

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ σ-КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Г.А.РАЗУВАЕВ, Л.И.ВЫШНСКАЯ, В.Н.ЛАТЯЕВА
Институт химии АН СССР, г.Горький,
ул. Тропинина, 49, 603600, СССР

В данной работе проведено сравнение реакционной способности σ-комплексов титана и ванадия, содержащих σ-заместители: Me, CH₂Ph, CH₂SiMe₃, Me₃C, C₆F₅.

На примере соединений R_nM, R_{n-ш}MX_ш, R_{n-ш}MCr_ш (X=Hal, OR, асао; n=4,3,2; ш=1,2,3) изучены реакции комплексообразования и внедрения малых молекул (CO, CO₂, S, Se).

Всем исследованным σ-производным независимо от валентности переходного металла присуща способность к комплексообразованию, в процессе которого происходит расширение координационной сферы атома металла. Рассмотрены особенности превращения получающихся комплексов в зависимости от природы моно- и полидентатных лигандов.

Изучено постадийное внедрение оксида и диоксида углерода по σ-связи M-C, а также элементарных серы и селена по σ-связи V-O. Показано, что на механизм реакций внедрения оказывают большое влияние электронная конфигурация, координационные возможности центрального атома, природа σ- и π-лигандов. Легкость карбоксилирования по σ-связи M-C в зависимости от электронной и пространственной конфигурации σ-заместителей увеличивается в ряду: Me₃C < C₆F₅ < CH₂SiMe₃ < CH₂Ph < Me. Проведено сравнение селективного внедрения диоксида углерода по σ-связям M-C и M-O.

На основании проведенного исследования было установлено, что для большинства реакций σ-комплексов титана и ванадия характерно наличие двух принципиально противоположных тенденций: первоначальное расширение координационной сферы за счет комплексообразования с последующим сокращением её путем элиминирования различных лигандов. Эти взаимосвязанные процессы являются основой каталитической активности σ-комплексов титана и ванадия.