромциклогексан; б) в циклогексанол; в) в дейтероциклогексан?

Титаноцендихлорид $[\text{Cr}_2\text{TiCl}_2]$, молибденоцендихлорид $[\text{Cr}_2\text{MoCl}_2]$ и их аналоги обладают противоопухолевой активностью.

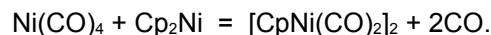
Среди комплексов с одним циклопентадиенильным лигандом важное место занимают смешанные циклопентадиенильно-карбонильные комплексы. Общим способом их синтеза является взаимодействие циклопентадиена с соответствующим карбонилем металла. При этом металл окисляется и выделяется водород, например:



Возможен также переход от циклопентадиенильных комплексов к карбонильным (восстановительное карбонилирование):



а также реакции лигандного диспропорционирования («scrambling»):



Эти комплексы, как и простые карбонилы, подчиняются правилу 18 электронов и для покрытия электронного дефицита образуют биядерные комплексы со связями металл–металл.

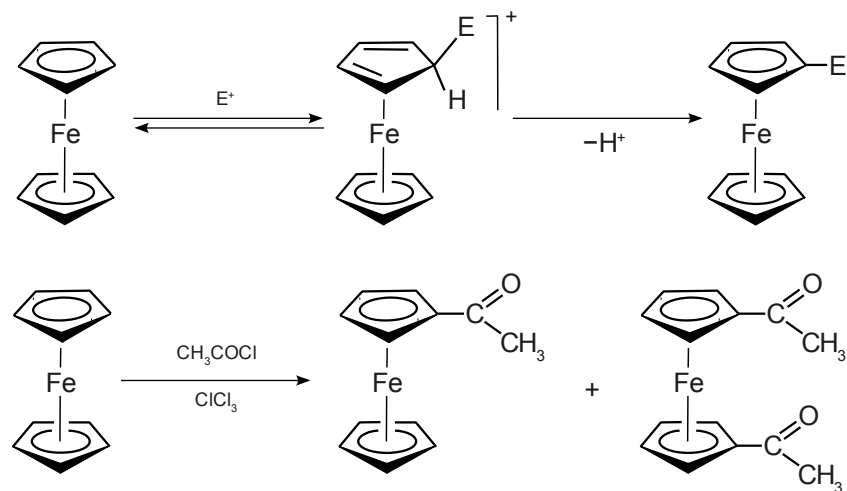
Задача 51. Какой продукт образуется в реакции $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с TiCp ?

Реакции циклопентадиенилкарбонильных комплексов, как правило, аналогичны реакциям соответствующих карбонилы (замещение CO, нуклеофильная атака на CO, восстановление с образованием анионных комплексов, разрыв/образование связей М–М).

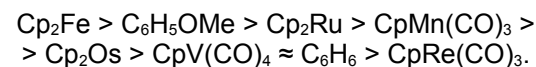
В некоторых случаях (металлы в степенях окисления III и IV) возможно введение более двух циклопентадиенильных лигандов. При этом способ их координации во многом зависит от размеров металла: в то время как титан образует комплекс $[(\eta^5\text{-Cr})_2\text{Ti}(\eta^1\text{-Cr})_2]$, больший по размеру цирконий образует $[(\eta^5\text{-Cr})_3\text{Zr}(\eta^1\text{-Cr})]$. Уран способен координировать все четыре Cr-лиганда по η^5 -типу в $[\text{Cr}_4\text{U}]$.

Самой типичной реакцией циклопентадиенильных производных является реакция ароматического электрофильного замещения в циклопентадиенильном лиганде (схема 43). Это связано с ароматичностью аниона Cp^- , обладающего секстетом π -электронов. Поскольку при этом сам лиганд несет формально отрицательный заряд, по своей реакционной способности Cr-лиганд напоминает арены с активирующими заместителями (анилин, фенол, анизол). Способность к ароматическому замещению резко снижается или исчезает вовсе при накоплении положительного заряда в комплексе (при переходе от ферроцена $[\text{Cr}_2\text{Fe}]$ к катиону ферриция $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+$), при ослаблении связи М–Cr (часто происходит изменение способа координации или потеря Cr-лиганда), или при появлении конкурирующих центров для электрофильной атаки (атом металла, связи металл–металл). Поэтому в такие реакции вступают преимущественно нейтральные моноядерные 18-электронные моно- и бис-циклопентадиенильные производные. Типичной реакцией является ацилирование по Фриделю – Крафтсу (схема 43).

Схема 43



По реакционной способности по отношению к ацилированию установлен следующий ряд:



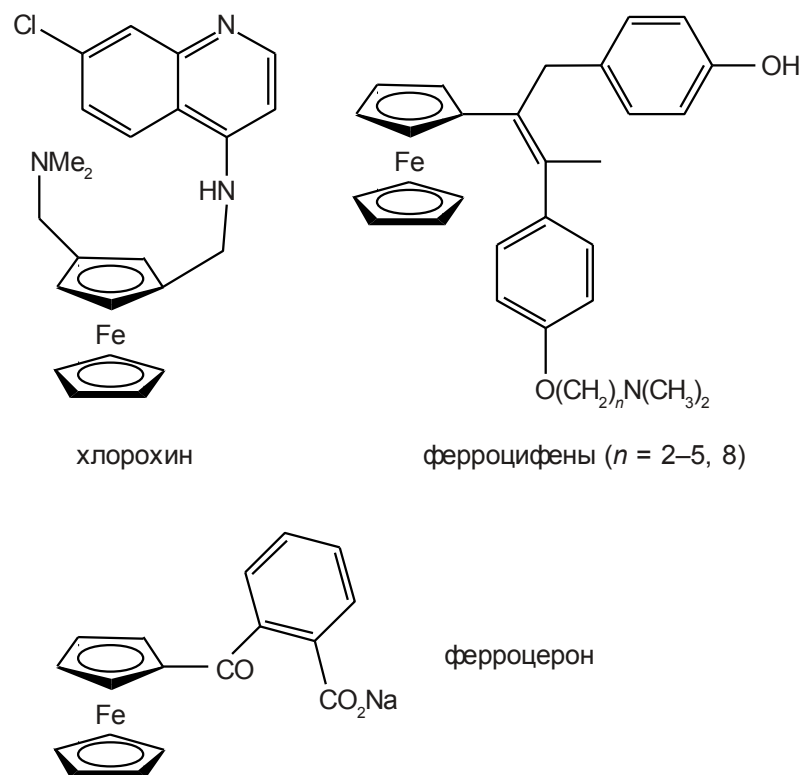


Рис. 19. Некоторые производные ферроцена

Другие реакции, которые можно использовать, например, для функционализации ферроцена, включают в себя сульфирование ($\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$), меркурирование, введение CH_2OH -группы ($\text{CH}_2\text{O}/\text{HF}$), введение альдегидной группы по Вильсмейеру – Хааку ($\text{PhN}(\text{Me})\text{CONH}/\text{POCl}_3$), аминотилирование ($\text{CH}_2\text{O} + \text{R}_2\text{NH}$ в уксусной кислоте), алкилирование, дейтерирование (D^+) и ряд других. Однако прямое галогенирование или нитрование, как правило, провести не удастся из-за полного разрушения металлоорганического соединения. Этот недостаток компенсируется возможностью металлирования кислых протонов Sr-лиганда, например, *n*-бутиллитием и последующей модификацией литийорганических производных. В настоящее время известны, по крайней мере, десятки тысяч производных ферроцена, среди которых можно упомянуть ферроцерон (натриевая соль продукта моноацилирования ферроцена фталевым ангидридом; применяется при лечении железодефицитной анемии, препарат разработан в СССР),

хлорохин (противомалярийный препарат) и ферроцифены (подавляют рост раковых клеток при раке груди) (рис. 19).

Задача 52. Какими способами возможно ввести ферроценовую группировку в структуры феррохина и ферроцифена?

Задача 53. Как можно (исходя из ферроцена) синтезировать гекса(ферроцинил)бензол $\text{C}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)_6$ (синтез впервые описан в работе: Chem. Commun. 2006, 2572–2574)?

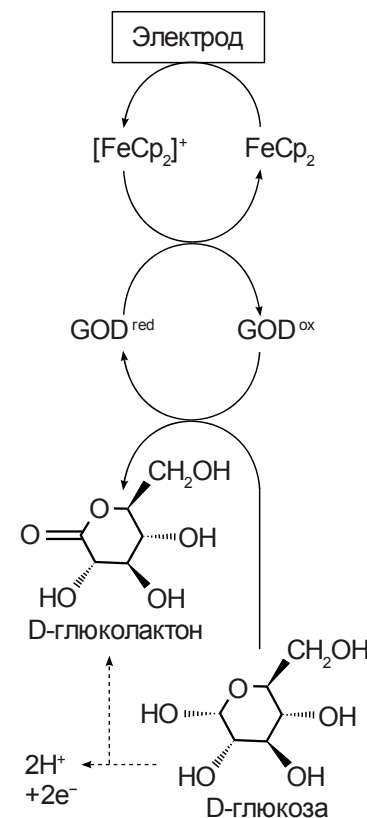
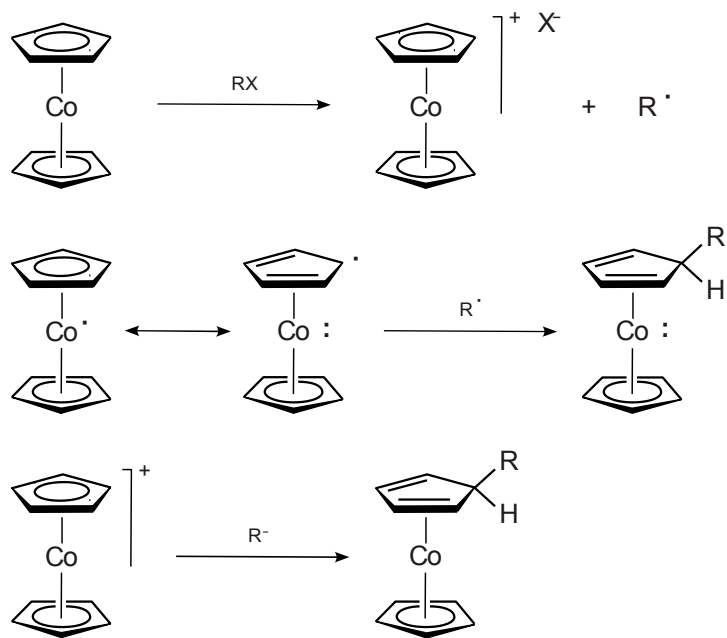


Рис. 20. Схема работы датчика уровня глюкозы в крови

Способность ферроцена и его производных к быстрому и обратимому одноэлектронному окислению нашла практическое применение в датчиках уровня глюкозы в крови для больных диабетом (рис. 20). Глюкозооксидаза (GOD) иммобилизована на графитовом электроде, а в роли эффективного и быстрого переносчика электронов между ферментом и электродом выступает производное 1,1'-диметилферроцена — $\text{Fc}'\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{NH}_2$.

Химические свойства других бис-циклопентадиенильных комплексов отличаются от свойств ферроцена и его Ru и Os аналогов. 19-электронный кобальтоцен стремится избавиться от «лишнего» электрона, находящегося на антисвязывающей орбитали. Это может происходить либо путем переноса электрона на электрофильные реагенты (например, алкилгалогениды) с образованием солей кобальтиция и алкильных радикалов, либо путём реакции с радикальными частицами с образованием 18-электронных диеновых комплексов Co(I). Эти два процесса могут идти одновременно (схема 44). В синтезе Cr_2Co используется как сильный одноэлектронный восстановитель.

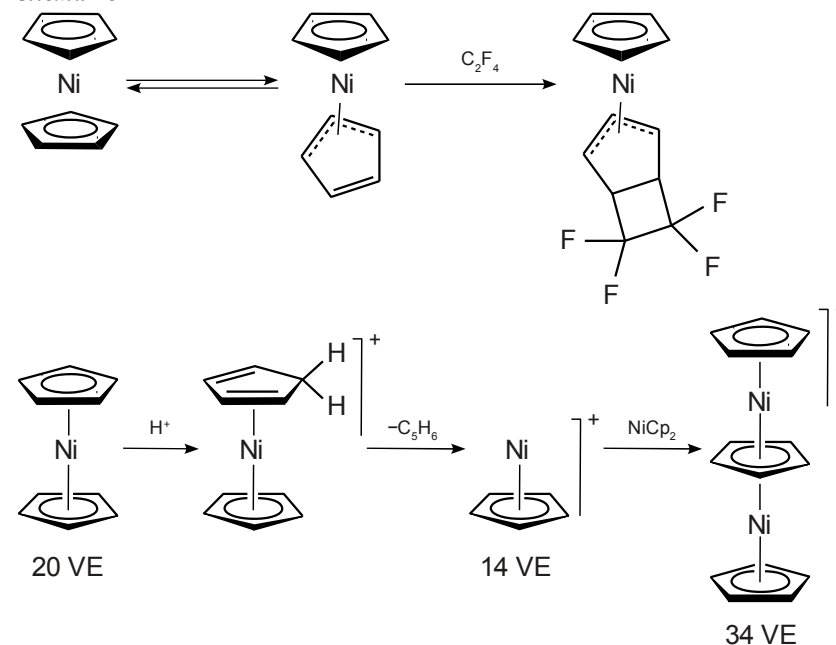
Схема 44



Задача 54. Какие продукты образуются в реакции кобальтоцена с метилиодидом?

Задача 55. При восстановлении $[\text{Cr}_2\text{Rh}]^+$ образуется короткоживущий родоцен, $[\text{Cr}_2\text{Rh}]$, который быстро ($t_{1/2} = 2$ с, 30°C) димеризуется. Каково строение димера?

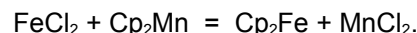
Схема 45



Ион кобальтиция изоэлектронен ферроцену, но общий положительный заряд комплекса действует дезактивирующим образом на реакции электрофильного замещения. Напротив, сильные нуклеофилы (карбанионы) присоединяются по одному из колец бис-циклопентадиенильной системы с образованием 18-электронных диеновых комплексов Co(I) (схема 44). Хотя 20-электронный никелецен может быть электрохимически окислен в очень неустойчивый 18-электронный дикатион (стабильность которого повышается при переходе к декаметилникелецену настолько, что соли $[\text{Cp}_2^*\text{Ni}]^{2+}$ могут быть выделены), типичные реакции никелецена направлены на восстановление 18-электронной системы через изменение способа координации одного из Cp колец с η^5 на η^3 или η^4 (схема 45). Пер-

вый вариант реализуется при закреплении η^3 -координации Cr кольца путем «вывода из игры» одной из двойных связей, например, путем гидрирования или циклоприсоединения. Второй вариант реализуется при протонировании никелецена. Однако образующийся при этом нейтральный циклопентадиеновый лиганд легко отщепляется с образованием реакционноспособной, электронодефицитной, координационно не насыщенной частицы $\{\text{CrNi}\}^+$. Если никелецен находится в избытке, эта частица немедленно атакует π -систему одного из координированных циклопентадиенильных колец с образованием устойчивого «трехпалубного» сэндвичевого комплекса, $[(\eta^5\text{-Cr})_3\text{Ni}_2]^+$. Были получены аналогичные комплексы для циклопентадиенильных производных Fe, Ru, Os (30-электронные комплексы). В качестве строительных блоков использовались группировки CrFe^+ , Cr^*Fe^+ (получаемые фотолизом солей ферриция или бензольного комплекса $[\text{CrFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ и $[\text{CrRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ с лабильными ацетонитрильными лигандами. При этом удалось получить «трехпалубный» аналог ферроцена, $[\text{Cr}_3\text{Fe}_2]^+$.

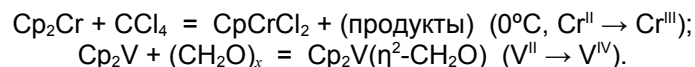
Для электронодефицитных манганоцена, хромоцена и ванадоцена реакции электрофильного замещения в циклопентадиенильное кольцо неизвестны. Манганоцен, единственный из всех бис-циклопентадиенильных производных, является высокоспиновым и имеет ионное строение. Он легко вступает в реакции обмена:



В противоположность Cr_2Mn декаметилманганоцен Cr_2^*Mn представляет собой низкоспиновый комплекс с ковалентно связанным лигандом.

Задача 56. Как может теория поля лигандов объяснить «манганоценовую аномалию»?

В реакциях хромоцена и ванадоцена проявляется в первую очередь высокая восстановительная способность Cr(II) и V(II). При этом сравнительно легко происходит потеря циклопентадиенильных лигандов:



Задача 57. Комплекс $\text{Cr}_2\text{V}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})$ можно альтернативно описать как комплекс Cr_2V с нейтральным формальдегидом, координированным по π -типу через связь $\text{C}=\text{O}$. По данным ИК-спектров, ν_{CO} в комплексе равна

1160 см^{-1} , а в свободном формальдегиде — 1746 см^{-1} . Какое описание Вам кажется более предпочтительным?

***Quo vadis?** Химия циклопентадиенильных комплексов является, наряду с химией карбонильных комплексов, одним из самых классических направлений металлоорганической химии и насчитывает около 60 лет. Тем не менее, уже в этом тысячелетии появились примеры новых типов циклопентадиенильных производных. В 2004–2005 гг. появились сообщения о синтезе $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zn}_2]$ — первого соединения со связью Zn–Zn. В этом соединении в роли «центральной части сэндвича» выступает ион Zn_2^{2+} — аналог давно известного Hg_2^{2+} . Ранее образование Zn_2^{2+} наблюдали только в расплавах ZnCl_2 при растворении в них металлического цинка, но выделить устойчивые индивидуальные соединения не удавалось. По всей видимости, объемный и сильно электронодонорный лиганд Cr^* обеспечивает необходимые стерические и электронные условия для стабилизации связи Zn–Zn. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zn}_2]$ получили по схеме:*



Существует $[\text{Cr}_2^\text{U}(\text{CH}_3)_2]$ — типичный клиновидный сэндвич. Связи U–CH_3 сильно полярны, поэтому метильный лиганд протонируется и удаляется даже слабыми кислотами (например, $[\text{HNEt}_3]\text{BPh}_4$). Образующийся катион $[\text{Cr}_2^*\text{U}]^{2+}$ в донорных растворителях сольватируется в центральной плоскости (содержащей атом урана) пятью донорными молекулами с образованием, например, комплекса с ацетонитрилом состава $[\text{Cr}_2^*\text{U}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{2+}$.*

Органические пятичленные гетероциклы, содержащие замкнутую систему из пяти p-орбиталей, способны к образованию комплексов, аналогичных циклопентадиенильным. Сюда относятся анионы пиррола $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$, фосфола $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}^-$, тиюфен, а также гетероциклы, содержащие один или несколько атомов бора, в том числе бор-азотные и бор-серные гетероциклы.

Задача 58. Напишите уравнение реакции $[\text{Cr}_2^*\text{U}(\text{CH}_3)_2]$ с $(\text{HNEt}_3)\text{BPh}_4$. Какое формальное координационное число нужно приписать урану в катионном комплексе $[\text{Cr}_2^*\text{U}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{2+}$?

Ареновые комплексы

Под ареновыми комплексами понимаются комплексы нейтральных ароматических углеводородов (аренов) с металлами, в образовании которых принимает участие вся π -система бензольного кольца (координация по η^6 -типу). В 1952 г. Уилкинсон по аналогии с ферроценом предположил возможность существования изоэлектронного ему дибензолхрома (C_6H_6)₂Cr, однако квантовохимический расчет, проведенный на весьма низком уровне по тогдашним скромным возможностям, предсказал неустойчивость молекулы дибензолхрома по отношению к распаду на свободный бензол и компактный металл. Достаточно хорошо известно, что переходные металлы не растворяются и не взаимодействуют с ароматическими углеводородами (в то время как пары цикlopentadiена при пропускании над горячим железом образуют ферроцен). Хафнер и Фишер смогли обойти эту проблему тем, что получающийся при восстановлении соли металл *in situ*, без образования кристаллической решетки, взаимодействует с ареном, взятым в большом избытке, с образованием аренового комплекса. В свою очередь, $AlCl_3$ является сильной кислотой Льюиса и разрушает полимерную кристаллическую решетку ди- или тригалогенида металла (где металлы с КЧ 6 связаны в слои хлоридными мостиками) с образованием анионов $[AlCl_4]^-$, слабо склонных к координации (схема 46). При этом образуются, как правило, катионные комплексы, которые могут быть восстановлены до нейтральных. В 1955 г. так впервые был получен дибензолхром. Он в отсутствие воздуха оказался устойчивым до 300 °C, и не удивительно, что успех Фишера надолго вселил в Уилкинсона скептицизм в отношении предсказательной способности квантовохимических расчетов. Метод нашел широкое применение в синтезе бис-ареновых комплексов большинства переходных металлов. При этом можно использовать не только бензол, но и алкилбензолы, например, толуол, мезитилен или гексаметилбензол. С гексаметилбензолом получен ареновый аналог ферроцена — катион $[(C_6Me_6)_2Fe]^{2+}$. В некоторых случаях (UCl_3 , $SmCl_3$) достаточно одного $AlCl_3$ (без восстановления), чтобы получился моноареновый комплекс, например, $[(\eta^6-C_6Me_6Sm)(\eta^2-Cl_2AlCl_2)_3]$. Очевидно, что использование в методе Фишера – Хафнера алюминиевого порошка и $AlCl_3$ делает этот метод неприменимым по отношению к большинству замещенных ареновых производных с электроотрицательными заместителями. Другой подход использует криосинтез (схема 47). Таким образом получают ареновые производные даже лантаноидов (например, La и Lu), если использовать объемный лиганд — 1,3,5-трис-(трет-бутил)бензол. Этим методом могут быть получены комплексы Cr и Mo с хлорбензолом, диметиланилином, комплексы с полиаренами (нафталин, фенантрен, бифенилен и др., включая

коронен), и даже циклофановые комплексы, такие как η^{12} -[2,2]-парациклофанхром (рис. 21). Примечательно, что в случае полиаренов координация происходит по наиболее «ароматичному» циклу (т. е. тому, которое при написании всех предельных структур чаще всего сохраняет ароматический секстет). Чаще всего это кольцо, имеющее наименьшее число смежных атомов углерода.

Задача 59. Предложите структуры: а) бис-фенантренхрома; б) бис-периленхрома; в) бис-трифениленхрома.

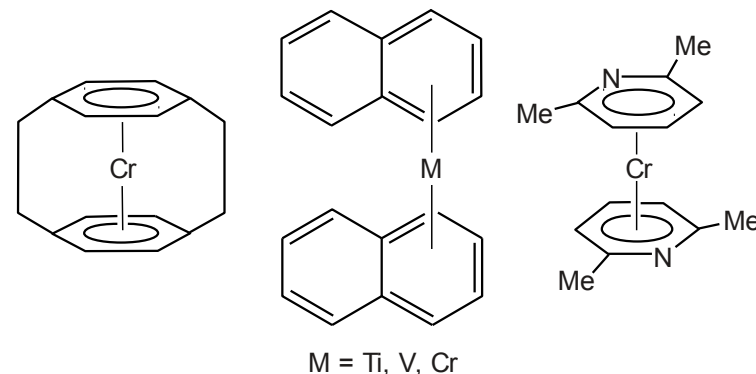
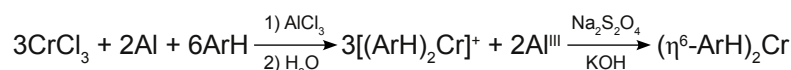


Рис. 21. Примеры ареновых комплексов

Схема 46



(синтез Фишера–Хафнера)

V	Cr	—	Fe	Co	Ni
—	Mo	Tc	Ru	Rh	—
—	W	Re	Os	Ir	—

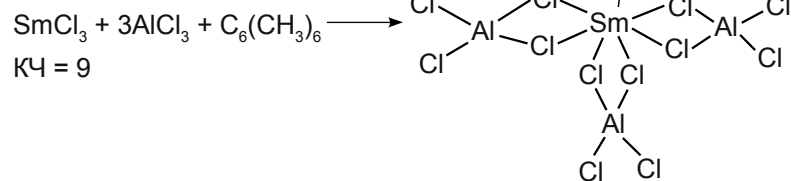


Схема 47

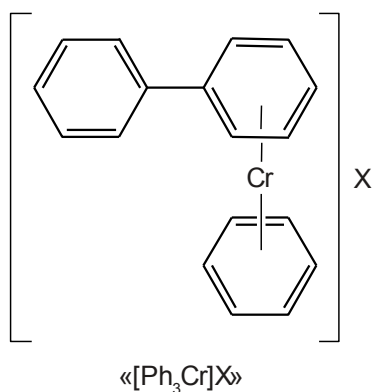
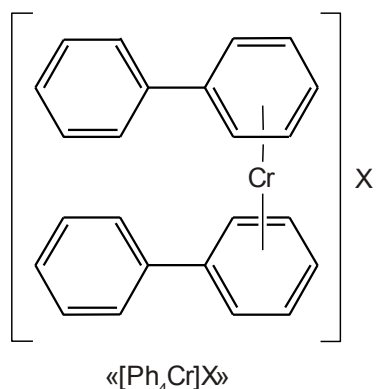
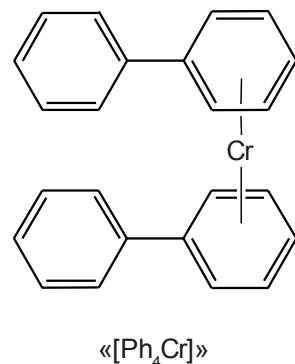
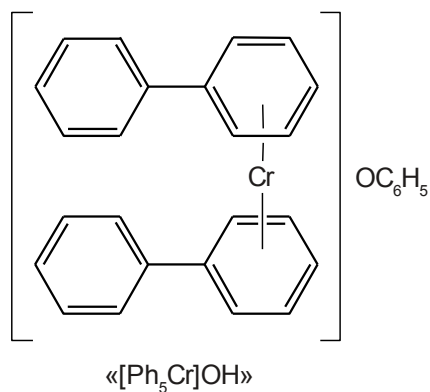
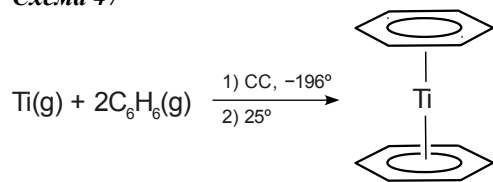
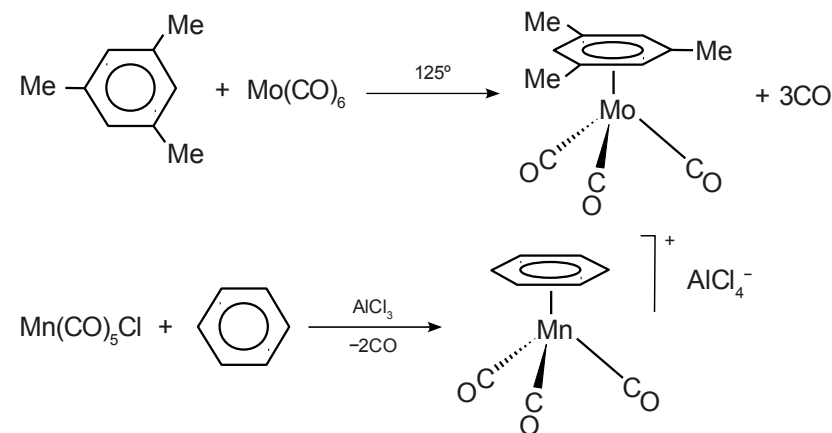


Рис. 22. Строение комплексов, полученных Хайном

На самом деле первые ареновые комплексы хрома были получены до работ Фишера и Хафнера, более того, даже на 30 лет раньше открытия ферроцена. Они были получены Хайном в процессе исследования реакции CrCl_3 с PhMgBr в 1918–1921 гг. После проведения реакции в диэтиловом эфире на воздухе была получена смесь продуктов, из которой, к большому сюрпризу исследователя, были выделены солеобразные продукты, которым были приписаны формулы Ph_5CrOH , Ph_4CrX , Ph_4Cr , Ph_3CrX (X — кислотный остаток). Природа и свойства этих соединений оставались непонятными до начала 50-х годов, когда они были переформулированы как π -комплексы $\text{Cr}(0)$ и $\text{Cr}(I)$ с бензолом и дифенилом (рис. 22). Очевидно, в этой реакции происходит несколько процессов: восстановление $\text{Cr}(III)$ до $\text{Cr}(0)$ или $\text{Cr}(I)$, окисление аниона C_6H_5^- в свободный радикал $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, бифенил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ и частично в фенол и координация образовавшихся нейтральных ароматических молекул по π -типу. Лишь тщательное исключение воздуха и использование тетрагидрофурана вместо диэтилового эфира позволило выделить изначально ожидавшийся трифенилхром в виде комплекса $[\text{Cr}(\eta^1-\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_3]$. Попытка заменить ТГФ на более слабый лиганд (диэтиловый эфир) немедленно приводит к образованию смеси $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}]$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]$. Рассмотренные реакции имеют в большей степени исторический интерес, и арильные производные многих других металлов также оказались способны к подобным трансформациям (см. схемы 15 и 17). Говоря о бифенильных комплексах, упомянем также полученный криосинтезом $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}_2]$, в состав которого входят два атома металла.

Реакции карбонил с аренами приводят к образованию смешаннолигандных производных:





Эти реакции идут при нагревании (ароматический углеводород часто служит растворителем) и особенно эффективно — при облучении. При этом образования бис-ареновых комплексов никогда не происходит. Нейтральные азотсодержащие лиганды (аммиак, пиридин, ацетонитрил) замещаются гораздо легче, особенно в присутствии кислот Бренстеда или Льюиса, связывающих амин и смещающих равновесие вправо:

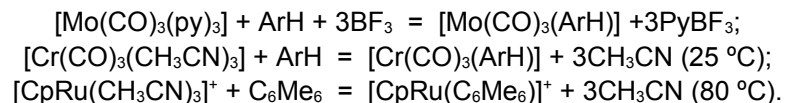
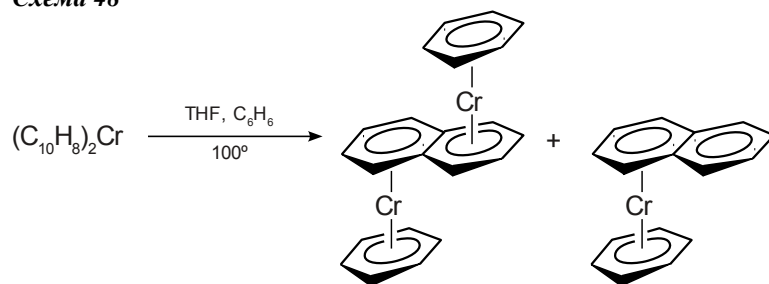
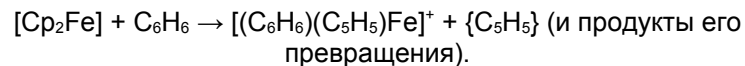


Схема 48



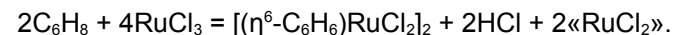
Кроме того, возможен обмен координированных ареновых лигандов в сравнительно мягких условиях (схема 48), что может быть использовано для введения в координационную сферу лабильных ареновых лигандов. Даже ферроцен (в меньшей степени — рутеноцен) способен к замещению одного из лигандов Cr на ареновый при нагревании ферроцена с избытком арена в качестве одновременно реагента и растворителя в присутствии AlCl_3 и алюминиевой пыли:



Механизм реакции до конца неясен. Предполагается, что сильная кислота HAlCl_4 (HCl может образоваться из AlCl_3 в присутствии следов влаги, от которых всегда очень сложно избавиться полностью) протонирует одно из Cr-колец (сравните с поведением никелецена), и ареновый лиганд замещает диеновый. Донорные заместители в ферроцене ускоряют реакцию.

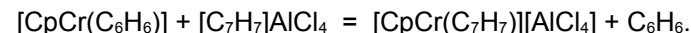
Задача 60. Какой продукт должен образоваться в условиях данной реакции из $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}]$?

В некоторых случаях возможна ароматизация лиганда при координации, в частности, дегидрирование 1,3-циклогексадиена в бензол (сравните с превращением алкенов в аллильные лиганды):



При обработке AgBF_4 димера $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ в ацетоне в присутствии другого арена легко получаются сэндвичевые бис-ареновые комплексы типа $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{ArH})]^{2+}$.

Реакционная способность ареновых комплексов существенно отличается от таковой Cr-производных. Это связано с меньшей прочностью связи $\text{M}-(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ по сравнению со связыванием $\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$. Например, энергия связывания $\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_6$ в $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$ составляет 170 кДж/моль, а $\text{Fe}-\text{Cp}$ в ферроцене — 260 кДж/моль. Поэтому, в частности, попытки провести электрофильное замещение в дибензолхроме приводят либо к окислению до катиона $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$ (17 e), либо к разрушению комплекса. С другой стороны, это приводит к тому, что ареновое кольцо сравнительно легко замещается. Так можно получить циклопентадиенильные комплексы (комплексы с $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -лигандом) — η^5 -ароматические аналоги циклопентадиенильных и ареновых комплексов:



Электрофильное замещение возможно, однако, в бензолхромтрикарбониле. Невозможность проведения реакций электрофильного замещения в ареновом кольце дибензолхрома и его аналогов компенсируется, во-первых, легкостью металлирования координированного бензольного кольца в дибензолхроме (и его аналогах, например, дибензолванадии) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ или $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Na}$; во-вторых, способностью координированного арена претерпевать реакции нуклеофильного присоединения (гидрид-ион, карбанионы) и замещения (если в кольце есть хорошо уходящие группы типа галогенов). В первом случае возможно металлирование в одно или оба кольца; получившиеся металлированные продукты вступают во все реакции, характерные для металлоорганических соединений щелочных металлов. Во втором случае нуклеофильное присоединение ведет к η^5 -координированным пентадиенильным производным, хотя возможно и восстановление до диенов.

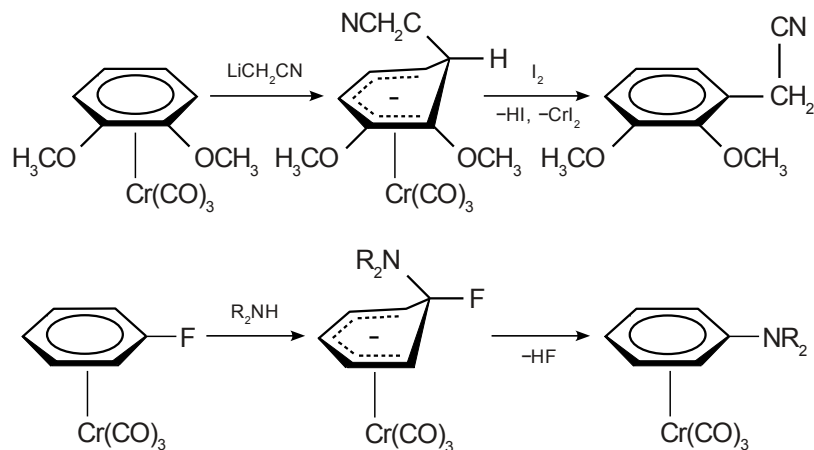
Примеры реакций комплексов аренхромтрикарбонила с нуклеофильными реагентами приведены на схеме 49. Поскольку первоначальный пентади-

енильный комплекс (продукт присоединения С-нуклеофила к координированному арену) можно снова ароматизировать окислительным дегидрированием, реакция нашла широкое применение в тонком органическом синтезе. По своим эффектам координация арена с фрагментом $\text{Cr}(\text{CO})_3$ эквивалентна введению нитрогруппы в аренное кольцо. При этом резко ускоряются реакции нуклеофильного замещения и замедляются реакции электрофильного замещения. Например, замещение Cl на метоксигруппу в $[(\text{PhCl})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ происходит практически с такой же скоростью, как и в $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, и (в обоих случаях) на 10 порядков быстрее, чем в свободном хлорбензоле. Положительно заряженные катионные комплексы $[(\text{PhCl})\text{FeCp}]^+$ и $[(\text{PhCl})_2\text{Cr}]^+$ реагируют еще на 5 порядков быстрее. Напротив, координация толуола к $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ снижает скорость ацилирования $(\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3)$ примерно в 100 раз. Дальнейшее развитие химии в этой области привело к синтезу π -комплексов гетероциклических арен. Получены комплексы с η^6 -координированными пиридинами, фосфа-, арса- и стибабензолами, боратабензолами ($\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}^-$) и 1,4-диборатабензолами ($1,4\text{-C}_4\text{H}_4(\text{BR})_2^{2-}$).

Задача 61. Предложите способ синтеза: а) *n*-бутилбензола из бензола; б) фенилмезитилена из мезитилена; в) бензонитрила из бензола через аренные комплексы (с минимальным количеством стадий).

Задача 62. При восстановлении $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Re}]\text{PF}_6$ металлическим Li получен продукт, отвечающий по составу димеру $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Re}]_2$. Предложите его строение.

Схема 49



Задача 63. Какой металл будет образовывать нейтральный 18-электронный комплекс сэндвичевого типа: а) с лигандом $\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}$; б) с нейтральным лигандом $(1,4\text{-C}_4\text{H}_4(\text{BF})_2)$?

Интересными аналогами аренных комплексов являются продукты внедрения переходных металлов (Cr , Mo , Mn , Fe , Co , Ni , Pd , Ru и др.) в слоистую кристаллическую решетку графита. Их получают восстановлением (например, щелочными металлами) продуктов внедрения летучих галогенидов переходных металлов в межслоевое пространство (например, FeCl_3 , MoCl_5 , WCl_6). Различными методами доказана η^6 -координация восстановленного металла с шестичленными кольцами графитовой структуры. Например, соединения включения Cr , Mo и W можно рассматривать как прямые аналоги сэндвичевых бис-аренных комплексов — атомы металла расположены против центров шестиугольников соседних стенок графита, находясь от них на одинаковом расстоянии. Такие соединения обладают каталитической активностью в различных реакциях (окисление водорода, полимеризация, реакция Фишера – Тропша).

Выше уже упоминалось о получении циклогептатриенильных комплексов. Их химия в целом аналогична химии аренных комплексов. Исходными веществами для их синтеза часто служат комплексы металлов с нейтральным циклическим 1,3,5-циклогептатриеном (C_7H_8).

Задача 64. Взаимодействие $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ с Ph_3CBF_4 приводит к комплексу А. При обработке комплекса А цинком получается димерный продукт состава $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, а при реакции с метилатом натрия — продукт состава $(\text{C}_7\text{H}_7\text{OCH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$. Объясните наблюдаемые превращения.

Схема 50

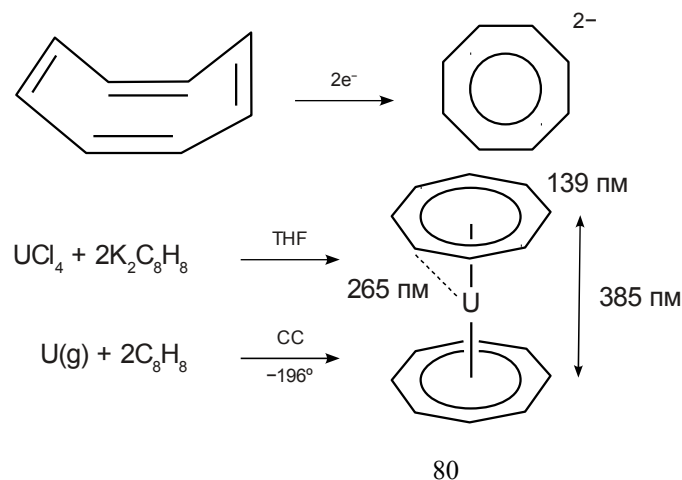
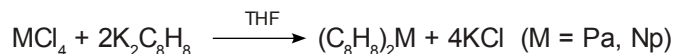


Схема 51



Циклооктатетраеновые комплексы

Рекордсменом среди циклических ароматических лигандов по количеству атомов, образующих π -систему и способных к одновременной координации у одного металлоцентра, является дианион циклооктатетраена (10 π -электронов, $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$). Аналогом ферроцена и дибензолхрома в этом случае является ураноцен (C_8H_8)₂U. Как и в случае с циклобутадиеновыми комплексами, предсказание возможности существования ураноцена опередило его синтез на несколько лет (1963 и 1968 гг. соответственно). Но поскольку теоретический анализ был опубликован в журнале, который химики-синтики почти никогда не читают (нередкий случай в химии), ураноцен был получен совершенно независимо, по достаточно простой реакции лигандного обмена (схема 50), которая была распространена затем на другие актиноиды, от тория до плутония (схема 51). Следует отметить, что для d-элементов существование бис-циклооктатетраеновых комплексов должно приводить к нарушению правила 18 электронов даже для металлов 4-й группы. Действительно, хотя (C_8H_8)₂Ti получен, его строение отвечает комплексу Ti(II) с одним плоским, ароматическим лигандом $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{2-}$ и одним нейтральным лигандом $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$ (16-электронный комплекс). В противоположность этому в производных актиноидов в связывании играют роль также f-электроны 5f-оболочки. Поэтому правило 18 электронов теряет свое значение. Подобные соединения в ряду 4f-элементов образует церий в виде цероцена и его производных. При этом, однако, церий находится здесь в степени окисления +III, так что цероцен лучше представлять как комплекс церия с дианионом $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ и анион-радикалом C_8H_8^- с преимущественно ионной связью. Интересно, что цероцен восстанавливается металлом, способным переходить в степень окисления +II, например, иттербием, с образованием трехпалубного сэндвичевого комплекса — $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Yb}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)]$.

π -Комплексы с другими лигандами

До сих пор ничего не известно о примерах η^9 (и более высокой гаптической) координации π -комплексов по аналогии с ареновыми и циклооктатетраеновыми комплексами. По-видимому, для системы из 9 и более атомов размер становится слишком большим для эффективного перекрыва-

ния, по крайней мере, с d-орбиталями переходного металла. По сути, все многообразие металлоорганических π -комплексов строится из 13 элементарных лигандных систем: этилен, замкнутые циклические системы (C_nH_n) от циклопропенила C_3H_3^+ (2 π -электрона) до дианиона циклооктатетраена и разомкнутые неразветвленные полиеновые системы $(\text{CH})_n(\text{CH}_2)_2$ от аллила (C_3H_5) до циклогептатриенила (C_7H_9) включительно. Особняком стоят триметиленметан $\text{C}(\text{CH}_2)_3$, способный, как донор 4 π -электронов, стабилизироваться в комплексах типа $[\eta^4\text{-C}(\text{CH}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_3]$, и метиленициклопропен, для которого комплексы пока(?) не получены. Разветвление любого из этих лигандов (например, переход от бензола C_6H_6 к бензилу) или введение хотя бы одной метиленовой (CH_2) группы в боковое положение или метиновой (CH) группы в срединное положение настолько увеличивает размеры π -системы, что исчезает полное перекрывание p-орбиталей всех атомов C с орбиталями металла. При этом, конечно, сохраняется возможность частичной координации: например, в бензильном комплексе $[(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ бензильный лиганд координирован по аллильному типу концевой метиленовой группой и двумя атомами углерода бензольного кольца.

Из стабильных бициклических систем и нафталин, и его изомер — азулен (тривиальное название для бицикло[5.3.0]декапентаена), слишком велики для η^{10} -координации.

Недавно удалось получить η^8 -комплексы пенталенид-дианиона $\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ — аналога $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ с трансаннулярной связью C—C. Для этой цели была опять использована координация с актиноидами (Th) (схема 52).

Задача 65. 1,4-Диметил-7-изопропилазулен (гвайдазулен, L) реагирует с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с образованием продукта состава $\text{LMo}_2(\text{CO})_6$, в котором два атома Mo связаны одинарной связью Mo—Mo. Каково строение комплекса?

Многообразие металлоорганических комплексов увеличивается с учетом разнолигандных комплексов, некоторые из которых приведены на рис. 23. Направления реакций таких комплексов не всегда легко предсказать. Яркий пример — ацилирование ($\text{RCOCl}/\text{AlCl}_3$) бензолциклопентадиенилмарганца и хрома, $[\text{CrM}(\text{C}_6\text{H}_6)]$. *A priori* можно было бы предположить, что ацилирование пойдет в кольцо Cp (которое несет формальный отрицательный заряд и более восприимчиво к электрофильной атаке) с образованием кетонов. На самом деле атакуется бензольное кольцо и при этом образуются производные *циклогептатриена* ($[\text{CrM}(\text{C}_7\text{H}_6\text{R})]^+$), т. е. реакция координированного лиганда протекает как внедрение фрагмента RC^+ (а не $\text{RC}(\text{O})^+$!) в ароматическую систему.

Схема 52

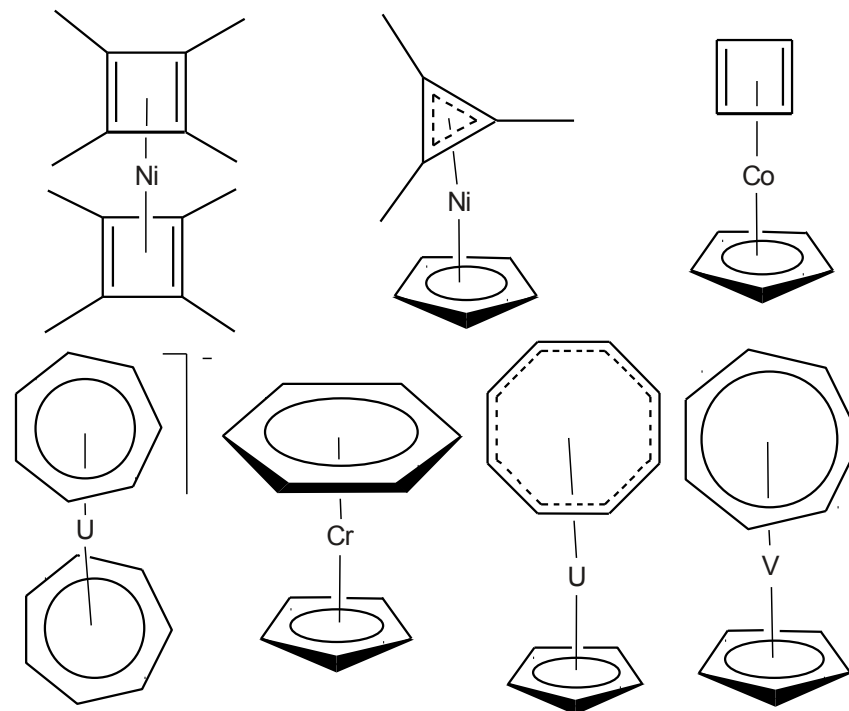
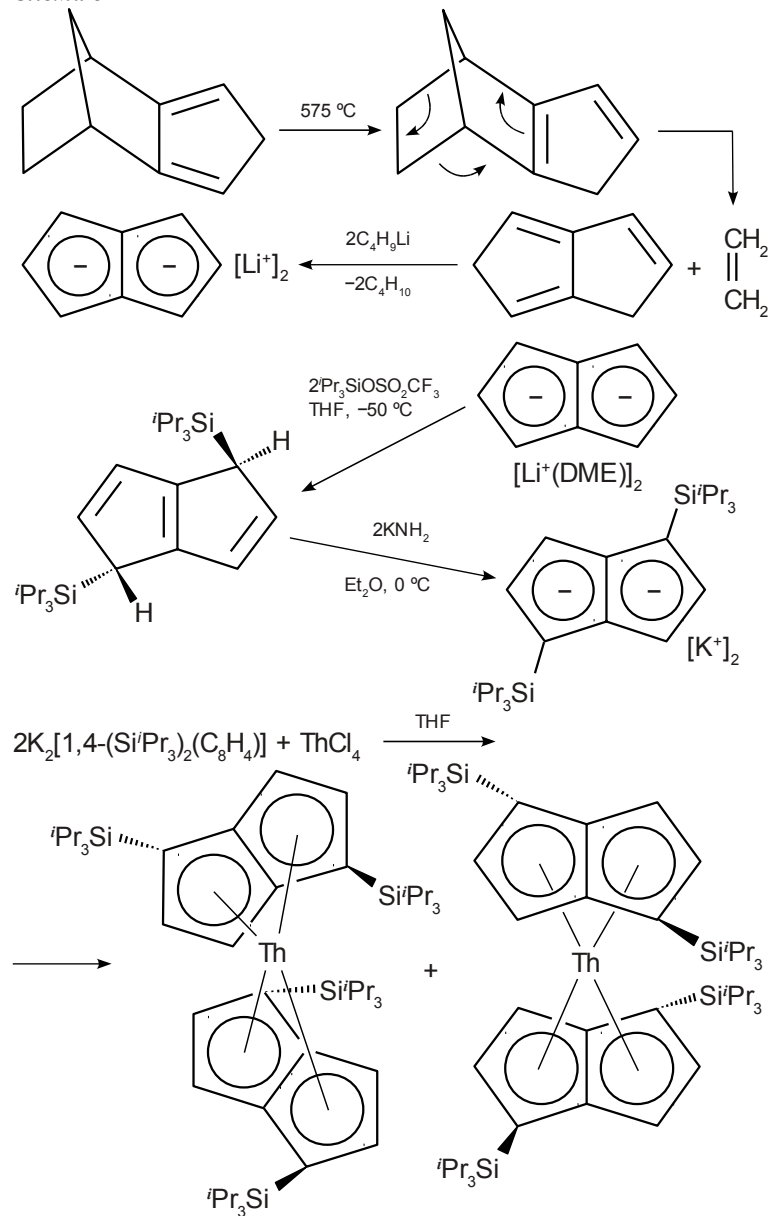


Рис. 23. Примеры «сэндвичевых» комплексов

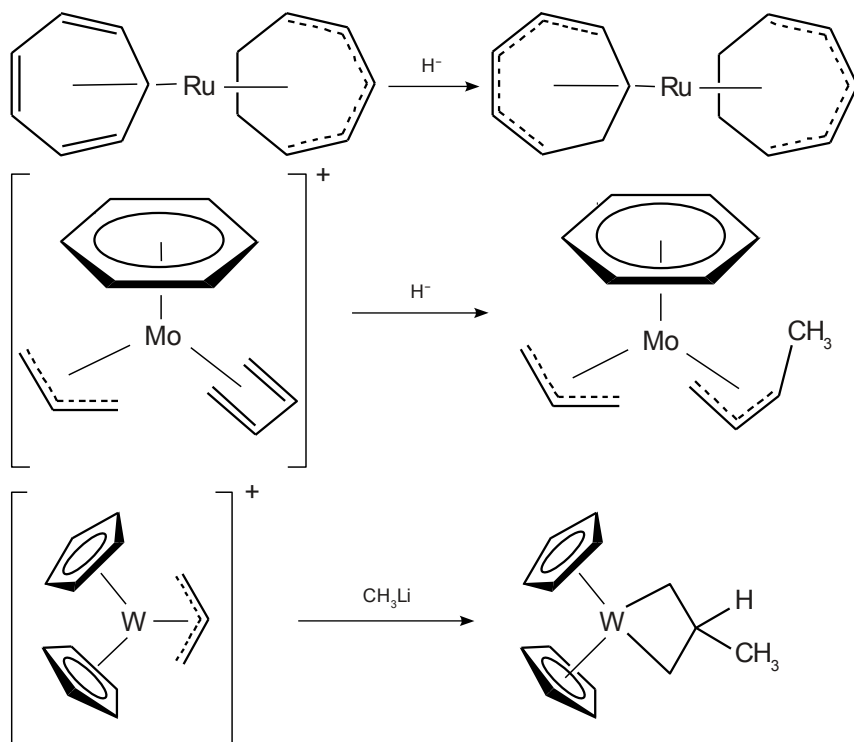
Реакции для разнолигандных комплексов с нуклеофильными реагентами более систематизированы. Их направление следует так называемым правилам Дэвиса – Грина – Мингоса (DGM-rules), которые надо применять в следующем порядке:

- 1) нуклеофильной атаке преимущественно подвергается координированный полиен с четным числом атомов;
- 2) предпочтительно атакуются нециклические лиганды;
- 3) атака нуклеофила на нециклические лиганды с четным числом атомов направлена на терминальный атом углерода, в то время как у лигандов с нечетным числом атомов терминальный атом углерода атакуется, только если остальная металл-лигандная система представляет собой сильный акцептор электронной плотности.

Эти правила выведены из анализа заселенности и расположения подходящих граничных орбиталей координированных лигандов. Примеры их применения приведены на схеме 53.

Задача 66. Используя правила DGM, предскажите продукты восстановления $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^+$ и $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$ с помощью NaBH_4 .

Схема 53



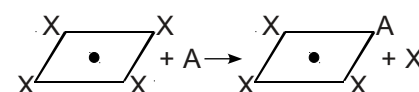
ГЛАВА 2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Активация алкенов

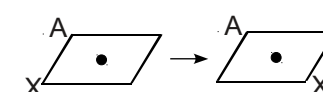
Гидрирование алкенов

Использование координации в катализе основано на нескольких принципах: во-первых, возможность пространственного сближения в координационной сфере реакционных партнеров; во-вторых, активация реагента координацией (пример: превращение малореакционноспособного диводорода в реакционноспособные гидридные комплексы) и, наконец, координация активирует или изменяет реакционную способность (вплоть до полного обращения) субстрата (пример: координированные олефины становятся восприимчивыми к нуклеофильной атаке). Рассмотрение множества каталитических реакций удобно начать с реакции гомогенного гидрирования олефинов в присутствии комплексов переходных металлов, так как каталитический цикл включает в себя все ключевые стадии типичного процесса: замещение, окислительное присоединение, внедрение, восстановительное элиминирование (рис. 24).

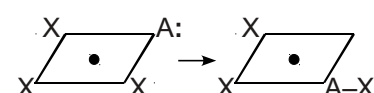
Замещение



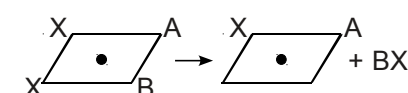
Изомеризация



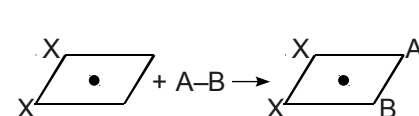
Внедрение



Восстановительное элиминирование



Окислительное присоединение



β -элиминирование

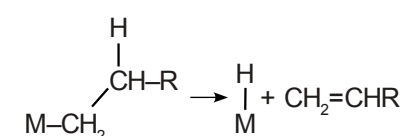


Рис. 24. Основные типы реакций, протекающих в каталитических процессах

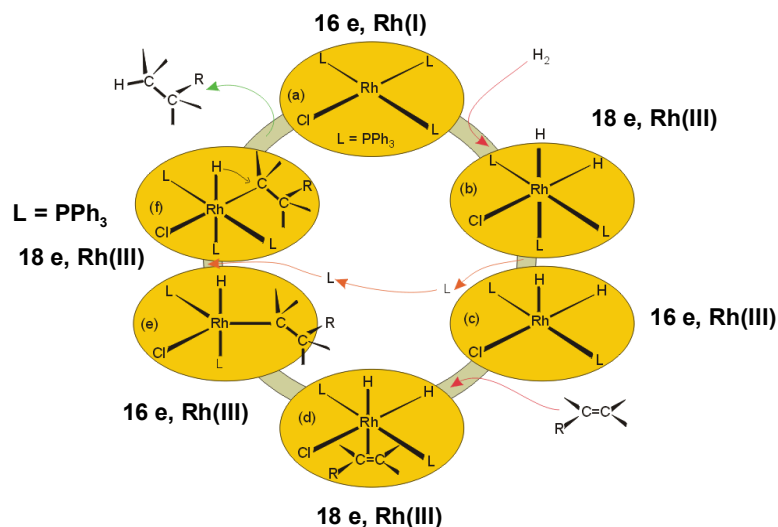


Рис. 25. Гидрирование алкенов на катализаторе Уилкинсона

Исторически первым эффективным, нашедшим практическое применение катализатором является трифенилфосфиновый комплекс родия(I) $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, получивший название «катализатор Уилкинсона» по имени первооткрывателя. Он легко получается восстановлением RhCl_3 трифенилфосфином при кипячении в спирте. Катализатор обеспечивает гидрирование алкенов и алкинов при нормальных условиях. Упрощенно действие его можно представить следующим образом (рис. 25): окислительное присоединение H_2 с образованием $[\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (стадия активации реагента), замещение этиленом (по диссоциативному механизму) координированного к Rh(III) трифенилфосфина (стадия сближения реакционных партнеров в координационной сфере и одновременно активация этилена к нуклеофильной атаке); внутримолекулярная нуклеофильная атака координированным гидрид-ионом координированного этилена (формально — внедрение этилена по связи Rh-H) с образованием σ -связанной металл-алкильной группировки $\text{Rh-C}_2\text{H}_5$, которая затем в результате процесса восстановительного элиминирования удаляется в виде C_2H_6 , регенерируя исходный катализатор.

Поскольку в этой схеме активация H_2 имеет место до координации олефина, говорят, что реакция протекает по гидридному маршруту. Возможен и другой вариант. Можно синтезировать комплекс Rh(I) с циклооктадиеном и бидентатным фосфином, например, бис(дифенилфосфино)этаном, $[(\text{dppe})\text{Rh}(\text{COD})]^+$. Гидрирование его в полярных растворителях (ацетон,

тетрагидрофуран, ацетонитрил, обозначаемые как S) приводит к гидрированию COD и удалению его из координационной сферы в виде циклооктана с образованием высоколабильных комплексов типа $[(\text{dppe})\text{Rh}(\text{S})_2]^+$. В этом случае процесс идет по «олефиновому маршруту»: координация алкена предшествует окислительному присоединению; в остальном процесс протекает аналогично (рис. 26).

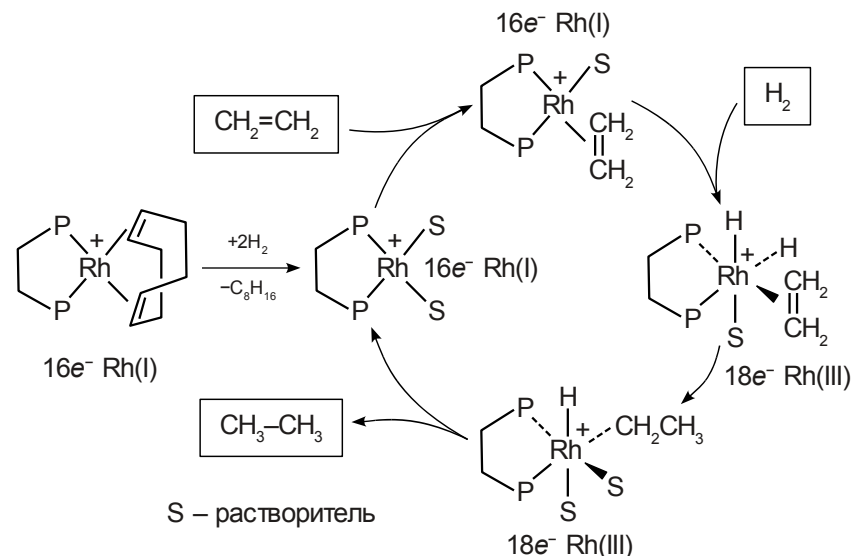
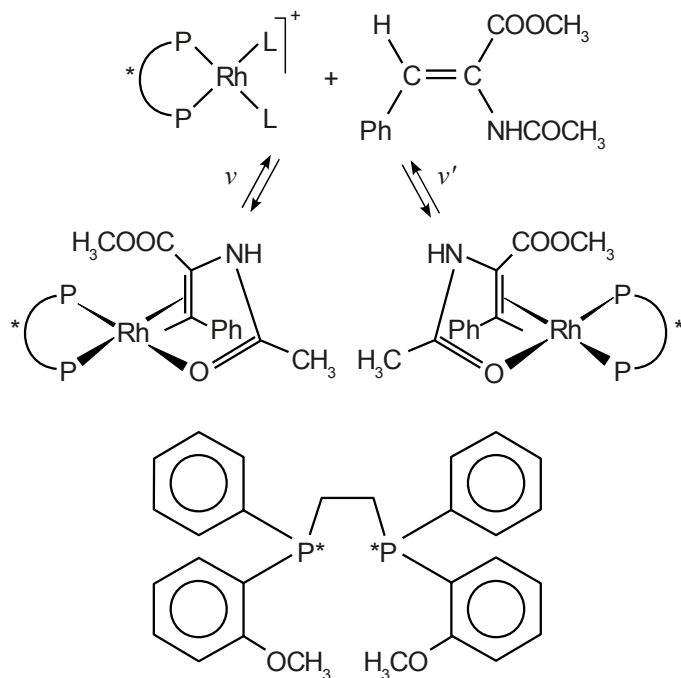


Рис. 26. Гидрирование по «олефиновому маршруту»

Задача 67. Для селективного гидрирования терминальных олефинов используется другой катализатор — $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (Уилкинсон, 1968 г.). Предложите каталитический цикл (обратите внимание на выбор между гидридным и олефиновым маршрутами).

Катализаторы типа $[(\text{дифосфин})\text{Rh}(\text{S})_2]^+$ можно сравнительно легко сделать энантиоселективными, если использовать хиральные дифосфины в виде одного из энантиомеров (рис. 27). При этом становится возможным селективное получение только одного из оптических изомеров при гидрировании прохиральных олефинов. В качестве прохирального олефина может выступать, например, любой α,α -дизамещенный олефин, несущий два разных заместителя (схема 54), так как при его гидрировании возникает хиральный центр $\text{C}^*\text{R}^*\text{R}''(\text{CH}_3)$. Более того, хиральные комплексы образу-

ются уже при координации таких олефинов в виде смеси энантиомеров, если группировка ML_n ахиральна, и в виде диастереомеров, если она хиральна. В последнем случае будет наблюдаться, в силу различия химических свойств диастереомеров, предпочтительная координация лиганда только в одной ориентации. Ситуация на самом деле может быть более сложной, поскольку энергетические различия между двумя диастереомерами редко бывают настолько велики, чтобы исключительно, на 100 %, образовывался только один продукт координации: чаще можно говорить о преобладании одного из изомеров. При этом может оказаться, что наиболее устойчивый продукт координации прохирального олефина гидрируется медленнее, и энантиоселективность достигается за счет более быстрого гидрирования менее стабильного, но более реакционноспособного изомера, как это имеет место в случае промышленного синтеза лекарственного препарата *L*-дopa (рис. 28) — препарата, применяемого при лечении болезни Паркинсона (процесс разработан фирмой Монсанто в 1977 г.).



(v , v' — скорости образования диастереомеров)

Рис. 27. Образование двух диастереомеров при координации алкена к хиральному катализатору

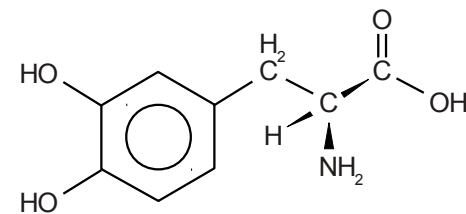
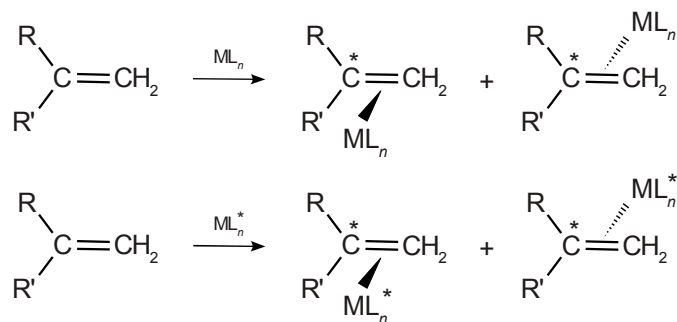


Рис. 28. Строение лекарственного препарата *L*-дopa

Схема 54



Следует различать прохиральные алкены (дающие при гидрировании хиральные алканы) и алкены, дающие хиральные комплексы при координации. Последние могут образовываться уже при координации монозамещенных алкенов к фрагментам ML_n . Например, комплексы типа $[(\eta^2-CH_2=CHX)Fe(CO)_4]$ будут хиральными, поскольку, как легко убедиться на моделях, их зеркальные изображения несовместимы, но гидрирование олефинового фрагмента будет давать нехиральные олефины CH_3-CH_2X (и протекать с одинаковой скоростью, если, в свою очередь, не катализируется хиральными комплексами!).

Задача 67. Возможно ли энантиоселективное гидрирование олефинов типа $R_2C=CH_2$ и $RR'C=CRR'$?

Задача 68. Существуют ли оптические изомеры у дифосфина $Ph_2P-CH(CH_3)-CH(CH_3)PPh_2$?

Задача 69. Рассмотрите введение заместителя в положение 4 у 1,4-дизамещенных 1,3-циклогексадиенов, протекающее через координацию к фраг-

менту $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ и нуклеофильную атаку с промежуточным образованием пентадиенильных комплексов (схема 38). Можно ли ожидать образования оптически активного 1,3-диена после удаления металла путем окислительной дегградации?

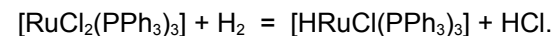
Задача 70. Какие фосфиновые лиганды на основе 1,2- и 1,1'-дизамещенных ферроценов будут обладать хиральностью: а) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$; б) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$; в) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\{\text{C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}]$; г) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_2)_2)]$?

Задача 71. Вариантом реакции гидрирования является каталитический перенос водорода на олефин с другого органического субстрата, например, восстановление циклопентена в циклопентан диоксаном (который, теряя два атома водорода, превращается в 1,4-диоксен). Реакции катализируются, например, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Каков возможный механизм?

Возвращаясь к катализаторам типа $[(\text{дифосфин})\text{Rh}(\text{S})_2]^+$, следует упомянуть интересные и неожиданные результаты, полученные при попытке выделить гидридные комплексы в отсутствие субстрата. Оказалось, что при гидрировании комплекса с триизопропилфосфином и норборнадиеном в качестве лигандов $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{Nor})]^+$ после ожидаемого гидрирования и удаления норборналиенового лиганда происходит сборка промежуточного гидридного комплекса в шестиядерный октаэдрический кластер $[\text{Rh}_6(\mu_2\text{-H})_{12}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]^{2+}$, изоэлектронный хорошо известному кластеру $[\text{Nb}_6(\mu\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]^{4-}$ (см. с. 188–189) и имеющий аналогичное строение. Подобные кластеры были получены и с другими объемными фосфинами с большими коническими углами, например, с трициклогексилфосфином PCu_3 . Однако самым интересным и неожиданным оказалось, что эти кластеры способны дополнительно и обратимо присоединять до 2 моль H_2 на моль кластера (вероятно, молекула H_2 без диссоциации координируется по двум противолежащим треугольным граням). Взаимные превращения гидридных кластеров удалось проследить с помощью масс-спектрометрии.

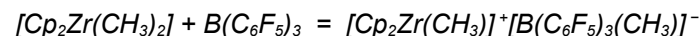
Процессы каталитического гидрирования, рассмотренные выше, подразумевают восстановительную активацию диводорода, в результате чего из одной молекулы H_2 образуется два гидридных лиганда: $\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$ (окислительное присоединение). Однако процесс может протекать и по схеме $\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{H}^-$. При этом необходимо присутствие основания (акцептор протона) и металла (для координации гидрид-иона). В отличие от окислительного присоединения, при данном механизме степень окисления металла не меняется. Этот механизм реализуется при взаимодействии

комплекса $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ с H_2 :



В присутствии Et_3N образуется $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$, и равновесие смещается вправо. Оба комплекса, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ и его гидридное производное, имеют псевдооктаэдрическое строение, несмотря на формальное к.ч. 5: «вакантная» позиция в октаэдре занята одним из *орто*-атомов водорода одного из лигандов PPh_3 (агостическое взаимодействие). Эта позиция в гидридном комплексе $[\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ может легко занимать алкен, после чего следует гидридная атака на координированный олефин (процесс, обратный β -элиминированию) с образованием этильного производного и освобождением координационного места. Следующей стадией является координация H_2 к атому рутения, после чего происходит образование алкана и регенерация гидридного комплекса. Последняя стадия может происходить синхронно или через окислительное присоединение H_2 с последующим восстановительным элиминированием алкана (известен устойчивый 18-электронный гидридный комплекс $[\text{H}_4\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3]$, представляющий собой на самом деле комплекс с диводородом $[\text{H}_2(\eta^2\text{-H}_2)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3]$). Современный интерес к гетеролитической активации диводорода в мягких условиях (желательно обратимой) вызван поисками способов хранения и транспортировки диводорода (позволяющим избежать неудобств, связанных с использованием сжатого или сжиженного H_2) с целью его последующего использования (реального или воображаемого) в водородной энергетике. Даже без участия переходных металлов найдены пары донор-акцептор, на которых процесс $\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{H}^-$ проходит при комнатной температуре и атмосферном давлении. В роли оснований (акцепторов протона) выступают объемные фосфины (трис(третбутил)фосфин, тримезитилфосфин), а в роли акцепторов гидрид-иона — трифенилбор и еще более сильный акцептор — $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (вспомните образование BH_4^- !). Более того, удалось совместить донорный и акцепторный центры в пределах одной молекулы, разделив атомы B и P *para*-тетрафторфениленовым мостиком.

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ был впервые синтезирован в 1963 г., но химики обратили внимание на его высокую Льюисовскую кислотность лишь спустя почти 30 лет, когда в результате реакции



был получен катионный комплекс $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+$, оказавшийся чрезвычайно активным катализатором в процессе полимеризации олефинов. В настоящее время $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ широко применяют как сильную кислоту Льюиса,

Третий вариант гидрирования включает гомолитическую активацию H_2 (по схеме $\text{H}_2 = 2\text{H}$), которая инициируется цианидным комплексом $\text{Co(II)} [\text{Co(CN)}_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, который может реагировать с водородом уже при нормальных условиях с образованием гидридного комплекса $[\text{HCo(CN)}_5]^{3-}$. В присутствии органических субстратов (например, коричной кислоты) происходит перенос водорода от металла на атом углерода при двойной связи по радикально-цепному механизму с регенерацией $[\text{HCo(CN)}_5]^{3-}$ (схема 55). Таким образом можно гидрировать сопряженные олефины или олефины с электроноакцепторными заместителями. Несопряженные, незамещенные олефины в реакцию не вступают.

$$\begin{array}{l}
 \text{17e}^-, \text{Co(II)} \qquad \qquad \qquad \text{18e}^-, \text{Co(III)} \\
 (\text{CN})_5\text{Co}^{\bullet-3-} \xrightarrow{\text{H-H}} \bullet\text{Co}(\text{CN})_5 \longrightarrow 2\text{HCo}(\text{CN})_5^{3-} \\
 \text{HCo}(\text{CN})_5^{3-} + \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2^- \longrightarrow \bullet\text{Co}(\text{CN})_5^{3-} + \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2^- \\
 \text{HCo}(\text{CN})_5^{3-} + \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2^- \longrightarrow \bullet\text{Co}(\text{CN})_5^{3-} + \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-
 \end{array}$$

Система $\text{Co(II)}-\text{CN}$ достаточно сложна и интересна. Добавление CN^- к раствору соли Co^{2+} приводит к образованию зеленого раствора, содержащего $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, возможно, в равновесии с $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, и пурпурного осадка соли аниона $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ со связью $\text{Co}-\text{Co}$. При этом $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, помимо вышеприведенной реакции с H_2 , сам постепенно диспропорционирует на $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{OH})]^{3-}$. Из органических растворителей можно выделить соли аниона $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, имеющего плоскочетырехугольное строение (d^7). Анион $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ обладает очень высокой реакционной способностью и взаимодействует с C_2F_4 , C_2H_2 , SO_2 , SnCl_2 и O_2 с образованием продуктов присоединения: $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$, транс- $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$, $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{S}(\text{O})_2-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$, $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{SnCl}_2-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ и супероксокомплекса $[\text{Co}(\text{CN})_5(\eta^1-\text{O}_2)]^{3-}$. Такое поведение резко отличает цианидные комплексы Co(II) от комплексов с классическими лигандами и находит аналогии в поведении карбонильных комплексов (цианид, как и CO , — лиганд сильного поля, а 17-электронная частица $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ — изолобальна, например, радикалу $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$).

Каталитически активные комплексы типа HML_n (полученные заранее или возникающие *in situ*, например, при восстановлении этанолом RhCl_3 или в комбинации $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2] + \text{H}_2$), вызывают изомеризацию алкенов с образованием термодинамически более стабильного изомера, а именно превращают алкены-1 в изомеры с внутренним расположением двойной связи, а несопряженные диены превращают в сопряженные (включая изомеризацию гетеродиеновых систем в n,π -сопряженные изомеры). Механизм реакции включает обратимое образование алкильного производного (по правилу Марковникова) и его распад за счет β -элиминирования с высвобождением более стабильного изомера (схема 56). Реакция имеет практическое применение, например, в конверсии аллилового спирта в пропиновый альдегид (рис. 29).

$$\begin{array}{c}
 \text{L}_n\text{MH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{L}_n\text{M} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \cdots \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{R} \end{array} \rightleftharpoons \text{L}_n\text{M}-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{R} \end{array} \\
 (\text{например, RhCl}_3 \text{ в } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{L}_n\text{M}-\text{CH} \\ | \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHR} \end{array} \begin{array}{l} \longrightarrow \text{L}_n\text{MH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R} \\ \longrightarrow \text{L}_n\text{MH} + \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHR} \end{array} \\
 \begin{array}{l} \text{менее стабилен} \\ \text{более стабилен} \end{array}
 \end{array}$$

Задача 72. Какой продукт получится при изомеризации аллилового спирта в пропаналь в соответствии со схемой на рис. 27 при использовании $\text{DCo}(\text{CO})_4$?

Задача 73. В коммерческом синтезе (–)-ментола (6 тыс. т/год) ключевой стадией является энантиоселективная изомеризация N,N-диэтилгераниламина $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}-\text{NEt}_2$ в соответствующий енамин в присутствии оптически активного катализатора [2,2'-бис(дифенилфосфин)-1,1'-бинафтил]бис-тетрагидрофуран-родия(I) ($[(S)\text{-BINAP}]\text{Rh}(\text{THF})_2]^+$). Нарисуйте строение этого комплекса. Чем вызвана его оптическая активность? Каков возможный механизм процесса с учетом того, что катализатор не является гидридным?

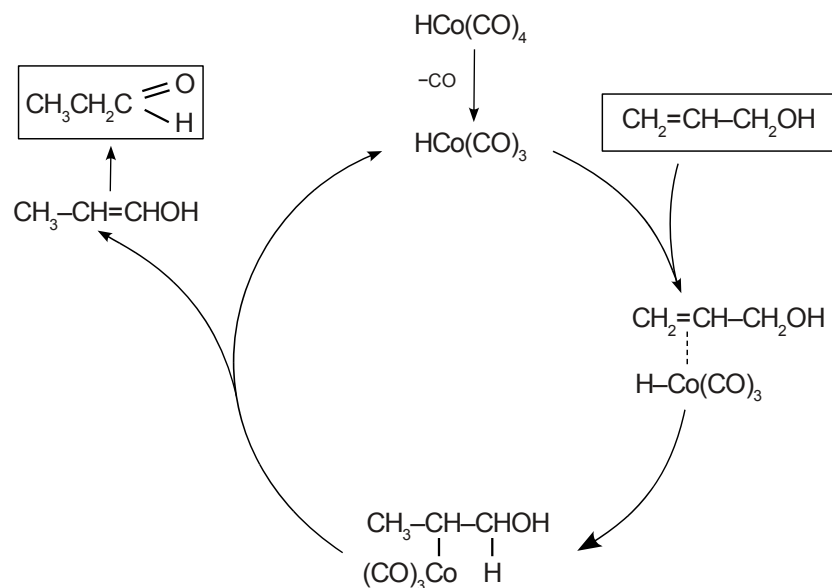
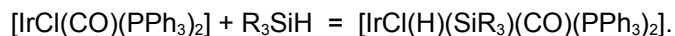


Рис. 29. Схема каталитической конверсии аллилового спирта в пропионовый альдегид

Гидросилилирование и гидроцианирование алкенов

Комплексы переходных металлов могут катализировать и реакции присоединения других реагентов к олефинам. Среди них выделяются две важные реакции — гидросилилирование (присоединение HSiR_3 против правила Марковникова по аналогии с гидроборированием) и гидроцианирование (присоединение HCN). Наибольшее значение имеют гидроцианирование 1,3-бутадиена и акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ с целью получения 1,6- и 1,4-диаминобутанов — сырья для синтеза полиамидных волокон — нейлонов. Гидросилилирование катализируется комплексами платины (известный высокоэффективный катализатор Шпейера — это раствор H_2PtCl_6 в спирте). H_2PtCl_6 служит лишь предшественником действительных катализаторов — комплексов Pt(II) или Pt(0) (в последнем случае это могут быть коллоидные частицы). Силаны, как и H_2 , обладают способностью к окислительному присоединению:

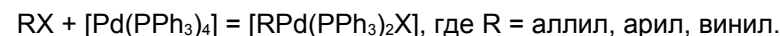


Задача 74. Предложите каталитический цикл для реакции гидросилилирования этилена в присутствии катализатора Шпейера.

Гидроцианирование катализируется комплексами Ni(0) , например, $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4]$ или $[\text{Ni}(\text{P(OR)}_3)_4]$. Ключевой стадией является окислительное присоединение HCN . Очень важно также то, что присоединение фрагмента Ni-H по двойной связи протекает против правила Марковникова.

2.2. Реакции сочетания

Особое значение в арсенале современного органического синтеза занимают реакции сочетания — образования новой связи C-C из фрагментов R и R' , катализируемые комплексами Pd(0) (чаще всего $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, которые могут получаться *in situ* при добавлении трифенилфосфина к солям палладия(II) — хлориду или ацетату. Наиболее важные реакции приведены на схеме 57. Они включают в себя аллилирование (реакция Цудзи – Троста), образование диариллов или замещенных стиролов (сочетание по Стилле и по Мияура – Судзуки), образование винил- или арилзамещенных алкенов (реакция Мидзороки – Хека) и синтез ароматических аминов по реакции Бухвальда – Хартвига. Учитывая низкую подвижность заместителей в ароматическом кольце и при двойной связи в условиях обычного нуклеофильного замещения, эти реакции чрезвычайно важны. Ключевой стадией во всех случаях является окислительное присоединение по связи RX к Pd(0) (рис. 30):



Следующей стадией является введение второго компонента в координационную сферу металла (замещение X на R'). В реакциях Цудзи – Троста и Бухвальда – Хартвига это может быть нуклеофил как таковой (анион CN- кислоты или амин соответственно). В реакции Мидзороки – Хека это алкен, а в сочетаниях Мияура – Судзуки и Стилле — металлоорганические соединения, в которых связь Sn-арил или B-арил поляризована как M^+-Ar^- . Завершающей стадией является восстановительное элиминирование $\text{R-R}'$ с регенерацией фосфинового комплекса Pd(0) . Реакция Мидзороки – Хека включает дополнительные стадии миграции арильной (винильной) группы к координированному алкену и β -элиминирования (рис. 31).

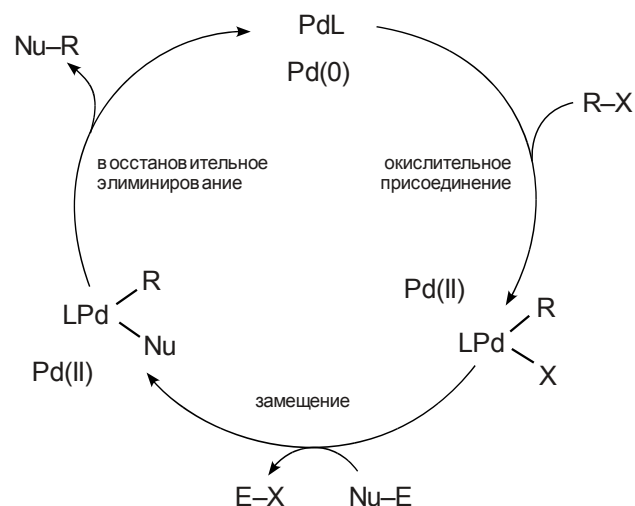


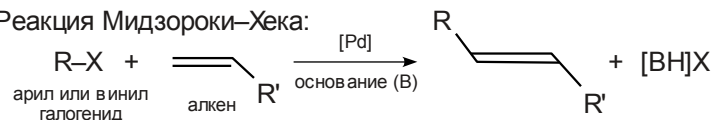
Рис. 30. Общая схема протекания реакций сочетания

Схема 57

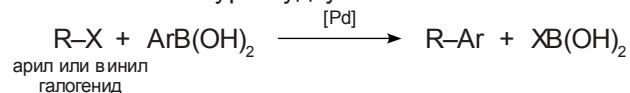
Реакция Цудзи–Троста:



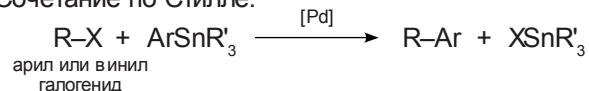
Реакция Мидзороки–Хека:



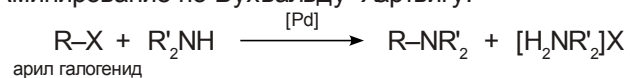
Сочетание по Мияура–Судзуки:



Сочетание по Стилле:



Аминирование по Бухвальду–Хартвику:



Задача 75. В присутствии $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ и CuI как катализаторов возможен синтез арилалкинов из ArI и $\text{RC}\equiv\text{CH}$. Предложите механизм реакции. Какова роль Cu(I) ?

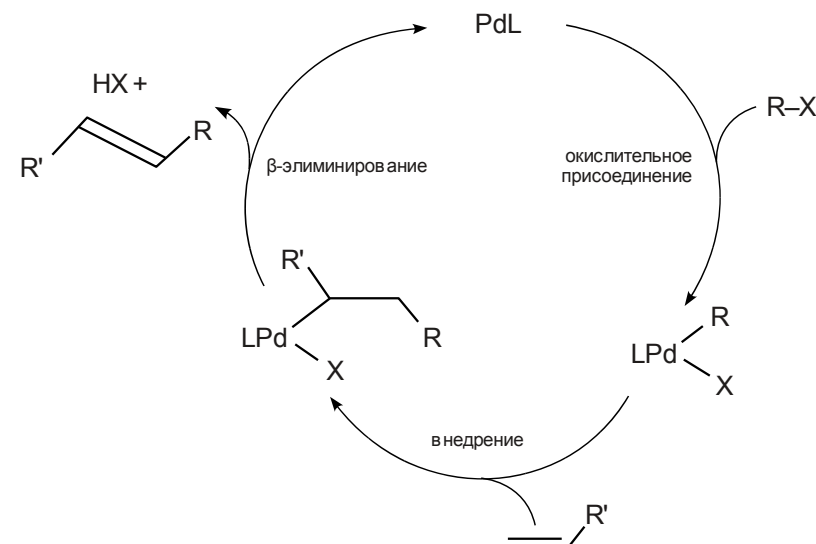
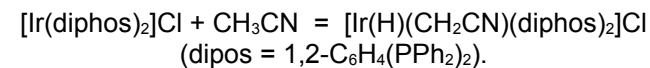


Рис. 31. Схема протекания реакции Мидзороки – Хека

2.3. Активация связи C–H

Подобно тому, как происходит активация диводорода комплексами переходных металлов, можно было бы ожидать активации связи C–H в алканах. Энергия связи H–H составляет 103 ккал/моль, в то время как для связи C–H эта величина составляет 98 ккал/моль, а для связи C–C — и вовсе 81 ккал/моль. Однако «классические» фосфиновые и фосфинкарбонильные комплексы Rh(I) и Ir(I) (комплекс Уилкинсона, комплекс Вaska — *транс*- $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$) неспособны к таким реакциям. Исключение составляют связи C–H в алкинах и CH-кислотах (CH_3NO_2 , CH_3CN , $\text{HC}(\text{CN})_3$, CpH):



16-электронные комплексы Fe(0) , Ru(0) , Os(0) $[\text{M}(\text{dmpe})_2]$ с сильно основ-

ным лигандом *dmpe* способны внедряться не только в связь С–Н метильной группы ацетонитрила и ацетона, но и в ароматическую связь С–Н, например, в нафталине.

Задача 76. В отсутствие внешнего субстрата $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2]$ образует димер. Каково его возможное строение (образования связей М–М не происходит!)?

Сюда же примыкают реакции металлизации, циклометаллирования и *орто*-металлирования, рассмотренные выше. Реакции *орто*-металлирования — это специфический класс реакций циклометаллирования, когда замещению подвергается атом водорода арильной группы в *орто*-положении к донорному атому (например, в координированных арилфосфинах, арилфосфитах, азобензолах и др). Обратите внимание, что арилфосфины в результате *орто*-металлирования образуют устойчивые четырехчленные циклы. Возможно, реакции циклометаллирования и *орто*-металлирования протекают через промежуточное агостическое взаимодействие $\text{M} \cdots \text{H} - \text{C}$. Такое поведение характерно для многих комплексов Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II), Ru(II).

Задача 77. Как можно обеспечить селективное внедрение D в *орто*-положения трифенилфосфина исходя из $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$?

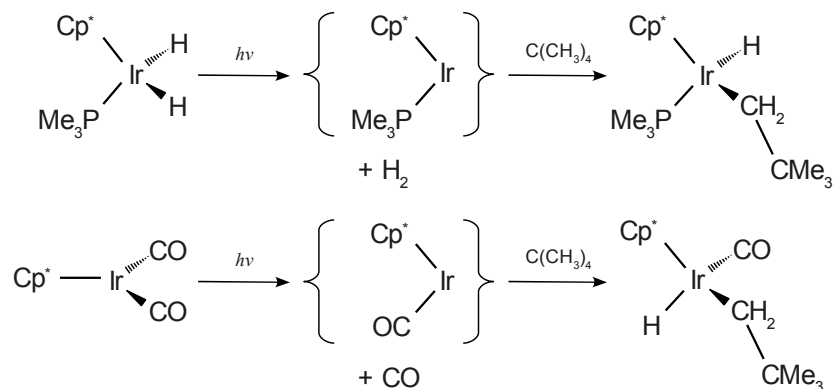
Задача 78. При нагревании комплекса $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ образуется *орто*-металлированный продукт состава $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4)]$. По какому механизму он образуется?

Проблема внедрения в связь С–Н незамещенных (неактивированных) алканов и циклоалканов была решена Бергманом и Грэмом в 1982 г. с использованием высокореакционноспособных, изолябельных карбену CH_2 (способному, как известно, внедряться в связь С–Н), 16-электронных комплексов типа Cr^*RhL , Cr^*IrL ($\text{L} = \text{CO}$, PMe_3), которые могут быть фотохимически генерированы из соответствующих 18-электронных карбонильных или гидридных комплексов (потеря H_2 — процесс, выгодный как энтальпийно, так и энтропийно). На схеме 58 показано внедрение в неопентан. Аналогичные результаты были получены даже с метаном — самым инертным из алканов! Сходной реакционной способностью обладает $\{\text{Cr}^*\text{Re}(\text{PMe}_3)_2\}$, фотохимически генерируемый из $[\text{Cr}^*\text{Re}(\text{PMe}_3)_3]$. В этом случае внедрение происходит в метан, *n*-гексан (в CH_3 -группу), этилен (в CH_2 -группу с образованием винильного комплекса), циклопропан (по связи С–Н) и в бензол. Другие 16-электронные интермедиаты, такие как

$\{\text{Cr}_2\text{TaH}\}$ и $\{\text{Cr}_2\text{W}\}$, также активны в реакциях внедрения, причем эти реакции могут быть обратимыми. В то время как винилгидридные комплексы неустойчивы и перегруппировываются в комплексы с $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$, удалось показать, что внедрению в связь С–Н бензола, наоборот, предшествует координация последнего по η^2 -типу, с нарушением симметрии ароматической системы.

Задача 79. Обмен дейтерия между гидридом и метильной группой в комплексе $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{D})(\text{CH}_3)]$ протекает быстрее, чем распад с образованием CH_3D . Какой интермедиат образуется в реакции элиминирования?

Схема 58



Вместо пентаметилциклопентадиенила (Cr^*) можно использовать трис(пиразолил)борат, анионный тридентатный лиганд — донор шести электронов. Трис(пиразолил)бораты легко получают из пиразола и борогидрида (пиразол — слабая NH-кислота) (схема 59). Эти удобные лиганды, во многих отношениях имитирующие циклопентадиен, были введены в координационную химию американским химиком Трофименко, который дал им образное тривиальное название «скорпионаты» по характерной манере замыкания второго хелатного цикла (подобно тому как скорпион, захватив добычу клешнями, вонзает в неё жало на хвосте) (рис. 32). Лиганд, полученный из 3,5-диметилпиразола, получил широкое распространение как своеобразный аналог Cr^* и сокращенно обозначается как HBpz^*_3 . На примере комплекса $[(\text{HBpz}^*_3)\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})(\text{R})]$ удалось изучить реакции обмена между координированными и свободными углеводородами и, в частности, показать способность метана замещать другие углеводороды (схема 60). Используя этиленовый комплекс $[(\text{HBpz}^*_3)\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, Гош и Грэм

в 1989 г. впервые осуществили трехстадийный синтез фенилэтилкетона из бензола, этилена и CO. Стадии синтеза включают окислительное присоединение бензола, внедрение этилена по связи М–Н, миграцию этильной группы с образованием ацильного комплекса и восстановительное элиминирование продукта в присутствии ZnBr_2 , который в качестве кислоты Льюиса координируется к атому кислорода и повышает электрофильность карбонильного лиганда (схема 61).

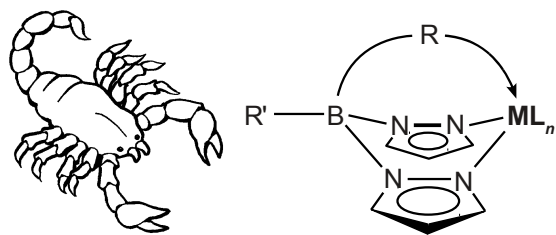


Рис. 32. Схема образования «скорпионатных» комплексов

Схема 59

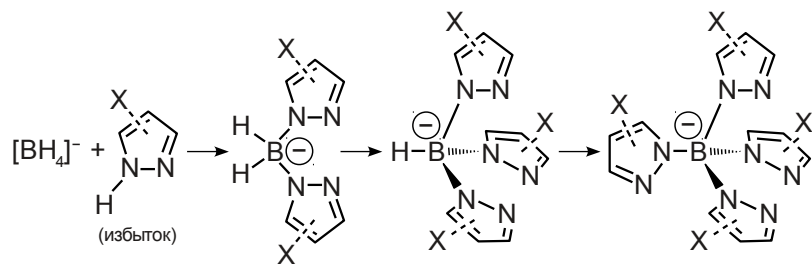


Схема 60

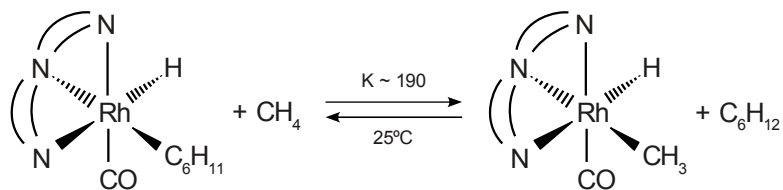
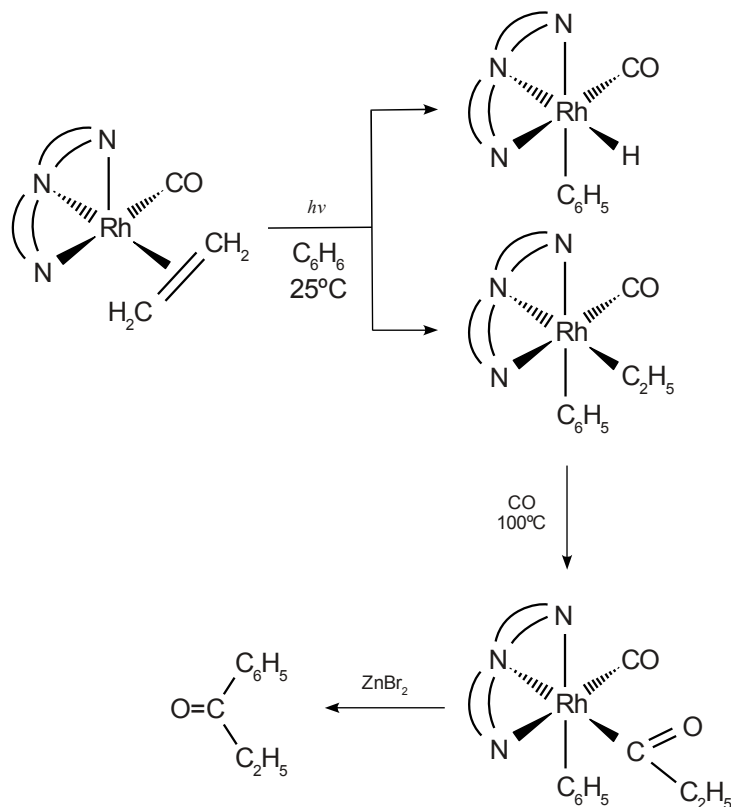
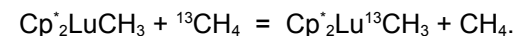


Схема 61

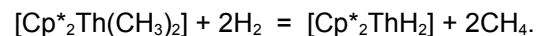


Способностью активировать алканы в мягких условиях обладают также комплексы типа $\text{Cr}^*_2\text{ThR}_2$ и Cr^*_2LuR , что следует, например, из легкости протекания реакции изотопного обмена:



Поскольку в случае этих металлов изменение степени окисления металла невозможно (Lu(III) и Th(IV) — чрезвычайно устойчивые степени окисления), можно предположить первоначальную координацию метана по связи С–Н (по аналогии с комплексами диводорода): связывающая пара с σ -орбитали связи С–Н метана донируется на вакантные d-орбитали металла (Lu^{3+} и Th^{4+} имеют пустую валентную d-оболочку), за которой следует пе-

ренос протона от метана к метильной группе: $^{13}\text{CH}_4 + \text{CH}_3^- = ^{13}\text{CH}_3^- + \text{CH}_4$. Подобным же образом протекает и *гидрогенолиз* алкильных производных лантаноидов и актиноидов:

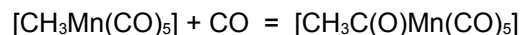


Задача 80. Гидридный комплекс лутетия, $[\text{Cr}^* \text{LuH}]$, является катализатором гомогенного гидрирования алкенов и алкинов в мягких условиях, примерно в 100 раз более активным (если сравнивать количество молей превращенного субстрата на моль катализатора за единицу времени — так называемое число оборотов, *turnover number*, TON), чем катализатор Уилкинсона. Предложите каталитический цикл гидрирования этилена в присутствии этого катализатора. Как его можно синтезировать исходя из LuCl_3 ?

2.4. Активация CO

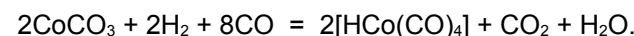
Гидроформилирование

Целый ряд каталитических процессов основан на реакциях CO. Выше уже говорилось об использовании реагента Колмана в органическом синтезе для создания новых связей C—C. Ключевым моментом в таких реакциях является миграция алкильной группы (внутренний нуклеофил) на координированную молекулу CO. Кинетические измерения показали, что реакция



протекает через 16-электронный интермедиат $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Mn}(\text{CO})_4]$, в котором в *цис*-положении к ацетильной группе имеется вакантное координационное место (*a priori* можно утверждать, что независимо от того, мигрирует CO или CH_3 , миграция должна затрагивать только лиганды в *цис*-положении друг к другу). Тогда реакция $[\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$ с ^{13}CO приведет к образованию *изотопомерного* соединения, содержащего ^{13}CO в *цис*-положении к ацильной группе. Поскольку реакция образования ацильных комплексов обратима, при нагревании $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Mn}(\text{CO})_5]$ должен, теряя CO, превращаться в $[\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$. По принципу микроскопической обратимости, обратная реакция должна идти по тому же маршруту, что и прямая. При этом должно снова освободиться вакантное место в *цис*-положении к ацильной группе. С вероятностью 25 % отщепится молекула ^{13}CO , и доля $[\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$, не содержащего этого изотопа, должна, независимо от механизма процесса, составлять 25 %. Если уходит «обычный» CO, то

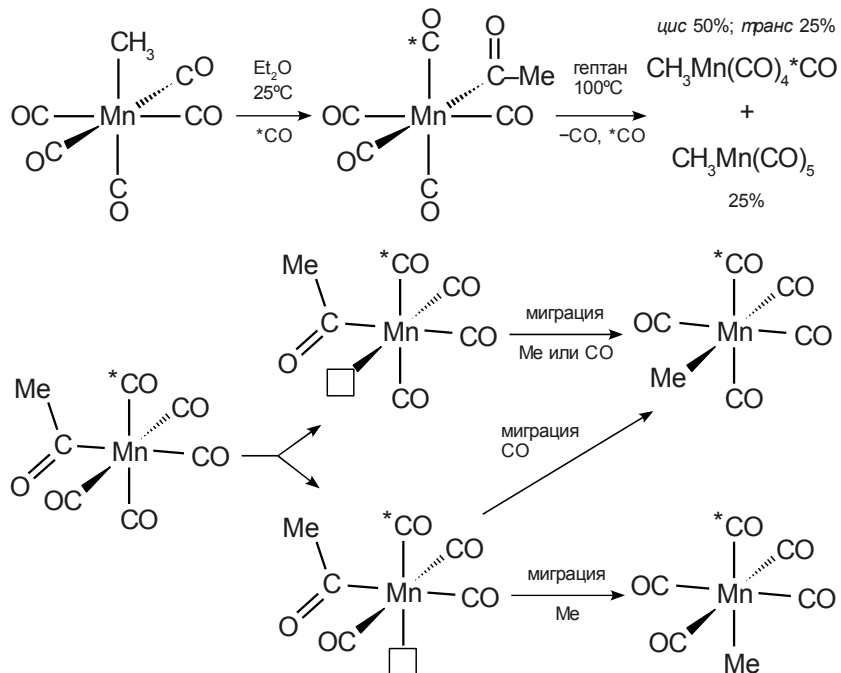
вакансия образуется в *цис*- или *транс*-положении к ^{13}CO . Если за этим последует миграция карбонильной группы, то независимо от места миграции в образующемся $[\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$ метильная группа всегда будет в *цис*-положении к ^{13}CO . Если же мигрирует метильная группа, то 1/3 получившегося $[\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$ будет содержать метильную группу в *транс*-положении к изотопной метке, а 2/3 — в *цис*. Реальное распределение продуктов в точности отвечает второму варианту — происходит миграция CO (схема 62). Миграция CO является ключевой стадией в реакции гидроформилирования (оксосинтеза) — получения альдегидов из алкенов, CO и H_2 в присутствии солей Co (рис. 33) (Отто Ройлен, Рурхеми, 1938 г.). На первой стадии генерируется катализатор путем восстановительного карбонилирования:



Образовавшийся гидридокарбонил — 18-электронная молекула, которая в условиях проведения процесса (150–180 °C, 200 атм) превращается в координационно ненасыщенную 16-электронную частицу $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$, которая взаимодействует с алкеном по механизму, обратному β -элиминированию, с образованием алкильного производного. В присутствии CO происходит миграция алкильной группы с образованием ацильного производного $[\text{RC}(\text{O})\text{Co}(\text{CO})_4]$, которое претерпевает гидрогенолиз связи Co—C с образованием альдегида и регенерацией $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. Продукты содержат альдегидную группу как при концевом, так и при втором атоме углерода, кроме того, 15 % алкена гидрируется до алкана и теряется. Поиск других каталитических систем привел к использованию $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, который позволяет вести процесс в гораздо более мягких условиях — ниже 100 °C и при давлении всего в несколько атмосфер. При этом алкен не теряется на гидрирование, и 95 % продукта представляет собой альдегид с карбонильной группой у терминального атома алкена. Таким путем получают *n*-масляный альдегид из пропилена, а аллиловый спирт может быть превращен (с последующим гидрированием альдегидной группы) в 1,4-бутандиол. Гидроформилирование является одним из важнейших процессов крупнотоннажного органического синтеза. Только пропилена ежегодно для этих целей расходуется несколько миллионов тонн. Продукты гидроформилирования находят применение в качестве пластификаторов, моющих средств и т. д.

Другими катализаторами гидроформилирования выступают $[\text{Pt}(\text{H})(\text{CO})-(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ (роль гидридного интермедиата играет $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$) и ряд других.

Схема 62



Задача 81. Напишите механизм для реакции гидроформилирования с участием $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

Задача 82. Предложите механизм гидроформилирования формальдегида с образованием гликольальдегида ($\text{HC}(\text{O})\text{--CH}_2\text{OH}$) на $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (не забудьте о гидридном характере связи Rh--H !).

Задача 83. Катализатор $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ активен в реакции гомологизации спиртов, например: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Предложите механизм ($\text{HCo}(\text{CO})_4$ — сильная кислота!).

Задача 84. Предложите механизм реакции декарбонилирования:

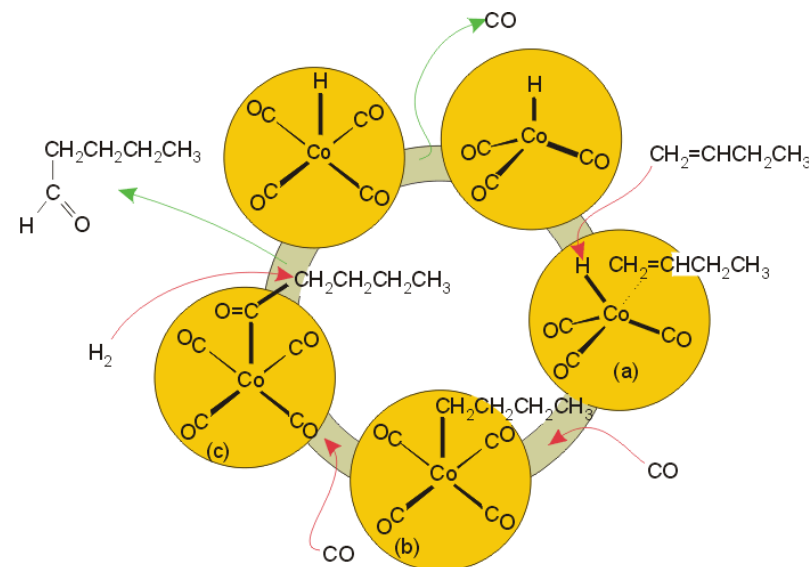
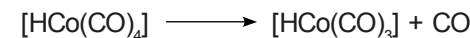
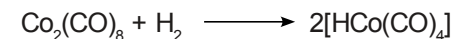
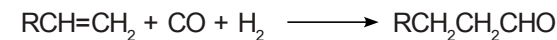
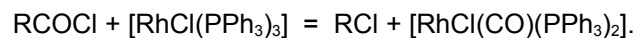


Рис. 33. Схема процесса каталитического гидроформилирования

Карбонилирование

Другим важным классом реакций CO является карбонилирование с участием CO и второго реагента (воды, спиртов, аминов и других нуклеофилов), которое позволяет получать карбоновые кислоты и их эфиры из спиртов, алкенов и алкинов; а также амиды, ангидриды, изоцианаты, мочевины, лактамы и другие ценные продукты. Наибольшее значение имеет процесс превращения метанола в уксусную кислоту и метилацетата в уксусный ангидрид. Первоначально каталитические процессы (требующие высоких температур и высокого давления) оксо-синтеза были разработаны Реппе с использованием CoI_2 как предшественника каталитически активных карбонила и гидридокарбонила кобальта. Позднее фирма «Монсанто», заменив кобальт на родий, разработала процесс карбонилирования метанола при температурах порядка 180°C и давлении около 30 атм. Суще-

ственным является присутствие иодид-иона. Цикл для процесса Монсанта показан на рис. 34. Каталитически активный комплекс $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ генерируется восстановительным карбонилированием солей Rh(III) в присутствии HI. Одновременно метанол превращается в CH_3I , который окислительно присоединяется к $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$, давая $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{I})_2(\text{CO})_2]^-$. За этим следует стадия образования ацильного комплекса и восстановительного элиминирования иодистого ацетила, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$. В присутствии воды он гидролизуется в уксусную кислоту, а если реакцию ведут в сухом метаноле или напрямую используют метилацетат в качестве субстрата, продуктом является уксусный ангидрид. В мире по этому методу производится несколько миллионов тонн уксусной кислоты. Высшие спирты тоже могут быть карбонилированы, однако скорость падает в ряду $\text{MeOH} \gg \text{EtOH} > n\text{-PrOH}$.

Задача 85. Предложите механизм карбонилирования бензилбромида PhCH_2Br в фенилуксусную кислоту PhCH_2COOH в присутствии $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (используется двухфазная система вода–метиленхлорид). Можно ли говорить о стадиях окислительного присоединения – восстановительного элиминирования в этом случае?

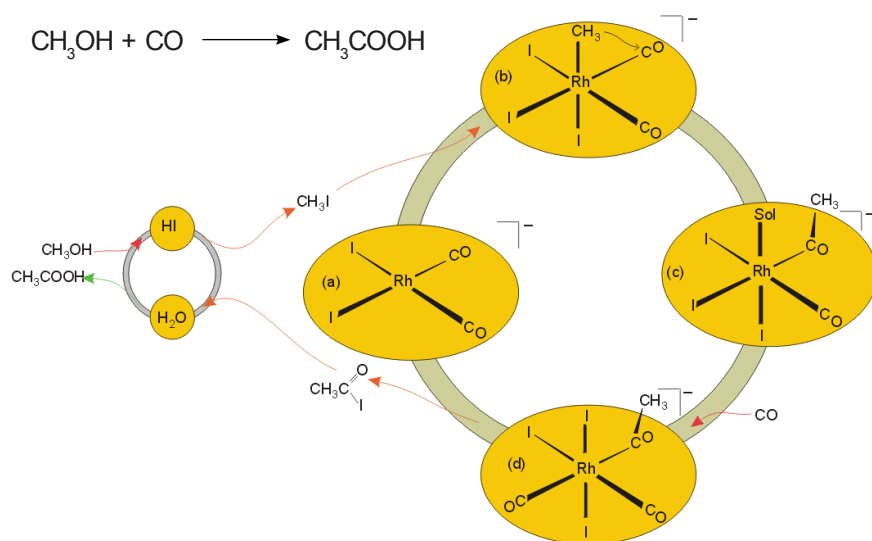


Рис. 34. Схема каталитического процесса Монсанта

Задача 86. Предложите механизм каталитического синтеза метилметакрилата из метилацетилена, CO и метанола, который катализируется $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

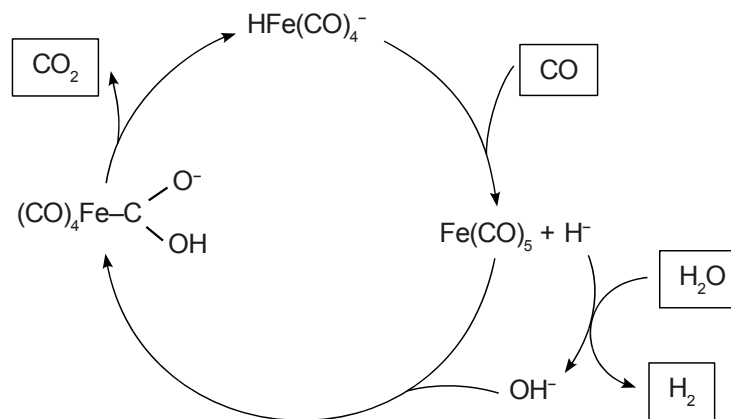
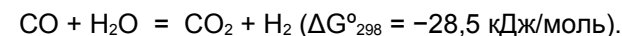


Рис. 35. Схема конверсии «водяного газа»

Конверсия «водяного газа»

В промышленности CO часто получают в смеси с H_2 и CO_2 контролируемым окислением метана либо контролируемой газификацией угля кислородом или водяным паром при 1500°C . После удаления CO_2 (поглощение растворами этаноламина или арсенита) остается так называемый «синтез-газ», содержащий CO и H_2 в различных мольных соотношениях. В тех случаях, когда целевым продуктом является водород и одновременно необходимо избавиться от CO, проводят конверсию «водяного газа»:



Хотя некаталитический процесс в варианте

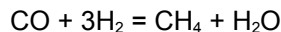


возможен, он требует температур выше 500°C , и обычно процесс ведут при температурах около $200\text{--}300^\circ\text{C}$, используя в качестве катализаторов смешанные оксиды железа-хрома и меди-цинка. Тем не менее, реакция термодинамически возможна и при нормальных условиях (с жидкой

водой, $\Delta G_{298}^{\circ} = -19,5$ кДж/моль). Катализаторами служат карбонилы и карбонильные комплексы Mo, W, Fe, Ru, Rh, Ir, а средой, например, щелочной водно-метанольный раствор. В принципе, такой подход позволяет заменить водород в процессах гидроформилирования на смесь CO/H₂O. Механизм каталитического процесса показан на рис. 35. Гидридокарбонильный комплекс $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ протонируется с образованием термически нестойкого $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, легко распадающегося в присутствии CO (восстановительное элиминирование!) с образованием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и H₂. Другой катализатор — комплекс Ir(I) $[(\text{bipy})\text{Ir}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (bipy = 2,2'-бипиридил), который аналогичным образом превращается в CO₂ и $[(\text{bipy})\text{Ir}(\text{H})(\text{H}_2\text{O})]$; его протонирование дает комплекс Ir(III) $[(\text{bipy})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, который реакцией с CO регенерирует исходный $[(\text{bipy})\text{Ir}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ путем восстановительного элиминирования диводорода.

Гидрирование CO

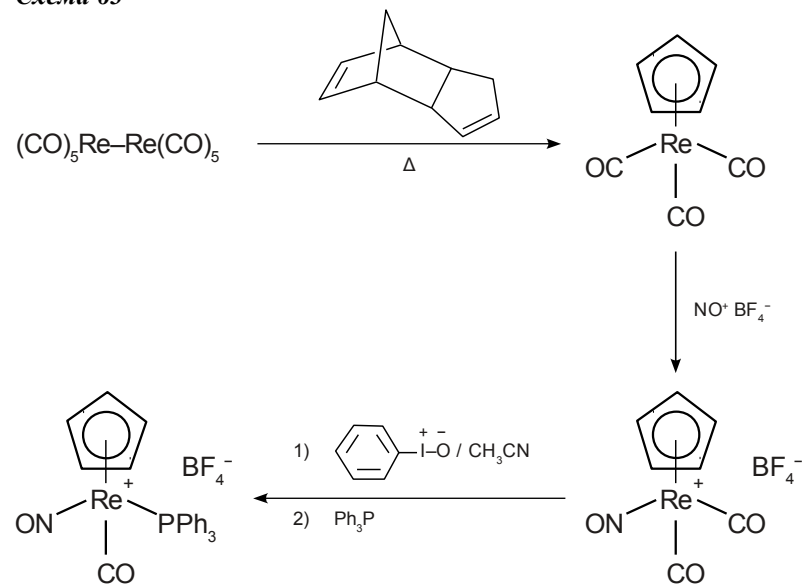
Катализируемое Ni гидрирование смеси CO и H₂ с образованием метана было открыто Сабатье и Сандераном более 100 лет назад. Молекулярным аналогом этого процесса выступает гидрирование координированного лиганда CO в комплексе $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$. Синтез этого соединения показан на схеме 63. Координированный лиганд может быть постадийно восстановлен сначала в формильный (нуклеофильная атака гидрид-иона на CO). Далее возможно восстановление формильного лиганда $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ до $-\text{CH}_2\text{OH}$ (это производное тоже было выделено) и до $-\text{CH}_3$ (с использованием LiAlH₄) (схема 64). Таким образом, ключевой стадией реакции Сабатье – Сандерана могут быть хемосорбция CO на поверхности Ni (образование карбонильного комплекса) и хемосорбция водорода с образованием гидридных фрагментов Ni–H. Следует отметить, что реакция



термодинамически разрешена ($\Delta G_{298}^{\circ} = -96,2$ кДж/моль, $\lg K = 10,1$). С промышленной точки зрения более ценным процессом является восстановление CO до метанола, которое протекает гетерогенно на Zn/Cu оксидном катализаторе (30–50 атм, 100–250 °C). Метанол может быть карбонилирован в уксусную кислоту, а также окислен до формальдегида (с последующим превращением в гликолевый альдегид и в этиленгликоль). Механизм этого гетерогенного процесса неясен. Предпринимаются попытки разработать процессы гомогенного восстановления CO до метанола. Стехиометрические реакции такого типа включают восстановление CO в метанол гидридными комплексами циркония (схема 65). На первой стадии происходит

стехиометрическое гидрирование CO в CH₂O, который можно рассматривать либо как координированный по π-типу формальдегид к фрагменту $\{\text{Cr}_2\text{Zr}\}^0$, либо как депротонированный метанол (в виде аниона CH_2O^{2-}), координированный по η²-типу к $\{\text{Cr}_2\text{Zr}\}^{2+}$. Последнее лучше согласуется с химическим поведением комплекса, поскольку при обработке HCl образуются Cr_2ZrCl_2 и метанол. Цирконоценодихлорид может быть переведен в дигидрид реакцией с LiAlH₄. Такой процесс, однако, остается экономически невыгодным. Возможно прямое восстановление координированного CO водородом в весьма мягких условиях. При этом комплекс $[\text{Cr}^*_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ превращается в метокси-гидридный комплекс $[\text{Cr}^*_2\text{Zr}(\text{H})(\text{OCH}_3)]$, который переводится HCl в $[\text{Cr}^*_2\text{ZrCl}_2]$, H₂ и CH₃OH. Исходный карбонильный комплекс Zr может быть снова получен из $[\text{Cr}^*_2\text{ZrCl}_2]$ восстановительным карбонилированием. Самый интересный результат был получен при попытке провести реакцию в обратном варианте: взаимодействием гидрида $[\text{Cr}^*_2\text{ZrH}_2]$ с CO, в результате чего было выделено производное винилового диола — не существующего в свободном виде таутомера гликолевого альдегида (рис. 36). Гликолевый альдегид может быть легко восстановлен в этиленгликоль. Прямой синтез этиленгликоля из CO и водорода реализован компанией Юнион Карбайд с применением кластера $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ в качестве катализатора (рис. 37).

Схема 63



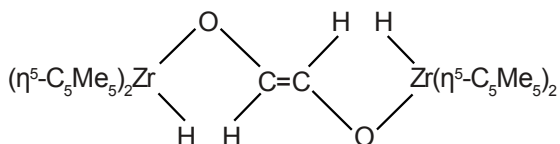


Рис. 36. Продукт взаимодействия $[\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2]$ с CO

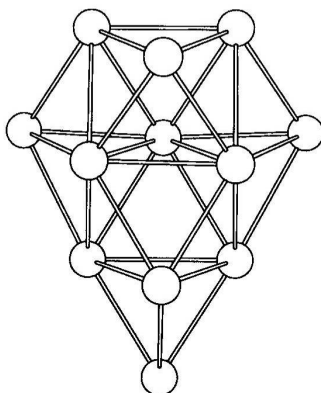


Рис. 37. Строение металлоостова в $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$

Схема 64

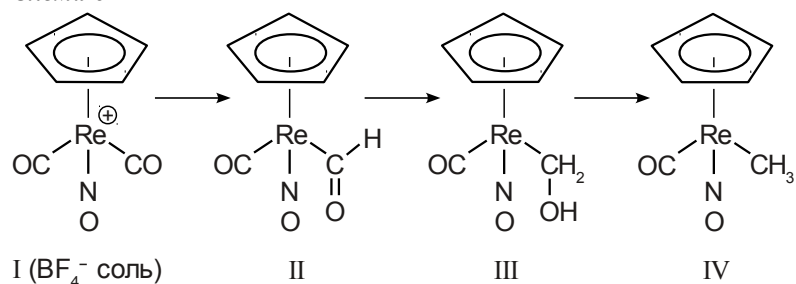
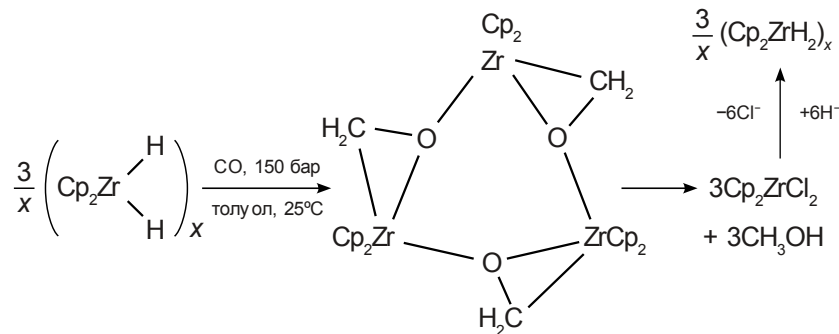


Схема 65



Процесс Фишера – Тропша

Процесс Фишера – Тропша — это гетерогенная реакция H_2 и CO с одновременным гидрированием и образованием связей C–C, которая приводит в зависимости от условий к углеводородам (вплоть до воскообразных высших углеводородов — C_{20} и выше), низшим и высшим спиртам, олефинам и другим продуктам. Катализаторами выступают Fe, Co, Ni, Ru, Rh на Al_2O_3 , смешанные оксиды кобальта-хрома, а также другие, эмпирически подобранные катализаторы. Поскольку источником CO выступает уголь, процесс может иметь экономическое значение в условиях истощения запасов углеводородного сырья. Простейшие модели, основанные на знании металлоорганической химии, позволяют представить возможные ключевые стадии этих процессов в случае образования простейших продуктов: метана (катализатор — Ni), метанола, этанола (Rh), алканов (Co). Таковыми стадиями являются формирование на поверхности катализатора связей M–CH₃ (восстановлением CO, см. выше) и ацильных группировок с последующим гидрогенолизом (схема 66). Существуют и «кластерные модели», предусматривающие «кооперативную активацию» CO и H_2 на фрагменте поверхности металла из трех атомов. При этом не исключено участие металлокарбеновых фрагментов $\text{M}=\text{CH}_2$ и карбидных атомов углерода $\mu\text{-C}$ (продуктов восстановительного расщепления CO на поверхности металла), способность которых взаимодействовать с CO с образованием лиганда $\mu\text{-CCO}$ доказана на кластерах. Однако детали процесса до сих пор неясны, и большинство предложенных механизмов остаются чисто умозрительными. Гомогенные катализаторы для процесса Фишера – Тропша отсутствуют. Тем не менее, для органических производных актиноидов (Th и U) найдены примеры *стехиометрических* реакций восстановитель-

ного сочетания вплоть до четырех молекул CO (рис. 38). Специфика актиноидов состоит в их ярко выраженной *оксофильности*. Поэтому алкильные производные, содержащие фрагмент Th-R (U-R) в реакции с CO, образуют не ацильные комплексы M-C(O)-R, как это делают переходные металлы, а изомерные им производные M-O-C-R, содержащие карбеновый лиганд. Эти карбеновые лиганды стабилизируются дополнительной координацией неподеленной пары на атоме углерода к тому же самому атому металла, образуя трехчленный цикл, однако являются весьма лабильными и способны взаимодействовать с CO с образованием нового карбенового лиганда (тип I на схеме 67). Димеризация двух таких лигандов и приводит к скелету из четырех атомов углерода.

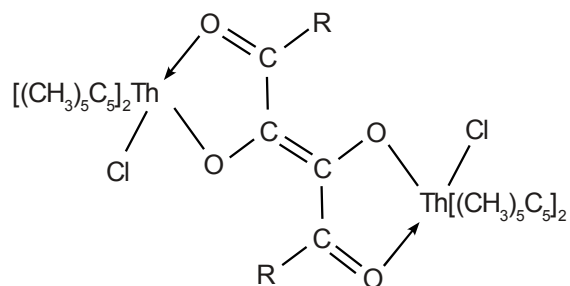


Рис. 38. Продукт восстановительного сочетания четырех молекул CO

Схема 66

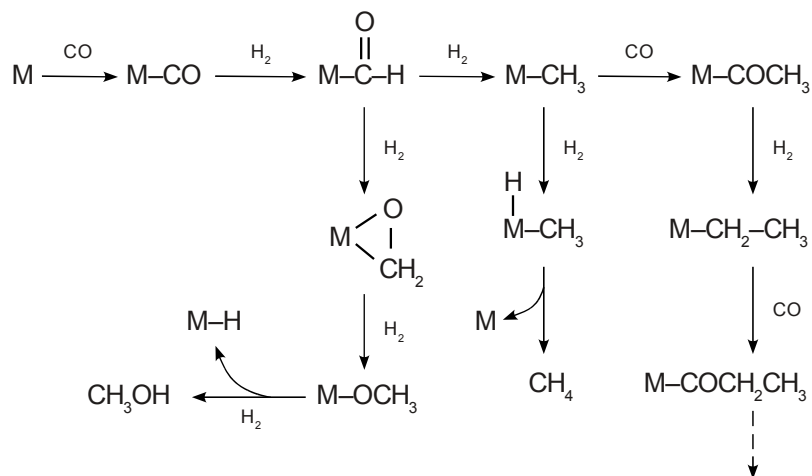


Схема 67

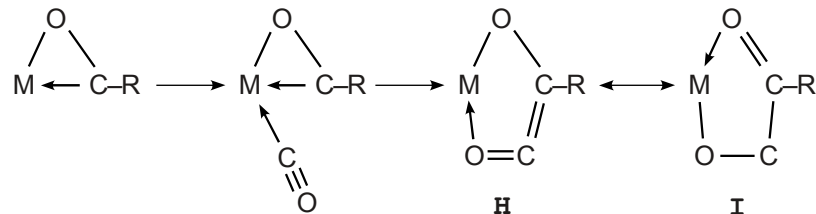
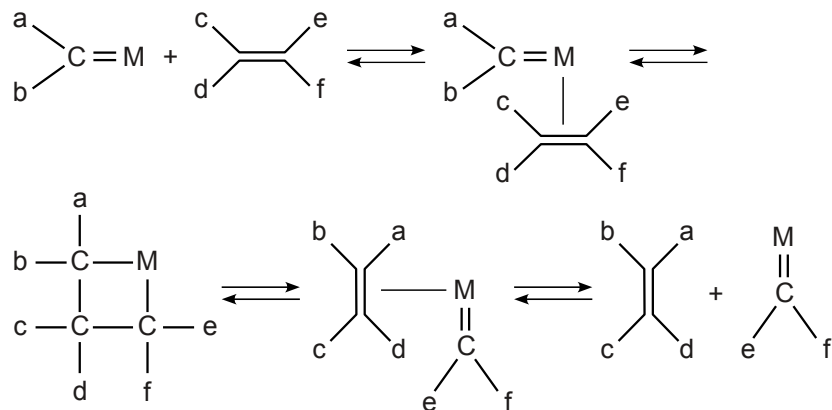
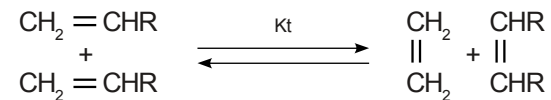


Схема 68



2.5. Реакции метатезиса

Метатезис алкенов по схеме



является практически важной реакцией, которая не идет в отсутствие катализаторов. Гетерогенными катализаторами являются карбонилы молибдена и вольфрама на подложках из Al_2O_3 , реакции протекают при температурах 150–500 °C с большой скоростью. Традиционные гомогенные катализаторы включают системы $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$; $[\text{Mo}(\text{py})_2(\text{NO})_2\text{Cl}_2] + \text{AlR}_3$;

$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ и др. Общепринятая схема реакции включает образование карбенового комплекса, который по реакции $[2 + 2]$ -циклоприсоединения превращается в металациклобутановый комплекс. Последний может диссоциировать либо с регенерацией исходных компонентов, либо нового карбенового комплекса и нового олефина (схема 68). Вероятность предложенного механизма доказывается возможностью стехиометрической реакции карбенового комплекса с алкеном (схема 69).

Схема 69

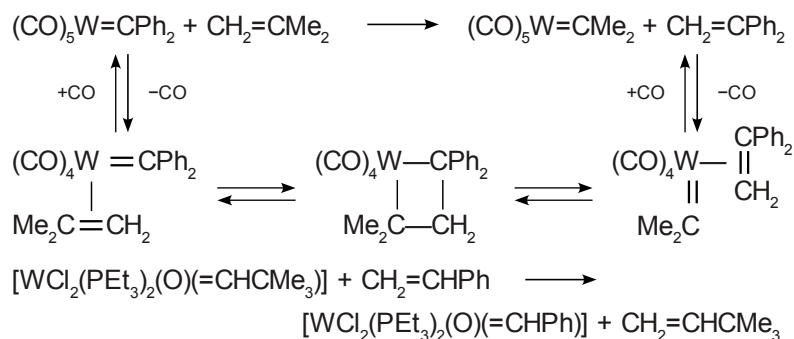
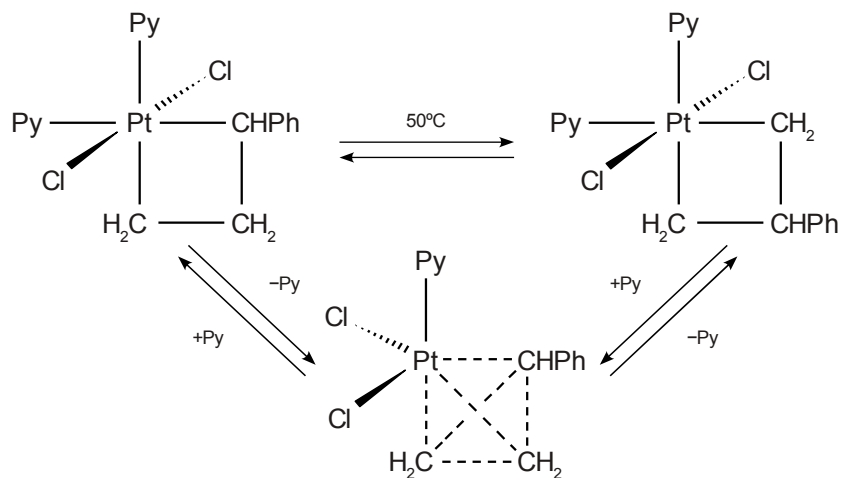


Схема 70

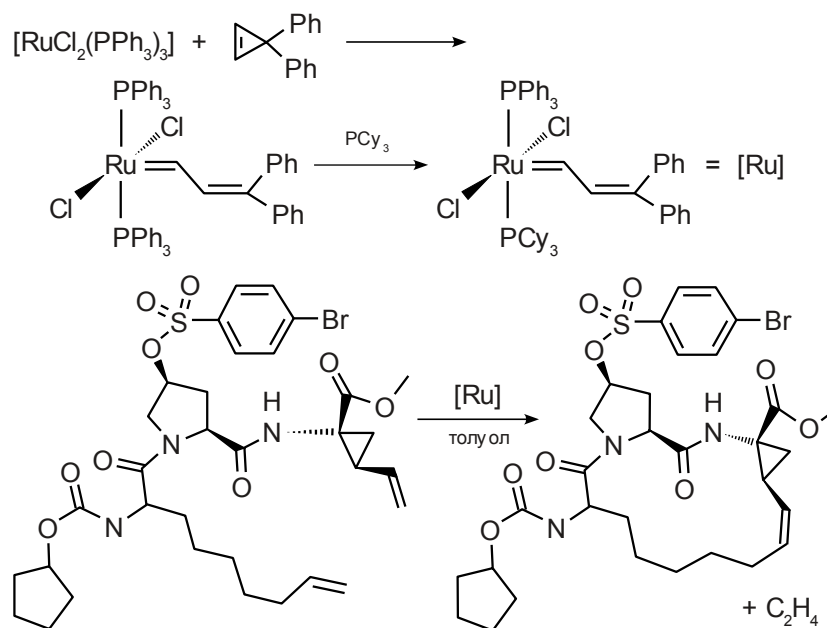


Существование металациклобутановых комплексов доказано на примере синтеза производного Pt(IV) при внедрении Pt(II) в циклопропановое кольцо. Более того, показана лабильность этого цикла и возможность обратной миграции соседнего к металлу атома углерода в более удаленное положение, что может моделировать изомеризацию металациклобутанового кольца в процессе метатезиса (схема 70).

Задача 87. Какие продукты могут получиться, наряду с $[\text{Me}_2\text{AlCl}(\text{py})]$, в реакции $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2]$ с $\text{CHD}=\text{CHCMe}_3$ в присутствии пиридина?

Генерация металлокарбенового комплекса, в случае комплексов Шрока, легко объясняется α -элиминированием. Разработан промышленный процесс (Shell Higher Olefin Process, SHOP), в котором метатезис сопряжен с олигомеризацией этилена (никелевый катализатор отвечает за эту стадию, а метатезис осуществляется с помощью катализатора на основе Re_2O_7). Это позволяет превратить этилен с смесь алкенов-1 $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$ для нужд производства детергентов, агрохимических продуктов и т. д.

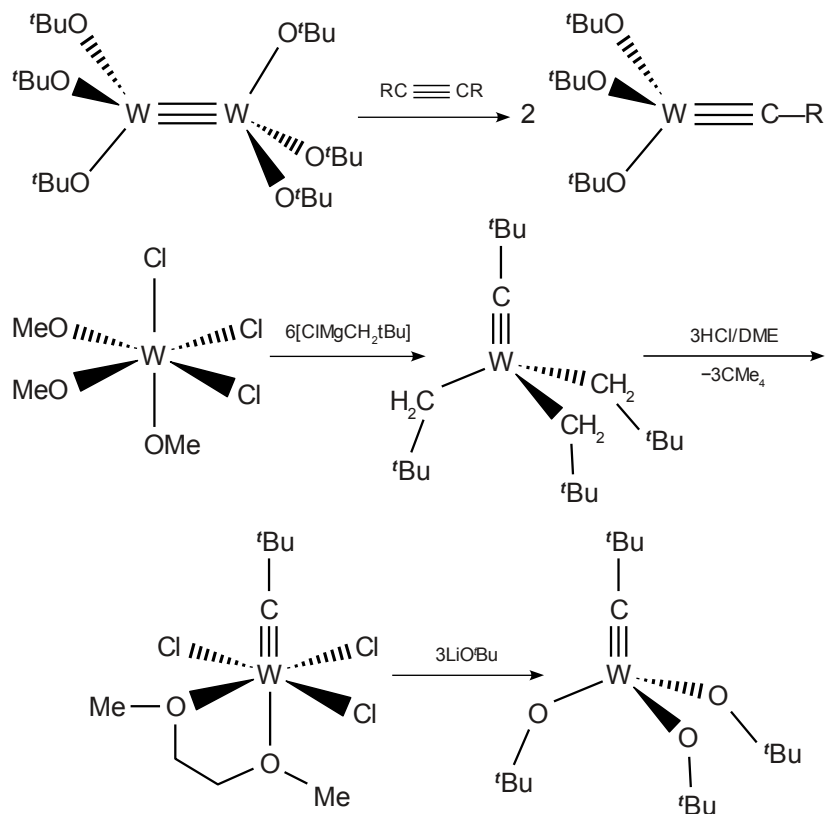
Схема 71



Задача 88. На основании изученного материала предложите механизм фотохимического синтеза β -лактамов из карбеновых комплексов (например, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})(\text{OMe})]$ и иминов $(\text{RN}=\text{CR}_1\text{R}_2)$).

Поскольку каталитически активными металлокомплексами в реакциях метатезиса являются карбеновые комплексы, Граббс разработал новый класс высокоэффективных катализаторов метатезиса алкенов на основе легкодоступных карбеновых комплексов Ru(II). Такие катализаторы оказались незаменимыми в процессах замыкания макроциклов путем метатезиса, что является важной стадией в синтезе биологически активных природных соединений и их аналогов (схема 71).

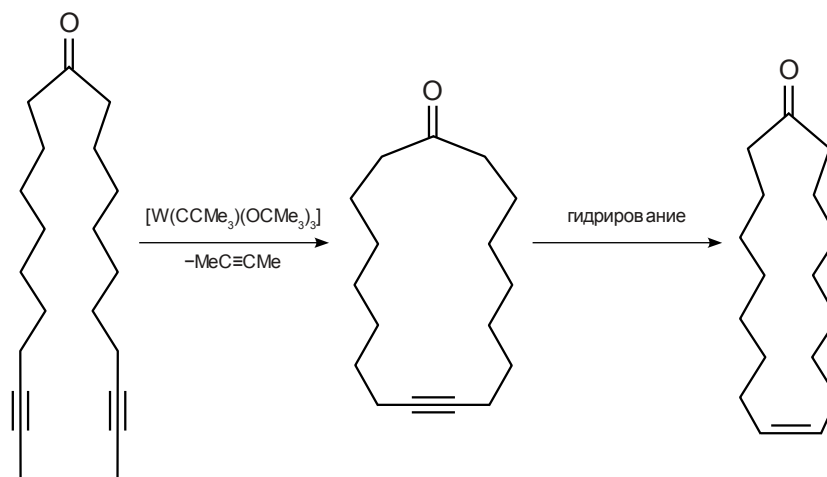
Схема 72



Метатезис алкинов также возможен, при этом каталитически активными оказываются, как и можно было бы ожидать, карбиновые комплексы Mo, W, Re, которые вступают в такие реакции через образование металалицклобутадиенового кольца. Используя очень объемные заместители, металалицклобутадиеновый комплекс удалось стабилизировать в виде продукта присоединения диэтилацетилена к карбиновому комплексу $[(\text{RO})_3\text{WCCMe}_3]$. Синтез карбиновых комплексов вольфрама показан на схеме 72. Интересна реакция «метатезиса» тройной связи W–W и C–C с образованием карбинового комплекса.

Задача 89. Предложите возможный механизм реакции $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$ с алкином.

Схема 73



Реакция метатезиса алкинов имеет ценное синтетическое значение, например, для введения тройной и двойной связи в макроциклы (схема 73), и в синтезе природных и биологически активных соединений (схема 74).

Помимо метатезиса алкенов и алкинов, известен метатезис нитрилов и карбодиимидов, где расщеплению подвергаются кратные связи азот–углерод. Интермедиатами являются металаазагетероциклы.

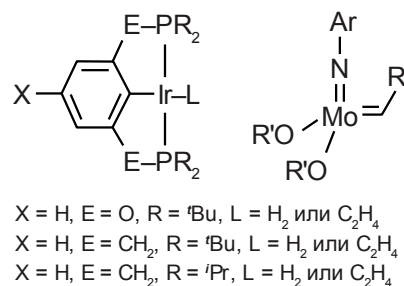
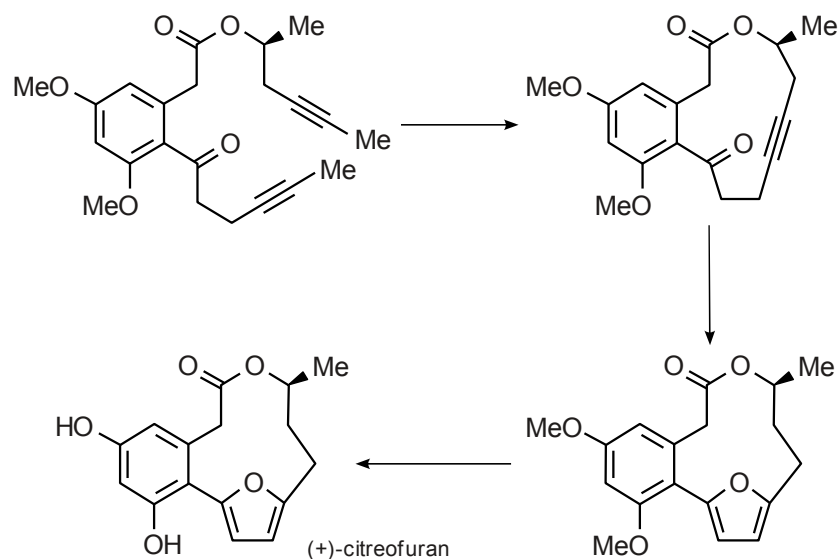
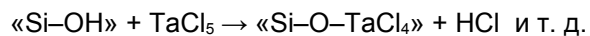


Рис. 39. Катализаторы на основе Ir и Mo для проведения реакции метатезиса алкенов в гомогенных условиях

Схема 74

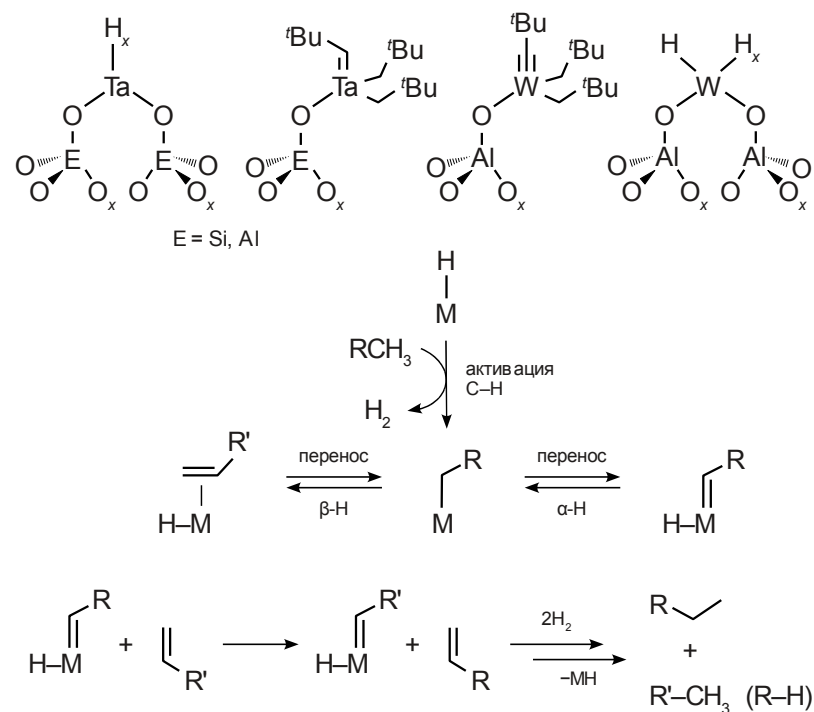


Известен также процесс метатезиса алканов, протекающий в жестких условиях (150 °C) (схема 75). Гетерогенными катализаторами служат закрепленные на поверхности SiO_2 или Al_2O_3 гидриды тантала или вольфрама. Первая стадия получения таких катализаторов заключается в обработке хлоридами WCl_6 или $TaCl_5$ покрытой гидроксильными группами поверхности оксида по схеме



с последующим превращением хлорида в гидрид действием $LiAlH_4$. Ключевой стадией в этом процессе является реакция гидрида с алканом, как CH -кислотой, с образованием: а) алкена (через β -элиминирование) и б) карбена (через α -элиминирование), которые претерпевают обычный олефиновый метатезис с гидрированием продукта на последней стадии. Удалось разработать гомогенные катализаторы на основе комплексов Ir и Mo (рис. 39), которые в сравнительно мягких условиях (125 °C) превращают, например, гексан в смесь алканов C_2-C_{12} .

Схема 75



2.6. Полимеризация алкенов

Полимеризация этилена

Установление К. Циглером в середине 1950-х гг. того факта, что TiCl_4 в присутствии AlEt_3 вызывает полимеризацию этилена при атмосферном давлении, привело к интенсивному использованию металлокомплексов как катализаторов полимеризации. Эти процессы приводят к образованию линейных полимеров высокой плотности ($>0,94 \text{ г/см}^3$; т. пл. 135°C ; мол. масса 10^4 – 10^5), в отличие от полиэтилена высокого давления, который получают газофазной полимеризацией по радикальному механизму (в присутствии $0,02\% \text{ O}_2$; процесс ICI; с конца 30-х гг.). Радикальный процесс дает, в отличие от процесса Циглера – Натта, продукт с высокой степенью ветвления, меньшей плотностью ($0,91$ – $0,94 \text{ г/см}^3$) и широким интервалом температур плавления. Классическая система Циглера – Натта (рис. 40) представляет собой гетерогенный катализатор. На первой стадии происходит восстановление TiCl_4 с образованием особой нерастворимой волокнистой модификации TiCl_3 . Далее на поверхности связь $\text{Ti}-\text{Cl}$ замещается на $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ под действием триэтилалюминия. Молекула этилена координируется на всегда имеющиеся дефекты — вакантные координационные места у поверхности. Далее следует нуклеофильная атака этилена этильной группой и образуется группировка $\text{Ti}-\text{C}_4\text{H}_9$. Эти стадии (координация этилена, миграция и внедрение) повторяются многократно вплоть до случайного обрыва цепи. Фирма Union Carbide предложила другой эффективный гетерогенный катализатор — хромоцен, нанесенный на Al_2O_3 или SiO_2 . Предполагается, что хромоцен реагирует с активными группами $\text{Si}-\text{OH}$ или $\text{Al}-\text{OH}$ на поверхности катализатора с потерей цикlopентадиена и образованием гидридных группировок типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Cr}-\text{H}$, которые и инициируют полимеризацию.

Задача 90. Напишите механизм полимеризации этилена по схеме Union Carbide.

Гомогенные катализаторы полимеризации включают в себя такие системы, как $\text{Cr}_2\text{TiPh}_2 + (\text{CH}_3\text{AlO})_n$, и особенно высокоэффективный катионный комплекс $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{TGF})]^+$. В системе $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2-\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ образуется активная катионная частица $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)]^+$ (в виде ионной пары с $[\text{AlCl}_4]^-$). Чрезвычайно активны также алкильные и гидридные комплексы лантаноидов, $\text{Cr}_2\text{Ln}(\text{CH}_3)$ и Cr_2LnH . Как видно, во всех этих комплексах присутствует сильный нуклеофил (гидрид или алкил), присоединение которого по двойной связи инициирует процесс, и координационно нена-

сыщенный металлический центр. Степень полимеризации регулируется добавкой водорода, что ведет к гидрогенолизу связи металл–растущая алкильная цепь и образованию гидридного комплекса.

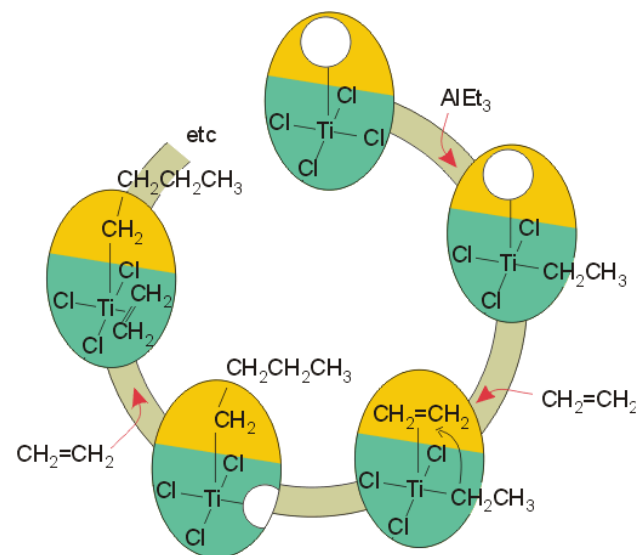


Рис. 40. Схема процесса полимеризации этилена на TiCl_4

Полимеризация пропилена

Физические свойства полипропилена, имеющие значение при его технологических применениях, сильно зависят от стереорегулярности и молекулярного веса этого полимера. Наиболее пригоден полимер с регулярной последовательностью присоединения по типу «голова к хвосту» и высокой стереорегулярностью (*изотактический*, рис. 41). Он отличается от синдиотактического и атактического относительными ориентациями чередующихся хиральных атомов углерода вдоль полимерной цепи. Он менее растворим, более высокоплавок, имеет более высокую прочность на растяжение. Синдиотактическая форма более легкоплавка и меньше используется. Атактический полимер аморфен, легкоплавок и не находит спроса. Так как мономерный пропилен является прохиральным, его комплекс с хиральным металлическим центром может привести к образованию одного из двух диастереомеров, различающихся по устойчивости. Интересно, что в классическом процессе Циглера – Натта гетерогенный катализатор (TiCl_3),

сам по себе не являющийся хиральным, приводит в результате высокой стерео- (*цис*) и региоспецифичности к изотактическому полипропилену (схема 76). Это связано с особенностями структуры поверхности каталитически активного трихлорида титана.

Задача 91. По аналогии со схемой 76 предложите схему образования синдиотактического полимера.

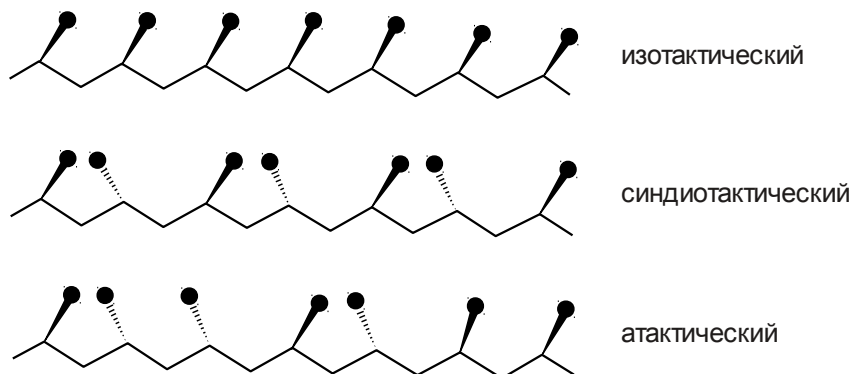
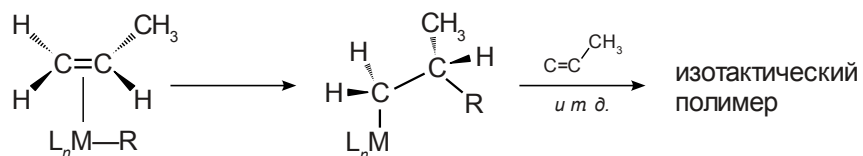


Рис. 41. Разновидности полипропилена

Схема 76



Гомогенной каталитической системой для получения изотактического полипропилена является система на основе хирального бис(инденил)цирконоцендихлорида (рис. 42) и метилалюмоксана (MeAlO)_n.

Задача 92. Компанией «Шелл» был разработан процесс олигомеризации этилена в смесь алкенов $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($n = 0-18$), катализатором которого является гидридный комплекс Ni(II) — продукт реакции $\text{Ni}(\text{COD})_2$ с $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{COOH}$. Предложите схему реакции.

Задача 93. Катионная полимеризация олефинов и ацетиленов может быть вызвана очень эффективным катализатором $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$. Предло-

жите возможный механизм процесса, если: а) олефины и алкины с акцепторными заместителями не полимеризуются в этих условиях; б) в присутствии CO получают *поли*-1,4-дикетоны, причем эта реакция обрывается метанолом, образуя метиловый эфир; в) группировки $\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ устойчивы к внедрению CO в связь $\text{M}-\text{C}$.

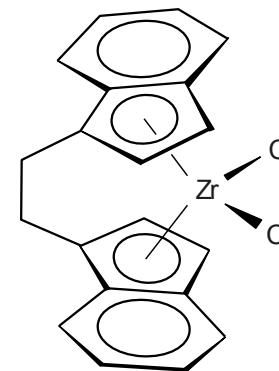


Рис. 42. Строение хирального бис(инденил)цирконоцендихлорида

ГЛАВА 3. ХИМИЯ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

3.1. Концепция изоლობальности

Рассмотрение предыдущих разделов позволяет видеть, что большинство металлоорганических комплексов можно мысленно построить из сравнительно небольшого набора взаимозаменяемых структурных фрагментов. Например, $[\text{CH}_3\text{--Mn}(\text{CO})_5]$ можно рассматривать как состоящий из двух радикалов — CH_3 и $\text{Mn}(\text{CO})_5$, которые могут также образовывать этан $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ и биядерный карбонил марганца $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Этот ряд может быть расширен за счет включения водорода и галогенов, с одной стороны, и других одновалентных карбонильных остатков — с другой ($\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{V}(\text{CO})_6$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ и др.). Можно легко предсказать и синтезировать с меньшей легкостью такие соединения, как $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{--Mn}(\text{CO})_5]$, $[\text{HV}(\text{CO})_6]$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ и др. Аналогию между органическими и металлоорганическими соединениями можно продолжить и дальше, если рассматривать карбеновые комплексы и олефиновые комплексы как аналоги алкенов и циклоалканов соответственно. Подобно тому как два карбена CR_2 могут дать алкен или циклопропан, с участием соответствующих металлофрагментов образуются биядерные соединения с двойными связями металл–металл (например, $[\text{CrCo}(\text{CO})]_2$), треугольные кластеры (например, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$), а также соединения, в которых два атома металла, помимо связи металл–металл, связаны метиленовым мостиком (например, $[(\mu\text{--CH}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$). Все эти аналогии были обобщены Роалдом Хоффманом, который выдвинул концепцию изоლობальности. Согласно Хоффману, *два фрагмента являются изоლობальными, когда число, симметрия и примерная энергия их граничных орбиталей, а также число электронов на них примерно совпадают*. Граничные орбитали металлоорганических фрагментов получают, рассматривая их как продукты последовательного удаления вершин октаэдра (рис. 43, 44). При переходе от ML_6 к ML_5 с геометрией квадратной пирамиды остается только пять σ -связывающих МО, три орбитали набора t_{2g} по-прежнему участвуют только в π -связывании, и одна из шести σ -связывающих орбиталей в исходном октаэдрическом комплексе ML_6 становится теперь несвязывающей и по энергии лежит выше рассмотренных 8 орбиталей. В 17-электронных фрагментах типа $\text{Mn}(\text{CO})_5$ или $\text{CrFe}(\text{CO})_2$ (лиганд Cr формально занимает три координационных места) электроны располагаются таким образом, что на ВЗМО остается один электрон, точно так же как, например, в метильном радикале. В этом смысле все приведенные выше одновалентные радикальные фрагменты являются изоლობальными, так как они удовлетворяют всем этим условиям (табл. 3). Их комбинация отвечает образованию обычной двух-

электронной двухцентровой σ -связи (рис. 45). Переход от них к 18-электронным частицам ($[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]^-$ и др.) дает соответственно аналоги карбанионов — метallocентрированные нуклеофилы, способные вступать, в частности, в реакции нуклеофильного замещения при атоме углерода (способ формирования связи М–С, см. выше). Таким же образом объясняется аналогия между триплетными карбенами и координационно не насыщенными 16-электронными частицами ($\text{Fe}(\text{CO})_4$ и его аналоги). При этом аналогию можно распространить на более сложные системы: например, немедленно становится понятной аналогия между алленовыми комплексами (например, $[(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2)\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$), спирановыми углеводородами, метallocпиранами ($[\text{Sn}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_4]$) и пятиядерными кластерами с метallocостовом в виде галстука-бабочки ($[\text{Os}_5(\text{CO})_{19}]$) (рис. 46). Интересно, что, в отличие от этилена (продукт димеризации двух метиленовых фрагментов), молекула $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Fe}(\text{CO})_4]$ неустойчива. Однако существует устойчивая молекула $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, которую можно рассматривать как аналог циклопропанона (рис. 47). По всей видимости, π -связь между атомами железа гораздо более реакционноспособна, чем между атомами углерода в алкенах. Ряд других карбеноподобных изоლობальных фрагментов показан в табл. 4. Рассмотрение 15-электронных фрагментов с точки зрения изоლობальной аналогии приводит к выводу об их аналогии с карбином CH (табл. 5), а также с атомами P, As, Sb, Bi. Аналогия между тетраэдрическими кластерами переходных металлов, комплексами с η^3 -координированным циклопропенилом, $\mu_2\text{--}\eta^2, \eta^2$ -алкиновыми комплексами и, наконец, тетраэдром совершенно очевидна. Становится понятным и существование многочисленных фосфидных и арсенидных производных — продуктов формального замещения атомов P и As в вершинах P_4 и As_4 на изоლობальные фрагменты, например, на $\text{Co}(\text{CO})_3$ или на CrNi (рис. 48).

Таблица 3

Группы, изоლობальные CH_3

Изоლობальные группы	Число валентных электронов	Стабильная конфигурация	Электронный дефицит
CH_3	$4 + 3 = 7$	8	1
NH_2	$5 + 2 = 7$	8	1
ОН	$6 + 1 = 7$	8	1
F	7	8	1
$\text{Co}(\text{CO})_4$	$9 + 4 \times 2 = 17$	18	1
$\text{CrMo}(\text{CO})_3$	$5 + 6 + 3 \times 2 = 17$	18	1

Таблица 4

Группы, изолобальные CH_2			
Изолобальные группы	Число валентных электронов	Стабильная конфигурация	Электронный дефицит
CH_2	$4 + 2 = 6$	8	2
NH	$5 + 1 = 6$	8	2
O	6	8	2
$\text{Ni}(\text{CO})_3$	$10 + 3 \times 2 = 16$	18	2
$\text{Os}(\text{CO})_4$	$8 + 4 \times 2 = 16$	18	2
$\text{CpRh}(\text{CO})$	$6 + 8 + 2 = 16$	18	2

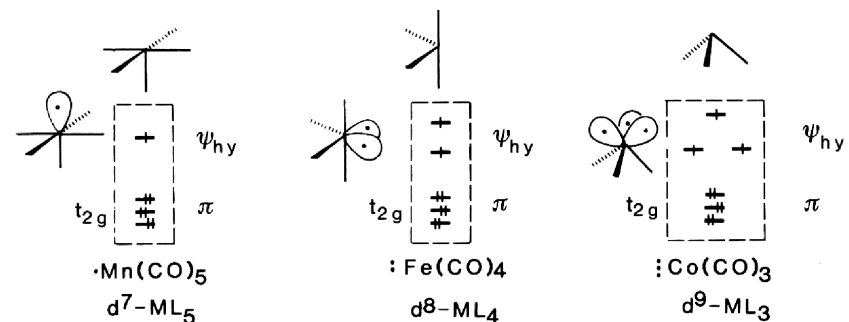
Рис. 44. Диаграммы МО для фрагментов ML_5 (слева), ML_4 (в центре) и ML_3 (справа)

Таблица 5

Группы, изолобальные CH			
Изолобальные группы	Число валентных электронов	Стабильная конфигурация	Электронный дефицит
CH	$4 + 1 = 5$	8	3
P	5	8	3
S^+	$6 - 1 = 5$	8	3
$\text{Co}(\text{CO})_3$	$9 + 3 \times 2 = 15$	18	3
$\text{Re}(\text{CO})_4$	$7 + 4 \times 2 = 15$	18	3
$\text{CpW}(\text{CO})_2$	$5 + 6 + 2 \times 2 = 15$	18	3

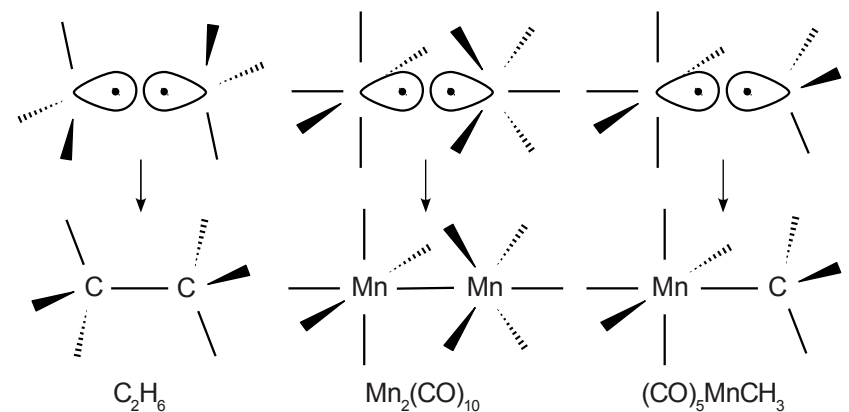
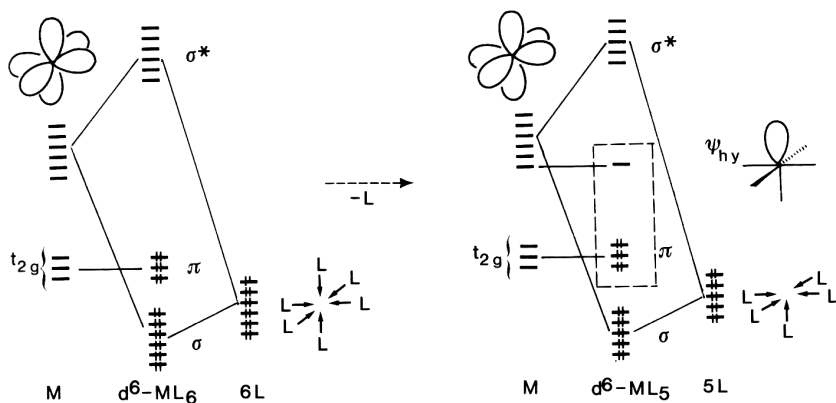
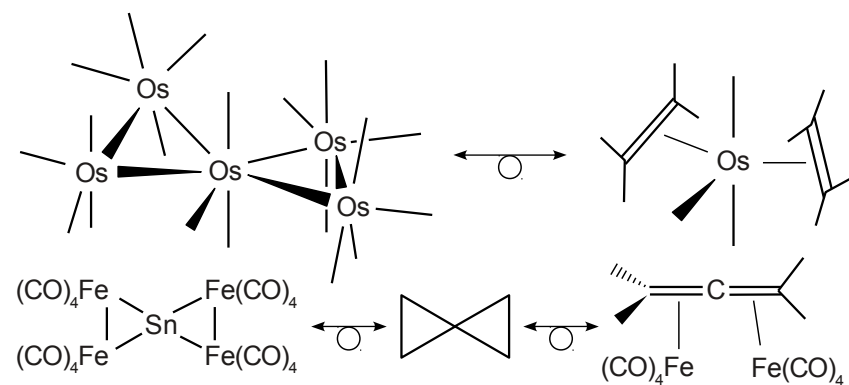
Рис. 45. Объединение фрагментов, изолобальных радикалу $\cdot\text{CH}_3$ Рис. 43. Диаграмма молекулярных орбиталей фрагмента ML_5 

Рис. 46. Примеры изолобальности комплексов и органических молекул

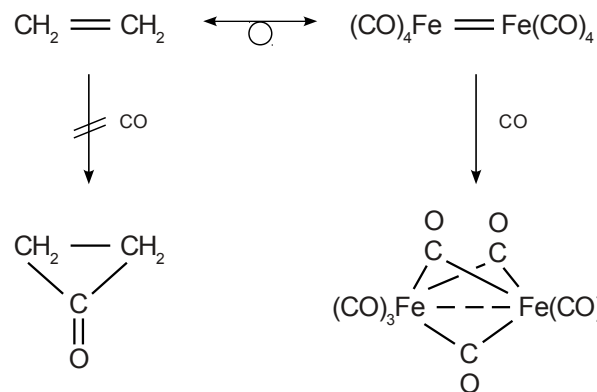


Рис. 47. Изолобальная аналогия между связями C=C и Fe=Fe

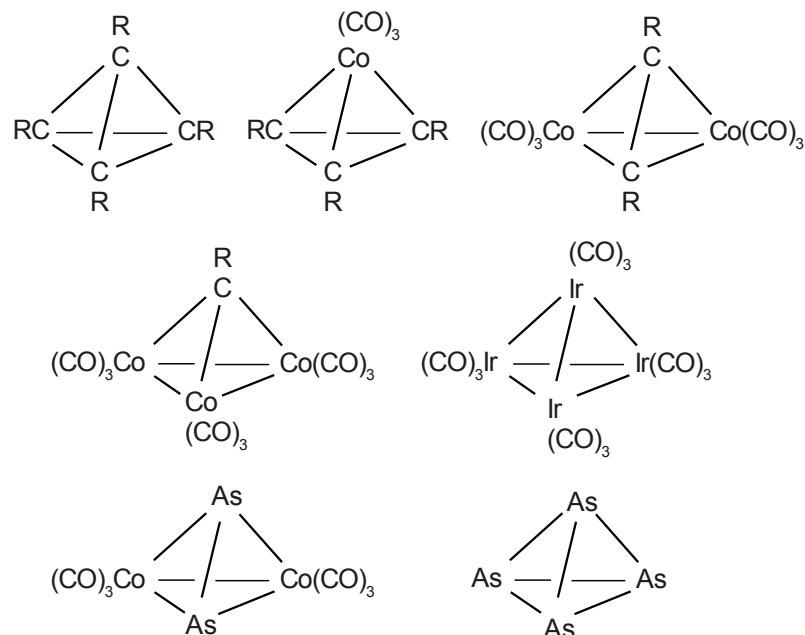
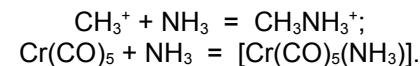


Рис. 48. Примеры комплексов, изообальных молекулам P₄ и As₄

Какой металлофрагмент будет изообален метильному катиону CH₃⁺? Очевидно, он должен обладать вакантной граничной орбиталью. Среди 16-электронных фрагментов на такую роль подходят Cr(CO)₅ и его молибденовый и вольфрамовый аналоги, а также катионные частицы Mn(CO)₅⁺, Re(CO)₅⁺, CpFe(CO)₂⁺. Как и метильный катион (и другие карбокатионы), Cr(CO)₅ прежде всего характеризуется стремлением образовывать координационные соединения с основаниями Льюиса — донорами неподеленной пары:



Обратите внимание на то, что Fe(CO)₄ и Cr(CO)₅, оба являясь 16-электронными, электронодефицитными и координационно не насыщенными частицами, часто проявляют разную реакционную способность: Cr(CO)₅ не обладает карбеноподобным характером и не склонен к олигомеризации с образованием связей М–М. Тем не менее, возможен переход электрона с ВЗМО на НВМО с образованием карбеноподобной частицы, поэтому Cr(CO)₅ в некоторых случаях ведет себя как фрагмент, изообальный метилу. 15-электронный фрагмент CpCr(CO)₂ должен быть изообален экзотическому катиону CH₃²⁺ с одной вакантной и одной полузаполненной (из набора t_{2g}) орбиталью. Однако низкий энергетический зазор приводит к тому, что один из электронов с t_{2g}-уровня переходит на вакантную орбиталь, и CpCr(CO)₂ (а также его вольфрамовый и молибденовый аналоги) оказывается изообальным метиновому фрагменту CH. Например, существуют биядерные соединения [CpM(CO)₂]₂ (M = Cr, Mo, W) с тройной связью между атомами металла.

Задача 94. Приведите возможные примеры нейтральных соединений (на основе карбониллов, их производных и непереходных элементов групп 4–5), построенных из фрагментов, изообальных следующим молекулам: а) метиленициклопропану; б) спирау (два трехчленных цикла, связанные через один общий атом); в) аллену; г) бицикло(1,1,1)пентану; д) дианиону триметиленметана [C(CH₂)₃]²⁻.

Особо следует сказать об атомах халькогенов. Можно представить себе несколько вариантов их связывания. В простейшем случае они используют два электрона из 6 (sp³-гибридные орбитали), так что получается карбеноподобный фрагмент. Пример — [(CpCr(CO)₃)₂Te], легко получающийся при внедрении Te по связи Cr–Cr димера [(CpCr(CO)₃)₂]. При sp²-гибридизации получаются три неподеленные пары (в одной плоскости), которые могут

быть использованы для координации двух или трех атомов металла, как это имеет место в $[(\text{CpMn}(\text{CO})_2)_2\text{Te}]$ и $[(\text{CpMn}(\text{CO})_2)_3\text{Te}]$ соответственно. Наконец, возможна sp -гибридизация, при которой атом халькогена оказывается изообален двум метиновым группам CH и участвует в образовании тройной связи с металлом, как это имеет место в структуре $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{SeCr}(\text{CO})_2\text{Cr}]$.

Задача 95. Сравните фрагменты $\text{CrCr}(\text{CO})_3$ и $\text{CrMn}(\text{CO})_2$.

Задача 96. Проследите изообальные соотношения в следующих структурах: $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-AsH})]$ (связь Mn-Mn отсутствует), $[\text{Sb}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^-$, $[(\text{OC})_5\text{Mn}(\mu_3\text{-As})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ и $[(\mu_3\text{-CH}_3\text{Te})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_3]^-$.

Группировки ML_3 (Т-образная), ML_2 (угловая) и ML корректнее рассматривать как производные не от октаэдра, а от квадрата. Вспомним, что переход от октаэдрической координации к квадратной приводит к «высвобождению» орбитали d_z^2 и превращению ее в несвязывающую. Таким образом, обязательному заполнению электронами после того, как заполнено соответствующее количество связывающих орбиталей, подлежат четыре орбитали ($t_{2g} + d_z^2$). Например, группировка PtCl_3^- будет изообальна CH_3^+ и $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (рис. 49). «Угловые» 14-электронные частицы типа ML_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}; \text{L} = \text{PR}_3$) будут изообальны карбенам (рис. 50), а катионные частицы типа LAu^+ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ или любой донор) — изообальны H^+ и CH_3^+ . Последний факт легко понять, если рассмотреть фрагмент LAu^+ как производное Т-образной группы ML_3 , у которой удалены два лиганда на одной координате. При этом помимо одной связывающей орбитали образуется блок из пяти орбиталей (соответствующий пяти d -орбиталям), на которые уходят все 12 электронов. Остаются только вакантные орбитали sp - и p -типа.

Изообальный подход можно использовать и для фрагментов, производных от тетраэдрических молекул путем удаления одного или двух лигандов. Поскольку тетраэдрическое поле слабое, более или менее однозначные результаты получаются при рассмотрении комплексов с металлами в высшей степени окисления (d^0).

Задача 97. Рассмотрите изообальные отношения для фрагментов TiCl_3 и ReO_3 .

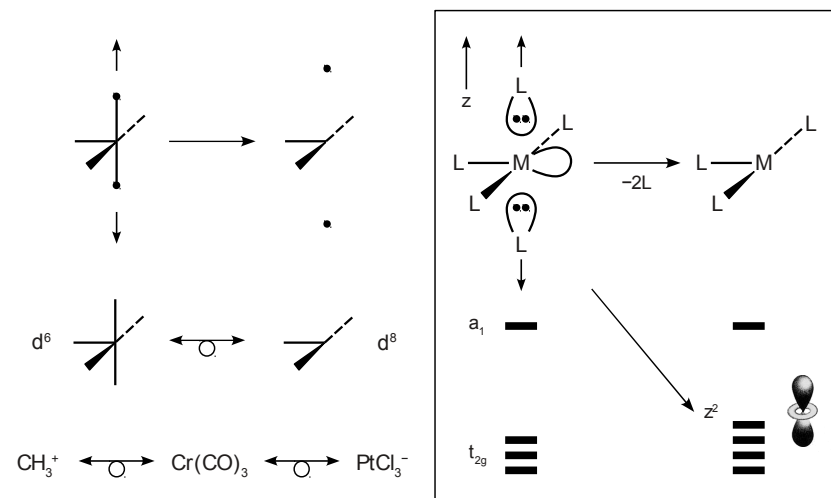


Рис. 49. Диаграмма молекулярных орбиталей Т-образных фрагментов ML_3

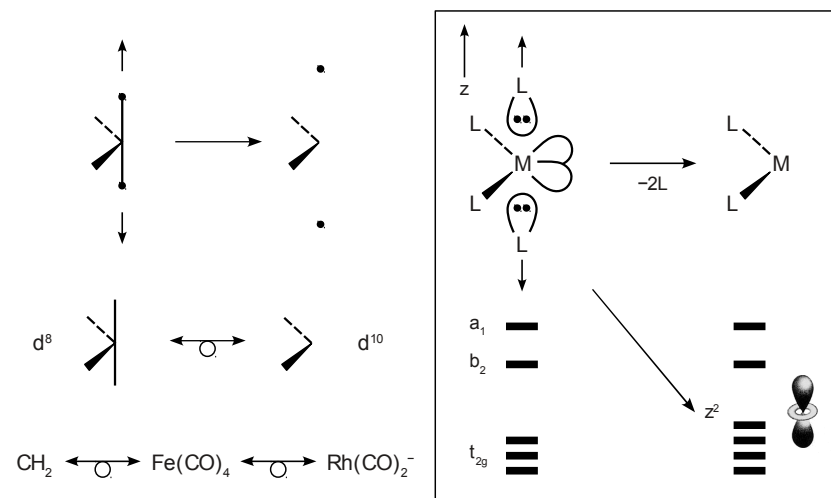


Рис. 50. Диаграмма молекулярных орбиталей угловых фрагментов ML_2

Понятие изолобальности связывает металлоорганические комплексы и ряд «экзотических» органических молекул, например, неклассических карбокатионов. Антиароматические катионы $C_5H_5^+$ и $C_6H_6^{2+}$ должны иметь неплоские структуры с «гиперкоординированным» атомом углерода (рис. 51), подобно тому как это имеет место в изоэлектронных системах $[CrBX]^+$ и $[CrBe]^+$.

Остановимся теперь на изолобальных отношениях между лигандами. На рис. 52 продемонстрирована аналогия в электронных свойствах π -акцепторных лигандов (CO , C_2H_4 , фосфинов и H_2). Естественно, что такие лиганды оказываются взаимозаменяемыми в координационной сфере (сравните ряд $[W(CO)_6]$, $[W(CO)_5(C_2H_4)]$, $[W(CO)_4(PPh_3)_2]$, $[W(CO)_3(P^tPr_3)_2(H_2)]$). Аналогию можно расширить за счет других π -акцепторных лигандов (изонитрилы, NO^+ и т. д.).

Задача 98. Рассмотрите изолобальные отношения бориленовых лигандов BX ($X = H, Cl, Cr, NR_2$).

Задача 99. Проследите изолобальные отношения в анионе $[Cr(CO)_2Fe-AlPh_3]^-$.

Задача 100. Пользуясь принципом изолобальности, предскажите строение комплекса $[CrFe(CO)_2(\eta^2-B_2H_5)]$.

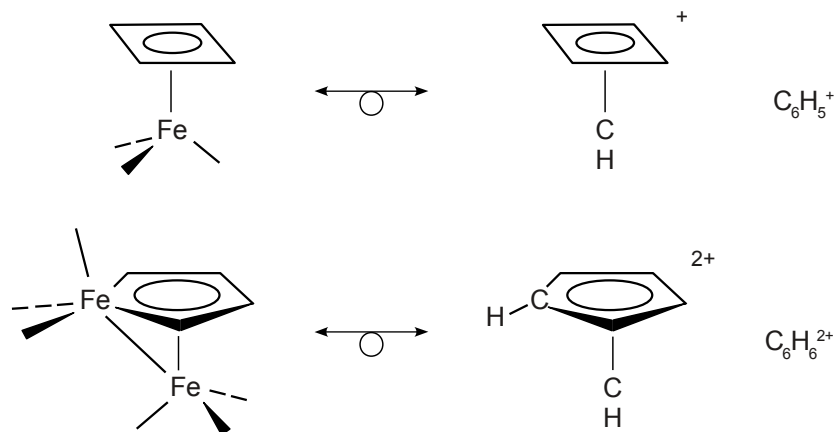


Рис. 51. Изолобальная аналогия с антиароматическими катионами $C_5H_5^+$ и $C_6H_6^{2+}$

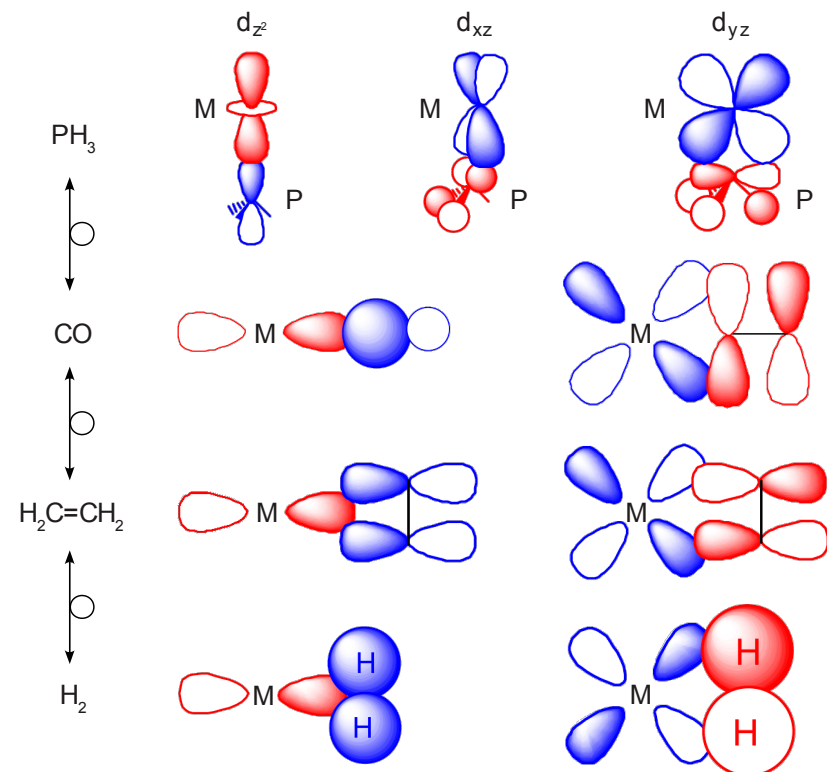


Рис. 52. Изолобальная аналогия в ряду π -акцепторных лигандов

Еще одна интересная аналогия существует между оксидным (O^{2-}) и циклопентадиенильным (η^5-Cr) лигандом. Основной вклад в связывание обоих лигандов с металлом вносят σ - и π -донорные взаимодействия с тремя π -связывающими МО лиганда, в то время как акцепторные свойства вакантных разрыхляющих орбиталей проявляются слабо. Таким образом, лиганд Cr координируется с металлофрагментом по схеме $\sigma + 2\pi$. Совершенно аналогичная связевая ситуация у оксид-иона (рис. 53). При координации к металлам в высшей степени окисления (сильные акцепторы) связевая схема для оксид-иона аналогична: $\sigma + 2\pi$ (например, в группировке UO_2^{2+} (U^{VI}), в оксо-производных Mo^{VI} , W^{VI} , Re^{VII} и др.). Поэтому не должно удивлять существование таких соединений, как $[Cr^*ReO_3]$, $[Cr^*WO_3]$, и их аналогов. На прочность связи $M-Cr$ указывает сам способ получения $[Cr^*ReO_3]$ обработкой H_2O_2 карбонильного комплекса $[Cr^*Re(CO)_3]$. Ана-

логичная связь существует и для высших галогенидов: наряду с WF_6 получен $[\text{Cr}^*\text{WF}_5]$. Оксидному лиганду O^{2-} изообальны N^{3-} и имидный лиганд NR^{2-} .

Задача 101. Покажите, что возможна изообальная аналогия между O^{2-} и Cr^- , с одной стороны, и фосфораминатными анионами R_3PN^- — с другой.

Задача 102. Используя изообальную аналогию, объясните существование следующих соединений: $[\text{Cr}^*\text{WO}_2-\text{W}(\text{CO})_3\text{Cr}^*]$, $[(\text{ArN})_3\text{Tc}-\text{Tc}(\text{NAr})_3]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), $[\text{Mo}(\text{N}^i\text{Bu})_2(\text{Mn}(\text{CO})_5)_2]$.

Задача 103. Покажите, что фрагмент CrNiPR_3 (уголковый) изообален амидному лиганду NR_2^- .

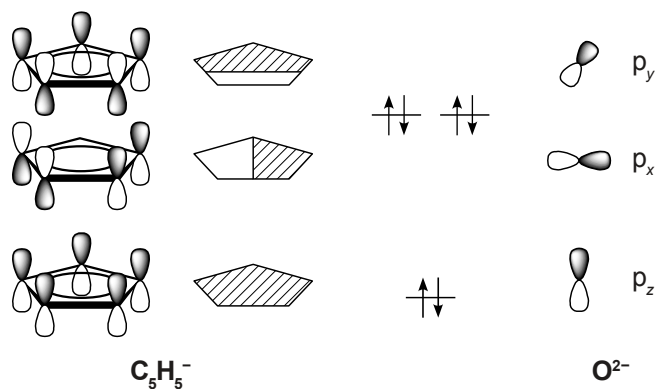


Рис. 53. Изообальная аналогия между анионами C_5H_5^- и O^{2-}

3.2. Органические производные непереходных элементов в координационной химии

Элементы 14-й группы (Si, Ge, Sn, Pb).

Аналоги алкенов, алкинов и карбенов

Методы синтеза соединений с двойной связью кремний–кремний (силилены) и кремний–углерод показаны на схеме 77. Такие соединения обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью по сравнению с алкенами (схема 78), поэтому стабильные соединения можно выделить только с объемными заместителями (например, мезитил). Аналогично можно получить производные германия (гермилены). Силилены и их аналоги легко стабилизируются путем координации к металлам, например, в виде $[\text{Cr}_2\text{W}(\eta^2\text{-Me}_4\text{Si}_2)]$. На схеме 79 показаны пути к синтезу соединений со связью $\text{Ge}=\text{C}$, а также германиевых аналогов алкинов и диенов. В отличие от производных Si и Ge, для которых характерны реакции присоединения по кратной связи, станнилены, и особенно плюмбилены, легко диссоциируют на карбеноподобные фрагменты MR_2 . Например, $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{Sn}]_2$ в растворах или парах существует в виде карбеноподобных молекул $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{Sn}]$. Это объясняется особым характером связывания в молекулах R_4Sn_2 и R_4Pb_2 , которые следует рассматривать как димеры с двумя слабыми донорно-акцепторными связями между фрагментами. Интересно, что «плюмбаалкины» вообще не являются линейными и представляют собой молекулы RPb-PbR с одинарной связью Pb-Pb и неподеленной парой у каждого атома свинца. На схеме 80 показан синтез стабильного германиевого карбена. Удалось ввести гетероатом элемента 14-й группы и в ароматическую систему, как показывает синтез неустойчивого кремниевого аналога бензола (схема 80). Следует отметить, что общим методом синтеза как аналогов карбенов, так и соединений с двойными и тройными связями является реакция дегалогенирования соответствующих производных R_2EX_2 и REX_3 с щелочными металлами. Если заместители R недостаточно объемны, происходит олигомеризация фрагментов R_2E и RE с образованием циклических и каркасных структур, часто не имеющих аналогов в органической химии. Известны и соединения с двойной связью металл–кремний:



Известны также прямые аналоги карбеновых комплексов, например, $[\text{Cr}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2=\text{SiPh}_2]^+$ или $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Ge}(\text{SMes})_2]$. Получены соединения с тройными связями Ge–переходный металл.

Схема 77

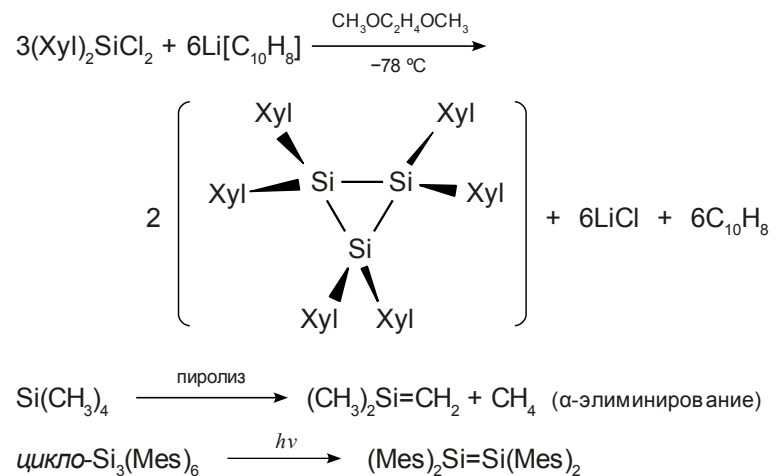


Схема 78

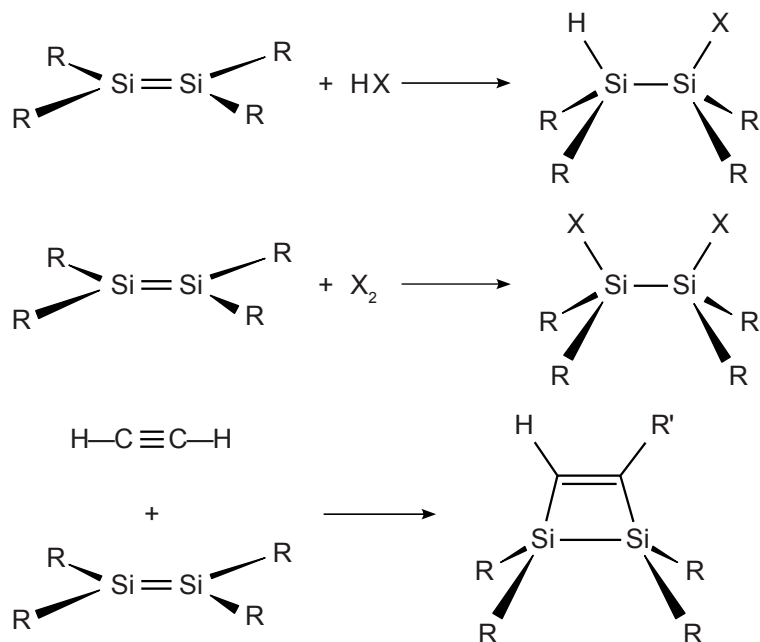


Схема 79

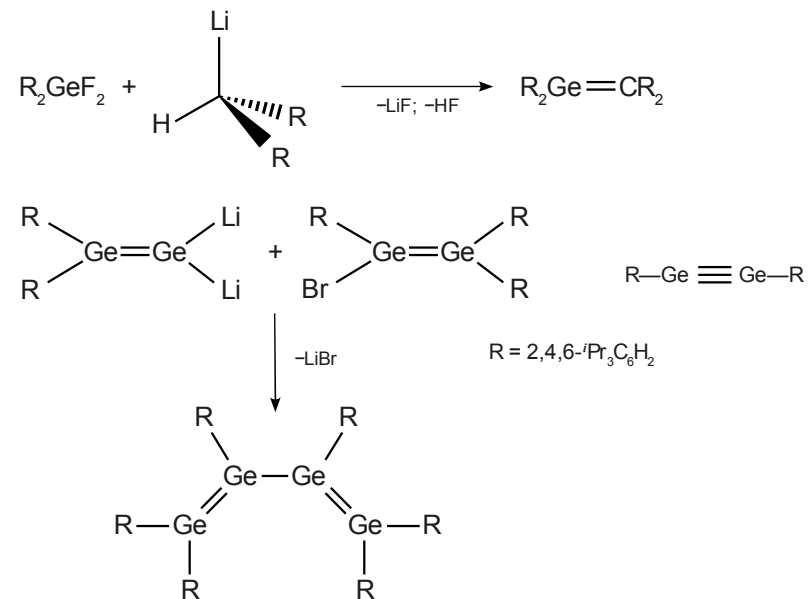
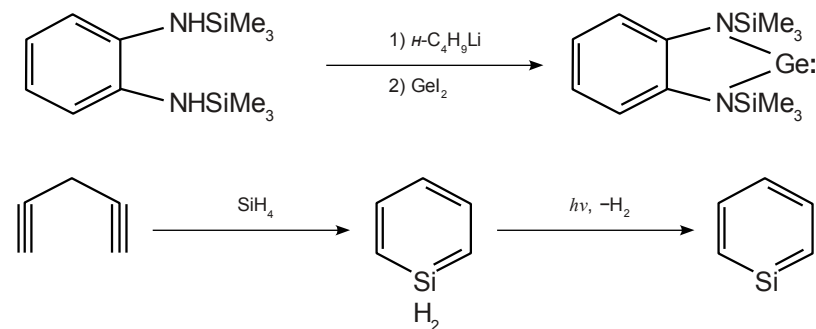


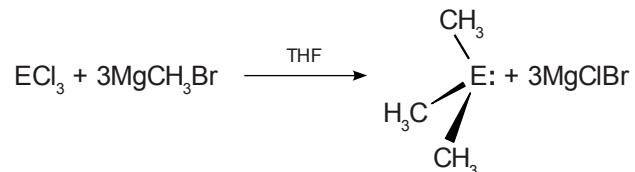
Схема 80



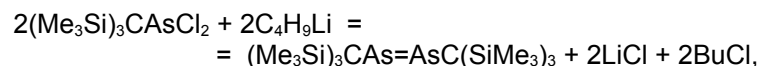
Связи Si-H способны координировать переходные металлы по η^2 -типу, подобно диводороду. Примером может служить комплекс хрома $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)]$. Для углеводородов такая координация гораздо менее характерна.

Элементы 15-й группы (P, As, Sb, Bi)

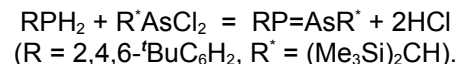
Простые органические производные пникогенов (ER_3) имеют особое значение как лиганды в координационной химии. Они могут быть получены стандартными путями по реакции обмена галогенидов с реактивами Гриньяра:



Прочность комплексов с металлами, как правило, убывает в ряду $R_3P > R_3As > R_3Sb \gg R_3Bi$. Дегалогенированием смешанных производных могут быть получены циклические и цепочечные производные, например, полиарсины $R_2As-AsR_2$ и $(RAs)_n$ ($n = 4-6$) (схема 81). Некоторые из таких производных обладают биологической активностью, например, циклотриарсин с аминифенольным заместителем, который в первой половине XX века применялся как первый эффективный противосифилитический препарат. Для элементов 15-й группы известны соединения с двойной и тройной связью элемент–углерод — аналоги оснований Шиффа и нитрилов, а также молекулы типа $RE=ER'$ с двойной связью между атомами пникогена (рис. 54). Соединения последнего типа получают путем дегалогенирования соединения типа REX_2 , например,



или по реакции конденсации:



Примечательно, что эти молекулы способны одновременно использовать для координации как двойную связь, так и неподеленные пары, как это имеет место в комплексе $[(PhAsAsPh)(Cr(CO)_5)_3]$. Реакции дегалогенирования REX_2 при небольших размерах R (Me, Et, Ph) приводят к циклическим продуктам с одинарными связями E–E, например, $(PhAs)_6$ (схема 81). Лиганд $PhAs=AsPh$ удается стабилизировать только потому, что он образуется *in situ* при дегалогенировании $PhAsCl_2$ с помощью $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$.

Схема 82 показывает способы синтеза арсаалкинов — мышьяковых аналогов нитрилов. Тройная связь C–As отличается высокой реакционной способностью и стабилизируется при координации к металлоцентрам. Комплексы с арсаалкинами могут быть получены прямым дегалогенированием тетрагалогенидов типа $RCCl_2AsCl_2$ карбонилами металлов (схема 83). Аналогично ведут себя фосфаалкины, в то время как для Sb и Bi такие производные неизвестны.

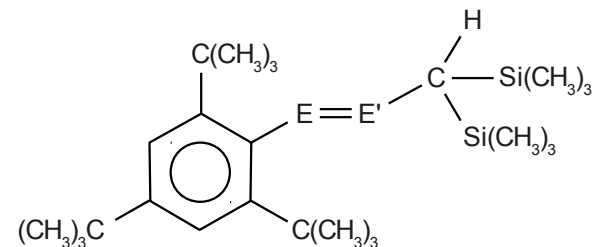


Рис. 54. Пример соединений с двойной связью пникоген–пникоген

Схема 81

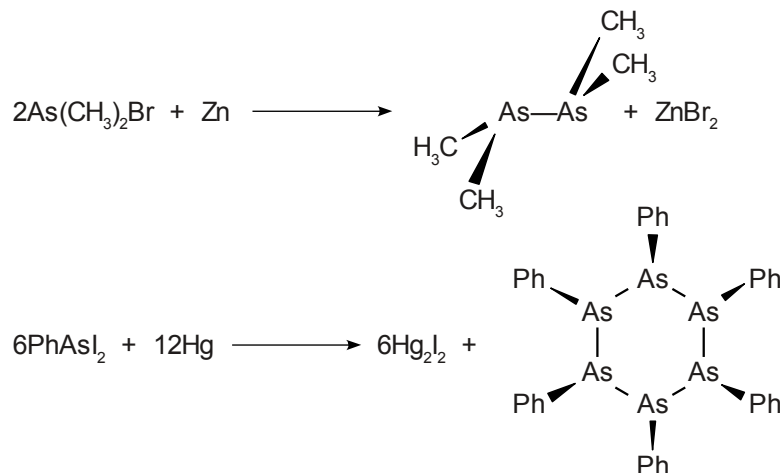


Схема 82

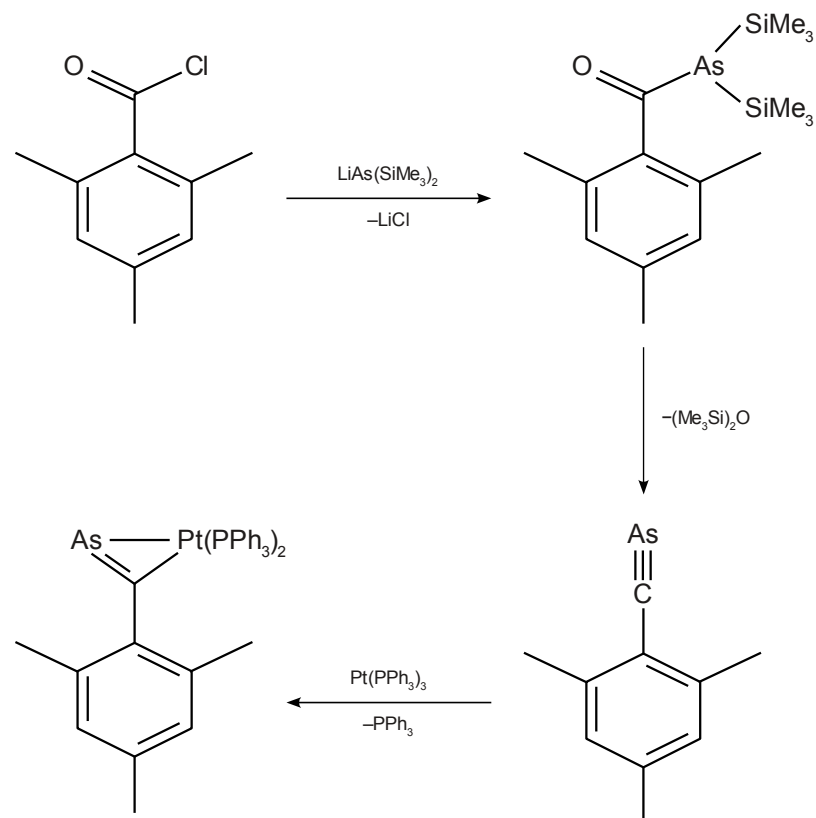


Схема 83

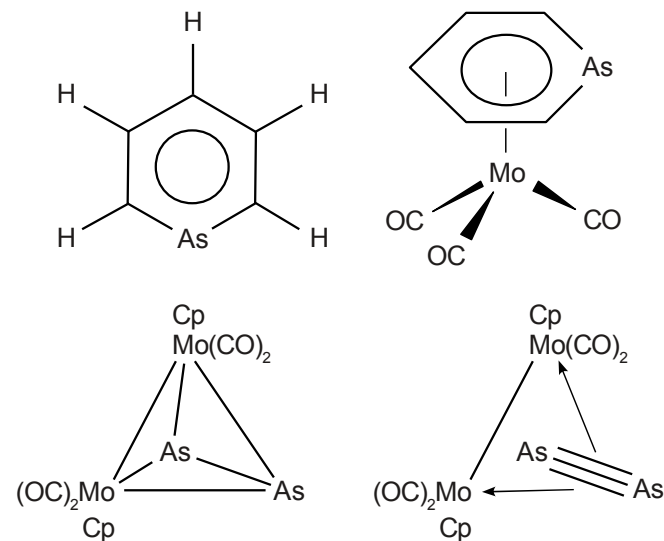
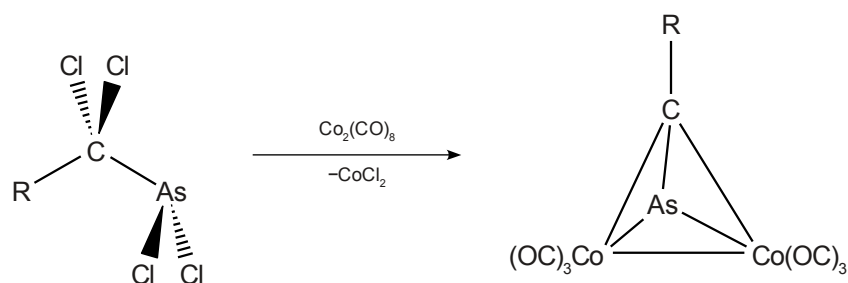


Рис. 55. Гетероарены и лиганды с тройной связью пниктоген–пниктоген

Для всех аналогов азота, включая висмут, известны гетероарены — аналоги пиридина C_5H_5E , а также аналоги пиррола C_4H_4ER , стабильность которых быстро убывает в ряду $P > As > Sb > Bi$. Хотя степень делокализации по π -системе кольца в таких гетероциклах существенно меньше, чем в их азотных аналогах, и классические реакции электрофильного замещения для «тяжелых» аналогов пиррола и пиридина неизвестны, такие гетероциклы стабилизируются путем координации по η^6 -типу (рис. 55). Биядерные молекулы E_2 с тройной связью существуют в высокотемпературных парах всех пниктогенов, включая висмут. Однако они стабилизируются в виде π -комплексов — аналогов соответствующих алкиновых комплексов (см. рис. 55). Подобные комплексы часто получают в виде продуктов реакций простых веществ, оксидов, галогенидов, гидридов и алкильных производных пниктогенов с карбонилами и их производными в ходе реакций, механизмы которых часто неясны. Изоляционная аналогия между CH и E (например, P и As) легко объясняет многообразие подобных структур соединений, которые получают в реакциях карбониллов и их циклопентадиеновых производных с высокореакционноспособными молекулами P_4 (белый фосфор) и As_4 (желтый мышьяк). Например, фрагмент P_3 изолябен циклопропенильному радикалу, плоский P_4 — циклобутадиену, анион P_5^- — аниону Cr^- , а плоский нейтральный шестиугольный P_6 — бензолу. В то же время P_6 в конформации кресла, очевидно, не обладает π -системой

и должен рассматриваться как аналог S_6 , т. е. P_6^{6-} . Для дианиона P_4^{2-} возможна так называемая *валентная изомерия*: в комплексе $[Rh(PPh_3)_2Cl(\eta^2-P_4)]$ (продукт окислительного присоединения Rh^I к P_4) этот анион существует в виде «бабочки», а в комплексе с $\{Cr^+Rh\}$ — в виде структурного аналога 1,3-бутадиена. Если металлофрагмент изолобален CH , возможно образование кубановых и других каркасных структур, например, призматов и т. д., в том числе таких, для которых прямые углеводородные аналоги неизвестны (рис. 56, 57).

Задача 104. Рассмотрите связывание в $[W(CO)_4(\eta^3-Te_3)]^{2+}$.

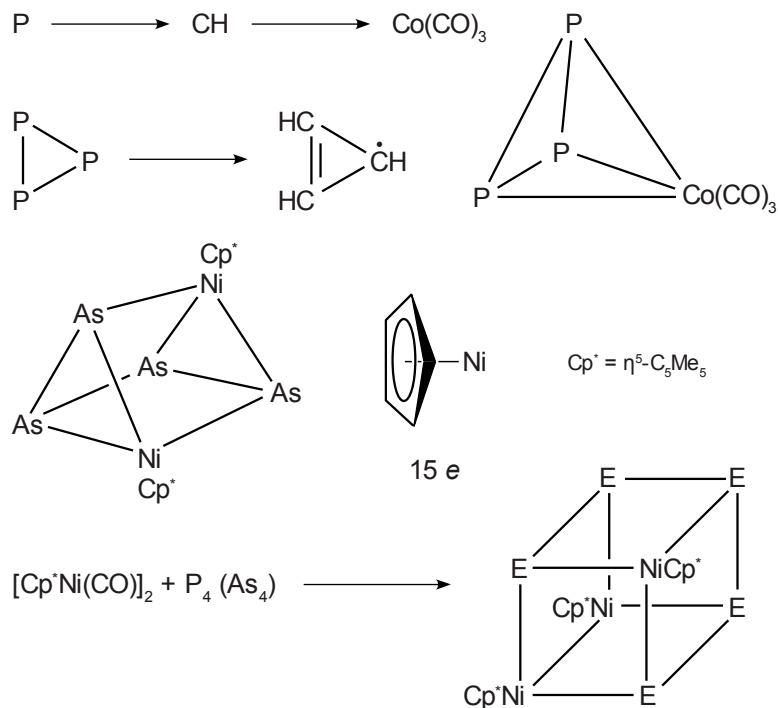


Рис. 56. Примеры каркасных структур, образованных из фрагментов, изолобальных CH

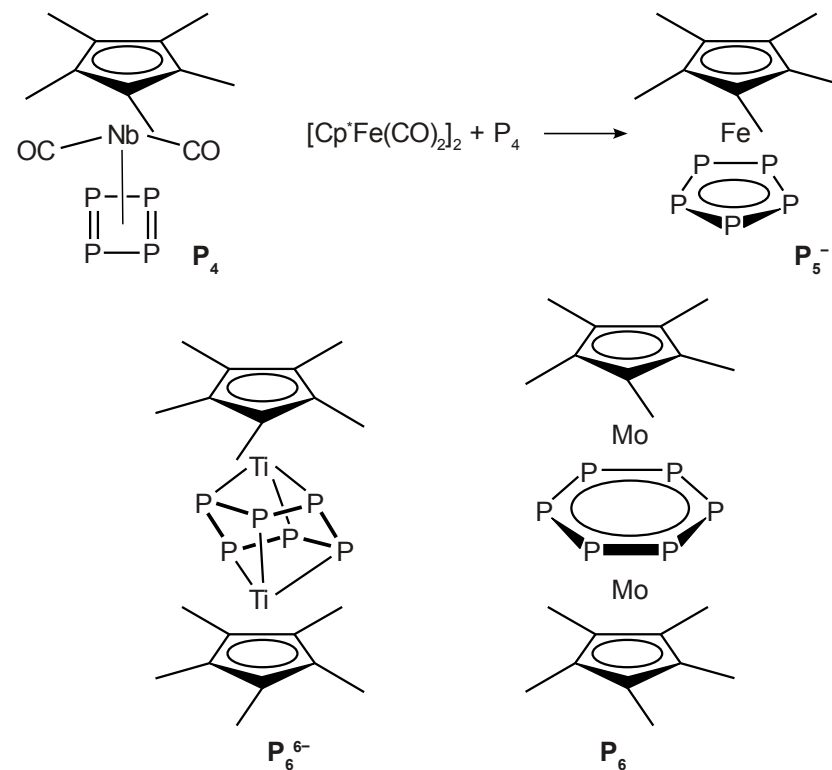


Рис. 57. Примеры комплексов с циклическими лигандами P_4 , P_5^- , P_6^{6-} и P_6

Элементы 13-й группы. Гидриды бора как лиганды

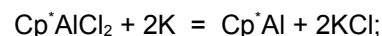
Известно большое количество комплексов переходных металлов с боранами и их производными, такими как BH_4^- , $B_2H_5^-$, B_2H_6 , $B_3H_8^-$, B_4H_8 и т. д. Строение подобных комплексов можно понять, если рассматривать борогидридные лиганды как протонированные аналоги изоэлектронных углеводородных лигандов. Например, η^1 -координация BH_4^- может быть описана как результат протонирования комплекса $M-BH_3$ (с лигандом BH_3^{2-} , изолобальным CH_3^-) по связи $M-B$. В результате двухэлектронная двухцентровая связь $M-B$ трансформируется в двухэлектронную, трехцентровую связь MHB , но количество электронов, вносимых в систему лигандом, остается прежним (2), так как протон вообще не имеет электронов. Подобным же образом бидентатный, η^2 -координированный BH_4^{2-} можно

рассматривать как протонированный BH_2^{5-} — аналог CH_2^{2-} . Рассмотрим, например, комплекс $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BH}_4)]^-$. Гипотетический анион BH_2^{5-} имеет две неподеленные пары (донор 4-х электронов), которые дают 2 связи В–Мо. Их протонирование в свою очередь дает два фрагмента ВНМо , но общее число электронов, вносимых лигандом, не меняется. Соответственно 14-электронный фрагмент $\text{Mo}(\text{CO})_4$ координируется 4-электронным донором ВН_4^- с образованием 18-электронного комплекса.

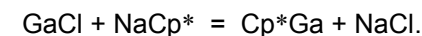
Задача 105. Рассмотрите связывание в комплексе *триангуло*- $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-ВН}_4)]$ (борогидридный лиганд занимает шапочную позицию над треугольным Ru_3). Будут ли образовываться связи Ru–Ru?

Лиганд $\text{В}_2\text{Н}_5^-$ можно описать как протонированный (по связи В–В) диа-нион $\text{В}_2\text{Н}_4^{2-}$, изоэлектронный этилену. Соответственно он выступает как двухэлектронный донор, например, в $[\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{В}_2\text{Н}_5]$, который является, таким образом, полным аналогом алкеновых комплексов $[\text{CrFe}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2)]^+$. Аналогом координированного ацетилена будет анион $\text{В}_2\text{Н}_2^{2-}$. Его протонирование дает фрагмент $\text{В}_2\text{Н}_4$, который найден в структуре $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-В}_2\text{Н}_4)]$. Этот комплекс железа является полным аналогом хорошо известных $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RCCR})]$. Лиганд $\text{В}_2\text{Н}_6^{2-}$ будет аналогом этана (например, в биядерных соединениях $[\text{Cr}^*_2\text{Nb}_2(\text{В}_2\text{Н}_6)_2]$ и $[\text{Cr}^*_2\text{Ta}_2(\text{В}_2\text{Н}_6)_2]$), а лиганд $\text{В}_3\text{Н}_8^-$ — протонированным аналогом циклопропана ($\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{В}_3\text{Н}_6^{3-} \rightarrow \text{В}_3\text{Н}_8^-$). Протонирование происходит по двум из трех связей В–В, а для координации с металлом могут использоваться, например, три связи В–Н с одной стороны кольца (донор шести электронов). Таким образом, комплекс $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-В}_3\text{Н}_8)]$ удовлетворяет правилу 18 электронов (группа $\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}^+$ вносит 12 электронов, борогидридный лиганд — 6). Комплексы такого типа важны, поскольку они являются структурными и электронными аналогами неустойчивых комплексов переходных металлов с предельными углеводородами, и их изучение важно для поиска путей активации алканов и циклоалканов в мягких условиях. Наконец, комплекс $[\text{CrCo}(\eta^4\text{-В}_4\text{Н}_8)]$ можно описать как аналог циклобутadiенового комплекса ($\text{C}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{В}_4\text{Н}_4^{4-} \rightarrow \text{В}_4\text{Н}_8$), протонированного по связям В–В.

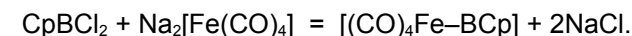
Как отмечалось выше, аналогами СО и карбеновых лигандов в 13-й группе должны выступать частицы типа EX, где E — элемент 13-й группы в степени окисления I, X — одновалентный остаток (галогенид, амидная группа NR_2 , цикlopentadiенильный лиганд). Цикlopentadiенильные производные легко доступны по реакциям дегалогенирования:



или лигандного обмена:



Возможен прямой синтез по аналогии с получением карбеновых комплексов:



Примечательно, что, несмотря на отсутствие d-орбиталей, имеет место η^5 -координация Cr-лиганда. При этом у элемента 13-й группы остается неподеленная пара, которая может быть использована для координации.

Задача 106. Рассмотрите связывание между В и Cr в $\{\text{CrВ}\}$. Можно ли утверждать, что фрагменты $\{\text{CrВ}\}$ и СО изообальны?

Ярким примером донорной способности таких молекул является получение формальных аналогов карбониллов, в которых все молекулы СО замещены на фрагмент МСr (рис. 58). При этом возможно получение комплексов со связями между необычными парами атомов, например, между Eu (лантаноид) и Al (схема 84). В первом приближении связь Eu–Al можно рассматривать как обычную двухэлектронную двухцентровую донорно-акцепторную связь ($\text{Al} \rightarrow \text{Eu}$). На схеме 85 показаны аналогичные соединения со связями Ga–щелочноземельный металл. Формально CrGa^* является таким же донором, как тетрагидрофуран в координационной сфере $[\text{Cr}^*_2\text{Sr}(\text{THF})(\text{GaCr}^*)_4]$.

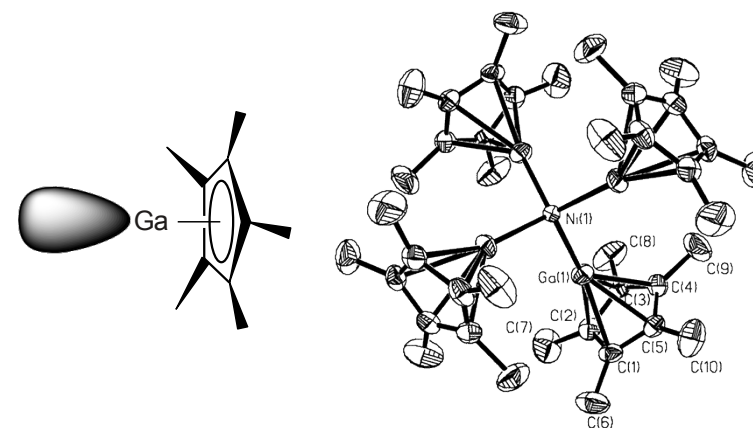


Рис. 58. Строение комплекса $[\text{Ni}(\text{GaCr}^*)_4]$

Схема 84

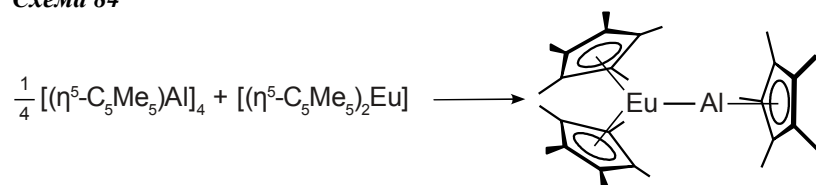
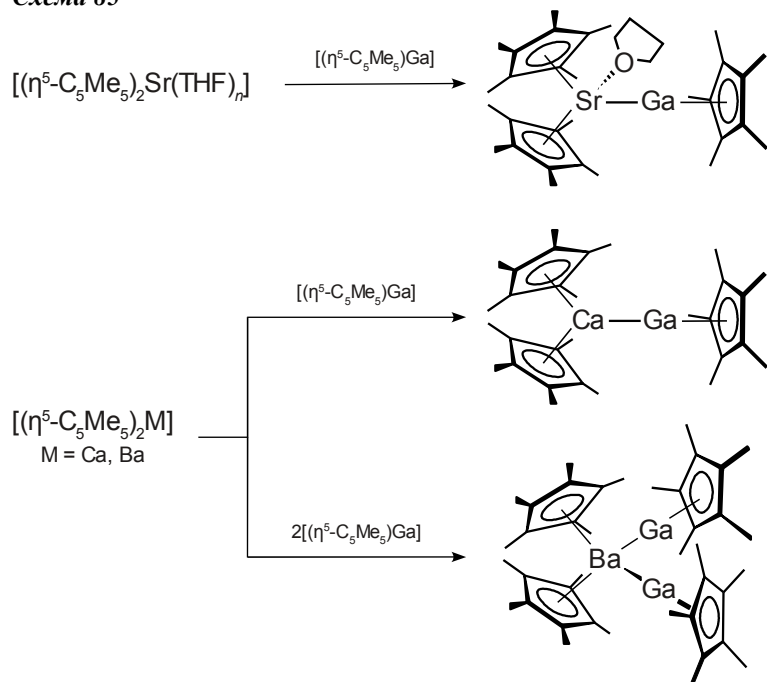
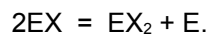


Схема 85



Производные щелочноземельных металлов и элементов подгруппы Zn типа EX должны быть свободными радикалами (один неспаренный электрон). Долгое время такие производные не были известны из-за конкурирующего диспропорционирования:



Лишь в последние несколько лет с применением сильно стерически перегруженных лигандов (рис. 59) удалось получить производные одновалентных Zn и Mg (схема 86). При этом происходило спаривание электронов с образованием биядерных соединений со связями металл–металл. Отметим, что для Hg соединение такого типа (каломель Hg_2Cl_2) известно, по меньшей мере, с XII века. Это вообще первое известное человечеству соединение со связями металл–металл.

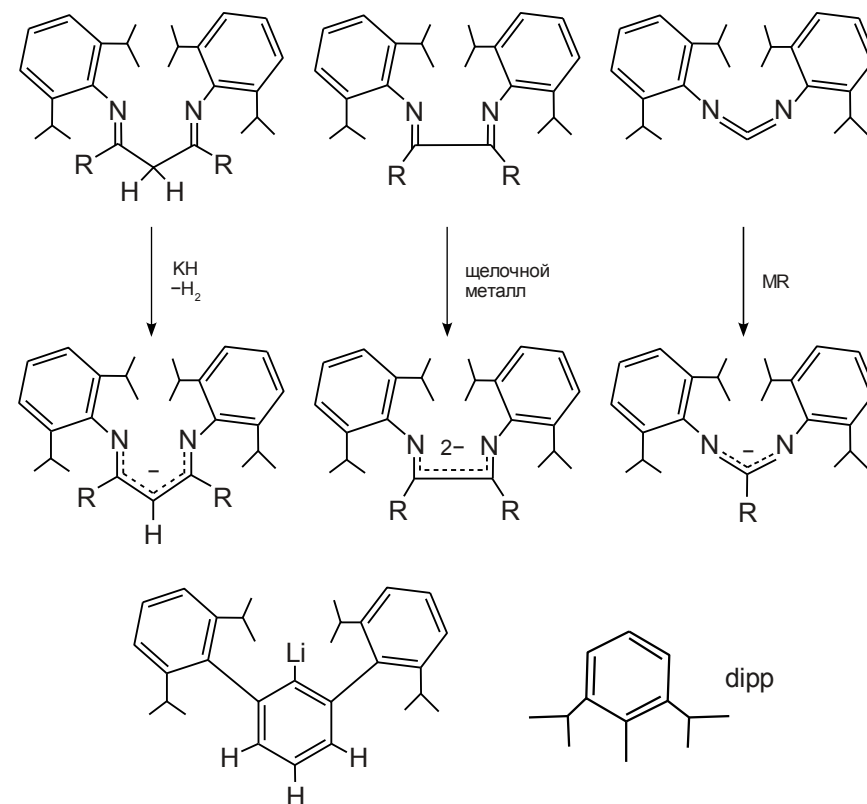
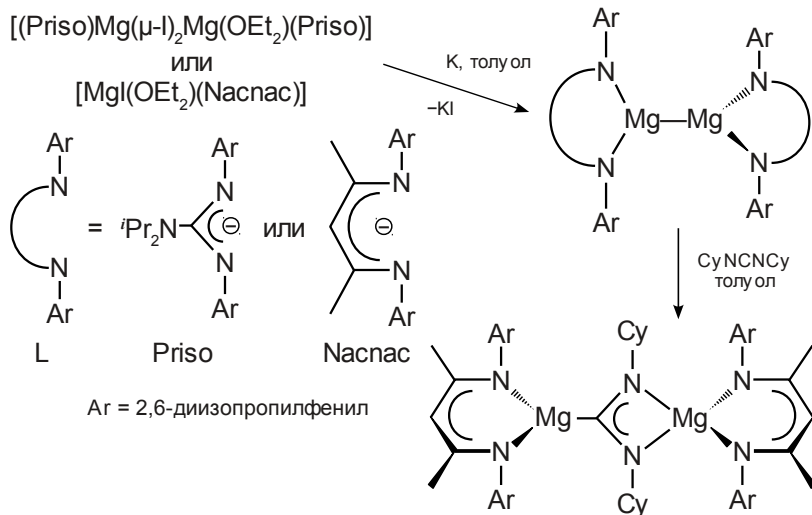


Рис. 59. Строение некоторых стерически перегруженных лигандов

Схема 86



3.3. Электронная структура кластерных соединений

Карбонильные кластеры переходных металлов.

Кластеры непереходных элементов

Кластерными соединениями (кластерами) будем называть соединения, содержащие несколько атомов металла, находящихся на расстоянии, допускающем прямое взаимодействие металл–металл (т. е. непосредственное перекрывание соответствующих орбиталей).

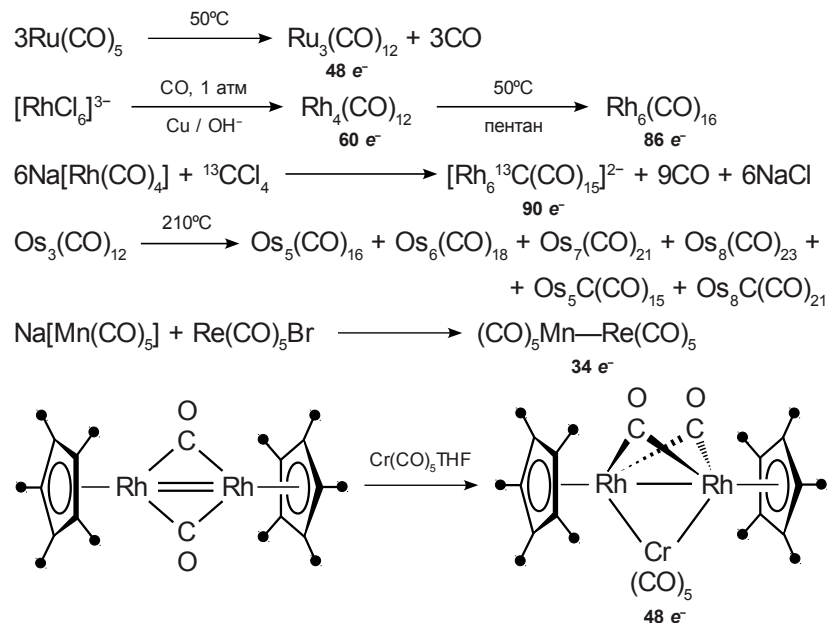
Длина связи металл–металл зависит от многих факторов и может меняться в значительных пределах даже в тех случаях, когда формальный порядок (кратность) связи остается без изменений. Грубым критерием для оценки наличия или отсутствия связывания металл–металл в кластере является сравнение расстояния между атомами металла с удвоенным металлическим радиусом этого металла (или с суммой металлических радиусов, если речь идет о связи между разными атомами металла). Например, металлический радиус молибдена 1,40 Å, соответственно можно ожидать, что одинарной связи Mo–Mo будет отвечать расстояние 2,80 Å. Ниже приведен ряд соединений, в которых принимается существование одинарной

связи Mo–Mo, в скобках указана длина этой связи: $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6]$ (3,24 Å), $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_2\text{Et}_2)]$ (2,98 Å), $\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}^{4+}$ (2,62 Å), $[\text{ZnMo}_3\text{O}_8]$ (2,52 Å). Поэтому, даже если расстояния металл–металл на 15 % превышают сумму металлических радиусов, они обычно рассматриваются как связывающие. Есть также случаи, когда короткое расстояние металл–металл является следствием «стягивающего» действия мостиковых лигандов, а диамагнетизм соединений обусловлен сильным антиферромагнитным взаимодействием неспаренных электронов на металлических центрах, а не прямым перекрыванием орбиталей металла. Такие ситуации типичны для 3d-элементов.

Энергии связей металл–металл составляют обычно 70–130 кДж/моль (для одинарной связи). Их энергия возрастает в ряду $3d < 4d < 5d$, как видно из следующих данных: $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ — 83 кДж/моль, $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ — 114 кДж/моль, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ — 130 кДж/моль. Это связано с тем, что 3d-орбитали гораздо менее диффузны, чем 4d и 5d, и не могут обеспечить эффективное перекрывание. Для металлов третьего переходного ряда релятивистские эффекты, ответственные за сжатие 6s-орбитали, дополнительно стабилизируют связывание металл–металл.

Основным условием существования кластера является наличие орбиталей, способных к перекрыванию (и не участвующих во взаимодействии с орбиталями лигандов), а также определенного числа электронов на них. Иными словами, образования кластеров можно ожидать для металлов в низкой степени окисления, при наличии в распоряжении атома металла количества лигандов меньшего, чем типичное координационное число для этого металла в данной степени окисления. Весьма легко образуют кластеры карбонилы. Это связано с тем, что атомы металла в них находятся в низкой (как правило, нулевой) степени окисления, а лиганды CO необратимо диссоциируют при нагревании или облучении (схема 87). Иногда кластер возникает уже при попытке синтеза карбонила: при восстановительном карбонилировании $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ образуется сразу $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$, который при легком нагревании переходит в $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$. Рекордсменом является карбонил осмия $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, при пиролизе которого получается 6 продуктов. При этом образуются также кластеры с включенным атомом углерода — так называемые карбидные кластеры. Карбидный атом углерода образуется путем диссоциации координированной молекулы CO (при этом часть карбонила должна окисляться с образованием оксидов). Более целенаправленно карбидные кластеры могут быть получены по реакциям более реакционноспособных источников углерода, например, CCl_4 , с карбонилат-анионами. Происхождение атома углерода можно строго доказать с помощью изотопной метки (схема 87).

Схема 87



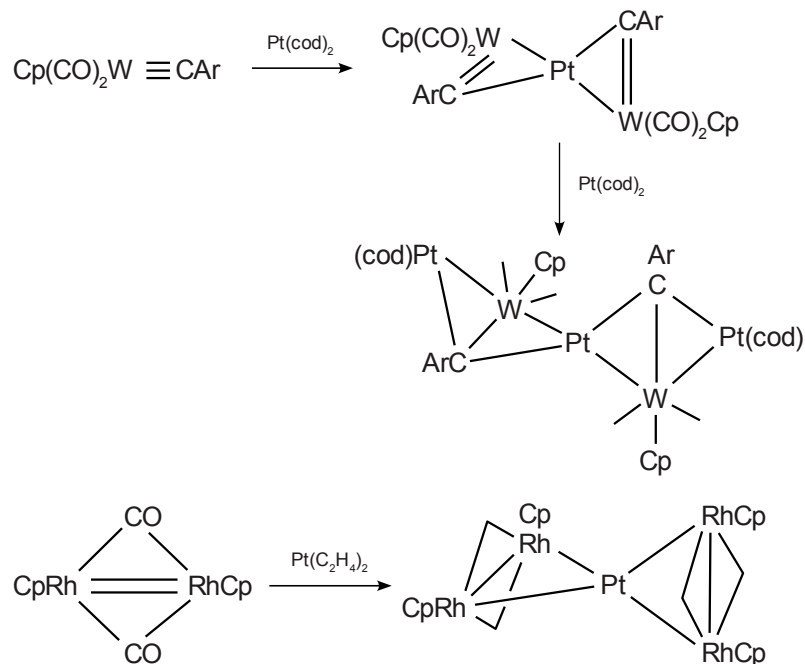
Для получения «малых кластеров» (би- и трехъядерных) можно использовать более специфические методы образования связи металл–металл: взаимодействие между катионным и анионным карбонильным производным (наподобие реакции Вюрца) и присоединение карбеноподобных частиц по кратным связям (схема 87). Можно также использовать аналогию между координацией к тройной связи М–С в карбинах и к связи С–С в алкинах. Это весьма изящный метод построения металлоцепочек, содержащих различные атомы металла (например, Pt и W) (схема 88). Возможны также способы формирования связи металл–металл сочетанием гидридных и алкильных производных (образуется инертный, легко удаляемый алкан). На схеме 89 показано, как сначала формируется цепочка из шести атомов металла, последующее внедрение карбеноподобного фрагмента $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ по связям $\text{Hg}-\text{Ge}$ приводит к образованию восьмичленной цепочки $\text{Ge}-\text{Pt}-\text{Hg}-\text{Ge}-\text{Hg}-\text{Pt}-\text{Ge}$. Вторая реакция, приводящая к образованию разветвленной 9-членной цепочки, основана на последовательности реакций внедрения, элиминирования и двойного внедрения. Можно себе представить на первой стадии изомеризацию никелецена (сдвиг кольца на периферию с изменением способа его координации с η^5 на η^1). Это приводит к его

превращению в 16-электронную карбеноподобную частицу, внедряющуюся по связи $\text{Cd}-\text{Ge}$. Далее происходит восстановительное элиминирование Ph_3GeCp , и образующийся 16-электронный комплекс снова внедряется по обоим связям $\text{Cd}-\text{Ge}$ (схема 89).

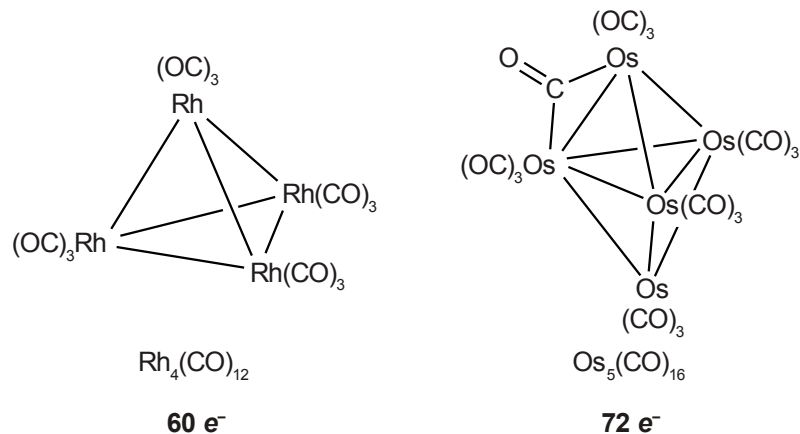
Задача 107. Предскажите продукт реакции $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ с двумя эквивалентами $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2]$.

Задача 108. Как можно синтезировать $\text{EtHgGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$?

Схема 88



К другим методам синтеза кластеров принадлежат реакции замещения металлов в вершинах кластера (схема 90). При этом изоляльное замещение приводит к сохранению структуры кластера. Кластер может быть также «достроен» до структуры, содержащей большее число атомов (схема 91). Наоборот, количество атомов металла в кластере (нуклеарность кластера) может быть уменьшено, например, путем его частичного окисления:



$\text{Re}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$	$4 \times \text{Re} = 28$	$[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$	$6 \times \text{Re} = 48$
	$4 \times \text{H} = 4$		$1 \times \text{C} = 4$
	$12 \times \text{CO} = 24$		$16 \times \text{CO} = 32$
	56		$2 \times e^- = 32$
			56
$\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$	$3 \times \text{Os} = 24$	$\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$	$3 \times \text{Fe} = 24$
	$2 \times \text{H} = 2$		$2 \times \mu\text{-CO} = 4$
	$10 \times \text{CO} = 20$		$10 \times \text{CO} = 20$
	46		46

Рис. 60. Примеры подсчета числа кластерных валентных электронов

Из рассмотренных выше примеров образования и трансформаций кластеров видно, что для каждой геометрии кластерного ядра (под которым подразумевается расположение атомов металла без учета лигандов) характерно определенное число кластерных валентных электронов: 48 — для треугольных кластеров, 60 — для тетраэдрических, 74 — для квадратной пирамиды и 86 — для октаэдрических кластеров. Трансформации треугольных и тетраэдрических кластеров путем замены одного атома металла на другой или превращения октаэдрических кластеров не приводят к из-

менению числа этих характеристических чисел («магическое число»). При подсчете электронов в карбонильном кластере принимается, что атом металла находится в степени окисления 0 и отдает все электроны валентной оболочки. Лиганд CO, независимо от способа координации, всегда вносит два электрона, а атом, включенный в полость кластера (например, углерод), вносит все свои валентные электроны (для углерода это 4 электрона). Примеры подсчета электронов показаны на рис. 60. Магические числа для наиболее распространенных типов металлоостовов показаны на рис. 61. Подсчет числа электронов в случае так называемых «конденсированных» кластеров, в которых атом, ребро или грань относятся к нескольким простым кластерным полиэдрам, также несложен. Необходимо лишь учитывать, что каждый такой общий фрагмент вносит соответствующее число электронов (атом — 18, ребро — 34, треугольная грань — 48) только один раз. Схема на рис. 62 показывает правила подсчета «магических чисел» для таких случаев. Из рис. 63 видно, что, чем более «открытым» становится полиэдр (чем меньше в нем треугольных граней, граничащих только с треугольными гранями), тем больше у него число кластерных валентных электронов (КВЭ). При этом также видно, что связность в кластере (количество связывающих контактов между парами атомов металла, падает с ростом числа КВЭ. Из этого следует важный вывод: присоединение к данному кластеру электронов сверх характерного значения «магического числа» приводит к заполнению ими разрыхляющих (по отношению к связям металл–металл) МО. Следует отметить, что «магические числа» для кластеров с числом атомов металла 6 и более не могут быть предсказаны и теоретически обоснованы путем простого применения правила 18 электронов, которое позволяло объяснить устойчивость треугольных кластеров с 48 КВЭ и тетраэдрических с 60 КВЭ. Это связано с тем, что связи металл–металл в таких кластерах являются электронодефицитными³ многоцентровыми, а не двухцентровыми двухэлектронными связями.

Тетраэдр не является единственным полиэдром, который может быть образован конденсацией 15-электронных моноядерных фрагментов. Возможно существование 6-вершинника (тригональная призма, например, в $[\text{Rh}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{15}]^{2-}$) и двух 8-вершинников, которые реализуются в виде куба $[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-PPh})_6(\text{CO})_8]$ и кунееана (два пятиугольника с общей стороной, диэдрическим углом меньше 90° и попарно связанными друг с другом атомами пятиугольных граней, лежащих друг над другом в $[\text{Co}_8\text{S}_2(\text{N}^t\text{Bu})_4(\text{NO})_8]$). Во всех этих случаях магические числа равны $15n$ (n — число вершин; все вершины трехсвязные).

³ Подразумевается, что на каждую связь между двумя соседними атомами приходится меньше двух электронов.

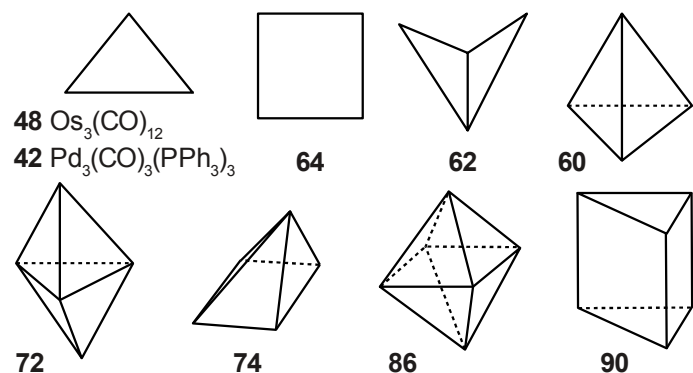


Рис. 61. Количество электронов в кластерах различного типа.
 Показаны только атомы металла

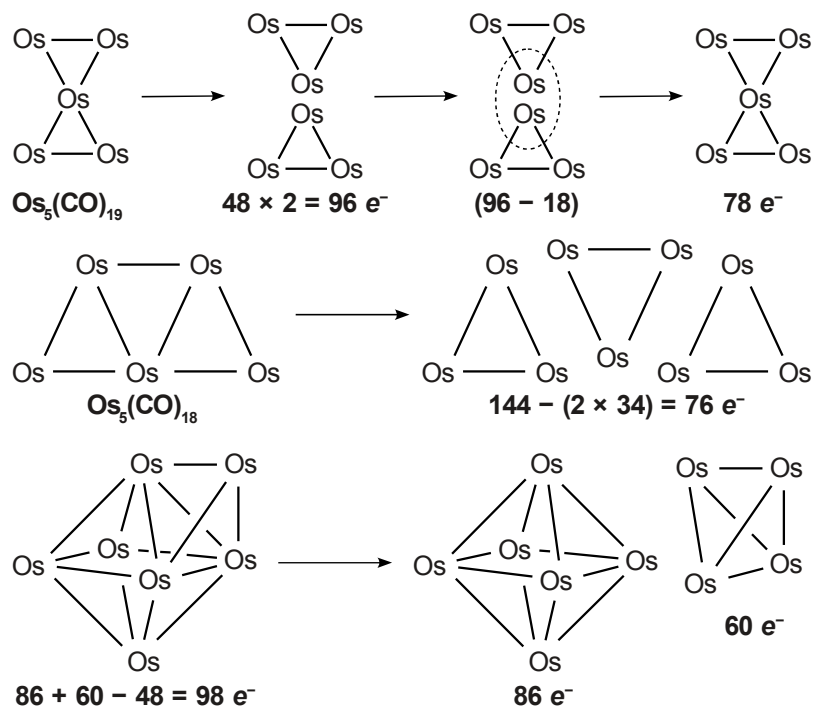


Рис. 62. Подсчет числа электронов в конденсированных кластерах

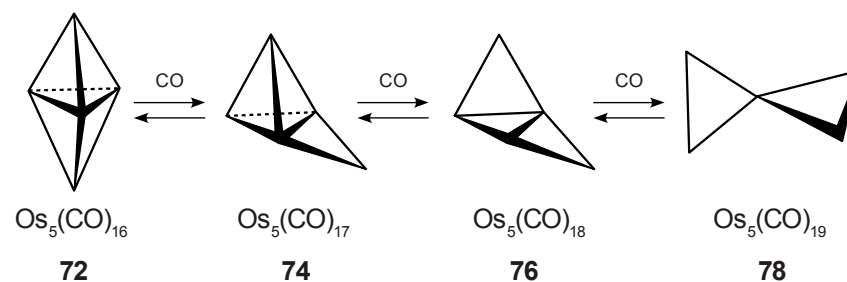


Рис. 63. Увеличение числа электронов приводит к «раскрытию» кластера

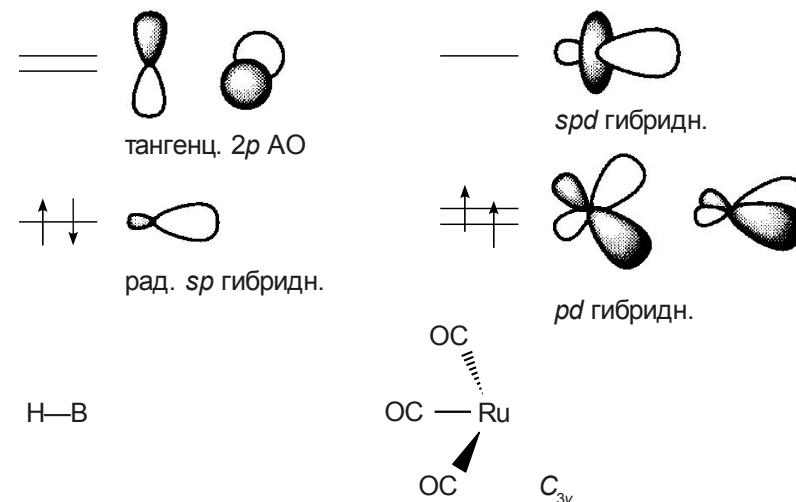


Рис. 64. Изолобальная аналогия между фрагментами BH и $\text{Ru}(\text{CO})_3$

Для теоретического описания таких молекул прежде всего необходимо определить, какие АО металла способны принимать участие в связывании металл-металл, число связующих МО такого типа и количество электронов на них (кластерные скелетные электроны). Для начала можно упростить задачу, рассмотрев вместо металлкарбонильного фрагмента (например, $\text{Ru}(\text{CO})_3$) изолобальный ему фрагмент, содержащий непреходный элемент (в данном случае — BH). Это связано (помимо того, что вместо 9 валентных АО ($s + 3p + 5d$) можно ограничиться анализом только 4 АО ($s + 3p$)) также и с тем обстоятельством, что бор является непреходным элементом, образующим наиболее известную и многочисленную группу кластеров.

По числу соединений, составленных преимущественно из атомов одного сорта, бор уступает только углероду. Особенностью **боранов** — соединений водорода и бора — является, во-первых, меньшая по сравнению с водородом электроотрицательность бора, а также электронный дефицит, обусловленный превышением числа вакантных МО над числом электронов. Кроме того, бораны способны образовывать гетероэлементные производные (например, **карбораны**).

При описании связи в ВН примем, что образуются две sp -гибридные орбитали (одна из них используется для связывания В–Н) и две вакантные p -орбитали. Если рассматривать кластер как закрытый полиэдр, содержащий только треугольные грани (такие полиэдры называются дельтаэдрами; они имеют максимальную связность, т. е. максимально возможное количество связующих взаимодействий между вершинами), то набор из одной sp - и двух p -орбиталей разобьется на два: sp -орбиталь будет направлена к центру кластера (радиальная орбиталь), а две p -орбитали — ориентированы по касательной к сфере, описывающей дельтаэдр (тангенциальные орбитали, рис. 64). При этом фрагмент ВН будет вносить только 2 электрона в число кластерных скелетных электронов. Распространяя данный подход на все непереходные элементы, можно обобщить, что для связывания в кластере будут доступны только 3 орбитали из 4, при этом в первую очередь электронами будет заполняться орбиталь, направленная вне кластера и не участвующая в кластерном связывании (она может использоваться для связи с лигандом или просто быть занята неподеленной парой). Анализ доступных для кластерного связывания орбиталей изолялобального фрагмента $Ru(CO)_3$ также оставляет только 3 орбитали, поскольку из 9 валентных орбиталей три направлены вне кластера и еще три (из несвязывающего набора t_{2g} в октаэдре ML_6), хотя и остаются несвязывающими, но должны заполняться электронами в первую очередь, поскольку лежат ниже по энергии. Поэтому фрагмент $Ru(CO)_3$ вносит $(8 + 3 \times 2 - 2 \times 6) = 2$ кластерных скелетных электрона, точно так же как и изолялобальный ему фрагмент ВН (см. рис. 64). На рис. 65 показана схема кластерных скелетных МО простейшего бороводородного кластера — октаэдрического аниона $[B_6H_6]^{2-}$. При этом 18 орбиталей комбинируются таким образом, что возникает набор из 7 связывающих орбиталей. Перекрывание радиальных орбиталей дает только одну связывающую орбиталь, направленную в центр октаэдра (орбиталь a_{1g}). Тангенциальные орбитали дают два вырожденных набора — t_{1u} и t_{2g} . Набор t_{1u} отвечает трем взаимно перпендикулярным комбинациям перекрывания между π -системой в плоском фрагменте B_4 и радиальными орбиталями двух других атомов бора (это напоминает связывание при образовании π -комплексов и позволяет говорить о трехмерной, *объемной ароматичности* кластеров), а набор t_{2g} образуется путем σ -перекрыва-

ния тангенциальных орбиталей наподобие «банановых» связей в циклобутане; это наиболее слабое связующее взаимодействие. Итак, для октаэдра мы имеем 7 кластерных скелетных орбиталей, требующих заполнения 14-ю электронами. В анионе $[B_6H_6]^{2-}$ мы как раз имеем 2×6 (от ВН) + 2 (от заряда) = 14 электронов. Уэйд обобщил этот подход для всех случаев n -вершинных дельтаэдров, например, анионов $[B_nH_n]^{2-}$. Такие кластеры получили название *клозо-кластеров* («закрытые» кластеры).

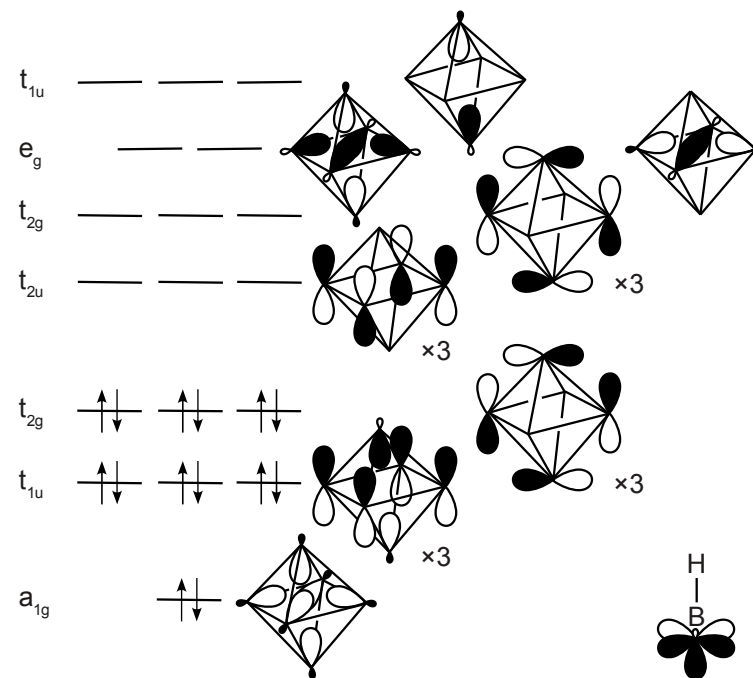


Рис. 65. Диаграмма кластерных скелетных МО в $[B_6H_6]^{2-}$

Первое правило Уэйда звучит следующим образом: n -вершинные закрытые кластерные полиэдры имеют $n + 1$ кластерную связывающую МО, и для их устойчивости требуется $2n + 2$ кластерных скелетных электрона. Общее число валентных электронов *клозо-кластера* составляет $4n + 2$ ($2n + 2$ скелетных и $2n$ на МО n связей В–Н), что постулируется *первым правилом Мингоса*. Строение кластерных полиэдров для реально существующих кластеров с $n = 5$ –12 показано на рис. 66. Анионы *клозо-боранов* $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$ –12), по данным рентгеноструктурного анализа, имеют достаточно высокосимметричное строение. Так, анион $B_6H_6^{2-}$ представляет собой прак-

тически правильный октаэдр, $B_8H_8^{2-}$ — искаженный додекаэдр, а $B_{12}H_{12}^{2-}$ — икосаэдр. Строение $B_9H_9^{2-}$ можно описать как трехшапочную треугольную призму. Вопрос о стабильности кластерных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с большим n остается открытым, хотя теоретические расчеты предсказывают существование даже 32-вершинника $[B_{32}H_{32}]^{2-}$. Известны и галогензамещенные производные, например, $[B_6X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$) и $[B_9Br_9]^{2-}$. С учетом слабосвязывающего характера кластерных скелетных орбиталей t_{2g} -типа структура кластера может сохраняться при одно- или даже двухэлектронном окислении, как показывает существование $[B_9Br_9]^-$ и нейтрального B_9Br_9 .

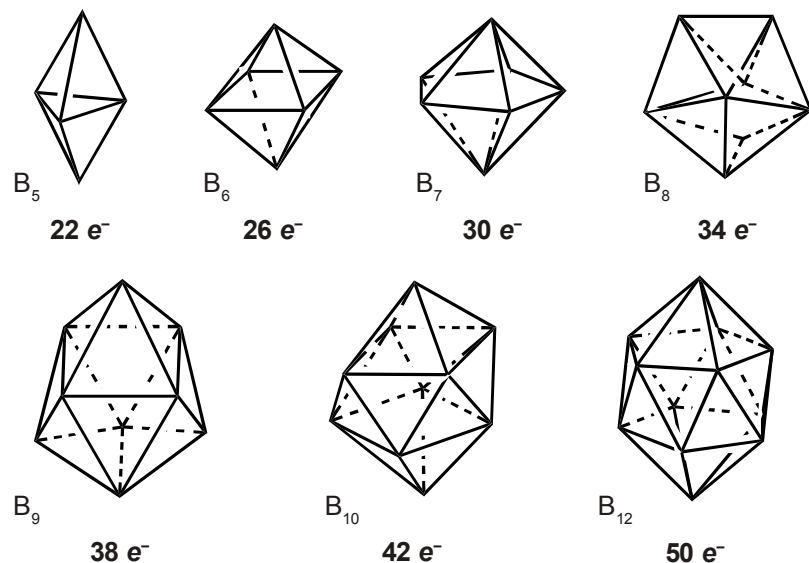


Рис. 66. Строение полиэдров известных *клозо*-кластеров

При восстановлении *клозо*-кластеров электроны попадают на разрыхляющие орбитали, и это приводит к уменьшению связности в кластере и его «раскрытию» с образованием структуры, содержащей не только треугольные, но и четырех- или пятиугольные грани. Причем при двухэлектронном восстановлении кластерный скелет из n атомов перегруппировывается таким образом, что получающиеся структуры являются производными от *клозо*-структур кластеров с $(n + 1)$ атомами, но без одной вершины. Такие кластерные полиэдры по характерному виду (рис. 67) называются *нидо*-кластерами. Соответственно согласно *второму правилу Уэйда*, в случае *нидо*-структуры количество кластерных скелетных электронов будет равно

$2n + 4$. Число кластерных валентных электронов равно $4n + 4$ (*второе правило Мингоса*). *Нидо*-структурам могли бы отвечать анионы типа $[B_nH_n]^{4-}$, но они оказываются неустойчивыми и существуют только в виде протонированных форм B_nH_{n+4} . Соответственно бораны такого состава (реально существуют B_5H_9 , B_6H_{10} , B_8H_{12} , $B_{10}H_{14}$) представляют собой *нидо*-кластеры. При этом «лишние» атомы водорода занимают мостиковые позиции между двумя атомами бора, преимущественно на открытых гранях кластерного полиэдра. Дальнейшее восстановление приводит к превращению *нидо*-структуры в еще более открытую *арахно*-структуру, которая производится от гипотетического *клозо*-полиэдра с $n + 2$ вершинами путем удаления двух вершин. *Арахно*-кластеры требуют $2n + 6$ кластерных скелетных электронов (*третье правило Уэйда*) и соответственно $4n + 6$ кластерных валентных электронов (*третье правило Мингоса*). К *арахно*-типу принадлежат известные бораны B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} (рис. 68). Взаимоотношение между *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-структурами наглядно представлено на рис. 69.

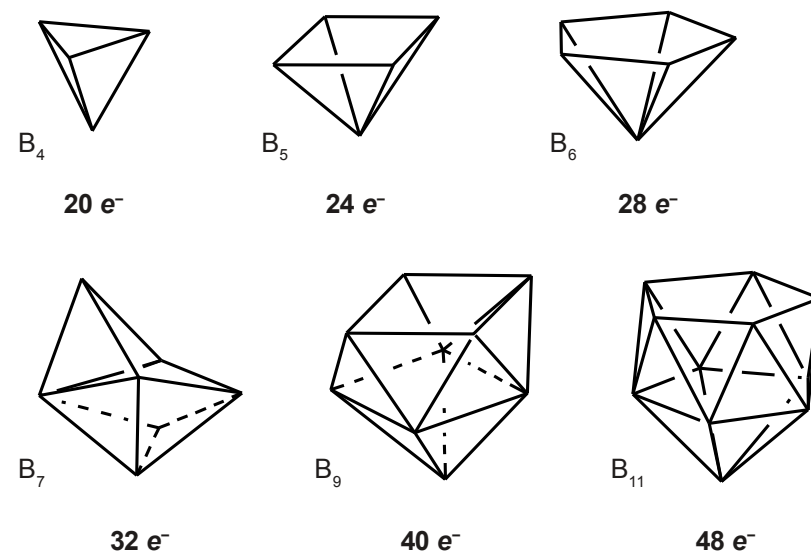


Рис. 67. Строение полиэдров известных *нидо*-кластеров

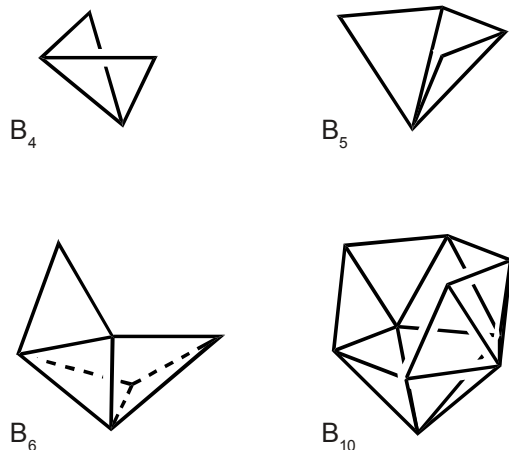


Рис. 68. Строение полиэдров известных *арахно*-кластеров

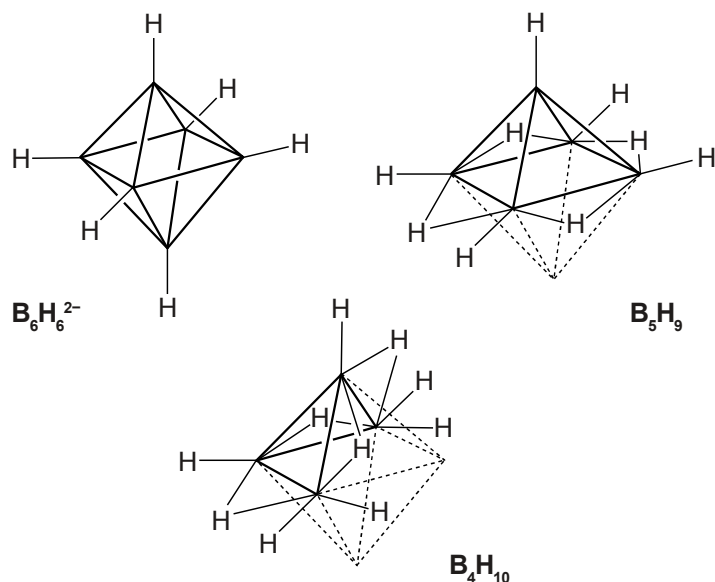
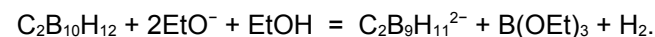


Рис. 69. Связь между *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-кластерами

Наиболее распространенными производными боранов являются *карбораны* — продукты замещения одного или нескольких атомов В на атомы С. Они получают, в частности, в реакции *нидо*- и *арахно*-боранов с алкинами. В отличие от фрагмента ВН, СН вносит три электрона в кластерное связывание. Помимо этого, для карборанов добавляется возможность существования геометрических изомеров за счет различных вариантов взаимного расположения атомов С и В. Пример получения *клозо*-карборана $C_2B_{10}H_{12}$ из *нидо*-декаборана приведен на схеме 92. Карбораны — гораздо более устойчивые структуры, чем соответствующие бораны (низшие члены семейства которых, как известно, воспламеняются на воздухе). Тем не менее, *клозо*-карбораны способны превращаться в *нидо*-производные в результате удаления одной вершины в процессе окислительной дегградации (одна из групп ВН окисляется до бората):



Замечательной особенностью этих *нидо*-структур является наличие открытой пентагональной грани, граничные орбитали которой (рис. 70), подобно таковым в циклопентадиенильном анионе, способны образовывать комплексы сэндвичевого типа с ионами металлов (схема 93). Получено большое количество таких производных, включая конденсированные кластеры, в которых атом металла является общим для двух карборановых фрагментов.

Задача 109. Какому борановому фрагменту изолобален фрагмент $CrCo$?

Задача 110. Предложите стратегию перехода от 12-вершинных *клозо*-карборанов к 13- и 14-вершинным производным.

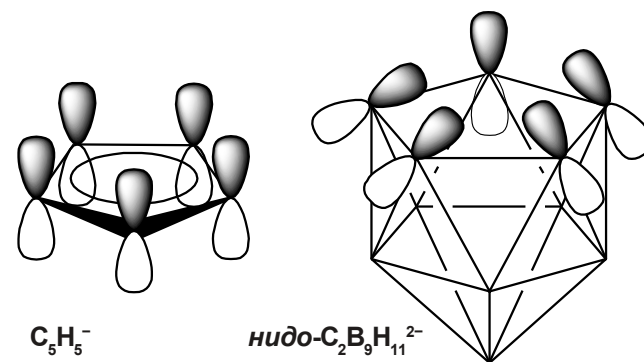


Рис. 70. Аналогия между анионами $C_5H_5^-$ и $C_2B_9H_{11}^{2-}$

Схема 92

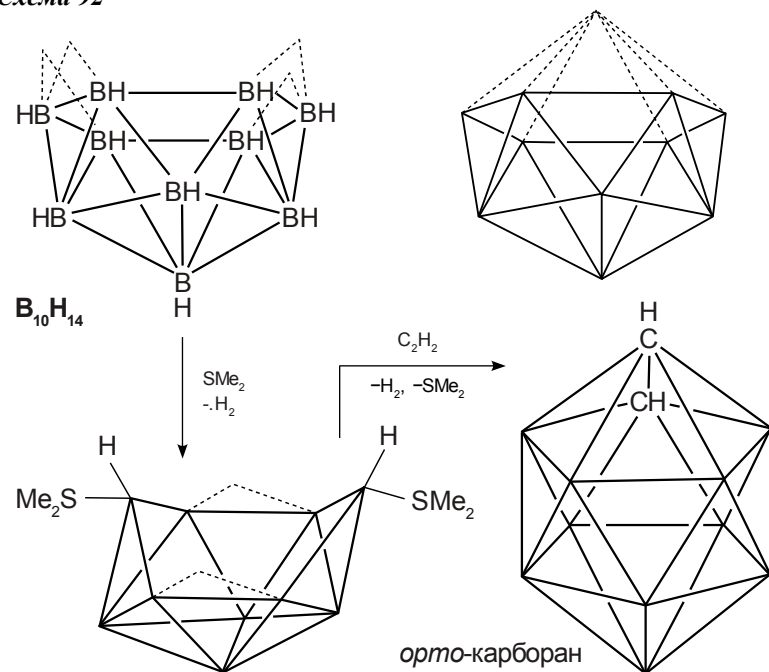


Схема 93

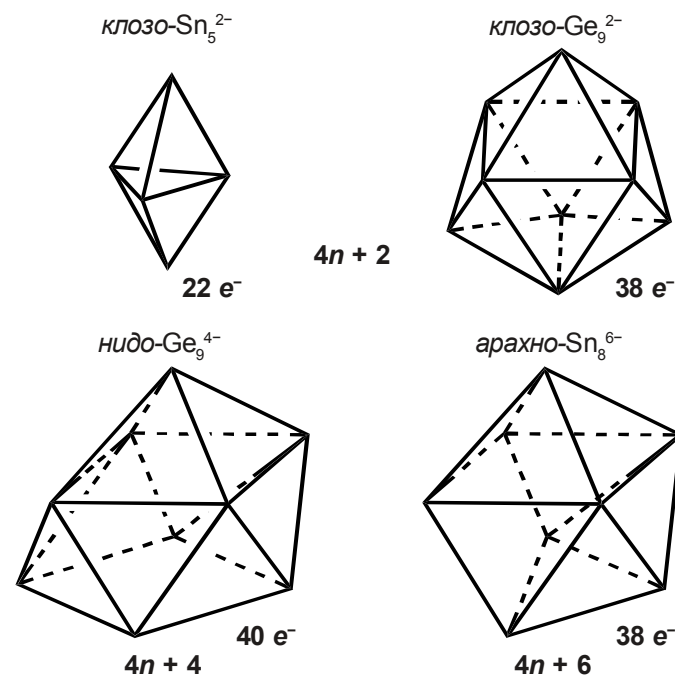
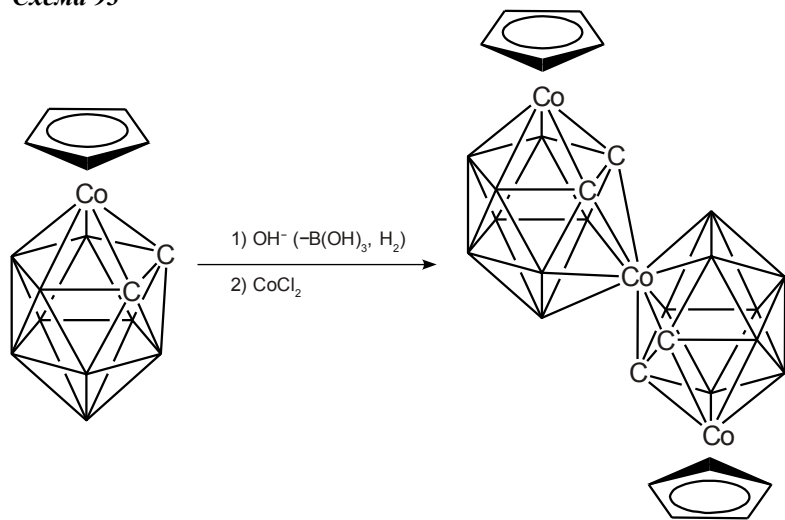


Рис. 71. Структура некоторых анионов Цинтля

Помимо карборанов, существуют гетеробораны, включающие в свой кластерный скелет атомы азота, алюминия, кремния, фосфора, серы и их более тяжелых аналогов. Например, реакцией $SnCl_2$ с $B_9C_2H_{11}^{2-}$ получается станнакарборан $[SnB_9C_2H_{11}]$, в котором роль заместителя при атоме Sn играет неподеленная пара. Известны и монокарбораны, которые стабилизируются в виде моноанионов, например, $[CB_{11}H_{12}]^-$. Учитывая большой размер аниона и его единичный заряд, удельный избыточный отрицательный заряд на каждый атом будет очень небольшим, гораздо меньшим, чем у обычных многоатомных анионов. Это делает его ненуклеофильным анионом, практически неспособным к координации. В результате галогенирования или метилирования этого карборана по пятичленному поясу, более удаленному от атома углерода, получают еще менее нуклеофильные анионы. Например, гексабромид $[CB_{11}H_6Br_6]^-$ в качестве аниона стабилизирует трехкоординированный кремний (в форме катиона Pr_3Si^+). Эти кремниевые аналоги давно известных карбокатионов долгое время не удавалось изолировать, поскольку катионный кремниевый центр взаимодействовал

даже с такими анионами, как ClO_4^- , BF_4^- или $[\text{BPh}_4]^-$. Более того, анион $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]^-$ удерживает протон настолько слабо, что кислота $\text{H}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ заняла первое место в рейтинге самых сильных неорганических кислот. Это соединение протонирует даже бензол с образованием устойчивой соли $(\text{C}_6\text{H}_7)[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$.

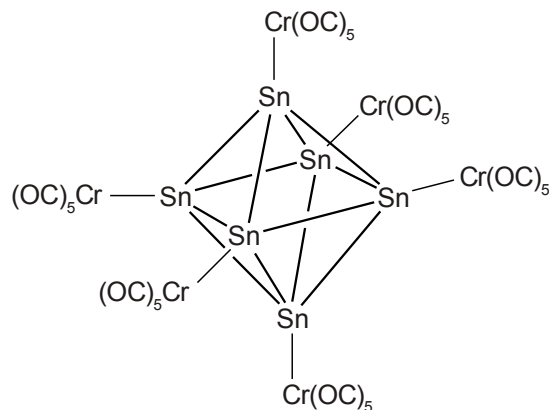


Рис. 72. Строение комплекса $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$

Подход Уэйда может быть распространен на все непереходные элементы, в том числе (и в первую очередь) на так называемые анионы Цинтля — кластерные анионы, образованные безлигандными атомами непереходных металлов, связанных между собой в *клозо*-, *нидо*- и (намного реже) в *арахно*-кластеры. Примеры таких анионов приведены на рис. 71. Они получают восстановлением металлов групп 13–15 сильными восстановителями (щелочными металлами), устойчивы в сильноосновных растворителях типа жидкого аммиака и этилендиамина и могут быть выделены в виде солей с катионами щелочных металлов, закомплексованными криптандами. В противном случае при упаривании раствора образуется не соль, а обычный сплав с металлическими свойствами. При подсчете числа электронов следует помнить, что «свято место пусто не бывает», — *horror vacui!* — и место атома водорода в борановых кластерах в анионах Цинтля занимают неподеленные пары, более низколежащие, чем кластерные орбитали, и подлежащие заполнению в первую очередь. Таким образом, безлигандный атом металла 13-й группы (Al–Tl) вносит 1 электрон, 14-й группы (Si–Pb) — 2 электрона, 15-й группы — 3 электрона. Благодаря этим активным неподеленным парам анион Цинтля способен выступать как своеобразный кластерный лиганд (рис. 72). Известны случаи, когда в сам скелет

аниона Цинтля встраивается переходный металл (изолобальное замещение, $[\text{Sb}_5\text{M}(\text{CO})_3]^{4-}$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), а также когда в центральной полости кластера находится атом металла $([\text{Ni}@\text{Sn}_9\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}, [\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}, [\text{Cd}@\text{Tl}_{12}]^{12-}, [\text{Tl}@\text{Tl}_{12}]^{11-}, [\text{Pd}@\text{Bi}_{10}]^{4+})$. Связывание происходит за счет взаимодействия внутренней МО кластера симметрии a_{1g} с подходящими по симметрии орбиталями металла. Можно считать, что внутрисполостной атом металла просто вносит необходимое число скелетных валентных электронов для стабилизации окружающего его кластерного полиэдра (*клозо*-, *нидо*- или *арахно*-типа).

Задача 111. Какое число электронов должен вносить в кластерное связывание внутрисполостной атом в следующих кластерах: $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ (икосаэдр), $[\text{Cd}@\text{Tl}_{12}]^{12-}$ (икосаэдр), Tl_{13}^{11-} , $[\text{Pd}@\text{Bi}_{10}]^{4+}$ (пентагональная антипризма)?

Такого типа кластерные структуры, родственные анионам Цинтля с внутрисполостными атомами, можно различить во многих структурах интерметаллидов, например, в так называемых фазах Лавеса (MgCu_2 : $\text{Cu}@\text{Mg}_6\text{Cu}_6$, $\text{Mg}@\text{Mg}_4\text{Cu}_{12}$). Существуют даже «многослойные» гигантские кластеры, наподобие тройному интерметаллиду состава $\text{Na}_{172}\text{In}_{197}\text{Ni}_2$, в структуре которого видно последовательное расположение «фуллереноподобных» слоев вокруг внутреннего централизованного 10-вершинника $(\text{Ni}@\text{In}_{10}@\text{Ni}_{37}@\text{In}_{70})$.

От кластеров непереходных элементов теперь легко перейти к кластерам переходных элементов. При этом подсчет кластерных скелетных электронов по правилам Уэйда останется прежним. Например, из изолобальности ВН и фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_3$, CrCo , $\text{Ni}(\text{CO})_2$ следует, что все эти группировки будут также вносить по 2 электрона на скелетные МО кластера (рис. 73). С помощью такого подхода легко объяснить, например, *клозо*-структуру металлоборанового кластера $[(\text{CrCo})_2\text{B}_4\text{H}_6]$, который, так же как и кластер $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, содержит 14 кластерных скелетных электронов (напомним, что гидридный лиганд, независимо от способа координации, дает только 1 *e*). Применение правил Мингоса требует учета 12 *e*, необходимых в первую очередь для занятия 6 МО, не принимающих участия в кластерном связывании. Таким образом, рассматривая тригональную бипирамиду как *клозо*-структуру ($n = 5$, 6 скелетных кластерных орбиталей требуют 12 *e*), получаем для неё «магическое число» $12 + 12 \times 5 = 72$ *e*, а пятиядерный кластер с металлоостовом в виде квадратной пирамиды будет *нидо*-кластером с 74 *e*. Аналогичное рассуждение дает для октаэдра 86 *e*, а для тригональной призмы — 90 *e*. Что происходит, если число электронов в кластере меньше магического? Для кластеров с $n = 3$ –6 такие ситуации являются редкостью, и электронный дефицит покрывается *повышением* кратности

связи. Например, кластер $[\text{H}_2\text{Os}_2(\text{CO})_{10}]$ (46 e) содержит одну двойную связь $\text{Os}=\text{Os}$, а кластер $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]$ (56 e) должен содержать две связи $\text{Re}=\text{Re}$, которые в реальности делокализованы по всем ребрам тетраэдра. Ситуация меняется для $n > 6$, когда такие кластеры становятся более обычными. Рассмотрим случай с числом электронов $14n$. В этом случае кластерный остов может избавиться от электронного дефицита путем перегруппировки в одношапочный *клозо*-полиэдр, в соответствии с правилом подсчета электронов: $14(n-1) + 2 + 60 - 48 = 14(n-1) + 14 = 14n$. Тогда двухшапочному полиэдру отвечает $(14n-2)$ электрона и т. д.

Задача 112. Безлигандные кластеры никеля (Ni_x , $x = 1-20$) взаимодействуют с CO в камере масс-спектрометра с образованием следующих частиц: $\text{Ni}_4(\text{CO})_{10}$, $\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}$, $\text{Ni}_6(\text{CO})_{13}$, $\text{Ni}_7(\text{CO})_{15}$, $\text{Ni}_8(\text{CO})_{16}$, $\text{Ni}_9(\text{CO})_{17}$, $\text{Ni}_{10}(\text{CO})_{18}$, $\text{Ni}_{11}(\text{CO})_{19}$, $\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{20}$. Предскажите строение кластерных остовов этих соединений.

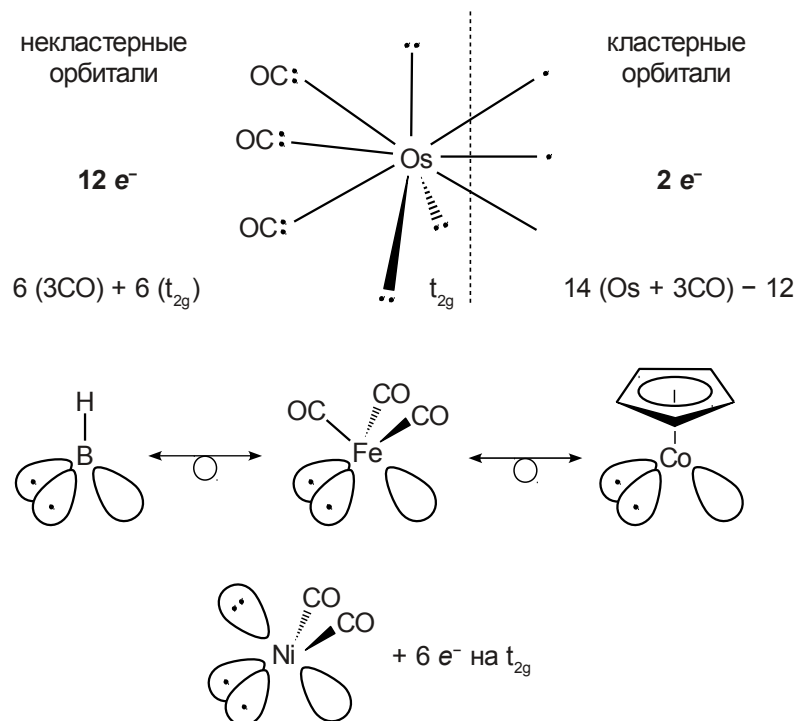


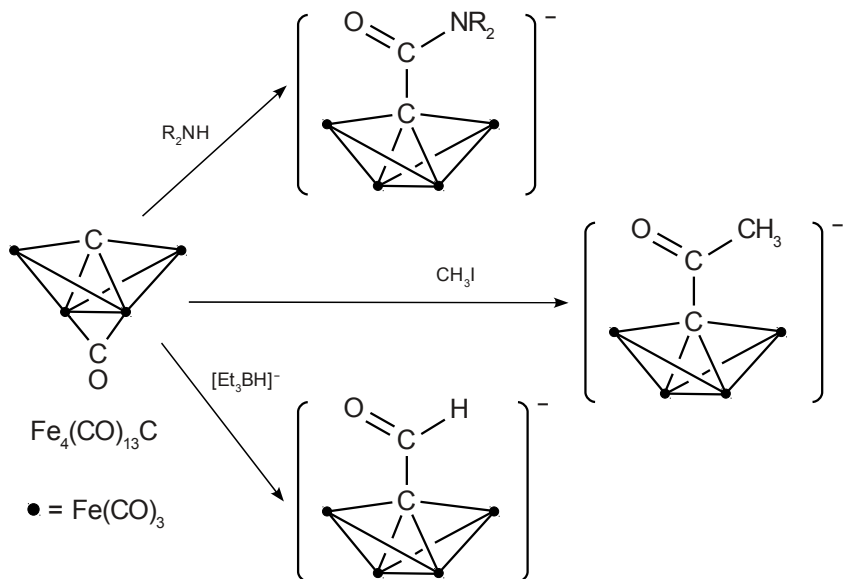
Рис. 73. Подсчет числа скелетных электронов в кластерах переходных металлов

Карбонильные кластеры часто включают внутрь кластерного остова атомы непереходных металлов — H, B, C, N, Si, P, S, As, Sb. Геометрия кластера и его нуклеарность определяют размер атома в полости кластера. В случае октаэдрических кластеров радиус внутрисферной полости равен $0,414r$, где r — атомный радиус, поэтому только атомы H, B, C и N могут включаться в полость кластера. Атом водорода может занимать и тетраэдрическую полость, например, в $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}\text{H}]$ (четырёхшапочный октаэдр; атом углерода центрирует октаэдр, атом водорода — один из тетраэдров). Четырёх- и пятиядерные карбидные и нитридные кластеры способны разместить атомы C или N только на одной из квадратных граней (кластер $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ или над ней (кластеры $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-N})(\text{CO})_{12}]^-$ и $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-C})(\text{CO})_{13}]$). Атомы Si, P, S, As, Sb могут центрировать более крупные кластерные полиэдры — антипризму, моно- и двухшапочные антипризмы и икосаэдр (в анионе $[\text{Rh}_{12}(\mu_{12}\text{-Sb})(\text{CO})_{27}]^{3-}$). Подсчет числа электронов в таких кластерах очень прост — включенный атом неметалла всегда вносит все свои валентные электроны (т. е. H — 1, C — 4, N — 5). Включение переходных металлов становится возможным начиная с икосаэдрического каркаса.

Задача 113. Какой заряд должен иметь кластер $[\text{Co}_9\text{Si}(\text{CO})_{21}]^{n-}$ с металлоостовом в виде одношапочной квадратной антипризмы (атом Si находится внутри полиэдра Co_9)?

Задача 114. Для кластера $\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{20}$ предполагается икосаэдрическое строение с включенным в полость икосаэдра атомом никеля. Какое число электронов вносит включенный атом никеля в кластерное связывание? Почему?

Большой интерес представляют собой карбидные кластеры наподобие $[\text{HFe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}]^-$ или изоэлектронного ему нейтрального $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{C}]$, поскольку они содержат доступный для атаки другими реагентами карбидный атом углерода (схема 94). Неожиданно оказалось, что ни нуклеофилы (R_2NH , Et_3BH^-), ни электрофилы (CH_3I) не атакуют карбидный атом углерода напрямую: сначала происходит миграция CO на него с образованием «кетенового» фрагмента CCO, а затем атака атома углерода карбонильной группы с образованием амидов, альдегидов и кетонов. Эта реакция также имеет принципиальное значение, поскольку показывает возможный путь образования новых связей C—C при каталитическом гидрировании CO на поверхности гетерогенных катализаторов с образованием углеводородов или высших спиртов.



Из рис. 74 видно, что простейшие кластеры (трех- и четырехъядерные) структурно моделируют участки поверхности металла, на которых часто (в гетерогенном катализе) происходят превращения, не осуществимые (или с трудом осуществимые) методами классической «растворной» химии. Поэтому ожидается, что кластеры сами могут стать функциональными моделями и даже эффективными катализаторами таких реакций. Рассмотрим, например, процесс восстановления CO до CH_4 (рис. 75). Согласно электродному потенциалу полуреакции $\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 0,497 \text{ В}$) CO должен быть умеренно сильным окислителем и сравнительно легко гидрироваться до метана. Однако этот процесс должен включать много стадий и является кинетически сильно затрудненным. На примере тетраэдрического кластера $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ удалось проследить возможный механизм восстановления CO, координированного к кластеру (аналог молекулы CO, адсорбированной на поверхность металлического катализатора). Следует, правда, сразу сказать, что в случае кластера реакция носит не каталитический, а стехиометрический характер, поскольку роль восстановителя играет сам кластер, разрушающийся в ходе процесса. На первой стадии протонирование кластера (по одному из ребер тетраэдра) индуцирует изменение способа координации CO таким образом, что он становится четырехэлектронным донором за счет вовлечения π -связи в координа-

цию. Такой лиганд лучше рассматривать как CO^{2-} (депротонированный формальдегид). Дальнейшее протонирование с последующим двухэлектронным восстановлением (за счет внешнего восстановителя на этот раз) приводит к разрыву связи C–O (с удалением молекулы воды) и образованию карбидного лиганда. Формально для его превращения в метан требуется протонирование. Однако протонирование кластера протекает первоначально по ребрам и граням кластера, и лишь на последней стадии происходит высвобождение метана с разрушением кластера до Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Поскольку последний может быть сравнительно легко превращен в исходный $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$, процесс, в принципе, можно сделать каталитическим.

В случае переходных металлов правила Уэйда – Мингоса хорошо работают для кластеров небольших размеров. При увеличении нуклеарности (число атомов металла в остоле) кластера выше 6, и особенно выше 10, начинают действовать другие факторы. При укрупнении кластеров на начальном этапе простейшие металлополиэдры (например, октаэдр) принимают дополнительные атомы металлов в качестве «шапочных» на свои грани.

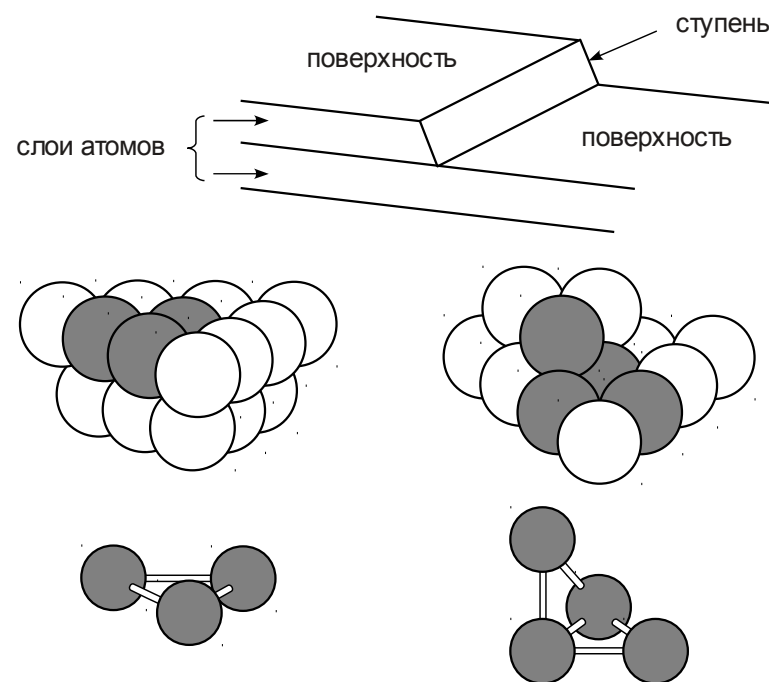


Рис. 74. Аналогия между простейшими кластерами и поверхностью компактного металла

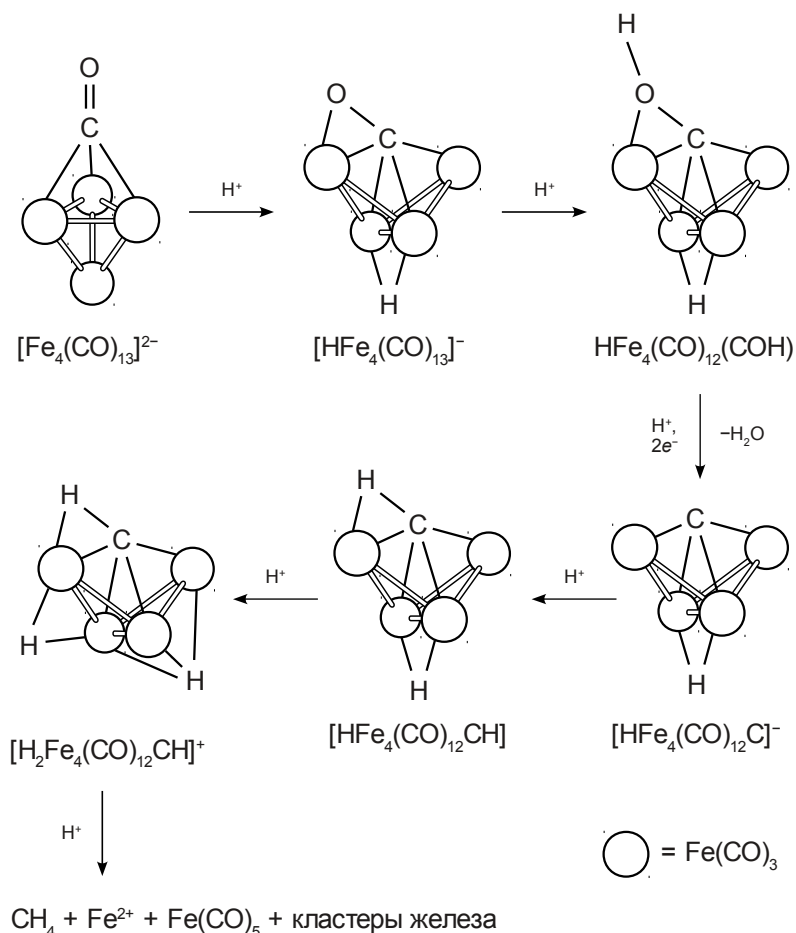


Рис. 75. Схема восстановления CO до CH₄ на комплексе [Fe₄(CO)₁₃]²⁻

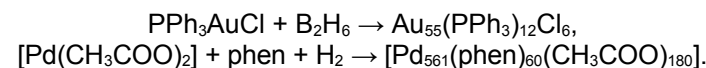
Так, симметричное центрирование четырех из восьми граней октаэдра приводит к «супертетраэдрическому» остову, на серединах всех ребер которого находятся атомы металла (например, в [Os₁₀C(CO)₂₄]²⁻). Расположение атомов Os напоминает мотив ABC в КПУ-упаковке (рис. 76). Еще более отчетливо мотивы металлической упаковки прослеживаются в семействе кластеров родия Rh₁₃–Rh₂₂, где шапочные атомы центрируют грани центрального кубооктаэдра Rh₁₃. При этом возникают фрагменты ГПУ или ОЦК-решеток. По-видимому, лигандное окружение и заряд влияют на

тип упаковки атомов металла в таких кластерах: для Rh₂₂ (рис. 76) реализуется как ГПУ-тип (в [Rh₂₂(CO)₃₇]⁴⁻), так и ОЦК (в гидридном кластере [Rh₂₂(CO)₃₅H_x]⁵⁻, *x* точно не установлено). Ни один из этих кластеров не подчиняется правилам Уэйда–Мингоса: это означает, что большие кластеры способны претерпевать изменения в геометрии, независимо от числа кластерных валентных (или скелетных) электронов. Пропадает и различие между треугольными и нетреугольными гранями в смысле влияния на число скелетных электронов полиэдра, а сами эти числа не предсказываются ни одной из существующих теоретических схем. Для кластеров еще большего размера (рис. 77) фрагмент решетки компактного металла имеет явную тенденцию принимать сферическую форму, что наряду с другими причинами вызвано необходимостью минимизации внешней поверхности полиэдра (т. е. некоего аналога «поверхностного натяжения»). Кластер [Pt₃₈(CO)₄₄]²⁻ представляет собой по своим размерам наночастицу (1,1 нм). Другая причина вариальности мотивов упаковки атомов металла внутри больших кластеров связана с жесткостью лигандной оболочки. Например, в кластере [Ga₁₈(‘Bu₂P)₁₀]³⁻ (рис. 78) упаковка атомов Ga такая же, как в аллотропной модификации GaII, а в кластере [Ga₁₈(‘Bu₃Si)₈] (рис. 79) — как в структуре β-Ga. Причина различий в том, что в первом случае имеется 60 метильных групп, а во втором вокруг металлоостова такого же размера — 72 группы, которые не могут сблизиться на расстояние, меньшее суммы вандер-ваальсовых радиусов, и играют роль «внешнего давления». В структуре [Ga₂₂(‘Bu₃Si)₈] (рис. 79) атомы металла чувствуют себя более свободно и располагаются так же, как в модификации GaIII.

Для так называемых «гигантских кластеров», содержащих несколько десятков или даже сотни атомов, можно предположить, что металлический остов должен все более приближаться по расположению атомов к упаковке в соответствующем компактном металле (типа ГЦК или ГПУ). Если учесть, что каждый внутренний металл должен иметь 12 соседей, то число атомов металла в таких упаковках можно определить по формуле

$$N = 1 + \sum_{k=1}^n (10k^2 + 2),$$

где *n* — число слоев вокруг центрального атома металла. Тогда устойчивыми могут быть последовательно 55 (*n* = 2), 147, 309, 561, 923-ядерные кластеры (рис. 80). Пока известны только единичные представители таких гигантских кластеров, которые можно рассматривать уже и как наночастицы металла, окруженные лигандами у поверхности. Они получают восстановлением соответствующих моноядерных комплексов:



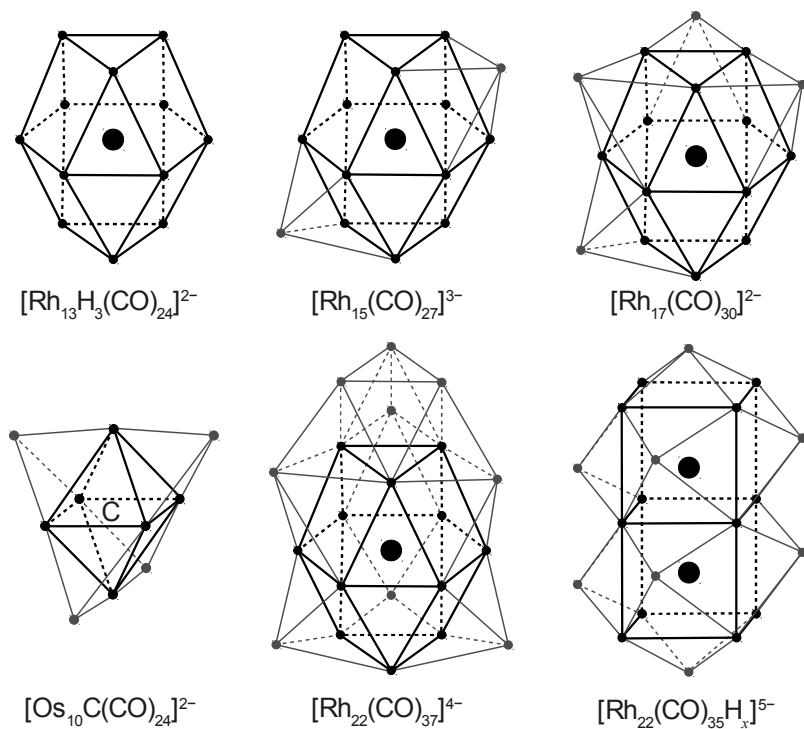


Рис. 76. Строение больших кластерных комплексов осмия и родия (Rh_{13} – Rh_{22})

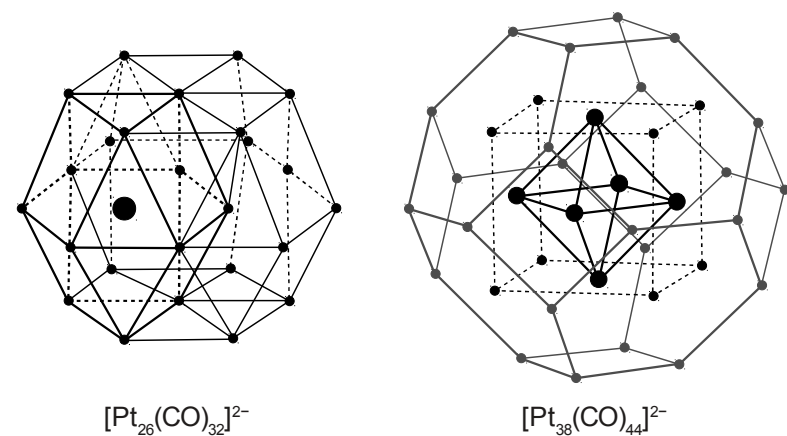


Рис. 77. Строение больших кластерных комплексов платины (Pt_{26} и Pt_{38})

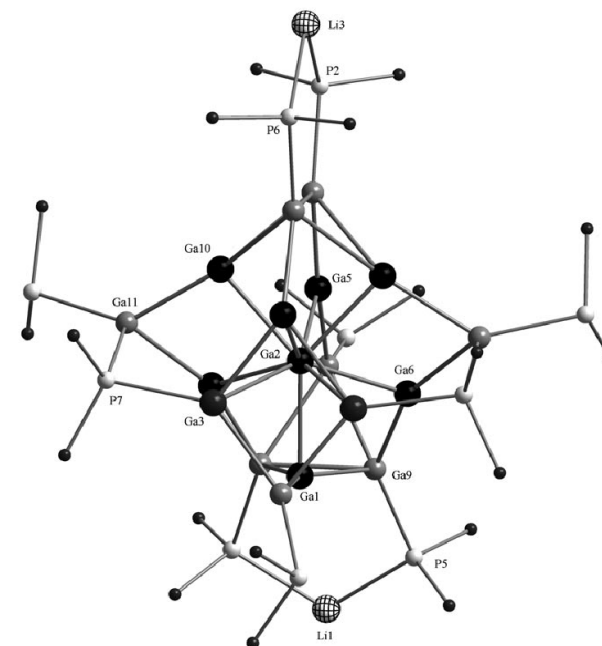


Рис. 78. Строение кластерного комплекса $[\text{Ga}_{18}(\text{Bu}_2\text{P})_{10}]^{3-}$

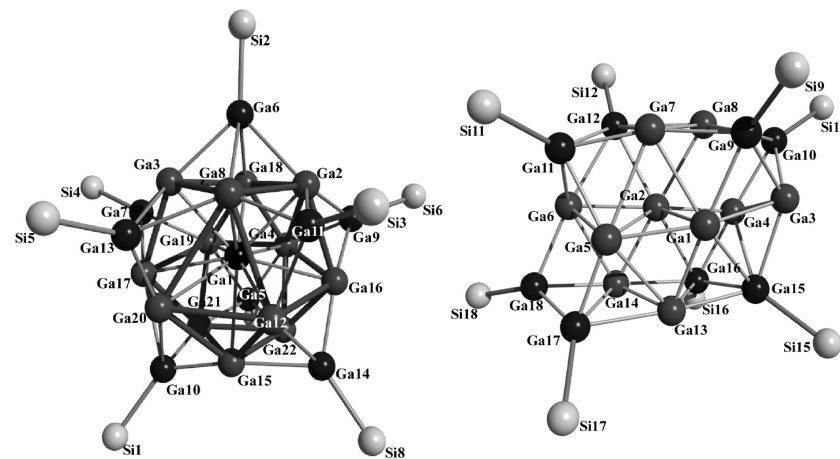


Рис. 79. Строение кластеров $[\text{Ga}_{18}(\text{Bu}_3\text{Si})_8]$ (слева) и $[\text{Ga}_{22}(\text{Bu}_3\text{Si})_8]$ (справа)



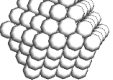
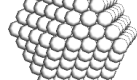
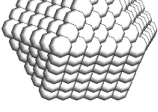
Кластер					
Число слоёв	1	2	3	4	5
Число атомов	M_{13}	M_{55}	M_{147}	M_{309}	M_{561}
Доля атомов на поверхн.	92%	76%	63%	52%	45%

Рис. 80. Строение гигантских кластеров

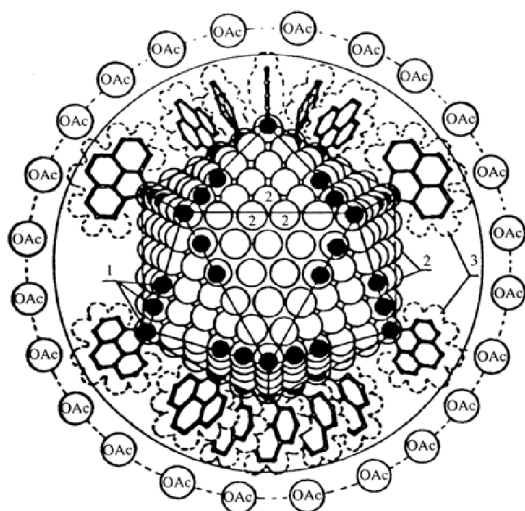


Рис. 81. Гигантский кластер Варгафтика – Моисеева

Гигантский кластер палладия (кластер Варгафтика – Моисеева — по имени ученых, впервые его получивших в СССР в середине 1980-х гг.) содержит в самом внешнем слое 252 атома (рис. 81). Размещение 60 лигандов и 180 ацетатных остатков оставляет еще достаточно места на поверхности кластера для координации малых молекул и субстратов. Так, показано, что на воздухе дополнительно координируется до 180 молекул кислорода и при этом еще около 20 атомов Pd на поверхности сохраняют

вакантные координационные места. Не удивительно поэтому, что этот кластер катализирует ряд важных реакций, таких как конденсацию ацетальдегида в этилацетат и окисление этилена в винилацетат (окислительное ацетоксилирование, рис. 82).

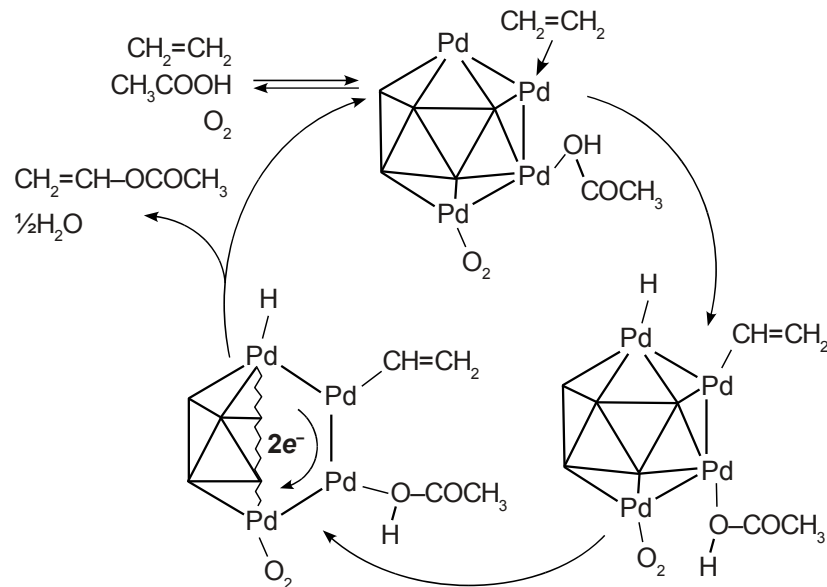


Рис. 82. Схема окисления этилена на кластере Варгафтика–Моисеева

Синтез гигантских кластеров может быть основан на реакциях восстановления или диспропорционирования, которые в обычных условиях протекают с образованием металлической фазы. Если ввести подходящие лиганды, они будут координироваться к поверхности частиц из нескольких атомов металла и предотвращать их «слипание» в металлическую фазу. Например, Pd(0) дает устойчивые комплексы с фосфинами ($[PdL_4]$), но не с CO (в отличие от $Ni(CO)_4$ карбонил Pd неустойчив и разлагается с выделением металла): в отсутствие фосфинов CO быстро восстанавливает соли Pd(II) до металла. В присутствии фосфинов можно контролировать этот процесс на разных стадиях. Варьируя соотношение CO/фосфин, основность и размеры (конический угол) фосфина, а также его доступность для координации путем связывания в фосфониевую соль добавлением сильной кислоты (CF_3COOH), можно селективно изолировать кластеры с 3 (треугольник), 4 («бабочка» или тетраэдр), 5, 7, 10, 23, 38 и даже 145 ато-

мами Pd! Кластер еще большего размера, содержащий 165 атомов (157 атомов палладия и 8 атомов платины), был получен совсем недавно, в 2007 г. Его строение можно описать как центрированный икосаэдр, вокруг которого «наращено» несколько слоев (рис. 83). Важно подчеркнуть, что икосаэдр, в отличие от кубооктаэдра, никогда не выделяется в качестве структурного фрагмента структуры свободного металла, так как обладает некристаллографической осью 5-го порядка. В то же время кластер $[\text{Pt}_8\text{Pd}_{157}(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}]$, представляющий собой гигантскую молекулу, не имеет таких запретов для расположения атомов металла в своей структуре.

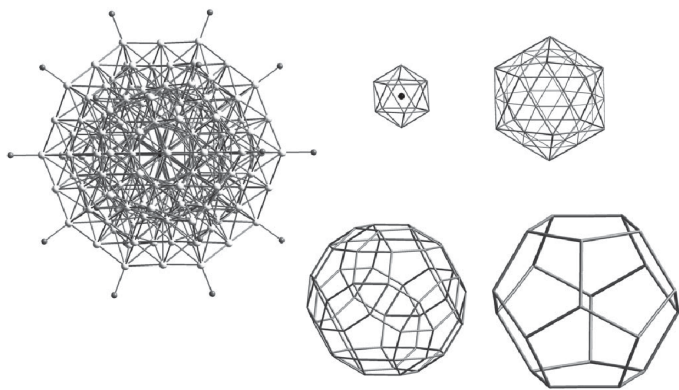
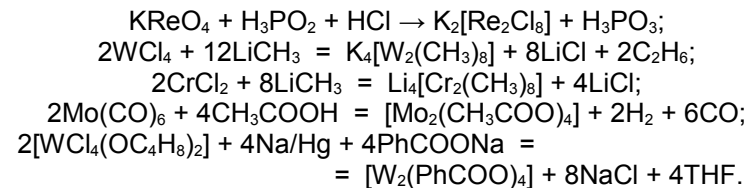


Рис. 83. Строение гигантского кластера $\text{Pt}_8\text{Pd}_{157}(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}$ (фенильные заместители при PPh_3 и лиганды CO не показаны)

Кластеры переходных металлов с π -донорными лигандами

До сих пор мы рассматривали так называемые низковалентные кластеры, образованные металлами в низкой степени окисления с π -акцепторными лигандами сильного поля (карбонилы, фосфины). Существует другое обширное семейство кластеров, в которых атомы металла находятся в положительных степенях окисления и координированы преимущественно π -донорными лигандами (галогениды, карбоксилаты, амиды, алкоксиды). Первый пример соединения такого типа — каломель, Hg_2Cl_2 — известна по крайней мере с XII в., в то время как соединения со связями $\text{Cd}-\text{Cd}$ и $\text{Zn}-\text{Zn}$ были получены недавно (последние — лишь несколько лет назад). Рассмотрим образование связей металл–металл в биядерных соединениях такого типа. При этом следует иметь в виду, что мы имеем дело с лигандами слабого и среднего поля, к комплексам с которыми неприменимо правило 18 электронов. Рассмотрим простейший случай, когда у октаэдра

ML_6 удалена одна вершина и два фрагмента связаны связью металл–металл: $\text{L}_5\text{M}-\text{ML}_5$. Более того, для простоты рассмотрения удалим лиганды, находящиеся в *транс*-положении к связи $\text{M}-\text{M}$ (как правило, обладающей сильным *транс*-влиянием). По сути, мы получим два «наложенных» друга на друга квадрата ML_4 в заслоненной конформации. Все d -орбитали, кроме высоколежащей $d_{x^2-y^2}$, используемой для связи с лигандами, способны перекрываться друг с другом: d_{z^2} — по σ -типу, d_{xz} и d_{yz} — по π -типу, d_{xy} — по δ -типу (рис. 84). Таким образом, максимальная кратность связи может быть равна 4, что достигается в ряде комплексов Tc , Re , Cr , Mo , W . При этом становится понятной заслоненная конформация таких комплексов, поскольку только она обеспечивает перекрывание по δ -типу. Как удаление электронов с δ -МО, так и заполнение ими более высоколежащего δ^* -уровня будет приводить к понижению порядка связи: в анионе $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ он равен 2,5, а в $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ — 3. Тройная связь между атомами рения существует, по-видимому, в газообразном ReF_4 , который образует димерные молекулы Re_2F_8 . В ряде случаев для стабилизации таких комплексов требуются специальные мостиковые лиганды типа карбоксилатов, способные образовывать пятичленный цикл с участием двух атомов металла. Сюда относятся, помимо карбоксилатов, сульфат, карбонат, фосфат, амидинаты $\text{RC}(\text{NR}')_2$, а также депротонированные α -окси- и аминопиридины. Стабилизация мостиковым лигандом особенно необходима в случае $3d$ -металлов, у которых d -орбитали менее диффузны, чем у их более тяжелых аналогов, и их эффективное перекрывание происходит на таких расстояниях, на которых одновременно возрастает энергия межлигандного отталкивания. Например, $[\text{Cr}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ неизвестен, в то время как ацетат и карбонат образуют устойчивые $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{4-}$ (известен с середины XIX века) и $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4]^{4-}$. Аналогично $\text{Rh}(\text{II})$ в присутствии ионов Cl^- диспропорционирует на $\text{Rh}(\text{III})$ и $\text{Rh}(0)$, в то время как $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ был первым устойчивым комплексом Rh в этой степени окисления (получен также аквакомплекс $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$). Для ванадия вообще неизвестны соединения со связью $\text{V}-\text{V}$ без мостиковых лигандов. На рис. 85 показан пример стабилизации комплекса с тройной связью $\text{V}-\text{V}$ с использованием дитоллилформамидинатных лигандов. Биядерные соединения такого типа могут быть получены различными способами:



Возможно получение и гетерометаллических комплексов, например, со связями Cr–Mo или Mo–W (схема 95). В роли мостиковых лигандов могут выступать и нуклеиновые основания, например, аденин. В случае, если они встроены в структуру ДНК, их координация может приводить к резкому изменению конформации спирали ДНК, что делает этот класс соединений перспективным с точки зрения поиска эффективных противоопухолевых препаратов.

Задача 115. Определите кратность связи в гетероядерном комплексе $[(\text{TPP})\text{MoRe}(\text{OEP})]^+$ (TPP — тетрафенилпорфирин, OEP — октаэтилпорфирин).

Задача 116. Определите кратность связи Mo–Mo в комплексе $[(\text{'BuO})_4\text{Mo}_2(\mu\text{-F})_4\text{Mo}_2(\text{O'Bu})_4]$.

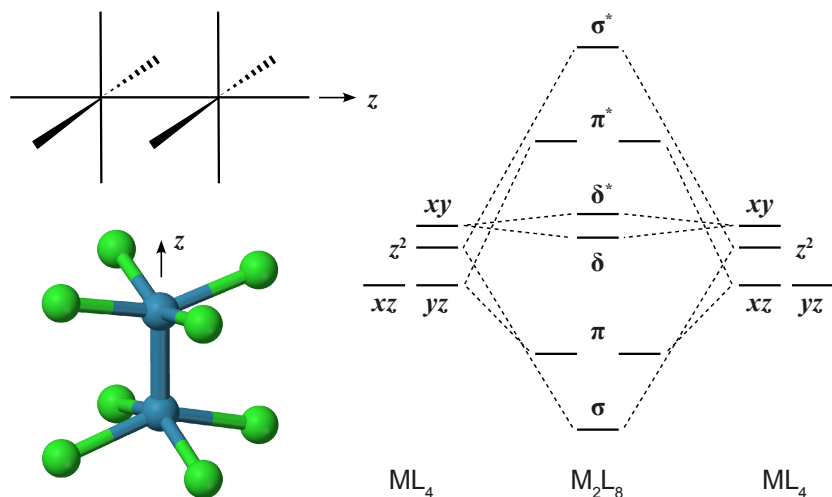


Рис. 84. Диаграмма молекулярных орбиталей для комплексов M_2L_8

Биядерные карбоксилаты родия $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4]$ обладают противоопухолевой активностью, а также являются катализаторами ряда реакций, например, окисления алкенов до эпоксидов кислородом.

Можно, соединив вместе несколько амидиновых фрагментов, сконструировать лиганды, способные стабилизировать цепочки из нескольких атомов металла. Например, дипиридиламидный лиганд используется для создания линейных цепочек из трех атомов (рис. 86). По тому же прин-

ципу конструируются лиганды для создания цепочек из 5, 7 и 9 атомов металла.

Задача 117. Предложите механизм реакции аминопиридина с 2,6-дибромпиридином, катализируемой $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ — комплексом Pd(0) с дибензилиденацетоном ($\text{dba} = \text{PhCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}$).

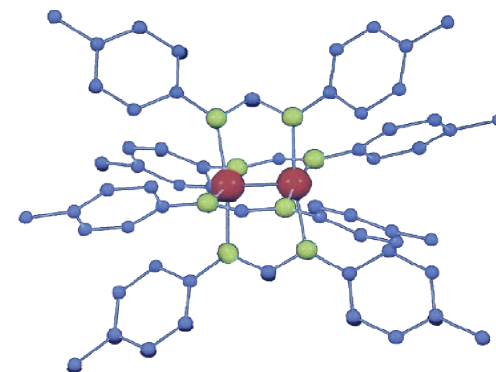
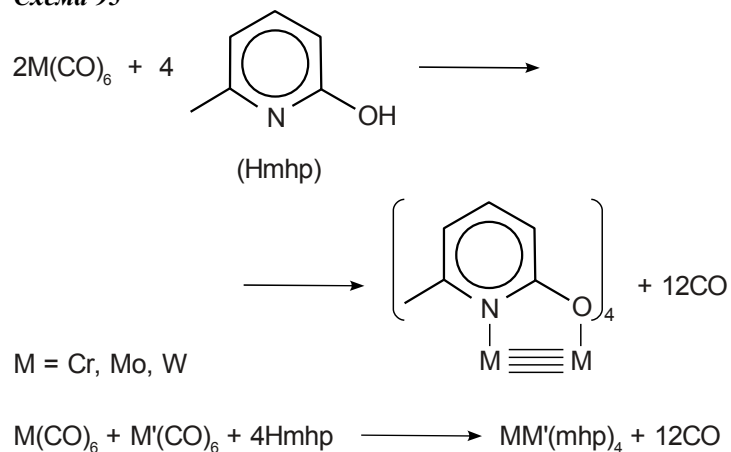


Рис. 85. Строение комплекса $[\text{V}_2(\text{TolNCNTol})_4]$

Схема 95



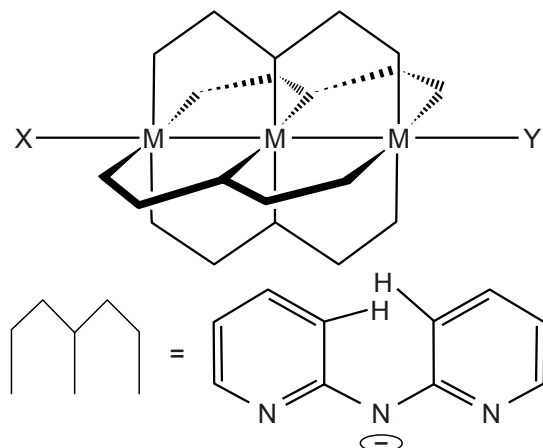


Рис. 86. Строение линейных трехъядерных комплексов с дипиридиламидными лигандами

Другой тип биядерных комплексов, в которых возможно возникновение связи М–М, образуется конденсацией двух октаэдров по ребру (тип M_2L_{10}). Поскольку каждый атом металла по-прежнему окружен шестью лигандами, для связывания М–М доступны только орбитали набора t_{2g} , как раз ориентированные по центру граней октаэдра. При этом максимальный порядок связи равен 3 — образуется одна σ , одна π и одна δ -МО (рис. 87). Такой тип комплексов характерен для 4d и 5d переходных металлов (второй и третий переходный ряды) с электронными конфигурациями металлов от d^1 до d^5 . В комплексах Rh(III) и Ir(III) с электронной конфигурацией d^6 заполнены как все связывающие, так и все разрыхляющие орбитали, и связывание М–М отсутствует. Для элементов первого переходного ряда образование таких комплексов нехарактерно, так как компактные 3d-орбитали для эффективного перекрывания требуют сближения атомов металла на слишком короткое расстояние, чему препятствует межлигандное отталкивание. Слишком высокая степень окисления металла (+V и выше) также дестабилизирует связывание М–М по электростатическим причинам: в димерных молекулах Mo_2Cl_{10} (d^1-d^1) и Re_2Cl_{10} (d^2-d^2) связывание металл–металл отсутствует. Напротив, при переходе к сильным π -донорным лигандам (O^{2-} , N^{3-} , S^{2-}), понижающим формальный положительный заряд на металле, образование связей М–М становится возможным и для высоких степеней окисления, например, в аквакомплексах $[Mo_2O_2(\mu-O)_2(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mo_2S_2(\mu-O)_2(H_2O)_6]^{2+}$, $[Tc_2N_2(\mu-O)_2(H_2O)_6]^{2+}$ образуются одинарные связи между атомами металла.

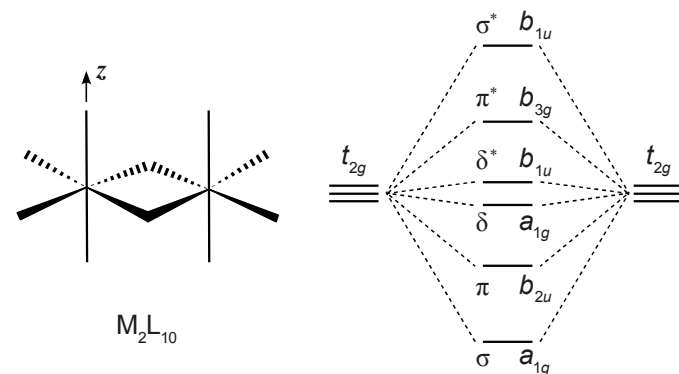


Рис. 87. Диаграмма молекулярных орбиталей для комплексов M_2L_{10}

Третий вариант (рис. 88) образования связей металл–металл реализуется в димерах M_2L_6 и M_2L_9 (тип M_2L_9 можно представить как $M_2L_6 + 3$ дополнительных мостиковых лиганда, два конденсированных по грани октаэдра). Для связывания М–М доступны только орбитали набора t_{2g} , как раз ориентированные по центру граней октаэдра. Свойства симметрии таковы, что на этот раз набор t_{2g} образует одну σ и две вырожденные π -орбитали. Таким образом, максимальный порядок связи равен 3 и достигается для конфигурации d^3 (чаще всего Mo(III), W(III)). Это реализуется в нейтральных молекулах M_2L_6 ($M = Mo, W$; $L =$ амид, оксид, алкильная группа), которые образуются, например, в реакции соответствующих литиевых солей с WCl_6 , сопровождающихся восстановлением (возможно, по механизму β -элиминирования):

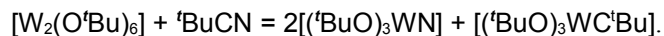


Известна большая серия галогенидных анионных комплексов $[M_2X_9]^{n-}$. В случае, когда М — переходный металл второго и третьего ряда, образуется предсказываемая рассмотренной выше схемой МО связь металл–металл. В случае же 3d-элементов, например, в $[Cr_2Cl_9]^{3-}$, связывание металл–металл отсутствует, и атомы Cr находятся гораздо дальше друг от друга, чем большие по размеру атомы вольфрама в $[W_2Cl_9]^{3-}$, в котором реализуется тройная связь. Алкоголяты типа $[M_2(OR)_6]$ ($M = Mo, W$) с тройной связью металл–металл особенно интересны своей способностью вступать в разнообразные химические превращения, в которых меняется порядок связи металл–металл. Реакция с алкинами в мягких условиях приводит

к тримеризации последних с образованием аренов. Иногда наблюдается метатезис тройной связи М–М и С–С, приводящий к карбиновым комплексам, возможно, через промежуточный комплекс с тетраэдрическим остовом M_2C_2 :



В реакции с нитрилами расщепляется тройная связь азот–углерод с образованием смеси нитридного и карбинового комплексов:



Реакция с СО проходит через первоначальное образование карбонильного комплекса, а избыток СО приводит к диспропорционированию с образованием $[Mo(CO)_6]$ и $[Mo(OR)_4]$ (схема 96).

Задача 118. В реакции $[Mo_2(C_2H_5)_2(NMe_2)_4]$ с CO_2 образуется C_2H_6 , C_2H_4 и $[Mo_2(O_2CNMe_2)_4]$. Определите кратность связи Мо–Мо в обоих комплексах. Какой механизм разрыва связи Мо–С приводит к образованию смеси этана и этилена?

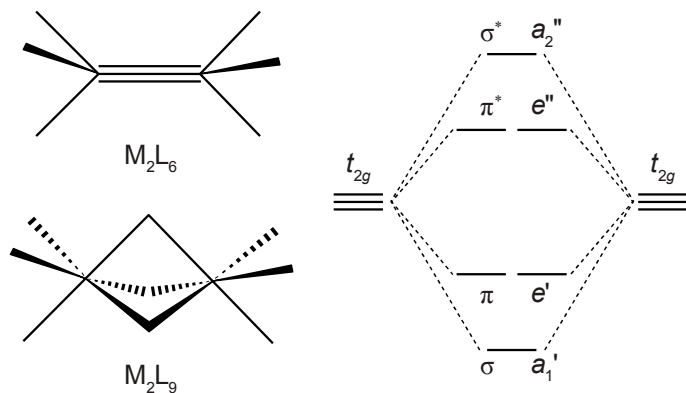
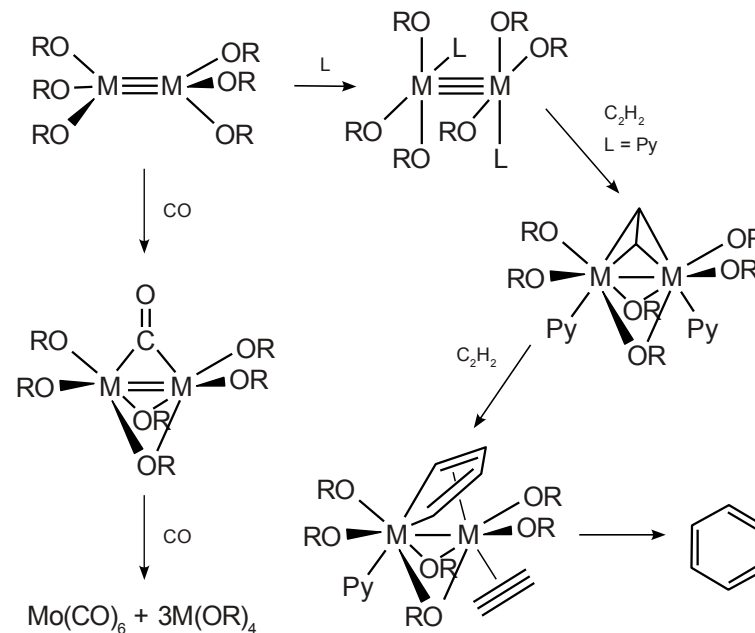


Рис. 88. Диаграмма молекулярных орбиталей для комплексов M_2L_6 и M_2L_9

Схема 96



Хотя еще в 1977 г. квантово-химические расчеты показали, что в димерной молекуле Mo_2 должна существовать шестерная связь металл–металл с электронной конфигурацией $1\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 2\sigma^2$ (рис. 89), до 2005 г. соединения со связью металл–металл, кратность которой превышала бы 4, не были известны. Стабилизировать безлигандные молекулы Mo_2 по очевидным причинам проблематично, но возможно существование молекул $RMMR$ с пятерной связью металл–металл. При этом s-орбитали, перекрывание которых дает слабосвязывающую орбиталь 2σ в Mo_2 , используются для создания двух связей М–R. В 2005 г. восстановлением арильного производного Cr(II) $[Ar^*CrCl]_2$ продуктом внедрения калия в графит (KC_8) было получено первое соединение такого типа с пятерной связью хром–хром ($Ar^*CrCrAr^*$, рис. 90). Все пять d-орбиталей задействованы в образовании связи Cr–Cr (рис. 91).

Из предсказанных «экзотических связей» можно еще отметить кратные связи в биядерных комплексах $[M_2X_8]^{2-}$ ($M = U, Np, Pu$), в которых σ -, π - и δ -связи должны образовываться прямым перекрыванием f-орбиталей соответствующей симметрии. Например, конфигурация f^3 для U^{3+} должна дать тройную связь в $[U_2Cl_8]^{2-}$. Такие комплексы до сих пор не получены. Вме-

сто этого U(III) и его аналоги предпочитают образовывать комплексы с мостиковыми лигандами и высокими координационными числами (8 и 9).

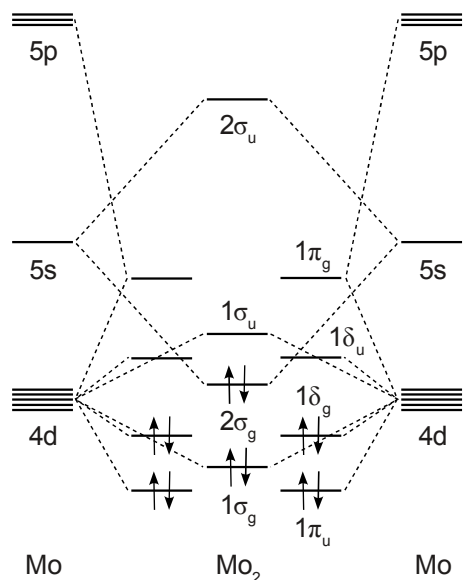


Рис. 89. Диаграмма молекулярных орбиталей димера Mo_2

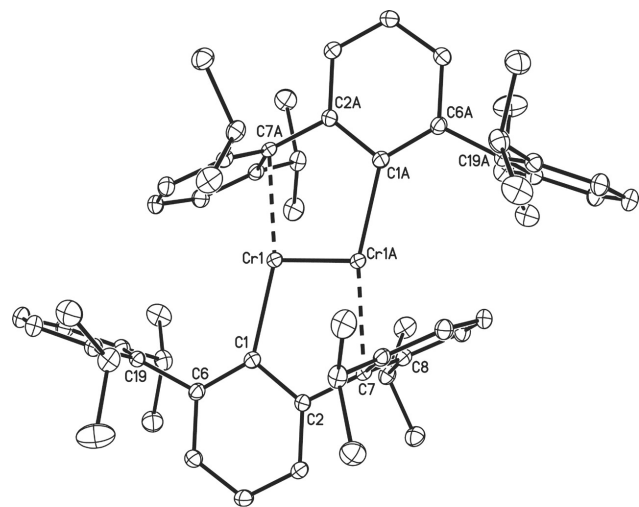


Рис. 90. Строение комплекса хрома с пятерной связью хром–хром

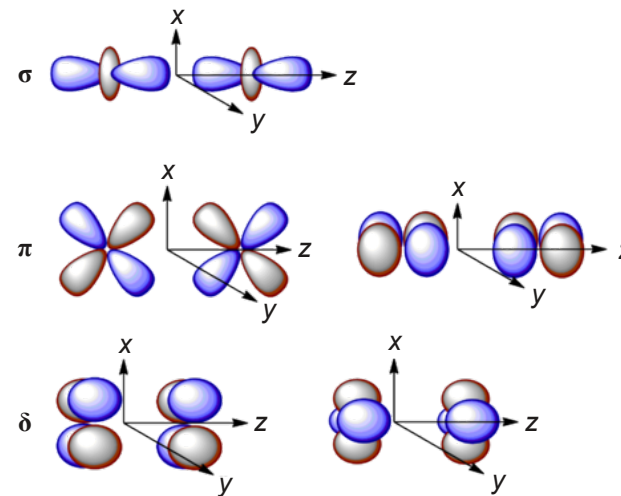


Рис. 91. Орбитали, участвующие в образовании пятерной связи хром–хром

Большое семейство кластерных комплексов можно получить, если взять за основу плоскоквадратный фрагмент $\{\text{MX}_4\}$ (X — галоген или халькоген) и конденсировать шесть таких фрагментов таким образом, чтобы атомы металла образовали октаэдр. При этом возможно два варианта: либо 12 атомов X становятся μ_2 -мостиковыми и располагаются над 12 ребрами октаэдра, либо 8 атомов X становятся μ_3 -мостиковыми («шапочными») и располагаются над 8 гранями октаэдра (рис. 92). Кластеры первого типа характерны для металлов начала переходных рядов (группы 3–5), а кластеры второго типа для металлов групп 6–9. Вакантное координационное место у каждого атома металла в таких октаэдрических кластерах занимает различные лиганды. Особый и интересный тип кластеров встречается в низших галогенидах Ti, Zr, Hf, Sc, Y и лантаноидов. У этих элементов слишком мало электронов (в случае лантаноидов f-электроны никогда не участвуют в связывании), чтобы обеспечить связывание M–M в таких кластерах, и они образуются только в том случае, если происходит включение в полость дополнительного атома Z, образующего связи Z–Zr (или Z–Ln), которые стабилизируют октаэдрическую структуру. При этом природа Z может быть самой разной — от атома H вплоть до Pt и Au! Примерами комплексов такого типа являются $[\text{Zr}_6(\mu_6\text{-N})(\mu_2\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]^{3-}$ и $[\text{Ti}_6(\mu_6\text{-C})(\mu_2\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]$. В случае еще более бедных электронами элементов 3-й группы возможна дальнейшая конденсация октаэдров: например, в струк-

туре $Y_{16}Ru_4I_{20}$ тетраэдр Ru_4 окружен 16 атомами иттрия (рис. 93). Такие кластеры часто встречаются в бинарных и тройных галогенидах различной стехиометрии, не подчиняющейся простым валентным соотношениям. При этом отношение X/M может быть меньше требуемых 18 (для кластеров первого типа) или 14 (для кластеров второго типа). В этих случаях между кластерными ядрами образуются галогенидные мостики, приводящие к образованию чрезвычайно инертных слоистых и каркасных координационных полимеров (рис. 94). Кластеры второго типа наиболее характерны для Mo, W и Re. Хорошо известный с середины XIX века дихлорид молибдена относится к кластерам этого типа. Поскольку $Cl/Mo = 12$, координационное насыщение атомов молибдена достигается связыванием октаэдров $\{Mo_6Cl_8\}$ в слои четырьмя мостиковыми атомами хлора, а два атома хлора остаются терминальными. Аналогично устроены бромид и иодид молибдена, а также их вольфрамовые аналоги. При еще меньшем числе лигандов связывание кластеров происходит за счет μ_3 -мостиковых атомов, как это имеет место в так называемых фазах Шевреля $M'Mo_6Q_8$ ($Q = S, Se, Te$; рис. 95). Такой тип связывания приводит к возникновению контактов между соседними кластерными единицами, достаточных для делокализации электронов с образованием зоны проводимости, что приводит даже к проявлению сверхпроводящих свойств у многих представителей этого класса соединений.

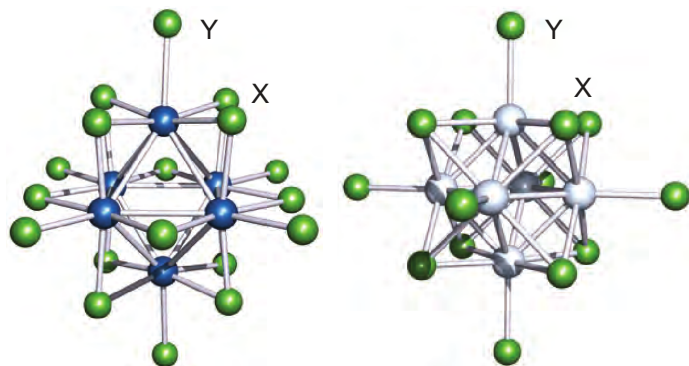


Рис. 92. Строение комплексов $M_6X_{12}Y_6$ (слева) и $M_6X_8Y_6$ (справа)

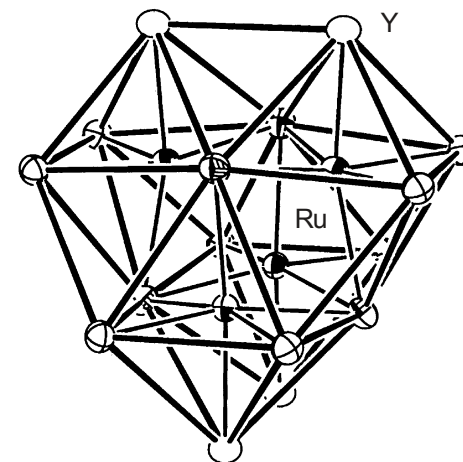


Рис. 93. Строение металлоостова в комплексе $Ru_4Y_{16}I_{20}$

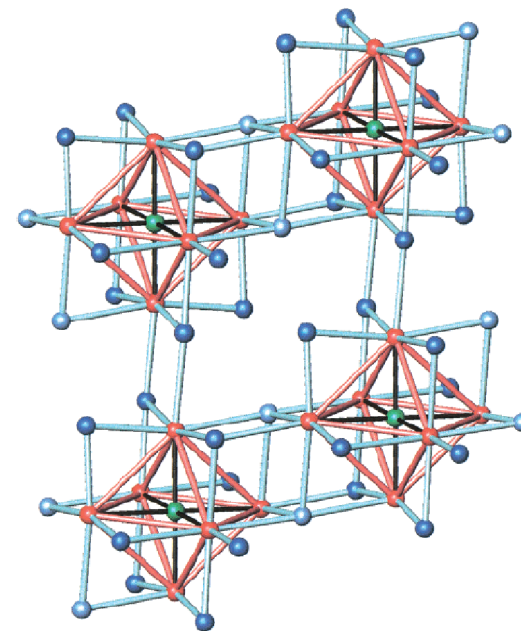


Рис. 94. Фрагмент кристаллической структуры полимерного Pr_6RuBr_{10}

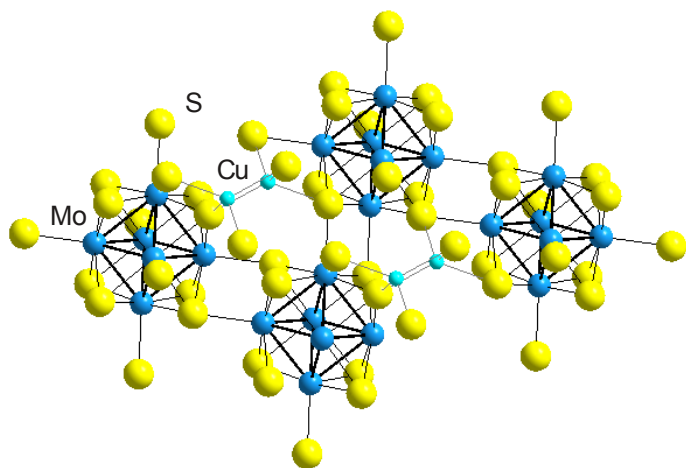


Рис. 95. Фрагмент кристаллической структуры полимерного CuMo_6S_8

Для того, чтобы химические формулы могли отражать строение кластеров со сложной структурой, в которой кластерные ядра связаны между собой мостиковыми лигандами, был разработан простой способ (способ Шефера). За основу берется изолированный кластерный анион, в простейшем случае $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_6]^{2-}$ или $[\text{Ta}_6(\mu_2\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$. Лиганды, которые являются мостиковыми, помечаются символом *i* (от нем. inner — «внутренний»), а концевые (терминальные) — символом *a* (от нем. ausser — «внешний»). Мы можем записать соответственно $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\text{Ta}_6(\mu_2\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$. Тогда формулу соединения $\text{NaMo}_6\text{Cl}_{13}$, в котором октаэдры связаны в бесконечные цепочки атомами Cl при противоположных вершинах, следует записать как $\text{Na}[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i\text{Cl}_4^a\text{Cl}_{2/2}^a]^{2-}$. Структура $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ запишется как $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i\text{Cl}_2^a\text{Cl}_{4/2}^{a-a}]$. Запись *a-a* означает, что мостиковый лиганд занимает место терминального в обоих кластерных ядрах, которые он соединяет.

Задача 119. Изобразите структуру кластера Nb_6I_{11} , который описывается по Шеферу следующей формулой: $[\text{Nb}_6\text{I}_8^i\text{I}_{5/2}^{a-a}]$.

Ситуация усложняется, когда лиганды типа *i* тоже участвуют в межкластерном связывании. Например, фазы Шевреля описываются по Шеферу формулой $\text{Mo}_6\text{Q}_2^i\text{Q}_{5/2}^{i-a}\text{Q}_{6/2}^{a-i}$.

Задача 120. Изобразите строение кластеров: а) Nb_6F_{15} и $[\text{Th}_6(\text{M})\text{Br}_{15}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), которые относятся к типу $\text{M}_6\text{X}_{12}^i\text{X}_{6/2}^{a-a}$; б) $[\text{Zr}_6(\text{Be})\text{Cl}_{12}]$ (тип $\text{M}_6\text{X}_6^i\text{X}_{6/2}^{i-a}\text{X}_{6/2}^{a-i}$).

Поскольку и галогенид- и халькогенид-ионы не являются лигандами сильного поля, правило 18 электронов и связанные с ним правила Уэйда – Мингоса неприменимы для подсчета «магического числа» электронов, необходимых для стабильности кластера. На самом деле для кластеров первого типа (M_6X_{12}) достаточно 14 кластерных скелетных электронов (при этом еще два могут занимать слаборазрыхляющую орбиталь). Для кластеров второго типа (M_6X_8) характерно наличие 24 скелетных электронов, но в целом кластерная структура оказывается стабильной (в ряде случаев) начиная с 19 кластерных скелетных электронов (рис. 96). Такая «гибкость», возможность сохранения структуры при потере или присоединении нескольких электронов позволяют рассматривать октаэдрические кластеры как настоящие «электронные резервуары». На рис. 97 показано заполнение МО в кластерах первого типа с включенным атомом. В случае непереходного металла число кластерных скелетных электронов равно 14, поскольку как s-, так и p-орбитали взаимодействуют с подходящими по симметрии орбиталями кластера a_{1g} и t_{1u} . В случае переходных металлов (p-орбитали лежат высоко и t_{1u} уровень с ними не смешивается) электроны поставляются на уровни a_{1g} и t_{2g} , а с учетом e_g -орбиталей центрального атома требуется 18 кластерных скелетных электронов.

Могут образовываться еще более сложные структуры путем конденсации октаэдров в бесконечные цепи по противолежащим ребрам (как это имеет место с фрагментами Nb_6O_{12} в $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$), или по противолежащим граням, как это имеет место, например, с конденсацией октаэдров Mo_6X_8 в тройных халькогенидах $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{X}_6$ (M — одновалентный металл: Ag, K, Tl; X = S, Se, Te). Могут образовываться еще более сложные структуры, например, с двойными цепочками из октаэдрических кластеров.

Химия кластерных соединений представляет собой активно развивающуюся область, которая интегрирует традиционные области химии — химию каркасных органических молекул и металлоорганических молекул, химию координационных соединений в низких степенях окисления, био-неорганическую химию, химию твердого тела.

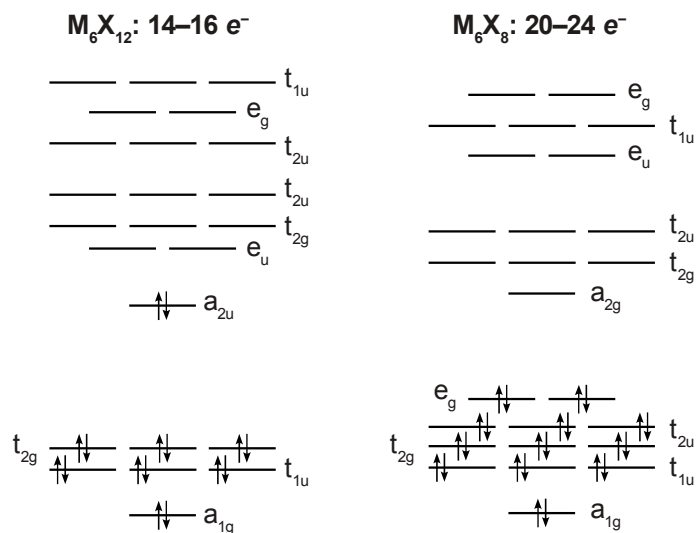


Рис. 96. Диаграммы молекулярных орбиталей для комплексов M_6X_{12} и M_6X_8

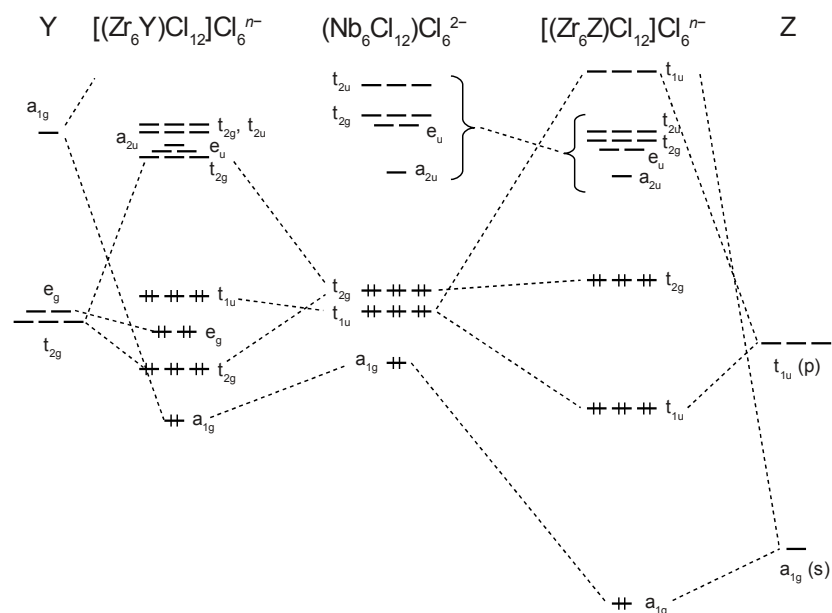


Рис. 97. Диаграммы молекулярных орбиталей для кластеров $[M_6(\mu_6-X)Cl_{12}]Cl_6^{n-}$

Список литературы

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.
2. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3: Химия переходных элементов.
4. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989. Т. 1, 2.
5. Губин С. П., Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл–углерод. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.
6. Губин С. П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
7. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
8. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия: в 4 ч. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. Ч. 4.
9. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия: в 2 т. М.: Мир, 2009.
10. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ, 2011.

Учебное издание

**Соколов Максим Наильевич,
Самсоненко Денис Геннадьевич**

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ **Ч. II: Металлоорганические соединения, катализ с участием** **комплексов переходных металлов, кластерные соединения**

Учебное пособие

Редактор *Е. П. Войтенко*

Подписано в печать 20.12.2011 г.
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 12,1. Усл. печ. л. 11,25. Тираж 100 экз.
Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.