

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГАНДОВ В ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(IV)

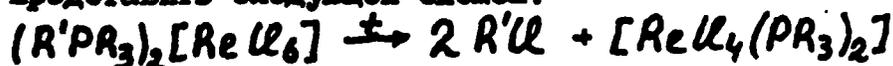
К. В. КОТЕГОВ, Э. А. ЛОВЧИКОВА, Ю. Н. КУКУЛИКИН
Технологический институт имени Ленсовета, 198013,
Ленинград, СССР

Исследована твердофазная термически инициируемая андерсоновская перегруппировка октаэдрических комплексов рения(IV) состава $(LH)_2[ReX_6]$, содержащих во внешней сфере протонированные третичные фосфины, имидазол и его производные. Замещение галогенидных лигандов фосфинами протекает в одну стадию, а аминами — в две стадии. Это различие объяснено большим транс-влиянием фосфинов по сравнению с аминами. Обнаружена корреляция между основностью фосфинов и температурой начала перегруппировки.

Координированные фосфины в комплексах рения(IV) состава $[ReCl_4(PR_3)_2]$ при нагревании в атмосфере воздуха подвергаются внутрисферному окислению. Впервые показано, что процесс окисления смешанных алкиларилфосфинов в твердой фазе протекает с внедрением кислорода как в связь

$Re-P$, так и в связь $P-C$ алиф.

Выявлен новый тип твердофазного термического превращения октаэдрических соединений с четвертичными фосфинами, который можно рассматривать как разновидность андерсоновского замещения. Суть превращения состоит в том, что карбокатион R' , входящий в состав четвертичного фосфина, взаимодействует с хлоридным ионом комплексного аниона $[ReCl_6]$ и удаляется из твердой фазы в виде $R'Cl$ или его продуктов разложения. Образовавшиеся вакантные места заполняются нейтральными молекулами фосфинов PR_3 . Эту реакцию в общей форме можно представить следующей схемой:



В андерсоновской перегруппировке роль карбокатиона R' играет протон.

Обсуждается механизм указанных превращений.