

М. ГРИН
МЕТАЛЛО-
ОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ



ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

by

G. E. COATES M. A., D. Sc., F. R. I. C.
Professor of Chemistry in the University of Durham

M. L. H. GREEN Ph. D., M. A.
Fellow and Tutor in Inorganic Chemistry, Balliol College,
Oxford

K. WADE B. Sc., Ph. D.
Lecturer in Chemistry in the University of Durham

Volume two

THE TRANSITION ELEMENTS

by

M. L. H. GREEN

METHUEN & Co Ltd.
11 NEW FETTER LANE • LONDON EC4
1968

М. Г Р И Н

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Перевод с английского
канд. хим. наук Л. И. ДЕНИСОВИЧ**

**Под редакцией
канд. хим. наук С. П. ГУБИНА**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1972**

В книге рассмотрен один из самостоятельных разделов элементоорганической химии, с развитием которого неразрывно связаны успехи во многих практически важных областях: полимеризация на катализаторах циглеровского типа, нанесение тонких пленок металлов в радиоэлектронике, химическая фиксация атмосферного азота и др.

Книга написана сжато и четко. Ее следует рекомендовать преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов химических вузов в качестве отличного пособия для углубленного изучения химии металлоорганических соединений; она интересна и полезна всем химикам-органикам, работающим в области металлоорганических соединений.

Редакция литературы по химии

Инд. $\frac{2-5-3}{67-71}$

М. ГРИН

Металлоорганические соединения переходных элементов

Редактор *И. Н. Лаврова*

Художественный редактор *Н. Г. Блинов*

Художник *Н. Я. Вовк*

Технический редактор *В. П. Сизова*

Корректор *В. С. Соколов*

Сдано в набор 26/VII 1971 г. Подписано к печати 17/XII 1971 г. Бумага № 3 60×90^{1/16} = 14,44 бум. л. 28,88 печ. л. в т/ч 1 вкл. Уч.-изд. л. 28,38. Изд. № 3/5941. Цена 3 р. 04 к. Заказ № 1201.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Измайловский проспект, 29.

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние два десятилетия, прошедшие с момента открытия ферроцена (1951 г.), химия металлоорганических соединений переходных металлов возникла и развивалась в самостоятельную отрасль элементоорганической химии. Были разработаны методы синтеза основных классов металлоорганических соединений и π -комплексов переходных металлов. Эти исследования охватили практически все переходные металлы (около 30), и для каждого из них была развита своя, индивидуальная химия металлоорганических соединений и π -комплексов. Одновременно шло интенсивное теоретическое изучение природы связи переходный металл — π -лиганд, разрабатывались новые подходы к описанию связи в рамках метода молекулярных орбиталей, теории поля лигандов, модели электронного газа и др.

Все эти исследования металлоорганических соединений переходных металлов внесли определенный вклад в решение общих вопросов теоретической органической химии: развитие понятия ароматичности, стабилизация (фиксация) на переходных металлах термодинамически нестабильных структур (циклобутadiен, плоский циклооктатетраен и т. п.), вопросы валентной таутомерии и т. д.

С успехами химии металлоорганических соединений переходных металлов неразрывно связано наблюдающееся в настоящее время бурное развитие исследований в области гомогенного катализа на комплексах переходных металлов. За столь короткий срок металлоорганические соединения переходных металлов и некоторые процессы на их основе нашли важное практическое применение. Окисление олефинов солями палладия, полимеризация на катализаторах циглеровского типа, стереоспецифическая полимеризация бутадиена на π -аллильных комплексах ряда ме-

таллов, использование антидетонационных свойств циклопентадиенилмарганецтрикарбонила, получение эритроимулина на основе ферроцена, нанесение тонких пленок металлов путем термического распада дибензолхрома и других летучих соединений переходных металлов в радиоэлектронике, химическая фиксация атмосферного азота — вот далеко не полный перечень тех областей, где металлоорганические соединения переходных металлов уже используются или в ближайшее время будут широко использоваться на практике.

В настоящее время ежемесячно появляется около 100 публикаций по химии металлоорганических соединений переходных металлов. Столь бурный поток информации не в состоянии осмыслить даже исследователи, узко специализирующиеся в данной области химии. Кроме того, до последнего времени ни в отечественной, ни в зарубежной литературе не было ни одной монографии или учебника, по которым можно было бы детально ознакомиться с химией металлоорганических соединений переходных элементов в целом. В этом смысле появление книги Грина представляется чрезвычайно своевременным и полезным.

При написании книги в такой бурно развивающейся отрасли, как химия металлоорганических соединений переходных металлов, где не только оценки и трактовка, но и сами экспериментальные «факты» 5—6-летней давности часто в корне пересматриваются в последующих исследованиях, автор прежде всего должен отсеять все временное, не устоявшееся и оставить то главное, фундаментальное, что уже подтверждено и останется на долгие годы. С этой точки зрения книга Грина заслуживает высокой оценки.

Изложению фактического материала предпослано введение, в котором приведены основы классификации металлоорганических соединений переходных металлов на основе правила эффективного атомного номера (правило 18 электронов). Основной материал (гл. 1—7) разбит по типу лигандов — двухэлектронные, трехэлектронные и т. д. Каждая глава в свою очередь имеет четко выраженную структуру, которую составляют следующие основные разделы: классификация и типы комплексов с лигандами данного вида, методы получения, строение комп-

лексов, теоретическое рассмотрение характера связи данного лиганда с металлом и, наконец, свойства и реакции конкретных комплексов; последние, как правило, рассматриваются по группам металлов и по типам других лигандов, связанных с металлом. Две последние главы посвящены комплексам на основе ацетиленов и карбониллов металлов (гл. 8) и роли комплексов переходных металлов в каталитических реакциях (гл. 9).

Такая стройная и одновременно достаточно гибкая система изложения позволяет автору в необходимых случаях рассматривать отдельные общие теоретические вопросы химии металлоорганических соединений переходных металлов на тех объектах, где наиболее четко выражены основные закономерности. Так, например, реакции ароматического электрофильного замещения рассмотрены в разделе π -циклопентадиенильных комплексов, хотя отмечается, что они характерны также для ареновых, циклобутадиенильных и других лигандов.

В каждой главе изложение строения и свойств комплексов основывается в первую очередь на результатах рентгеноструктурных исследований. Такая постановка вопроса отражает тот очевидный факт, что в химии металлоорганических соединений переходных металлов рентгеноструктурные исследования играют громадную, не сравнимую ни с каким другим физико-химическим методом роль в установлении строения вещества.

Материал, изложенный весьма компактно, тем не менее представлен полно и обстоятельно. Список литературы не является исчерпывающим, но содержит, как правило, основные обзоры, обзорные статьи, а также наиболее значительные оригинальные работы. Сравнительно полно и объективно отражен вклад советских ученых на ранних этапах развития данного направления.

К недостаткам книги, на наш взгляд, следует отнести почти полное отсутствие связи между теоретическими разделами, где излагаются представления о природе связи, распределений зарядов и т. п. в исследуемом типе π -комплексов, и разделами, в которых рассматриваются свойства и реакции этих комплексов. Какие следствия вытекают из того или иного типа связи и как они должны проявляться в реакциях π -комплексов и, наоборот, каков характер связи на основании наблюдаемых закономерностей.

стей в реакционной способности — на подобные вопросы, как правило, в книге не удастся найти четкого ответа. Справедливости ради следует отметить, что это недостаток не столько книги, сколько особенностей самого развития химии металлоорганических соединений переходных металлов, где вопросы строения и характера связи, как правило, изучают физико-химики или неорганики, а вопросы реакционной способности — химики-органики. В этой связи следует указать также, что результаты физико-химических исследований реакционной способности и электронного строения комплексов рассмотрены в книге недостаточно полно. Не все главы удалась автору одинаково хорошо. Наряду с подробным, хорошо аргументированным, глубоко продуманным изложением материала в гл. 7 есть разделы, которые выглядят несколько поверхностными; особенно это относится к некоторым разделам гл. 5. Довольно схематично рассмотрены вопросы органической химии ферроцена.

Отмеченные недостатки ни в коей мере не умаляют ценности книги Грина, которая будет служить хорошим пособием для углубленного изучения химии металлоорганических соединений переходных металлов студентами старших курсов, аспирантами и научными сотрудниками.

В процессе работы над переводом были исправлены имевшиеся в оригинале опечатки, а также сделаны небольшие дополнения, касающиеся в основном более поздних работ, не вошедших в английское издание (ссылки на дополнительную литературу в общих списках литературы выделены курсивом).

С. Губин

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА К 3-МУ ИЗДАНИЮ

Бурное развитие химии переходных элементов за последние десять лет нашло отражение в увеличении объема материала, посвященного переходным элементам, в данном издании по сравнению с предыдущим.

Классификация металлоорганических соединений переходных элементов по типам лигандов в настоящее время считается более удобной, чем прежнее деление по группам периодической системы. Химическое поведение данного класса соединений определяется свойствами органической группы (особенно в тех случаях, когда она занимает несколько координационных мест) в большей степени, чем природой атома металла. Чтобы компенсировать «недооценку» влияния металла, в предметном указателе дана классификация соединений по металлам.

Там, где это было уместно, вначале рассматривалась основная тема с более общих позиций с последующим детальным разбором особенностей химического поведения отдельных типов комплексов. Предполагалось, что общие части разделов книги, написанные без обременительных подробностей, послужат введением в область химии металлоорганических соединений переходных элементов для студентов старших курсов высших учебных заведений. Отсюда и более иллюстративный, нежели описательный, характер изложения при рассмотрении связи в комплексах переходных металлов.

Автор не задавался целью дать полный список литературы по рассматриваемым вопросам, но ссылки на все наиболее важные работы приведены. Часто не было возможности также включить в изложение интересные истории, связанные с отдельными соединениями и идеями в этой области химии. Как правило, работы, в которых сделаны ошибочные выводы,

опущены без комментариев. Однако некорректные работы иногда содержат полезную информацию (например, описан метод получения соединения, структура которого установлена неправильно), в этом случае мы считали нужным привести ссылку. Поэтому читателю необходимо просматривать все литературные источники, касающиеся данного соединения или какого-то вывода, с тем, чтобы понять существующее в настоящее время положение по данному вопросу и установить точность его отражения в тексте. Поскольку даны ссылки на все обсуждаемые работы, в тексте упомянуто лишь несколько имён.

Я глубоко признателен всем, кто помогал мне при составлении этой книги.

М. Грин

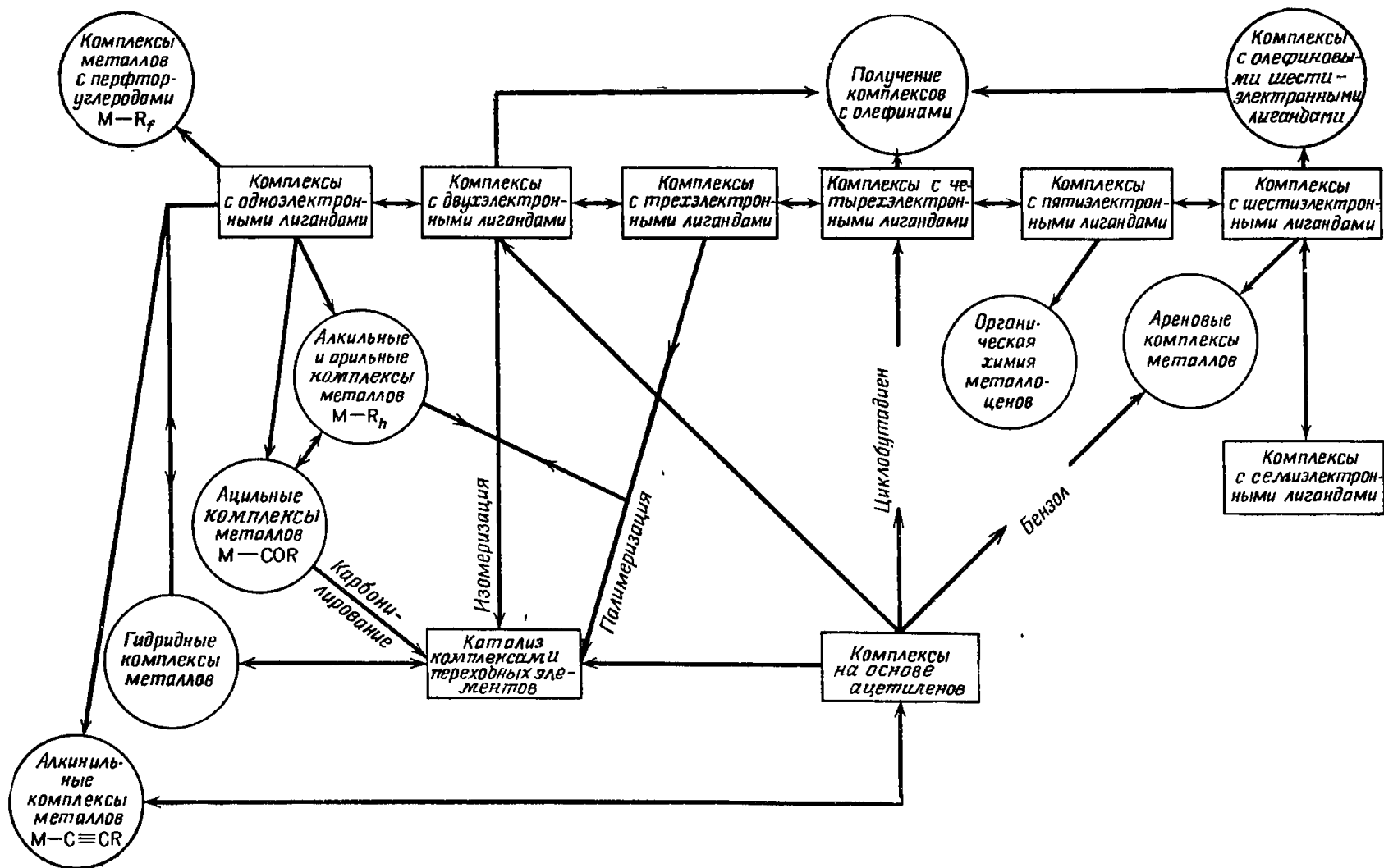
ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине прошлого столетия, когда закладывался фундамент химии металлоорганических соединений непереходных элементов, считали, что переходные металлы не способны давать органические производные. Лишь в начале настоящего столетия были получены метильные соединения платины [1], а широкое развитие химии органических производных трехвалентного золота началось в основном в тридцатые годы нынешнего столетия [2]. В сороковых годах органическая химия переходных элементов, кроме упомянутых соединений золота и платины, охватывала также комплексы платины и палладия с олефинами, строение которых в то время не было еще правильно понято, а также фенильные соединения Хайна, казавшиеся совершенно таинственными.

Перелом наступил в начале пятидесятих годов после открытия *бис*-циклопентадиенилжелеза $(C_5H_5)_2Fe$ (ферроцена), которое было сделано одновременно и независимо Миллером, Тебботом и Трэмэйном [3] и Кили и Посоном [4]. Почти сразу же было установлено, что ферроцен представляет собой совершенно новый тип соединений, в которых атом металла связан с ароматическими кольцами не известным до тех пор способом [5, 6]. За годы, прошедшие с того времени, было проведено большое число работ в области металлоорганических производных переходных элементов, получено и изучено много новых типов соединений.

А. КЛАССИФИКАЦИЯ

Рассматриваемые в последующих главах соединения классифицированы по типам органических лигандов, связанных с атомом металла, в соответствии с числом электронов, которые лиганд формально дает для образования связи металл—лиганд. Эта классификация и план изложения в последующих главах показаны в таблице (см. стр. 13) и на диаграмме (в основу приведенной классификации положено правило 18 электронов).



**Классификация органических лигандов
в комплексах переходных металлов**

Число электронов лиганда, участвующих в связи	Тип лиганда	Примеры органических групп
1	Ил	Алкильные или арильные группы (ср. с $\text{Cl}^\cdot$, $\text{CN}^\cdot$ и $\text{H}^\cdot$)
2	Алкен	Этилен (ср. с окисью углерода)
3	Енил	π -Аллил (ср. с окисью азота)
4	Диен	Циклобутадиен, бутадиен
5	Дниенл	π -Циклопентадиенил
6	Триен	Бензол, циклогептатриен
7	Триенил	π -Циклогептатриенил

Б. ПРАВИЛО 18 ЭЛЕКТРОНОВ

Большинство устойчивых при комнатной температуре комплексов переходных металлов с органическими, карбонильными или гидридными лигандами имеют в валентной оболочке металла 18 электронов. Это наблюдение лежит в основе эмпирического правила, согласно которому «устойчивым комплексам соответствуют валентные оболочки, содержащие 18 электронов». В гл. 7 показано, что бóльшая устойчивость комплексов с 18-электронной валентной оболочкой может быть следствием как термодинамических, так и кинетических факторов.

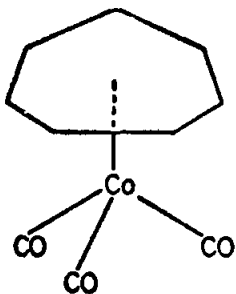
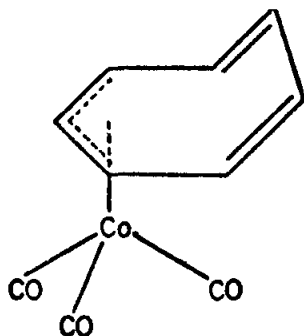
Чтобы установить применимость правила 18 электронов к данному конкретному соединению, необходимо сосчитать число электронов, которые формально находятся в валентной оболочке атома металла. Наиболее легко это достигается следующим образом:

1. Возьмите число электронов в валентной оболочке свободного атома металла и добавьте или вычтите число электронов, соответствующее общему заряду комплекса. Так, железо в однозарядном катионе имеет $8 - 1 = 7$ электронов, в нейтральном соединении 8, а в однозарядном анионе — 9 электронов.

2. Суммируйте число электронов, которые лиганды формально предоставляют металлу, согласно приведенной классификации, и прибавьте эту сумму к числу электронов у металла, полученному при расчете (1).

В качестве примера рассмотрим вначале комплексный катион $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$, расчет числа электронов в котором не требует привлечения данных о структуре. Число электронов, которое дает $\text{Fe}^+ = 7$; $\pi\text{-C}_5\text{H}_5 = 5$; $(\text{CO})_2 = 4$; $\text{C}_2\text{H}_4 = 2$; общее число равно 18 электронам. Другой пример: $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{Me})_2\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Me})$; в этом случае до подсчета числа электронов необходимо знать строение $\text{ReC}_5\text{H}_5\text{Me}$ -группы. Число электронов, которое дает $\text{Re} = 7$; $\pi\text{-C}_5\text{H}_5 = 5$; $\text{Me}_2 = 2$; поскольку рентгеноструктурные исследования показали, что метилциклопентадиеновый лиганд связан с металлом только четырьмя диеновыми атомами углерода, то число электронов группы $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me} = 4$, т. е. общее число электронов также равно 18. В противоположность этому в комплексе $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$ цикlopентадиеновая группа связана с металлом только одной двойной связью (гл. 1, Д, г).

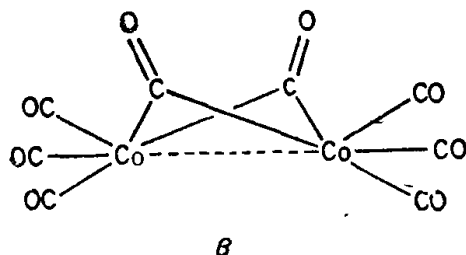
В заключение рассмотрим комплекс $\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$, точное строение которого неизвестно, но его можно предсказать с помощью правила 18 электронов. При первоначальном формальном подсчете у металла в комплексе оказывается $7 + 9 + 6 = 22$ электрона. Поэтому предполагают, что C_7H_7 -кольцо предоставляет кобальту вместо семи только три электрона и, следовательно, вместо π -циклогептатриенильного комплекса *a* в данном случае имеется π -енильный комплекс *b*.

*a**b*

Определенные затруднения возникают при подсчете числа электронов в комплексах, содержащих связи металл—металл. Там, где данные рентгеноструктурного анализа указывают на наличие связи металл—металл (например, в $(\text{CO})_5\text{Mn}—\text{Mn}(\text{CO})_5$), связь между двумя атомами металла изображают обычно сплошной линией. В этих комплексах каждый атом металла действует как одноэлектронный лиганд по отношению к другому металлу.

Связь металл—металл в комплексах с мостиковыми лигандами предполагают только в тех случаях, когда этого требует правило 18 электронов и если это подтверждается каким-либо экспериментом, например магнитными измерениями. Октакарбо-

нилдикобальт (в) и двухъядерный комплекс $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ имеют по две мостиковые карбонильные группы и диамагниты. Поэтому считают, что спаривание спинов происходит путем образования связи металл—металл; в противном случае атомы металла имели бы нечетное — 17-электронное окружение. Однако спаривание спинов, по-видимому, может протекать по иному механизму, отличному от непосредственного взаимодействия с образованием связи металл—металл (например, через мостиковый лиганд). Поэтому взаимодействие металл—металл, которое постулируют исключительно на основании магнитных данных или правила 18 электронов, обозначают в этой книге посредством пунктирных линий.



а. Обоснование правила 18 электронов

Изменение энергии $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -орбиталей с увеличением атомного номера переходных элементов представлено на рис. 1. Из приведенных данных можно сделать несколько выводов:

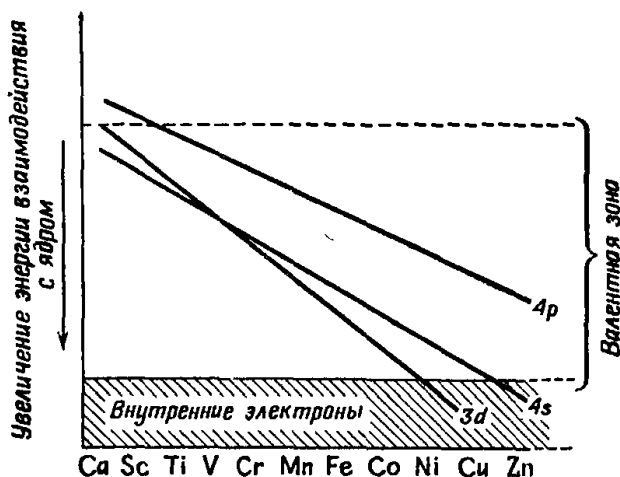


Рис. 1. Изменение энергии $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиталей металлов первого переходного периода [7].

1) $3d$ -орбитали скандия и титана довольно высоки по энергии и вряд ли они играют важную роль в образовании связи металл—лиганд;

2) в ряду V, Cr, Mn, Fe, Co энергия $3d$ -орбиталей уменьшается быстрее, чем $4s$ - и $4p$ -орбиталей; тем не менее все три типа орбиталей достаточно близки по энергии и принимают существенное участие в образовании связи металл — лиганд;

3) в ряду Ni, Cu, Zn энергия d -орбиталей постепенно уменьшается; в случае Cu и Zn $3d$ -электроны лучше всего рассматривать как внутренние электроны, так как они больше не являются валентными и, следовательно, не могут вносить значительного вклада в связь металла с лигандами.

Следует также подчеркнуть, что для любых переходных элементов возникновение положительного заряда на атоме металла понижает энергию всех орбиталей. Однако более важно, что при этом увеличивается разница в энергиях между $3d$ -орбиталями и орбиталями $4s$ и $4p$. На основании этих наблюдений можно на качественном уровне рассмотреть область применения и ограничения правила 18 электронов.

Когда энергия $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиталей близка и пригодна для образования связи металл — лиганд, т. е. когда орбитали участвуют в валентной связи, максимальное связывание имеет место в том случае, если все орбитали заполнены; такая ситуация реализуется у атома металла, имеющего 18-электронное окружение. Из изложенного выше следует, что комплексы с низкими (а также отрицательными) валентными состояниями металлов V, Cr, Fe и Co должны подчиняться правилу 18 электронов. Тогда для никеля практически безразлично, рассматривать ли $3d$ -орбитали валентными или внутренними, поскольку в обоих случаях валентными остаются $4s$ - и $4p$ -орбитали, при заполнении которых образуются типичные тетраэдрические комплексы никеля, например $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

6. Исключения из правила 18 электронов

Из перечисленного в пунктах 1 и 2 следует, что правило 18 электронов не должно соблюдаться при низких состояниях окисления переходных металлов, находящихся в начале и конце больших периодов, поскольку энергия $3d$ -орбиталей либо очень высока (Ti), либо слишком низка (Cu). Реально это проявляется в том, что 18-электронные комплексы титана вообще неизвестны*), а подобные комплексы меди встречаются крайне редко.

Можно видеть также, что правило 18 электронов нарушается для переходных металлов первого периода в высоких состояниях окисления. Вероятно, это происходит из-за пространственных

*) 18-электронные комплексы титана известны, см., например, [8], где описано получение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. — Прим. ред.

ограничений образования 18-электронных комплексов металлов в высоких окисленных состояниях; например, неизвестен гипотетический катион состава $[\text{Cr}(\text{CO})_9]^{6+}$. С точки зрения пространственных ограничений также можно объяснить, почему ванадий образует мономерный парамагнитный 17-электронный гексакарбонил $\text{V}(\text{CO})_6$, а не димерный комплекс $[\text{V}(\text{CO})_6]_2$, который был бы диамагнитным и подчинялся правилу 18 электронов.

Никель часто образует 16-электронные плоские квадратные комплексы, например $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{NiR}_2$. Аналогично для меди иногда, а для золота часто получают устойчивые 14-электронные комплексы типа R_3PMR . Эти наблюдения можно объяснить, используя данные, приведенные на рис. 1.

Вдоль ряда Co , Ni , Cu и Zn $3d$ -орбитали металла постепенно приближаются к внутренней невалентной оболочке, а разница между энергиями $4s$ - и $4p$ -орбиталей становится больше. При увеличении различий между энергиями $4s$ - и $4p$ -орбиталей первые начинают играть все более важную роль в образовании связи с лигандами, в то время как вклад $4p$ -орбиталей уменьшается. Появление устойчивых комплексов Co , Ni и Cu , в которых металл имеет соответственно 18-, 16- и 14-электронное окружение, можно объяснить последовательным исключением из связи с лигандами двух из трех $4p$ -орбиталей металла.

Следует подчеркнуть, что все приведенные выше рассуждения применимы также к переходным металлам второго и третьего периодов; при этом существенное влияние также оказывают различия между относительными энергиями ns -, np - и $(n-1)d$ -орбиталей. Например, в ряду Cu , Ag и Au разница между энергиями ns - и np -орбиталей увеличивается. Вероятно, этим объясняется большая устойчивость 14-электронных комплексов золота R_3PAuR по сравнению с аналогичными соединениями меди.

В заключение необходимо отметить, что правило 18 электронов является слишком упрощенным и не позволяет глубоко проникнуть в химию металлоорганических комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pope W. J., Peachy S. J., Proc. Chem. Soc., 23, 86 (1907); J. Chem. Soc., 1909, 571.
2. See chapter 7, refs. [171—175] and [177—179].
3. Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J. F., J. Chem. Soc., 1952, 632.
4. Kealy T. J., Pauson P. L., Nature, 168, 1039 (1951).
5. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B., J. Am. Chem. Soc., 74, 2125 (1952).
6. Fischer E. O., Pfaff W., Z. Naturforsch., 7b, 377 (1952).
7. Phillips C. S. G., Williams R. J. P., Inorg. Chem., vol. 2, Oxford University Press, 1966, p. 218.
8. Murray J. G., J. Am. Chem. Soc., 81, 725 (1969).

КОМПЛЕКСЫ С ДВУХЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

А. КЛАССИФИКАЦИЯ

Простейшей моделью двухэлектронного лиганда является этилен, и, следовательно, любые непредельные соединения, которые связаны с атомом металла с использованием одной связи $C=C$, можно рассматривать как двухэлектронные лиганды. Несопряженные полиолефины считают потенциальными хелатирующими двухэлектронными лигандами. Так, циклооктадиен-1,5 и циклододекатриен-1,5,9 относят соответственно к лигандам, дающим 2×2 и 3×2 электрона. В этом смысле перечисленные несопряженные олефины отличаются от сопряженных олефинов типа бутадиена и циклогептатриена, которые классифицируют соответственно как четырех- и шестиэлектронные лиганды. Подобное разделение необходимо для того, чтобы подчеркнуть существенные стиличия в химии этих двух классов олефинов как лигандов*). Эти различия обсуждаются в гл. 3.

В табл. 1 приведены примеры олефинов, которые выступают в качестве двухэлектронных или $(n \times 2)$ -электронных лигандов. Данные таблицы показывают, что эти лиганды образуют комплексы преимущественно с переходными металлами, имеющими большое число d -электронов. Хотя между химическими свойствами комплексов с двухэлектронными и сопряженными олефинами и есть различия, препаративные методы синтеза обоих классов комплексов тесно связаны. Поэтому способы получения всех олефиновых комплексов металлов рассматриваются одновременно.

Б. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОЛЕФИНАМИ

Олефиновые комплексы металлов обычно получают при действии олефина на комплекс металла. При этом происходит замещение олефином какого-либо другого лиганда; в простейшем случае им может быть молекула растворителя. Хотя в большинстве реакций олефинов с комплексами металлов первая стадия

*) Некоторые олефины могут относиться к различным классам лигандов. Примеры приведены в гл. 1, Б,б и Б,в, а также в гл. 6, Г,

состоит в образовании связи металл — олефин, на этом реакция часто не кончается, и далее могут протекать различные превращения олефинов, например изомеризация, перенос водорода, потеря или присоединение водорода и полимеризация. В таких случаях продуктами реакций олефинов с комплексами металлов являются металлоорганические соединения, содержащие углеводородные лиганды совсем иной природы по сравнению с исходным олефином. Например, циклогексен образует π -циклогексенильные комплексы металлов (гл. 2, А, в), циклопентадиен часто дает π -циклопентадиенильные комплексы; при взаимодействии олефинов с гидридами металлов получают алкильные комплексы (табл. 1). В этом разделе рассмотрены только те реакции, которые приводят к получению олефиновых комплексов. Ссылки на работы, где указаны реакции между олефинами и

Таблица 1

Примеры двухэлектронных лигандов

Лиганд		Металлы, образующие комплексы с данным олефином
число (n) групп $C=C$, участвующих в связи с металлом	название олефина	
Монодентатный $n = 1$ несопряженный	Этилен ^а	Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Rh, Ni, Pd, Pt, Ag
	Пропен	Mo, W, Mn, Fe, Cu, Ag ^б
	Циклогексен	Mn, Pd, Ag
	<i>цис</i> -Циклооктен	Ag, например $2C_8H_{14}AgNO_3$ [3]
	Норборнадиен ^в	Cu, например $(C_7H_8CuCl)_4$
	Стирол	Pt, Pd
	Стильбен	W, например $(PhCH=CHPh)W(CO)_5$ [4]
	Акрилонитрил	Fe, например $C_2H_3CNFe(CO)_4$ [55]
	Акроленн	Fe, например $(CH_2=CHCHO)Fe(CO)_4$ [57]
	Эфиры акриловой кислоты	Fe, например $(CH_2=CHCOOR)Fe(CO)_4$ [57]
	Бутадиен	Fe, Ag, например $C_4H_6(AgNO_3)_2$ [5], $C_4H_6Fe(CO)_4$ и $C_4H_6(Fe(CO)_4)_2$ [24]
	Циклопентадиен	Re, Ag, например $\pi-C_5H_5Re(CO)_2C_5H_6$ [67], $C_5H_6AgClO_4$ [20]
	Циклогексадиен-1,3	Mn, например $\pi-C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_8$ [6]
сопряженный		

Продолжение табл. 1

Лиганд		Металлы, образующие комплексы с данным олефином
число (<i>n</i>) групп С=С, участвующих в связи с металлом	название олефина	
Бидентатный <i>n</i> = 2	Циклооктадиен-1,5	Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au ^б
	Норборнадиен ^в	Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag ^б
	Циклогексадиен-1,4	Fe, например C ₆ H ₈ Fe(CO) ₃
	Гексадиен-1,5	W, Pd, Pt, Ag ^б
	Дициклопентадиен	Mn, Re, Pd, Pt, Cu, Rh, Ag ^б
	Диметилвинилсилан	C ₆ H ₁₂ SiMo(CO) ₄ [7]
Тридентатный <i>n</i> = 3	Циклододекатриен-1,5,9	Fe, Ni, Pd, например C ₁₂ H ₁₈ Fe(CO) ₃ , (<i>n</i> = 2); C ₁₂ H ₁₈ PdCl ₂ , (<i>n</i> = 2) [8] и C ₁₂ H ₁₈ Ni, (<i>n</i> = 3) [34]

^а Например, *симм*-(CH₃)₃C₆H₅Cr(CO)₂C₂H₄, красный, [9]; [π-C₅H₅Mo(CO)₃C₂H₄]⁺PF₆⁻ (или с W), желтый [37]; [C₂H₄Mn(CO)₅]⁺ClO₄⁻, желтый [10, 11]; π-C₅H₅Mn(CO)₃C₂H₄, желтый, т. пл. 125° [27]; [(C₂H₄)₂Re(CO)₄]⁺AlCl₄⁻, белый [38]; C₂H₄Fe(CO)₄ желтый [12]; [π-C₅H₅Fe(CO)₂C₂H₄]⁺PF₆⁻, желтый [37]; π-C₅H₅Rh(C₂H₄)₂, оранжевый [64, 65]; [(C₂H₄)₂RhCl]₂, оранжево-красный, т. пл. 115° с разл. [18]; (PR₃)₂NC₂H₄ [13]; [C₂H₄PtCl₂]₂, оранжевый [47]; (C₂H₄)₂PtCl₂, желтый [14]; C₂H₄Pt(COCl)₂, белый [94]; C₂H₄(AgNO₃)₂, белый, устойчив ниже -30° [15].

^б Подробнее см. обзоры [1, 2].

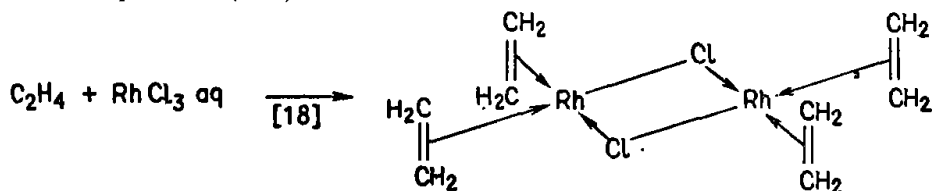
^в Бицикло-[2, 2, 1]-гептадиен.

комплексами металлов, в результате которых происходит превращение олефинов в другие лиганды, приведены в конце этой главы. Ниже обсуждаются некоторые типичные способы получения олефиновых комплексов.

а. Замещение растворителя олефином

Взаимодействие олефинов с солями многих металлов в растворе или в твердом состоянии приводит к гладкому присоединению олефина к комплексу. Соль Цейзе (выделена впервые в 1827 г. [16]) получают при пропускании этилена через водный раствор тетрахлороплатината(II) калия, при этом выпадают желтые кристаллы комплекса K⁺[C₂H₄PtCl₃]⁻·H₂O. Реакция катализируется SnCl₂ [17]. Аналогично получается *бис*-этиленовый

комплекс родия (1.1)

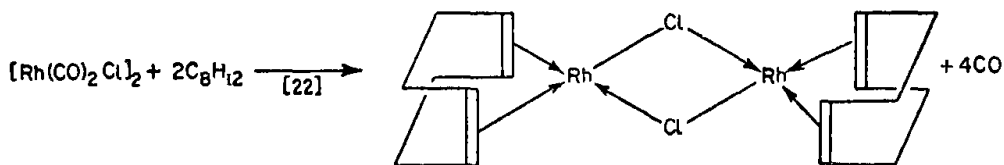


1.1

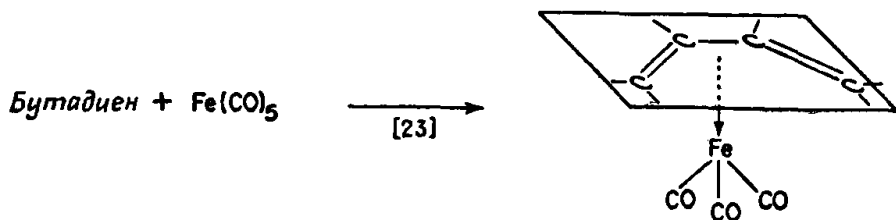
Водные растворы нитрата или перхлората серебра также быстро реагируют с олефинами. При этом нужно отметить, что добавление HBF_4 к AgNO_3 приводит к неожиданно большому увеличению поглощения этилена. Предполагают [19], что такое увеличение вызвано снижением степени гидратации иона серебра в растворе. В этих реакциях используют также неводные растворители, такие, как спирт, ацетон или уксусную кислоту, а при взаимодействии комплексов, чувствительных к гидролизу, например $\text{C}_5\text{H}_6\text{AgClO}_4$, используют бензольные или эфирные растворы [20]. Комплексы галогенидов меди(I) с бутadiеном получают реакцией безводных галогенидов меди непосредственно с бутadiеном в отсутствии растворителей при -10°C [21]. Аналогично при комнатной температуре прямым взаимодействием PdCl_2 с неразветвленными жидкими олефинами могут быть получены комплексы [Олефин PdCl_2]₂ [21 а].

б. Получение из карбониллов металлов

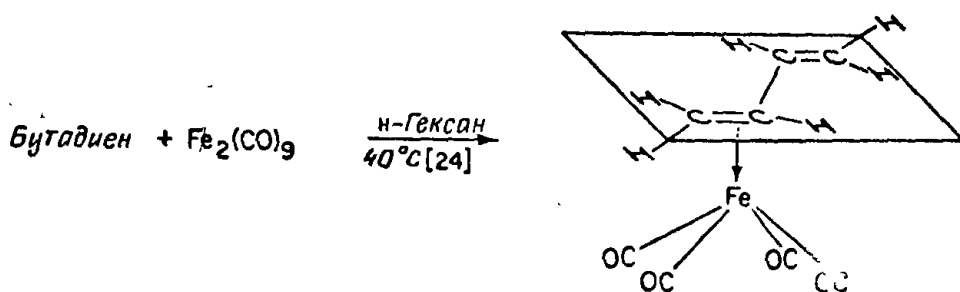
Для многих карбониллов металлов характерно легкое замещение нескольких карбонильных групп. Непосредственное взаимодействие олефина и карбонила металла часто происходит при комнатной или несколько повышенной температуре, например



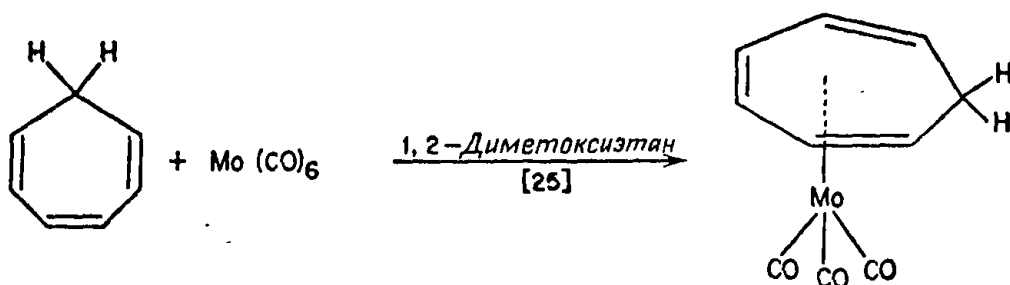
Для более летучих олефинов, таких, как бутadiен, реакцию проводят в запаянной ампуле при высоком давлении — 20 атм ($196 \cdot 10^4$ Па).



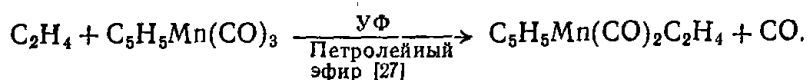
При 40° С и нормальном давлении идет другая реакция:



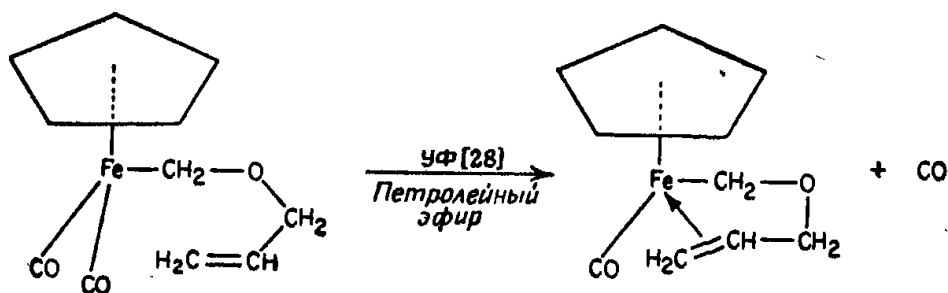
В реакции гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама с олефинами в качестве растворителей применяют эфиры, например 1,2-диметоксиэтан, являющиеся слабыми лигандами



Облучение растворов карбониллов металлов в присутствии олефина часто служит эффективным методом замещения карбонильных лигандов. Проведение фотохимических реакций обычно удобнее по сравнению с термическими реакциями, потому что при более низких температурах образующиеся нестабильные промежуточные продукты менее склонны к разложению. Иногда в результате термических и фотохимических реакций образуются различные продукты. Обычно фотохимическое замещение происходит по диссоциативному механизму (S_N1), в то время как термические реакции могут протекать либо по механизму S_N1 , либо по ассоциативному механизму S_N2 [26]. Таким образом, УФ-облучение используют для эффективного замещения в тех случаях, когда термическая реакция по ассоциативному механизму затруднена или невозможна, например



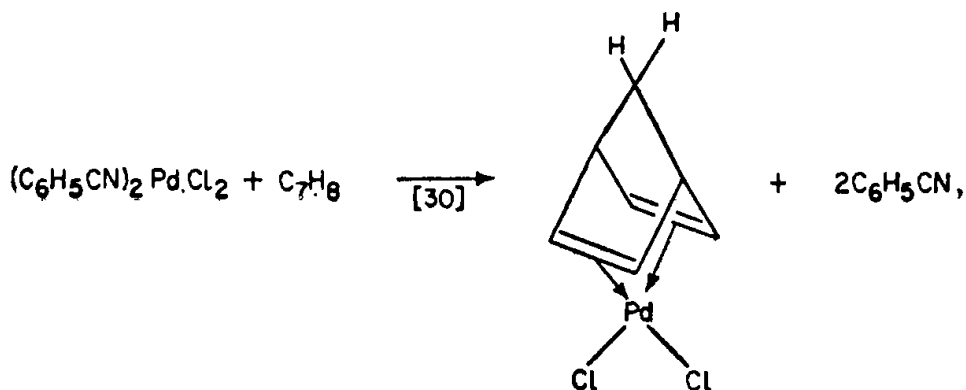
а также в тех случаях, когда необходимы мягкие условия



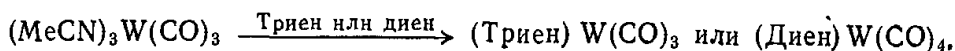
Для карбониллов металлов VI группы было достигнуто замещение двух, трех или четырех карбонильных групп на олефины. Однако замещение четырех карбонильных лигандов возможно только при действии хелатирующих лигандов; системы металл — трикарбонил обычно устойчивы к замещению. В пентакарбониле железа происходит замещение только одной или двух карбонильных групп, в то время как для тетракарбонила никеля возможно замещение всех четырех карбонильных групп, правда для этого требуется действие таких хелатирующих лигандов, как duroхинон [29] (гл. 8).

в. Менее общие методы получения

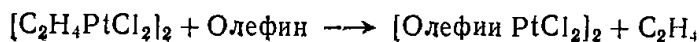
Кроме окиси углерода, на олефины могут быть замещены: лабильный бензонитрильный лиганд [31], например



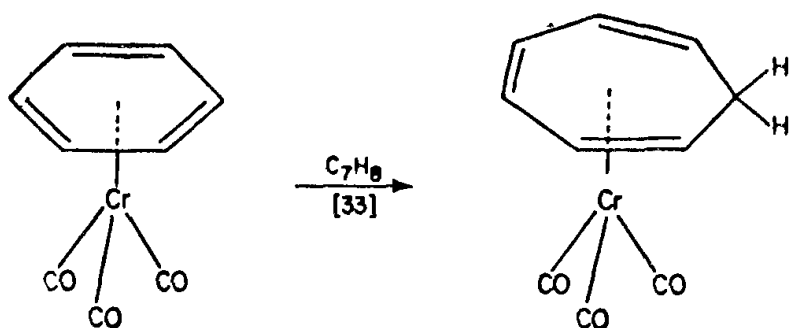
родственный ему лиганд ацетонитрил [31a]



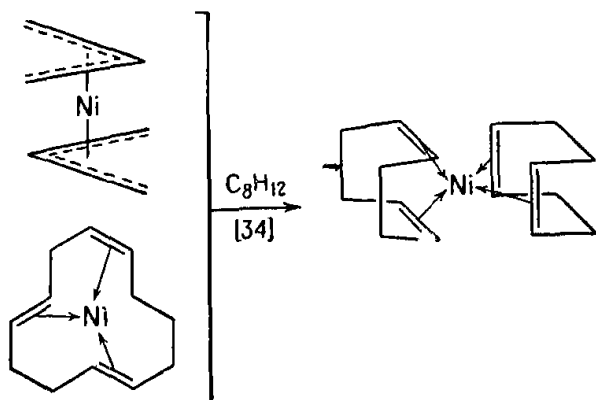
другие олефины [32]



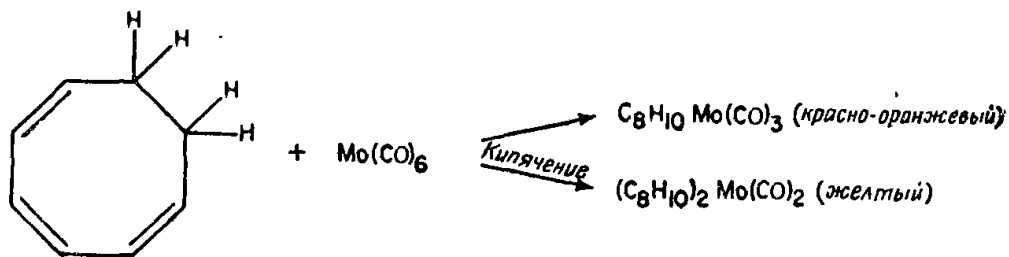
и даже бензол



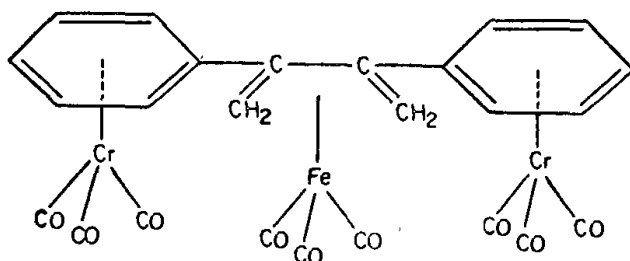
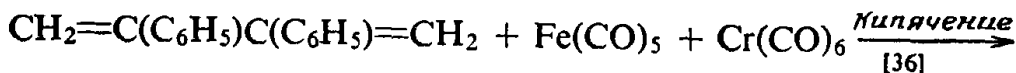
В частности, легко замещаются лиганды в бис- π -аллилникеле и циклододекатриен-1,5,9-никеле



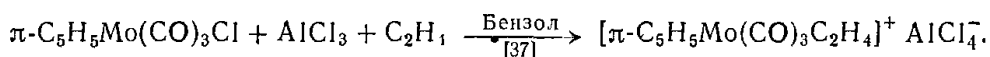
Расстояние Ni—C в полученном комплексе 2,12 Å (0,212 нм) [34a]. Необходимо отметить, что даже в случае сопряженных олефинов общее число электронов, имеющих у олефина, не может однозначно предопределять стехиометрию образующегося металлоолефинового комплекса. Так, в приведенных выше реакциях бутadiен выступает как двух- и четырехэлектронный лиганд по отношению к железу, а циклооктатриен-1,3,5 может действовать в качестве четырех- и шестиэлектронного лиганда [35], например



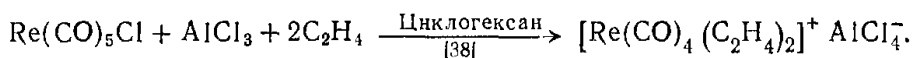
У фенилзамещенных бутадиенов и ареновая и диеновая системы при кипячении образуют комплексы с металлом



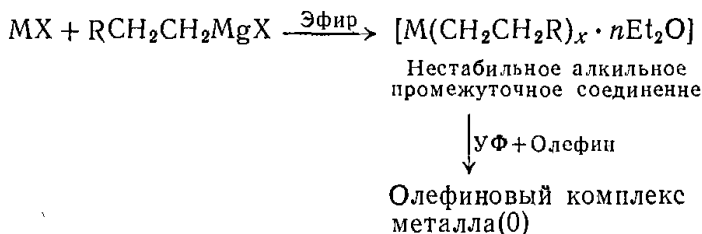
Замещение галогенных лигандов с образованием катионных олефиновых комплексов можно осуществить при использовании кислот Льюиса, которые образуют комплекс с вытесняемым анионом галогена и тем самым препятствуют обратимому замещению олефинового лиганда



В некоторых случаях были обнаружены дизамененные продукты



1. *Взаимодействие олефинов с продуктами восстановления солей металлов металлоорганическими восстановителями.* Общим, но редко используемым методом получения олефиновых комплексов металлов является реакция соответствующей соли металла с алкилирующим агентом, таким, как реактив Гриньяра или триалкилалюминий, в присутствии олефина



Этим методом с выходом 13% был получен комплекс, содержащий только олефиновые лиганды: циклооктатриен-1, 3, 5-циклооктадиен-1, 5-железо $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeC}_8\text{H}_{12}$ [39]; известны аналогичные комплексы Ru и Os [39a]. Циклододекатриен-1, 5, 9-никель получают аналогично при использовании в качестве восстанавливающих агентов триалкилалюминиевых соединений [40].

Другие способы получения олефиновых комплексов металлов можно найти в гл. 2, Д, б, гл. 7, В, б и гл. 8, Д, а. Ниже также описаны реакции олефинов с образованием алкильных (гл. 3, А), π -енильных (гл. 2, А, в; гл. 3, А) и ареновых [гл. 5, А, а, 4] комплексов.

В. ОПИСАНИЕ СВЯЗИ В МЕТАЛЛООГРАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ В ТЕРМИНАХ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

а. Общие замечания *)

Трудно дать описание связи ненасыщенных органических лигандов с атомом переходного металла в рамках классической теории валентных связей. Поэтому необходимо использовать представления метода молекулярных орбиталей. Применение теории МО к подобным комплексам состоит из двух частей. В первой, более строгой части рассмотрена симметрия комплексов и возможные молекулярные орбитали. Во второй — главным образом энергетические характеристики и относительные энергии молекулярных орбиталей в комплексах. Последняя задача более трудная — необходимы сложные математические расчеты и те или иные допущения. К счастью, для молекул с высокой симметрией часто можно понять природу связи лиганд — металл, используя относительно простые аргументы симметрии.

б. Рассмотрение симметрии

Рассмотрение симметрии молекулы с последующим применением теории групп дает возможность определить, какие именно орбитали металла и лигандов следует комбинировать при составлении молекулярных орбиталей. Способностью комбинироваться обладают орбитали металла и лигандов, преобразующиеся одинаковым образом при операциях симметрии той группы, к которой принадлежит рассматриваемое соединение. В данном изложении будут приняты во внимание главным образом два типа элементов симметрии. Если металлоорганическое соединение имеет ось симметрии, перпендикулярную плоскости органического лиганда и проходящую через металл, то эту ось принято называть осью z . Относительно этой оси

*) Этот раздел служит введением в общий метод описания связи в любых π -связанных лигандах. Он помещен здесь потому, что π -связанные двух-электроинные лиганды рассматриваются первыми.

орбитали лиганда и металла в большинстве случаев *) можно отнести к орбиталям типа σ , π или δ .

Из данных табл. 2 видно также, что орбитали металла внутри каждого типа симметрии могут быть разделены еще на подтипы на основании характера их инверсии относительно центра симметрии. Те орбитали, которые изменяют знак при инверсии, называются нечетными [ungerade (*u*)]; орбитали, которые не изменяют знак, называются четными [gerade (*g*)]. Эта классификация помогает при рассмотрении связи в таких центросимметричных молекулах, как ферроцен.

Таблица 2

Классификация орбиталей металла по симметрии

Симметрия по отношению к оси вращения z		Симметрия по отношению к оси вращения z и к инверсии относительно ядра металла	
тип	орбитали металла	тип	орбитали металла
σ	s, d_{z^2}, p_z	σ_g	s, d_{z^2}
π	d_{xz}, d_{yz}, p_y, p_x	σ_u	p_z
		π_g	d_{xz}, d_{yz}
		π_u	p_x, p_y
δ	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	δ_g	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$

Поскольку только те орбитали металла и лигандов, которые имеют одинаковые свойства симметрии, могут перекрываться с образованием связей, то путем рассмотрения элементов симметрии можно определить довольно небольшое число комбинаций орбиталей лиганда и металла, которые приводят к образованию связи. Следует отметить, что мы ограничимся рассмотрением только высших занятых и низших вакантных орбиталей.

в. Энергии молекулярных орбиталей

Теоретические расчеты уровней энергии молекулярных орбиталей для молекул такой сложности, как большинство металлоорганических комплексов, содержат ряд приближений. Однако имеются правила, которые частично помогают при определении относительного расположения уровней энергии. Во-первых, значительное перекрывание орбиталей, близких по энергии, приводит к высокой степени стабилизации. Во-вторых, чем ближе по энергии первоначальные орбитали, тем более стабильна

*) Подобная классификация применима только для молекул, обладающих осью симметрии выше второго порядка.

получающаяся МО. Энергия атомной орбитали эквивалентна величине потенциала ионизации заселяющего ее электрона, которую определяют на основании спектральных данных. Для расчета энергии МО лиганда обычно применяют метод Хюккеля. Экспериментальные данные об относительном расположении МО комплекса по энергиям получают из спектральных и магнитных данных.

Г. ОПИСАНИЕ СВЯЗИ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ЛИГАНДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Примером типичного двухэлектронного углеводородного лиганда может служить этилен. Подобно окиси углерода и третичным фосфинам, этилен относится к тому классу лигандов, которые довольно трудно координируются с обычными акцепторными молекулами (кислотами Льюиса, например BF_3), но кото-

рые образуют весьма стабильные комплексы с переходными металлами, имеющими несколько пригодных для связывания d -электронов. Все эти лиганды в отличие, например, от NH_3 имеют вакантные или потенциально вакантные низлежащие орбитали.

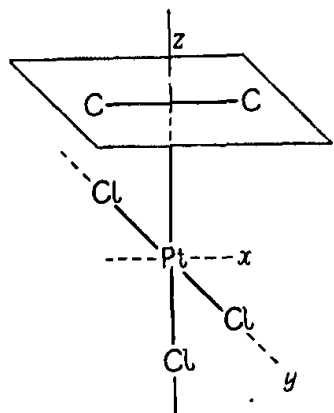


Рис. 2. Структура аниона $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]^-$ [41].

Постулировано, что для лигандов, подобных этилену, связь с металлом осуществляется посредством простой σ -координационной связи и обратной подачи электронов от металла к лиганду*). Именно σ -координационная связь служит основанием для отнесения этилена к двухэлектронным лигандам.

При рассмотрении связи этилена в соли Цейзе $\text{K}^+[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]^-$ на основании данных рентгеноструктурного анализа считают, что анион имеет структуру, приведенную на рис. 2. Точечная группа симметрии аниона C_{2v} , на рисунке показаны направления x , y , и z . Электроны этилена, которые образуют σ -связь в системе CH_2-CH_2 , не учитываются при построении связи этилен — металл. Если обозначить φ_1 и φ_2 $2p_\pi$ -орбитали углерода, то π -МО этилена можно записать в виде

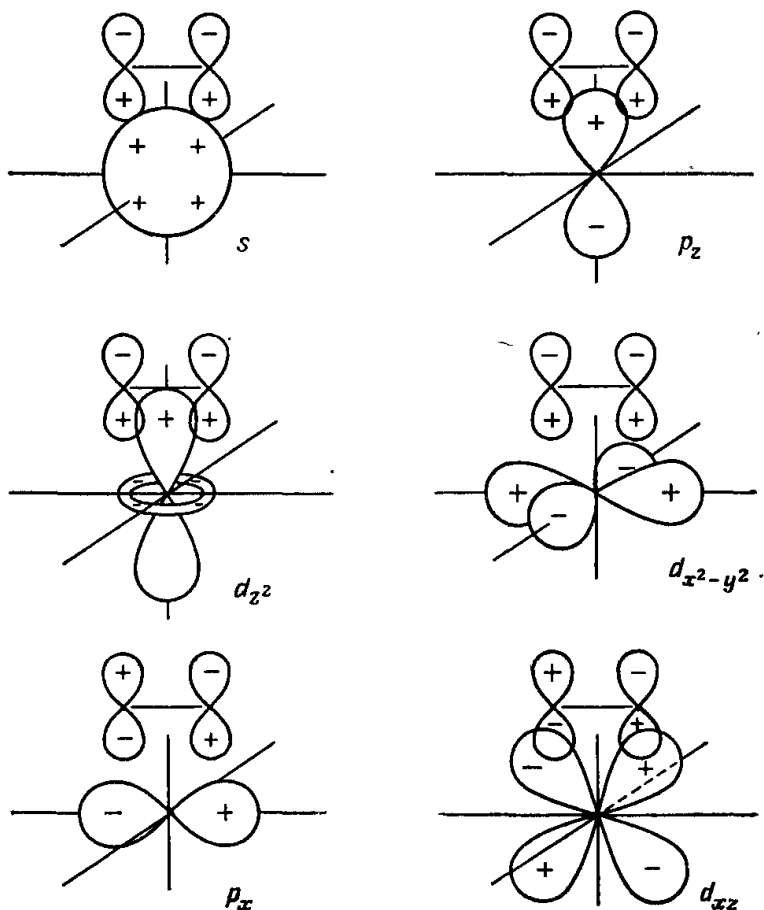
$$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 \text{ и } \psi_2 = \varphi_1 - \varphi_2.$$

*) Часто употребляемый в английской литературе термин «back-donation» в данной книге переведен выражением «обратная подача электронов». — Прим. ред.

Таблица 3

Трансформационные свойства фрагмента $\dot{C}_2H_4M$,
относящегося к группе симметрии C_{2v}

Симметрия	Орбитали лиганда	Орбитали металла	Вращательная симметрия
A_1	ψ_1	$s, p_z, d_{z^2},$ $d_{x^2-y^2}$	σ
B_1	ψ_2	p_x, d_{xz}	π



Р и с. 3. Схематическое изображение типов перекрывания $2p_z$ -атомных орбиталей этилена и ns -, np - и $(n-1)d$ -орбиталей переходного металла.

Свойства симметрии этих орбиталей и орбиталей платины в группе C_{2v} приведены в табл. 3 (в отличие от общей классификации, приведенной в табл. 2, $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь имеет σ -вращательную симметрию, так как анион имеет вращательную

симметрию, более низкую, чем C_3). Наглядные изображения различных типов комбинаций орбиталей металла и лигандов приведены на рис. 3.

Однако не известно, каков удельный вес отдельных комбинаций в общем связывании, и поэтому связь обычно изображают, как показано на рис. 4, где комбинации орбиталей металла σ - и π -симметрии представлены

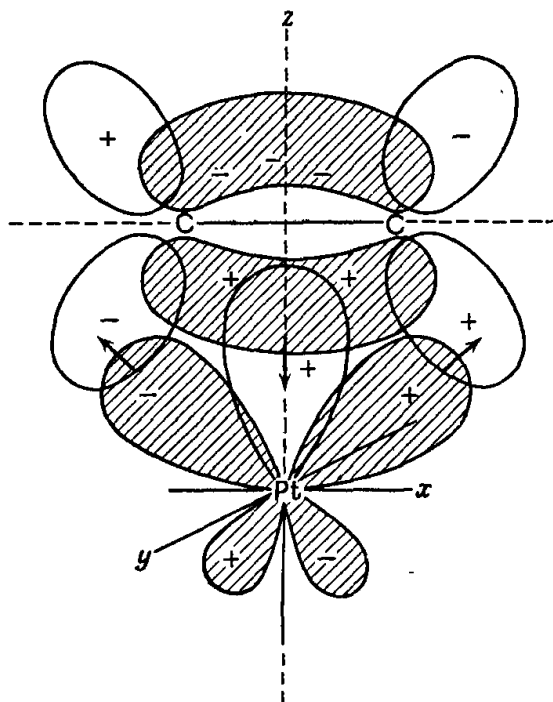


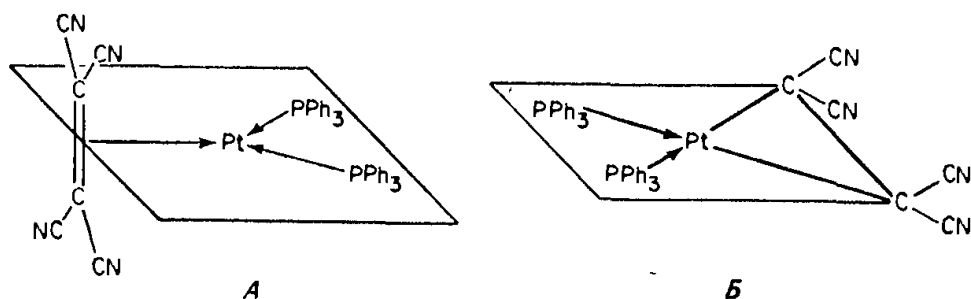
Рис. 4. Общепринятое изображение связи металл — олефин; эта модель была впервые предложена Дьюаром и модифицирована позднее Чаттом [42].

посредством двух гибридных орбиталей металла*). Подобное описание связи удовлетворительно в том смысле, что оно совместимо с наблюдаемой структурой и объясняет понижение частоты колебаний $C \equiv C$ -связи на $60-150\text{ см}^{-1}$ при координации олефинов с переходными металлами**). Таким образом, перераспределение электронов со связывающей π -орбитали на разрыхляющую π^* -орбиталь этилена должно приводить к ослаблению $C \equiv C$ -связи. Имеются некоторые рентгеноструктурные данные, подтверждающие увеличение длины связи $C \equiv C$ при координации; однако не ясно, насколько надежны эти данные (разд. Е, б). Необходимо отметить, что иногда выходят за рамки МО-приближения и используют более привычные изображения связи этилена с металлом (рис. 5), чтобы подчеркнуть преимущественно $\sigma(a)$ - или $\pi(b)$ -характер связи. Если рентгеноструктурные или нейтронографические дифракционные исследования покажут, что атомы углерода в координированном этилене имеют тетраэдрическую конфигурацию (рис. 5, в), тогда целесообразно рассматривать связь металл — лиганд эквивалентной двум σ -связям металл —

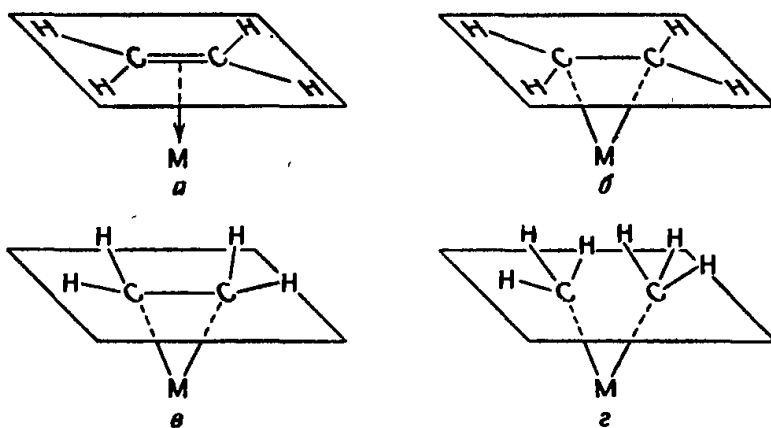
*) Поскольку в данном случае выбраны другие оси, обозначения при описании связи этилен — металл отличаются от общепринятых [42]. Выбор направления оси z сделан для того, чтобы подчеркнуть сходство связей металла с двухэлектронными и другими углеводородными лигандами.

**) См. примечание редактора на стр. 35.

алкил (2). Подобные проблемы возникают при рассмотрении связи в молекуле $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2(\text{CN})_4)$ [43]. Если эта молекула имеет структуру А, то тетрацианэтиленовую группу, подобно CO , следует считать π -связанным лигандом, однако если атомы углерода олефина копланарны с системой PtP_2 , то по аналогии с молекулами типа $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$ ей может быть приписана структура Б



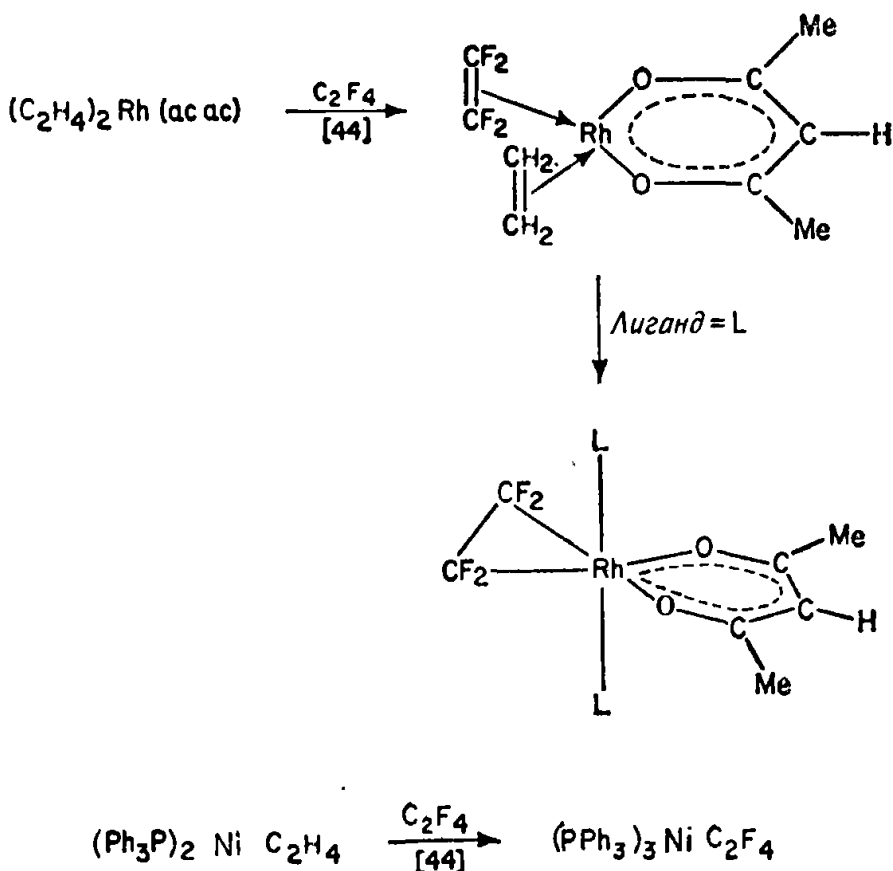
Отметим, что в структуре А платина имеет формально нулевую валентность, в то время как в Б она находится в степени окисления + 2. Другими примерами комплексов, для которых возникает аналогичная проблема, являются: тетрацианэтиленовые



Р и с. 5. Различные типы изображения связи металл — олефин.

а, б — связи $\text{C}-\text{H}$ в этилене sp^2 -гибридизованы; в — связи $\text{C}-\text{H}$ в этилене имеют некоторый sp^3 -характер; г — две метильные группы связаны с атомом металла.

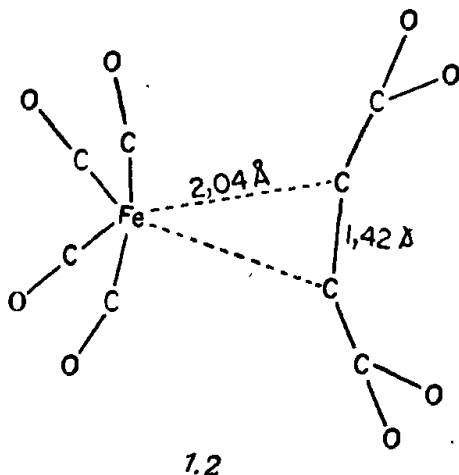
комплексы *транс*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCOCl}(\text{C}_2(\text{CN})_4)$, где $\text{M} = \text{Rh}$ или Ir [43а], перфторпропеновый комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2)$ [43б] и некоторые тетрафторэтиленовые комплексы, например



Как и следовало ожидать, вследствие высокой электроотрицательности фтора и CN-группы донорные свойства тетрафторэтилена и тетрацианэтилена значительно ослаблены по сравнению с донорными свойствами этилена. По этой же причине акцепторная способность таких лигандов значительно повышена. Очевидно, эти лиганды связаны с атомом металла за счет обратной подачи электронов на π^* -орбитали лиганда (π -связывание), в предельном случае такая связь равноценна σ -связанному трехчленному кольцу (рис. 5, в). Такой тип связи предполагают для рассмотренных выше тетрацианэтиленовых и фторолефиновых комплексов и для некоторых нестабильных комплексов $\text{C}_2\text{F}_4\text{—Pt}$ [45]. В спектре ЯМР- ^{19}F перфторпропенового комплекса для концевой CF_2 -группы константа спин-спинового взаимодействия составляет 200 Гц, что хорошо согласуется с sp^3 -состоянием атома углерода CH_2 -группы. Все это находится в соответствии с плоской квадратной конфигурацией Pt(II) (тип B).

Рентгеноструктурное исследование строения комплекса фумаровой кислоты с тетракарбонилем железа (1.2) [45a] показало, что карбоксильные группы не лежат на оси связи $\text{C}=\text{C}$ и отклоняются в сторону от $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -группы. Таким образом,

связь C—COOH проявляет несколько больший p -характер, чем sp^2 , и, вероятно, имеет место значительная обратная подача электронов от группы $\text{Fe}(\text{CO})_4$ на $p\pi^*$ -орбитали C=C-связи.



Д. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ЛИГАНДОВ

Ранее было отмечено большое сходство между связями металл — карбонил и металл — этилен. Действительно, химия олефиновых комплексов металлов в значительной мере аналогична химии карбониллов металлов. Так, этиленовые лиганды часто образуют комплексы с металлами в низкой степени окисления и формально богаты электронами. Конечно, для обратной подачи электронов на олефиновый лиганд необходимы заполненные d -орбитали соответствующей энергии. По этой причине металлы в более высоком состоянии окисления, например хлориды металлов IV—VII групп, не образуют олефиновые комплексы. В соответствии с этим олефиновые комплексы $\text{Pt}(\text{IV})$ неизвестны, в то время как для конфигурации d^8 -иона $\text{Pt}(\text{II})$ они являются наиболее устойчивыми из существующих комплексов.

Стабильность связи олефин — металл во многих типах комплексов зависит от других лигандов, связанных с атомом металла. Так, хлориды $\text{Cu}(\text{I})$ образуют более устойчивые комплексы, чем бромиды [46], в то время как для комплексных анионов $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtX}_3]^-$ стабильность связи этилен — платина уменьшается в ряду $\text{X}: \text{Cl} > \text{I} > \text{NO}_2 > \text{SCN} > \text{CN}$ [47]. Для комплексов $\text{транс-}\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2\text{L}$ было найдено, что стабильность изменяется в следующем порядке L : хиолин $>$ пиридин $>$ аммиак $>$ тиомочевина $>$ этилен [48]. Порядок изменения устойчивости в первой серии соединений можно объяснить уменьшением устойчивости с возрастанием степени кратности связи лиганда. Таким

образом, лиганд в *транс*-положении вызывает уменьшение обратной подачи электронов от М к этилену в результате конкуренции с последним (уменьшение σ -связывания)*). Для системы



в определенном температурном интервале определены константы равновесия; в качестве олефинов были использованы аммониевые ионы с ненасыщенными углеводородами (например, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$) или непредельные спирты (например, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$) [486]. Установлено, что указанные олефиновые комплексы имеют константы устойчивости, сравнимые с найденными в том случае, когда замещающим лигандом является соответствующий более тяжелый галоген. Эти результаты показывают, что бромидные комплексы менее устойчивы, чем хлоридные, однако величины энтальпии реакций говорят о том, что связи платина—олефин сильнее в бромидных комплексах, чем в хлоридных. В соответствии с этим найдено, что частоты колебаний платина—олефин в бромидных комплексах выше на 5—10 см^{-1} . Увеличение силы связи платина—олефин в бромидных комплексах объясняется тем, что ион PtBr_3^- , по-видимому, более слабый σ -акцептор и лучший π -донор, чем ион PtCl_3^- .

При изучении этих равновесий было также доказано, что в процессе образования связи платина—олефин π -акцепторная сила олефина более важна, чем его σ -донорная способность.

Доказательством вышеприведенного положения является уменьшение энтальпии образования платиновых комплексов с олефинами при увеличении ионизационного потенциала олефина при переходе от olepCH_3 к olepNH_3^+ [486]. Таким образом, чем ниже энергия π -электронов олефина, тем более устойчив соответствующий комплекс платины. С другой стороны, если π -электроны олефина имеют более низкую энергию, чем акцепторные орбитали платины, то это означает увеличение π -связи.

а. Изучение ИК-спектров

Как уже сообщалось в этом разделе, при координации олефинов с переходными металлами происходит понижение частоты колебаний связи $\text{C}=\text{C}$. На основании расчета нормальных колебаний соли Цейзе и ее дейтероаналога частота 405—407 см^{-1} отнесена к колебаниям связи платина—олефин [49]; силовая постоянная этой связи равна 2,23 мдин/Å (223 Н/м). Показано

*) Следует отметить, что возможные механизмы *транс*-влияния все еще обсуждаются и относительная важность различных схем пока не ясна. На эту тему недавно опубликован обзор [48а]. На русском языке обзор теорий *транс*-влияния можно найти в книге Берсукера и Аблова [48в]. — Прим. ред.

также, что частота $C=C$ -колебаний связана с внеплоскостными ножничными колебаниями CN_2 -групп, так что наблюдаемое при координации понижение частоты $C=C$ -колебаний может служить для качественного определения силы связи платина — олефин*). Интересно отметить, что большинство частот других основных колебаний этилена, координированного с платиной, мало отличается от соответствующих частот свободного лиганда [50].

Изучение ИК-спектров серии комплексов 4-замещенной N-окиси пиридина ($trans-4-RC_5H_4NO \rightarrow PtC_2H_4Cl_2$) показало, что частоты $C=C$ -колебаний заметно зависят от природы заместителя R и сдвигаются в сторону более низких частот с увеличением электронодонорных свойств заместителей [50a]. Это наблюдение подтверждает, что понижение частоты $C=C$ -колебаний указывает на большую обратную подачу электронов от металла на π^* -орбитали и, следовательно, на более сильную связь металл — этилен.

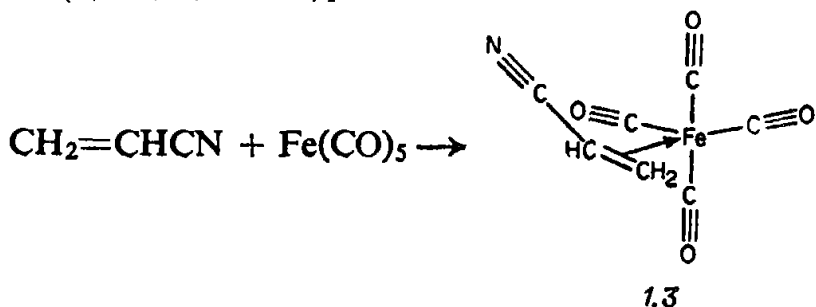
Оказалось, что в замещенных этиленах электронодонорные алкильные (несопряженные) заместители ослабляют связь металл — олефин. Так, например, комплексы бутенов-2 с платиной менее устойчивы, чем этиленовый комплекс. *цис*-Бутеновый изомер стабильнее, чем *транс*-изомер; *цис*-изомеры, по-видимому, всегда более устойчивы [51, 52]. Для комплексов циклических олефинов с платиной наблюдается возрастание константы устойчивости с увеличением напряжения цикла [53]. Это наблюдение хорошо согласуется с представлением о том, что увеличение силы связи металл — олефин должно приводить к увеличению длины $C=C$ -связи и, следовательно, к уменьшению напряжения цикла.

6. Влияние заместителей в олефине

Изучение констант устойчивости показало, что соединения, в которых $C=C$ -связи сопряжены с акцепторными заместителями (например, в кротоновой кислоте), образуют менее устойчивые комплексы с платиной и серебром, чем незамещенный этилен [52, 54]. В комплексах железа, наоборот, заместители, сопряженные с $C=C$ -связью, обуславливают повышение устойчивости связи металл — олефин. Таким образом, хотя известен ряд комплексов тетракарбонила железа с «несопряженными» олефинами [54a], например $CN_2=CHClFe(CO)_4$, они часто термически менее устойчивы, чем аналогичные комплексы с «сопря-

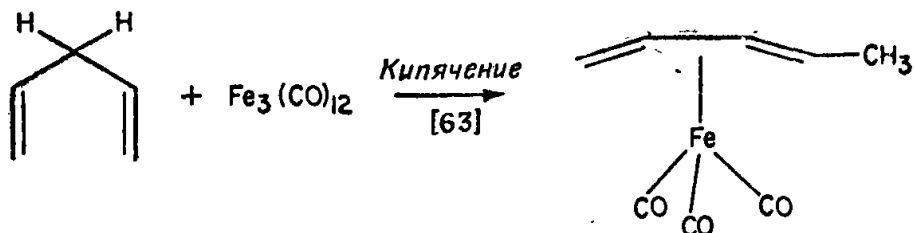
*) Недавно при исследовании ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния соли Цейзе и других олефиновых комплексов платины, в том числе и с дейтерированным олефином, было показано, что частота $C=C$ -колебаний соответствует не 1520 см^{-1} , как до этого считали, а 1243 см^{-1} , и, следовательно, при координации происходит смещение частоты почти на 400 см^{-1} [49a]. — Прим. ред.

женными» олефинами. Известно большое число комплексов тетракарбонила железа с сопряженными олефинами; например, получены соединения $(RCH=CHX)Fe(CO)_4$, где $X = CN$ [55], $COOR$, CHO и $-CH=CH_2$ [56, 58, 59]. Рентгеноструктурное исследование [60] комплекса с акрилонитрилом (1.3) показало, что связь группы $CH_2=CH-$ с железом относится к π -типу [$Fe-C$ 2,09; 2,1 Å (0,209; 0,210 нм)]



Заместители могут оказывать влияние на силу связи металл — замещенный этилен, например, в результате стерических взаимодействий или путем изменения энергии π - и π^* -орбиталей связи $C=C$. В случае сопряженных заместителей следует ожидать значительного изменения в энергиях π - и π^* -орбиталей. На примере олефиновых комплексов тетракарбонила железа показано [61, 62], что увеличение силы связи металл — олефин при использовании сопряженных олефинов происходит потому, что в данном случае энергии орбиталей олефина ближе к энергиям электронов железа, чем в случае незамещенного этилена и замещенных несопряженных олефинов (рис. 13).

Некоторые несопряженные диолефины $[(2 \times 2)\text{-электронные}]$ изомеризуются в процессе реакции и образуют комплексы, содержащие четырехэлектронные сопряженные олефиновые лиганды.

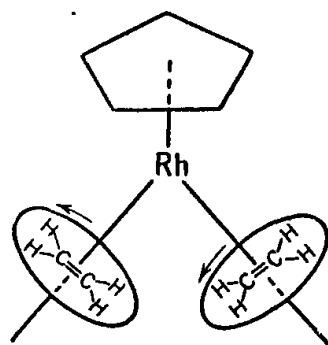


По-видимому, в этих случаях сопряженный олефин образует более устойчивый комплекс. Тем не менее в настоящее время количественных данных недостаточно, чтобы подтвердить большую стабильность комплексов с сопряженными олефинами по сравнению с комплексами хелатирующих диолефинов.

в. Вращение этилена вокруг связи металл — лиганд

Согласно приведенному выше описанию, связь металл — олефин представляет собой кратную связь. Изучение температурной

зависимости спектров протонного магнитного резонанса [64] комплекса $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1.4) [65] показало, что этиленовые группы вращаются вокруг оси σ -компоненты связи металл — этилен; энергетический барьер вращения составляет ~ 6 ккал (25 117,2 Дж). Однако этиленовые лиганды в этом комплексе с

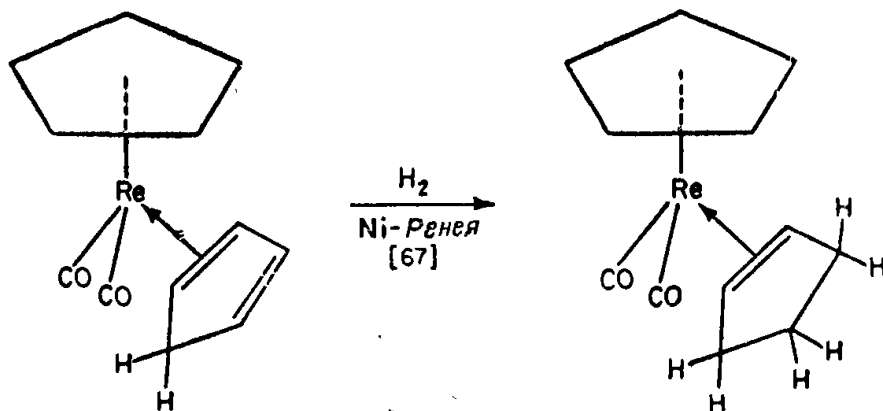


1.4

трудом вступают в обмен со свободным этиленом; следовательно, этилен в процессе вращения остается всегда связанным с металлом, хотя возможны другие, более предпочтительные конфигурации [65a].

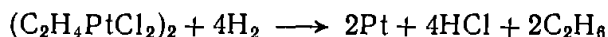
г. Химические свойства

Устойчивость олефиновых комплексов металлов по отношению к окислению и восстановлению изменяется в широких пределах. Во многих случаях координированная $\text{C}=\text{C}$ -связь более устойчива к восстановлению, чем в соответствующем свободном олефине. Так, в π -циклопентадиенильном комплексе (1.5) при давлении 1 атм ($9,8 \cdot 10^4$ Па) восстанавливается только свободная $\text{C}=\text{C}$ -связь



1.5

Имеются, однако, исключения; например, реакция



протекает количественно при комнатной температуре [47].

Олефиновые комплексы металлов часто лабильны, особенно комплексы меди, серебра и золота; взаимодействие многих олефиновых комплексов металлов с третичными фосфинами приводит к замещению олефина. В плоском квадратном ацетилацетонатном комплексе $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ этиленовые лиганды легко, вступают в обмен со свободным этиленом; аналогичная реакция найдена для плоских квадратных комплексов платины с олефинами [17]. Возможно, что в этих комплексах обмен олефинов начинается с атаки по атому металла с образованием пятикоординационного промежуточного комплекса [65, 66].

Ряд комплексов, содержащих мостиковые атомы галогена (например, $[(\text{Олефин})_2\text{RhCl}]_2$), реагируют с донорными лигандами преимущественно в направлении расщепления мостика, а не замещения олефина [22, 68]. Примеры приведены на рис. 6.

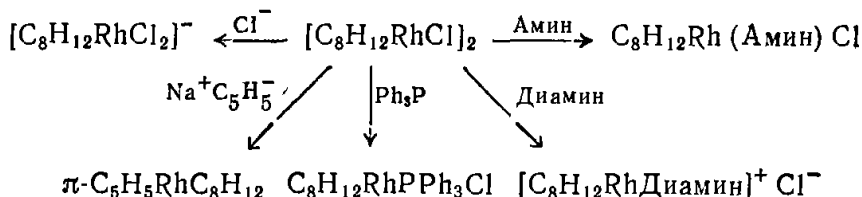
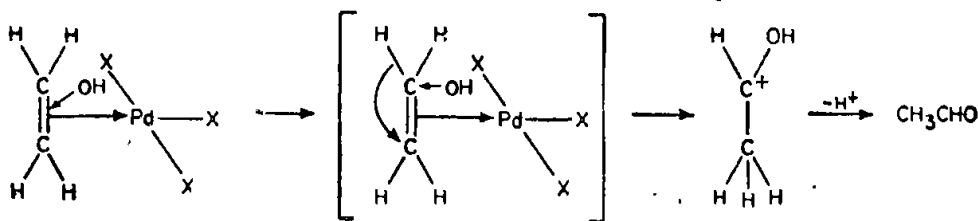


Рис. 6. Реакции расщепления мостиковых связей в димере циклооктадиен-1,5-родийхлорида.

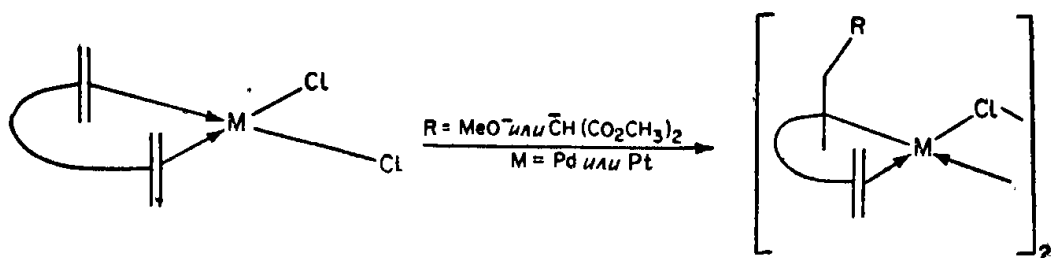
Другим довольно общим свойством координированных двух-электронных лигандов является их чувствительность к нуклеофильной атаке; примером может служить промышленно важное окисление этилена до ацетальдегида, для которого предложен следующий механизм *) [69] (гл. 9, Ж, а):



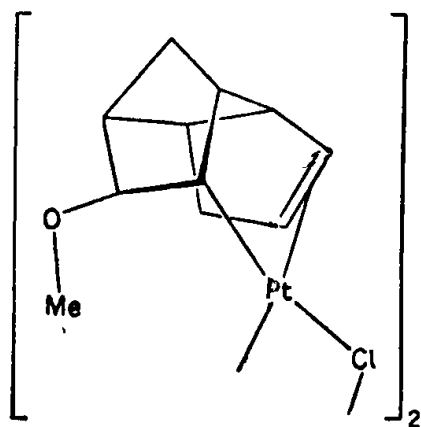
Другими примерами являются восстановление комплексными гидридами элементов III группы π -этиленовых комплексов до σ -

*) Здесь и далее автор использует термин «механизм» реакции, хотя в большинстве случаев речь идет не о механизме реакции как о последовательности элементарных стадий процесса, а скорее о схеме реакции. — Прим. ред.

алкильных соединений (гл. 3, А), а также действие метокси-аниона [70] или аниона эфира малоновой кислоты [71] на комплексы палладия с (2×2) -электронными лигандами.

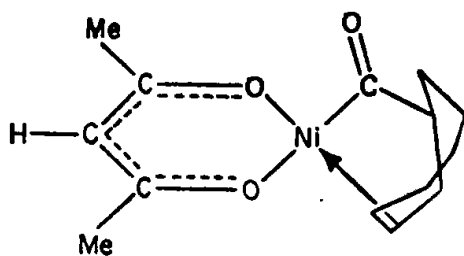


При атаке MeO^- -ионом на дициклопентадиеновый комплекс платины образуется соединение 1.6, структура которого была предложена на основании изучения реакций его восстановления и исследования спектров ПМР [72]. Строение было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [72a].



1.6

Циклооктенильный комплекс (1.6a) получен из бис-циклооктадиен-1,5-никеля и ацетилацетона и имеет, по-видимому, аналогичную структуру [72б], причем лиганд образует и σ -, и π -связь с металлом *)



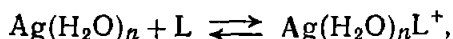
1.6a

*) Другие примеры таких σ, π -комплексов можно найти в работах [72a, 72г].

Е. ПРИМЕРЫ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДВУХЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

а. Комплексы меди, серебра и золота

Комплексы Cu(I) и Ag(I) с олефинами получают легко, однако они более лабильны и, по-видимому, термодинамически менее устойчивы, чем большинство аналогичных комплексов других металлов. Величины констант равновесия для системы



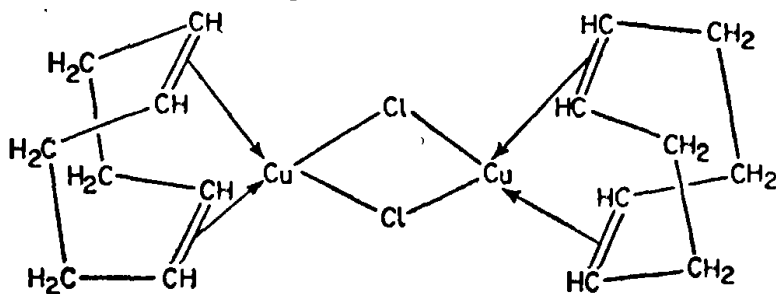
где L — замещенные аммониевые ионы, например $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_3^+$, или непредельные спирты, например $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$, показывают, что устойчивость олефиновых комплексов сравнима со стабильностью ацетатных и фторидных комплексов и значительно меньше стабильности бромидных или аминных комплексов [72в]. Пониженная стабильность олефиновых комплексов Cu(I) и Ag(I) может быть обусловлена как низкой энергией донорных *nd*-орбиталей этих металлов, так и меньшей доступностью их акцепторных *np*-орбиталей.

Олефиновые комплексы этих металлов часто легко разлагаются в водном растворе; поэтому комплексы Cu(I) с олефинами обычно получают восстановлением SO_2 этанольных растворов галогенидов Cu(II) и соответствующего олефина [73]. Изучение распределения олефинов между четыреххлористым углеродом и водными растворами солей серебра и меди показало, что олефиновые комплексы Cu(I) имеют значительно более высокие константы устойчивости, чем аналогичные комплексы серебра [74]. Подтверждение относительно слабой связи олефин — металл в комплексах обоих металлов получено из ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния, где понижение частоты колебаний координированной C=C-связи составляет всего лишь 50—60 см^{-1} по сравнению с обычным понижением на $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ в большинстве комплексов платины с олефинами. В комплексе акролеина $[(\text{CH}_2=\text{CHCHO})\text{CuCl}]_x$ частота C=C-связи понижена на 90 см^{-1} [77а].

Многие олефиновые комплексы серебра, несмотря на их лабильность, можно выделить в виде нитратов или перхлоратов; в большинстве случаев на один атом металла приходится одна координированная C=C-связь. Однако стехиометрия выделенных олефиновых комплексов не всегда точно соответствует природе частиц в растворе. Например, в растворе норборнадиен образует с Ag(I) 1:1-комплекс, в то время как соединению, выделенному из раствора в твердом виде, могут соответствовать формулы $\text{C}_7\text{H}_8(\text{AgNO}_3)_2$ [30] или $\text{C}_7\text{H}_8\text{AgNO}_3$ [53, 30].

Циклооктадиен-1,5 ведет себя в комплексе $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuCl}]_2$ по отношению к Cu(I) как бидентатный лиганд. Рентгеноструктурное исследование показало наличие структуры 1.7, в кото-

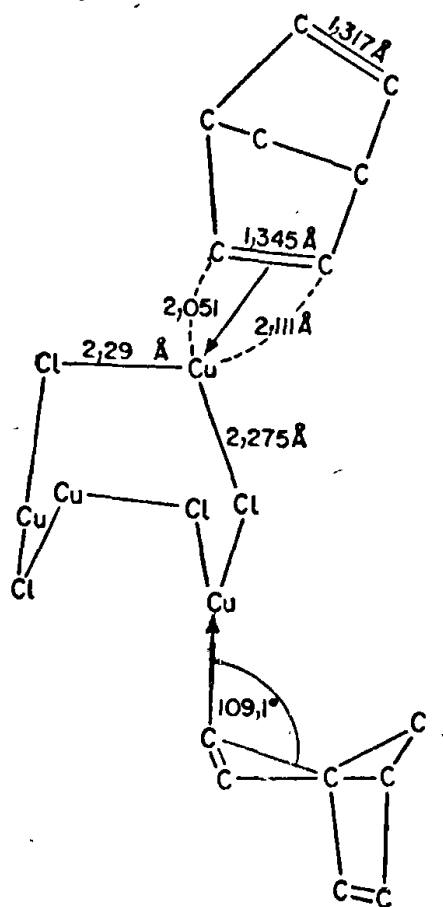
рой атом меди имеет тетраэдрическое окружение, а циклооктадиен-1,5 принимает конформацию ванны [75].



1.7

Получен также комплекс $(C_8H_{12})_2CuClO_4$, в котором соотношение медь:циклооктадиен-1,5 составляет 1:2; его структура неизвестна [75a].

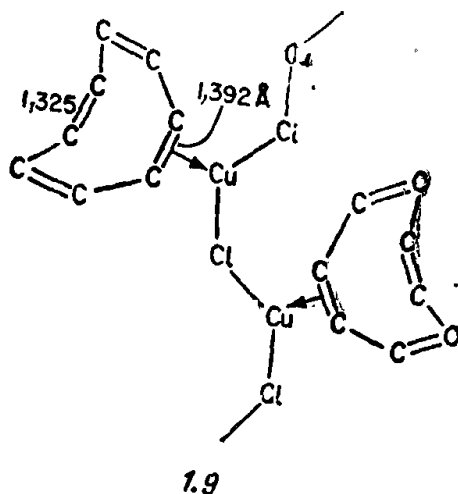
Из кристаллической структуры [76] норборнадиенового комплекса меди состава $(C_7H_8CuCl)_4$ (1.8) видно, что молекула является тетрамерной: атомы Cu и Cl образуют восьмичленный цикл, имеющий форму ванны.



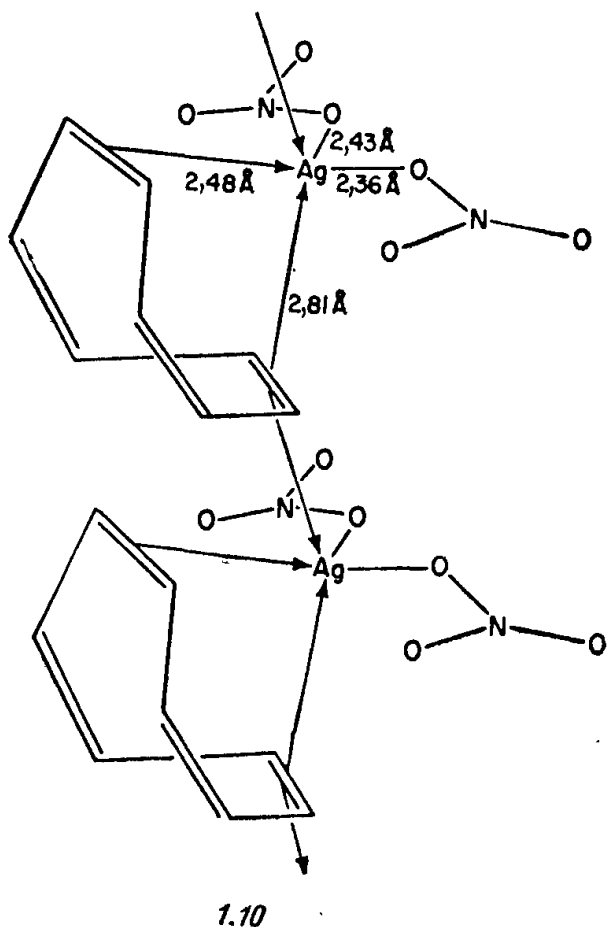
1.8

С каждым атомом меди координирует только одна $C \equiv C$ -связь олефина. Атом меди имеет координацию искаженного плоского треугольника, аналогичную окружению в обсуждаемых ниже структурах комплексов с циклооктатриеном и отличную от комплекса с циклооктадиеном-1,5. Представляют интерес две другие особенности структуры норборнадиенового тетрамера. Во-первых, длина координированной $C \equiv C$ -связи незначительно больше длины свободной связи, несмотря на то что частота колебаний ниже приблизительно на 100 см^{-1} . Это означает, что ИК-спектры могут быть более чувствительным индикатором степени связывания металл — олефин, чем величины длин связей, полученные из рентгеноструктурного анализа. Во-вторых, координированная $C \equiv C$ -группа связана с атомом меди не совсем симметрично. Подобная асимметрия найдена для ряда других олефиновых комплексов меди и серебра; это позволяет предположить, что она не является результатом действия кристаллических сил или пространственных требований олефина, а определяется природой связи металл — олефин.

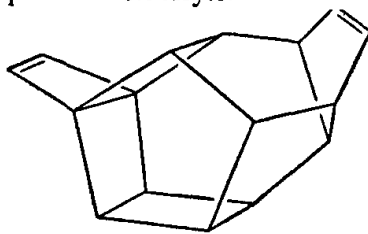
Структура циклооктатетраенмеди(I) хлорида (1.9) состоит из цепочек, образованных атомами меди и хлора, в которых каждый атом $Cu(I)$ связан с одной $C \equiv C$ -связью [77]. И в данном случае $C \equiv C$ -система почти копланарна с атомом меди и связанными с ним атомами хлора.



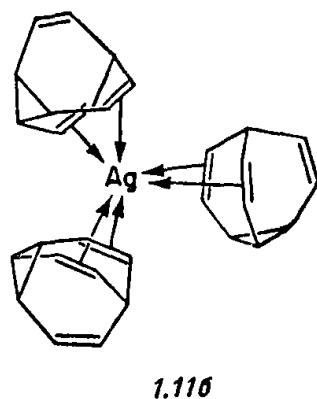
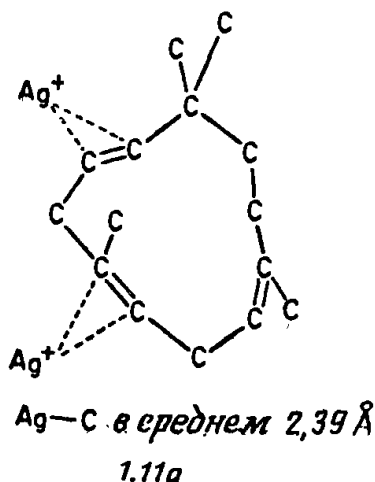
Цепочечная структура найдена также для комплекса $C_8H_8AgNO_3$ (1.10), в котором ион серебра взаимодействует с двумя несоседними $C \equiv C$ -системами каждой молекулы циклооктатетраена.



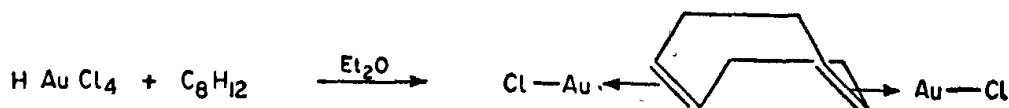
Короткое расстояние между ионом серебра и одним из атомов кислорода нитратной группы означает, что связь между ними имеет некоторый ковалентный характер. Увеличения длины связи $C=C$ в циклооктатетраене, по-видимому, не происходит [78]. Норборнадиеновый комплекс $C_7H_8(AgNO_3)_2$ аналогичен циклооктатетраеновому комплексу 1.10 в том, что он имеет цепочку из фрагментов $Ag-NO_3$, связанных с олефином [78a]. При кипячении растворов солей серебра в циклооктатетраене последний может димеризоваться с образованием ряда изомерных олефинов состава $(C_8H_8)_2$. Изучена структура комплекса нитрата серебра с димером циклооктатетраена [79]; лиганд имеет строение 1.11, а каждый ион серебра связан с двойными связями двух различных димерных молекул.



Установленная рентгенографически структура комплекса нитрата серебра с гумуленом [79a] приведена на схеме 1.11a [среднее расстояние $\text{Ag}-\text{C}$ равно 2,39 Å (0,239 нм)]. Описан также комплекс серебра с бульваленом; его интересная кристаллическая структура, полученная методом дифракции рентгеновских лучей, приведена на схеме 1.11б



Циклооктадиен-1,5 образует комплексы с Au(I) и Au(III) [80], например



Имеется также сообщение о получении комплекса $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{AuCl}_3$ [80]. С норборнадиеном образуются комплексы состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{Au}_2\text{Cl}_4$ и $(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$. Предполагают, что они являются смешанными производными $\text{Au(I)}-\text{Au(III)}$; например [80a] $\text{C}_7\text{H}_8-\text{Au}-\text{Cl}-\text{AuCl}_3$. Описана серия комплексов состава LAuCl , где L — циклический олефин; частоты $\text{C}=\text{C}$ -связи в этих комплексах приблизительно на 120 см^{-1} ниже, чем в свободном олефине [80б].

1. Комплексы с бензолом. Соли серебра (например, AgClO_4) легко растворяются в бензоле. Измерение электропроводности показало, что в растворе присутствуют ионные пары $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-$ [81]; оказалось, это энергия связи бензол — серебро имеет тот же порядок, что и обычные ковалентные связи [82]. Подобные комплексы известны для Cu(I) , Hg(I) и Ga(I) . Строение комплексов состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{AgClO}_4$ и $\text{C}_6\text{H}_6\text{CuAlCl}_4$ приведено на рис. 7.

Комплекс Cu(I) имеет структуру «гофрированного листа», образованную ионами меди и AlCl_4^- [83]. Бензол образует связь π -типа посредством только одной двойной углерод-углеродной связи с атомом меди; плоскость бензольного кольца находится на рисунке над атомом меди. Длины трех связей Cu—Cl лежат

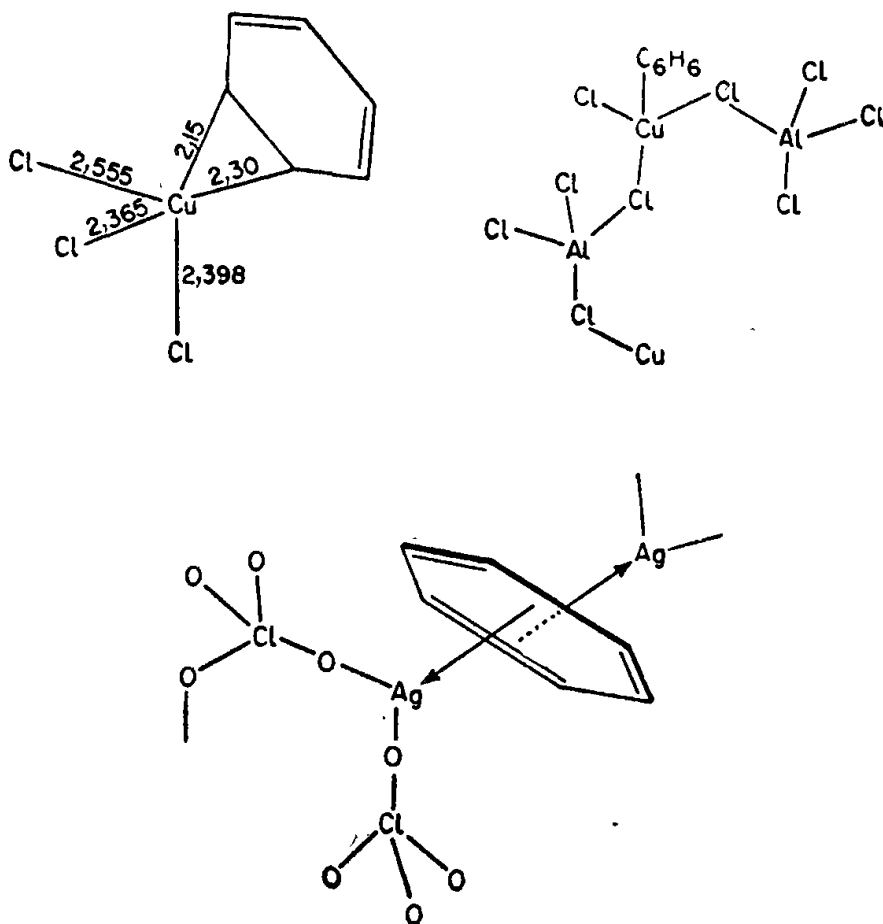


Рис. 7. Строение комплексов меди и серебра с бензолом.

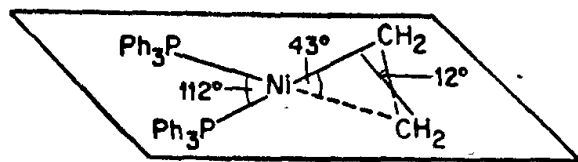
в интервале 2,3—2,6 Å (0,23—0,26 нм); аналогичные расстояния следовало ожидать для простых ковалентных связей. Таким образом, в первом приближении атом меди имеет тетраэдрическое окружение. Интересно, что длина координированной $\text{C}=\text{C}$ -связи 1,35 Å (0,135 нм) меньше остальных связей кольца 1,43 Å (0,143 нм). По-видимому, это происходит вследствие обратной подачи электронов от меди на разрыхляющие орбитали кольца, которые простираются главным образом над «несвязанными» с металлом атомами углерода. В отличие от этого было найдено, что аналогичный комплекс серебра $\text{C}_6\text{H}_6\text{AgAlCl}_4$ имеет строение бесконечного плоского листа, в котором серебро имеет

пятерную координацию. Каждый атом серебра связан только с одним бензольным кольцом, и плоскость кольца имеет угол 98° ($1,7101$ рад) с плоскостью $C=C-Ag$; длины связей $Ag-C$ равны $2,92$ Å ($0,292$ нм) и $2,47 \pm 0,06$ Å ($0,247 + 0,006$ нм) [82a].

Как показано на рис. 7, комплекс перхлората серебра с бензолом представляет собой цепочку, где атомы серебра связаны с двумя бензольными кольцами следующим образом: $C_6H_6-Ag-C_6H_6-Ag$; в этом случае только два атома углерода кольца связаны с одним атомом серебра и плоскость кольца имеет угол 101° ($1,7675$ рад) с плоскостью $C=C-Ag^+$ [82].

б. Комплексы никеля, палладия и платины *)

Комплексы платины с олефинами были первыми известными металлоорганическими комплексами (соль Цейзе $K^+ [C_2H_4PtCl_3]^- \cdot H_2O$). Многочисленные олефиновые комплексы $Pt(II)$ и $Pd(II)$ делятся на два класса: мономерные комплексы, например $[ОлефинMCl_3]^-$, $[цис-ДиолефинMCl_2]$ или $[транс-ОлефинMCl_2 \cdot (Донорный\ лиганд)]$, и димерные комплексы с мостиковыми атомами галогена, например $[ОлефинMCl_2]_2$ или $[(Олефин)_2MCl]_2$. Олефиновые комплексы никеля, менее устойчивы и поэтому плохо изучены в настоящее время (разд. Б, в). Для данного олефинового лиганда найден следующий общий порядок изменения устойчивости комплексов: $Pt > Pd > Ni$. Из кристаллической структуры комплекса $(Ph_3P)_2NiC_2H_4$ (1.11в) видно, что плоскость, проходящая через атомы $NiCC$, наклонена к плоскости, проходящей через атомы NiP_2 , на 12° ($0,2094$ рад) [83a].

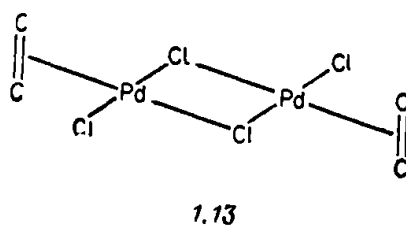
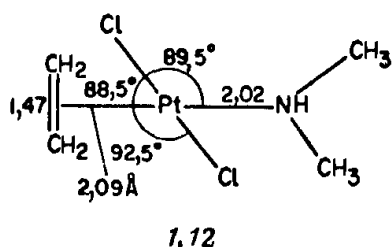


1.11в

На основании рентгеноструктурных исследований и выделения всех трех изомеров комплекса $C_2H_4PtClBrNH_3$ [84] установлено, что олефиновые комплексы платины обычно представляют собой плоские квадраты. Структура соли Цейзе приведена на рис. 2. В этой молекуле и в комплексе $транс-C_2H_4PtCl_2[NH(CH_3)_2]$

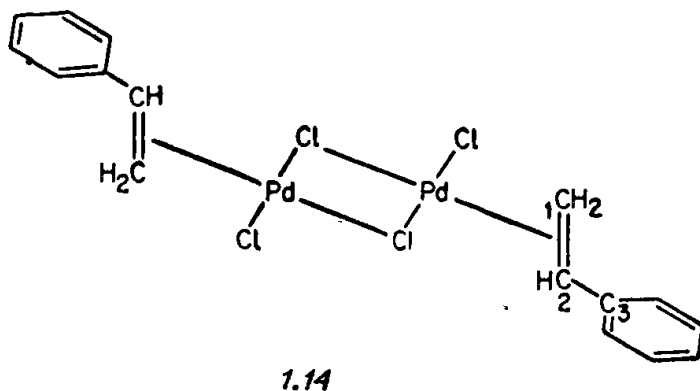
*) На эту тему недавно опубликован обзор [104]. — Прим. ред.

(1.12) [85]

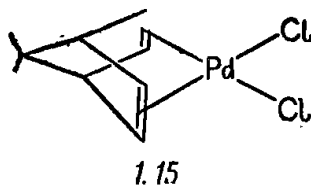


этилен связан с платиной симметрично; длина связи $C=C$ больше, чем в свободном этилене, что находится в соответствии с наблюдаемым уменьшением частоты $C=C$ -колебаний на 120 см^{-1} .

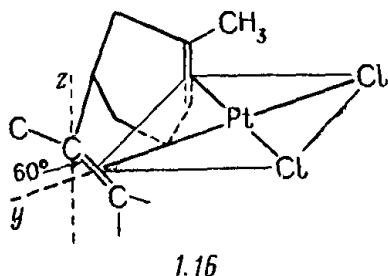
Рентгеноструктурное исследование димерного комплекса $(C_2H_4PdCl_2)_2$ (1.13) [86] и стирольного аналога этого комплекса $(C_6H_5CH=CH_2PdCl_2)_2$ (1.14) [86] показало, что $C=C-Pd$ -система имеет уже известное строение соли Цейзе



Расстояние $C=C$ в координированном стироле [$\sim 1,45\text{ Å}$ ($\sim 0,145\text{ нм}$)] явно больше, чем в свободном лиганде. Несколько неожиданным оказалось строение комплексов $C_7H_8PdCl_2$ и ДипентенPt(II)Cl₂. Определение кристаллической структуры комплекса с норборнадиеном (1.15) [87] при -140°C [88]



показало, что координированная $C=C$ -связь [$1,360 \pm 0,01$ Å ($0,136 \pm 0,001$ нм)] незначительно длиннее, чем свободная, несмотря на то что частота $C=C$ -колебаний ниже приблизительно на 100 см^{-1} . То же самое было найдено для комплекса с ди-



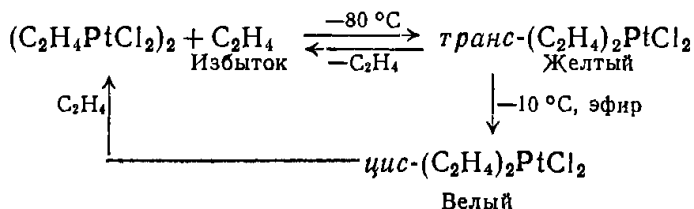
пентеном (1.16), где длина связи $C=C$ в пределах точности определения [89] имеет обычную величину.

Таким образом, несмотря на то что частота $C=C$ -колебаний неизменно понижается при координации олефина, увеличение длины $C=C$ -связи обнаруживается не всегда. В рассмотренных комплексах тяжелый атом металла находится вблизи $C=C$ -связи; кроме того, возможны большие амплитуды вращательных колебаний координированной $C=C$ -системы вокруг связи с металлом [90]. Вероятно, наблюдаемое при координации небольшое увеличение длины связи $C=C$ олефина, как правило, находится в пределах ошибки эксперимента и координированная $C=C$ -связь в большинстве случаев лишь незначительно длиннее, чем в свободном олефине.

Из структуры 1.14 также видно, что в комплексе со стиролом $C=C$ -система связана с металлом несимметрично; атом палладия расположен ближе к концевой $=CH_2$ -группе, однако плоскость, проходящая через атомы C_1, C_2, C_3 , практически перпендикулярна плоскости системы $(PdCl)_2$. Другой вид асимметрии найден в дипентеновом комплексе 1.16, где одна $C=C$ -связь наклонена на 60° ($1,044$ рад) к плоскости, нормальной к плоскости атомов $PdCl_2$ и перпендикулярной оси y . В первом случае искажение может быть результатом несимметричного расположения π - и π^* -орбиталей относительно атомов углерода двойной связи свободного стирола, в то время как искажение дипентенового лиганда, по-видимому, обусловлено пространственными требованиями дипентена.

1. транс-Влияние. В плоских квадратных комплексах лиганды, находящиеся в *транс*-положении по отношению к олефину, легко вступают в реакции замещения [91—93]. *транс*-Влияние

этилена наиболее отчетливо проявляется в большей устойчивости белого комплекса *цис*-(C₂H₄)₂PtCl₂ по сравнению с очень нестабильным желтым *транс*-изомером [48, 14]. *транс*-Изомер в эфирном растворе легко изомеризуется в *цис*-форму [94]

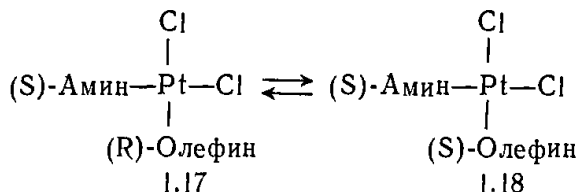


Аналогично *цис*-(Октен-1)₂PtCl₂ получается легко [195], в то время как *транс*-изомер не известен.

Большая неустойчивость *транс*-изомера, возможно, обусловлена тем, что двум молекулам этилена необходима обратная подача электронов от одних и тех же орбиталей металла. Интересно, что в комплексе палладия со стиролом и в соли Цейзе связи М—Сl в *транс*-положении по отношению к С=С-лигандам длиннее, чем те же связи в *транс*-положении по отношению к хлору. С другой стороны, в *транс*-C₂H₄PtCl₂(NH(CH₃)₂) не установлено увеличения длины связи Pt—N. Поскольку азот связан с платиной связью σ-типа, а связи М—Сl имеют также некоторый π-характер, то отмеченное различие в длинах связей означает, что этиленовый лиганд обладает более заметным *транс*-влиянием на π-орбитали, чем на σ-орбитали металла. Из этого следует, что большая обратная подача электронов от металла к олефину (т. е. более сильная связь металл—олефин) вызывает меньшее электрон-электронное отталкивание между орбиталями металла и *p*-электронами хлора. Таким образом, увеличение силы связи металл—олефин должно приводить к усилению связи металл—хлор. На этом основании при изучении частот колебаний связи металл—хлор для серии *цис*-комплексов (Олефин)₂PdCl₂ был установлен следующий порядок изменения силы связи металл—олефин: (СО)₂ > норборнадиен > > циклооктатетраен > циклооктадиен-1,5 > *бис*-этилен > дициклопентадиен > дипентен [94].

Были получены и разделены на антиподы олефиновые комплексы платины с оптически активными лигандами [94а, 94б]. Комплексы общей формулы 1.17 и 1.18 [L=(R)- или (S)-α-фенилэтиламин] получены в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Интересно, что если в равновесии с *цис*-изомером (1.17) находится олефин с симметрией иной, чем C_{2v} или D_{2h}, то он становится асимметрическим центром и получают диастереомеры, которые можно разделить фракционной кристаллизацией. Другими

словами, константа равновесия реакции

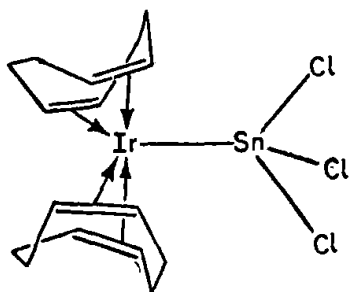


не равна единице [94а]. Диастереомеры *транс*-комплексов не образуются. Это означает, что *цис*-изомеры оказывают предпочтение данному оптическому изомеру посредством прямого взаимодействия между олефиновым лигандом и оптически активным амином.

В заключение необходимо подчеркнуть, что поскольку изменения в частотах колебаний C=C-связей при координации могут зависеть не только от самого факта образования связи металл—олефин, но и ряда других причин (например, от стерических изменений в олефине при координации или эффектов, связанных с взаимодействием колебаний), то небольшие отличия (10—20 см⁻¹) в величинах $\nu(\text{C}=\text{C})$ при координации с данным металлом не могут надежно указывать на относительное усиление связи металл—олефин.

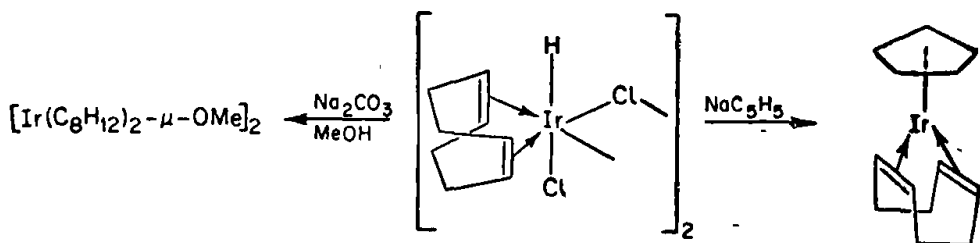
в. Комплексы родия, иридия, рутения, осмия и реиния

Родий образует ряд стабильных комплексов с двухэлектронными олефинами (разд. Д, г) [95а], в то время как для иридия в настоящее время известно только несколько таких комплексов. Хорошо охарактеризованы следующие комплексы: необычный циклооктадиен-1,5-иридийгидрид $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{IrHCl}_2$ [95б], комплекс с норборнадиеном $(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{IrSnCl}_3$ [96] и близкий к нему по структуре комплекс 1.19, строение которого определено методом рентгеноструктурного анализа [96а]



1.19

Гидридный комплекс вступает в реакции расщепления мостика [96]



Известен ряд устойчивых полимерных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ общей формулы $[\text{ДиенRuX}_2]_n$, где X = галоген [30]. Низкая растворимость этих комплексов подтверждает их полимерную структуру, а это в свою очередь означает, что с учетом галогенных мостиков рутения имеет координационное число шесть. В соответствии с этим предположением при действии на такие комплексы рутения донорных лигандов образуются комплексы состава $(\text{Диен})\text{RuX}_2\text{L}$; однако более сильные лиганды, такие, как пиридин, могут замещать также и диен. Комплексы состава $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{Диен}]_2$ (диен представляет собой C_7H_8 или C_8H_{12}) получают добавлением диена к этанольным растворам карбониллов рутения [96б]. В указанных комплексах $\nu(\text{C}=\text{C})$ уменьшается при координации приблизительно на 130 см^{-1} .

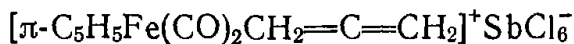
Комплексы $[\text{Циклооктадиен-1,5OsCl}_2\text{PPh}_2\text{Et}]$ [97] и $[\text{Os}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_x$ [98] являются единственными известными комплексами осмия с несопряженными олефинами. Для рения известно несколько олефиновых комплексов; например, имеется циклопентадиеновое производное состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$ (разд. Д, г), которое можно сравнить с олефиновыми производными $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ -группы (гл. 4, Д, е).

Можно надеяться, что будут получены многие устойчивые комплексы этих металлов с олефинами, так как хорошо известно, что эти металлы в низком валентном состоянии легко образуют комплексы с другими аналогичными лигандами, например с окисью углерода.

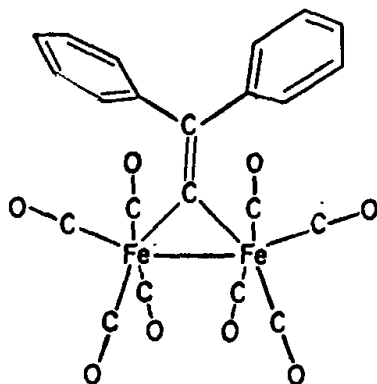
Кроме того, необходимо отметить, что этилен и другие двухэлектронные лиганды легче образуют устойчивые комплексы с переходными металлами с заполненной электронной оболочкой. Следовательно, для металлов с меньшим числом d -электронов образование олефиновых комплексов должно быть предпочтительнее в том случае, когда металл находится в низком валентном состоянии.

г. Смешанные комплексы

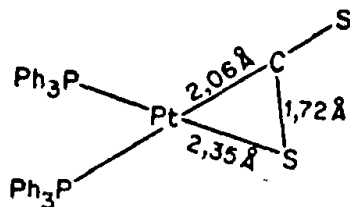
Предполагалось, что кетен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ведет себя как двухэлектронный лиганд в комплексе



[98a]. Однако облучение бензольного раствора дифенил кетена и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ привело к получению комплекса 1.19a. Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что в процессе реакции кетен теряет два атома водорода и образуется необычный тип комплекса с мостиковым атомом углерода [98б]



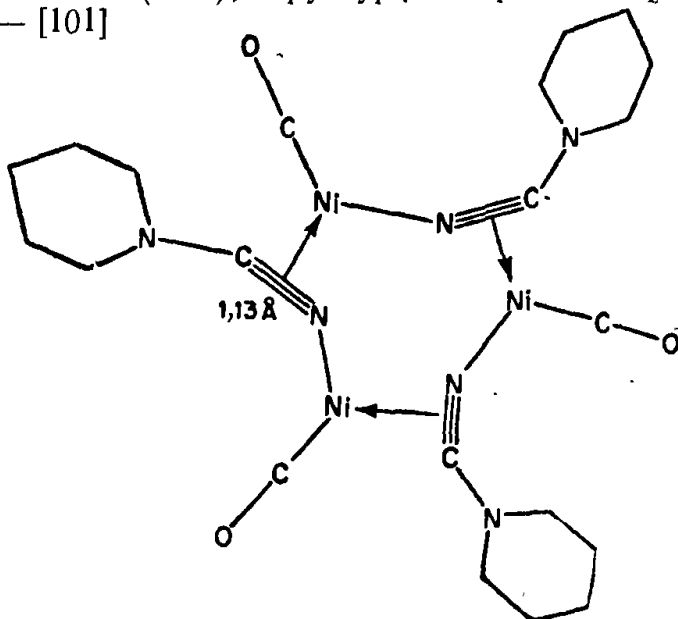
1.19a



1.20

Установлено, что в комплексах платины сероуглерод выступает как двухэлектронный (1.20) лиганд [99]. Получены также близкие по строению комплексы с сероокисью углерода COS или фенилтиоцианатом состава $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtSC-NPh}$; есть основания предполагать, что в них содержатся аналогичные связи $\text{C}=\text{S}-\text{Pt}$. Имеется доказательство π -характера связи группы $\text{C}=\text{O}$ в комплексе $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2]$ [43б].

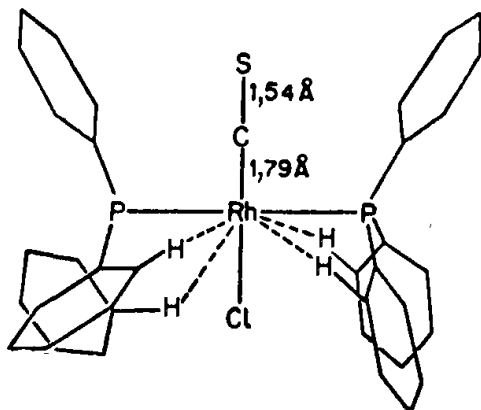
Описано получение пиперидин-N-карбонитрилкарбонильного комплекса никеля (1.21), структура которого содержит систему $(\pi\text{-C}\equiv\text{N})-$ [101]



1.21

Формальное описание связи металл — лиганд в этих комплексах аналогично описанию связи $C \equiv C$ — металл. Однако, поскольку электроотрицательность атомов C и N различна, должно быть искажение π - и π^* -орбиталей, и поэтому следует ожидать, что длины связей $M-N$ и $M-C$ в этих комплексах будут различаться.

Наконец нужно сообщить еще об одном двухэлектронном лиганде — моносulfиде углерода CS. Этот лиганд образует комплексы с переходными металлами (1.22) и может рассматриваться как аналог окиси углерода [102]



1.22

ЛИТЕРАТУРА

1. Фишер Э., Вернер Г., π -Комплексы металлов, изд-во «Мир», М., 1968; Fischer E. O., Werner H., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, 2, 80 (1963).
2. Bennett M. A., *Chem. Reviews*, 62, 611 (1962); Беннет М. А., *Усп. химии*, 35, 303 (1966).
3. Jones W. O., *J. Chem. Soc.*, 1954, 1808.
4. Tate D. P., Augl J. M., Ritchey W. W., Ross B. L., Grasselli J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3261 (1964).
5. Kraus J. W., Stern E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2893 (1962).
6. Fischer E. O., Herberhold M., *Z. Naturforsch.*, 16b, 841 (1961).
7. Manuel T. A., Stone F. G. A., *Chem. and Ind.*, 1960, 231.
8. Kuljian E., Frye H., *Z. Naturforsch.*, 19b, 651 (1964).
9. Fischer E. O., Kuzel P., *Z. Naturforsch.*, 16b, 475 (1961).
10. Fischer E. O., Ofele K., *Angew. Chem.*, 73, 581 (1961).
11. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *J. Organomet. Chem.*, 1, 58 (1963).
12. Murdoch H. D., Weiss E., *Helv. Chim. Acta*, 46, 1588 (1963).
13. Wilke G., Herrmann G., *Angew. Chem.*, 74, 693 (1962).
14. Chatt J., Wilkins R. G., *J. Chem. Soc.*, 1952, 2622.
15. Tarama K., Sano M., Tatsuoka K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1366 (1963).
16. Zeise W. C., *Pogg. Ann.*, 21, 497 (1831).
17. Cramer R., *Inorg. Chem.*, 4, 445 (1965).
18. Cramer R., *Inorg. Chem.*, 1, 722 (1962).

19. Baker B. B., Inorg. Chem., **3**, 200 (1964).
20. Ulbricht T. L. V., Chem. and Ind., **1961**, 1570.
21. Gilliland E. R., Bliss H. L., Kip C. E., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2088 (1941); Slade P. E., Jr., Jonassen H. B., *ibid.*, **79**, 1277 (1957).
- 21a. Pregaglia G. F., Donati M., Conti F., Chem. and Ind., **1966**, 1923.
22. Chatt J., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., **1957**, 4735.
23. Reihlen H., Gruhl A., Hessling G., Pirengle O., Liebig. Ann. Chem., **482**, 161 (1930).
24. Murdoch H. D., Weiss E., Helv. Chim. Acta, **45**, 1156 (1962).
25. Abel E. W., Bennett M. A., Wilkinson G., Proc. Chem. Soc., **1958**, 152.
26. Strohmeier W., Angew. Chem., Internat. Edn., **3**, 730 (1964).
27. Kögler H. P., Fischer E. O., Z. Naturforsch., **15b**, 676 (1960).
28. Green M. L. H., Ishaq M., Whiteley R. N., J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1508.
29. Schrauzer G. N., Thyret H., Z. Naturforsch., **16b**, 353 (1961).
30. Abel E. W., Bennett M. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1959**, 3178.
31. Chatt J., Vallarino L. M., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., **1957**, 3413.
- 31a. King R. B., Fronzaglia A., Inorg. Chem., **5**, 1837 (1966).
32. Alexander R. A., Baenziger N. C., Carpenter C., Doyle J. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 535 (1960).
33. Strohmeier W., Hobe D., Z. Naturforsch., **18b**, 981 (1963).
34. Wilke G., Angew. Chem., **72**, 581 (1960).
- 34a. Dierks H., Dietrich H., Z. Krist., **122**, 1 (1965).
35. Fischer E. O., Palm C., Z. Naturforsch., **14b**, 347 (1959).
36. Cais M., Feldkimmel M., Tetrahedron Letters, **13**, 444 (1961).
37. Fischer E. O., Fichtel K., Chem. Ber., **94**, 1200 (1961).
38. Fischer E. O., Öfele K., Angew. Chem., **74**, 76 (1962).
39. Fischer E. O., Müller J., Z. Naturforsch., **18b**, 413 (1963).
- 39a. Fischer E. O., Müller J., Ber., **96**, 3217 (1963); Müller J., Fischer E. O., J. Organomet. Chem., **5**, 275 (1966).
40. Wilke G., Angew. Chem., Internat. Edn., **2**, 105 (1963).
41. Wunderlich J. A., Mellor D. P., Acta Cryst., **7**, 130 (1954); **8**, 57 (1955); Бокий Г. Б., Кукина Г. А., Ж. структ. химии, **6**, 706 (1965).
42. Dewar M. J. S., Bull. Soc. chim. France, **1951**, C71; Chatt J., Duncanson L. A., J. Chem. Soc., 2939 (1953).
43. Baddley W. H., Venanzi L. M., Inorg. Chem., **5**, 33 (1966).
- 43a. Baddley W. H., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4545 (1966).
- 43b. Green M. L. H., Osborne R. B. L., Rest A. L., Stone F. G. A., Chem. Comm., **1966**, 502.
44. Cramer R. D., Parshall G. W., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1392 (1965).
45. Watterson K. F., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1960**, 1358.
- 45a. Corradini P., Pedone C., Sirigu A., Chem. Comm., **1966**, 341.
46. Gilliland E. R., Seebold J. E., FitzHugh J. R., Morgan P. S., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1960 (1939).
47. Anderson J. S., J. Chem. Soc., **1934**, 971.
48. Chatt J., Wilkins R. G., Nature, **165**, 859 (1950).
- 48a. Basolo F., Pearson R. G., Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., **3**, 381 (1961).
- 48b. Denning R. G., Hartley F. R., Venanzi L. M., J. Chem. Soc. (A), **1967**, 324, 328; Denning R. G., Venanzi L. M., J. *ibid.*, **1967**, 336; Hartley F. R., Venanzi L. M., *ibid.*, **1967**, 330.
- 48в. Берсукер И. Б., Аблоу А. В., Химическая связь в комплексных соединениях, изд-во «Штиинца», Кишинев, **1962**, стр. 150.

49. Grogan M. J., Nakamoto K., J. Am. Chem. Soc., 88, 5454 (1966); see also Fritz H. P., Sellman D., J. Organomet. Chem., 6, 558 (1966).
- 49a. Hiraishi I., Spectrochim. Acta, 25A, 749 (1969).
50. Powell D. B., Sheppard N., Spectrochim. Acta, 13, 69 (1959).
- 50a. Shupack S. I., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 85, 902 (1963); Inorg. Chem., 3, 374 (1964).
51. Lucas H. J., Moore R. S., Pressman D., J. Am. Chem. Soc., 65, 227 (1943); Hepner F. R., Trueblood K. N., Lucas H. J., ibid., 74, 1333 (1952); Trueblood K. N., Lucas H. J., ibid., 74, 1338 (1952).
52. Winstein S., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., 60, 836 (1938).
53. Traynham J. G., Oleckowski J. R., J. Am. Chem. Soc., 81, 571 (1959).
54. Denning R. G., Hartley F. R., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., (A), 1967, 1322.
- 54a. Gustorf E. K., Henry M. C., Pietro C. D., Z. Naturforsch., 21b, 42 (1966); Fields R., Germain M. M., Hazeldine R. N., Wiggans P. W., Chem. Comm., 1967, 243.
55. Kettle S. F. A., Orgel L. E., Chem. and Ind., 1960, 49.
56. Gustorf E. K., Jun M. J., Schenck G. O., Z. Naturforsch., 18b, 503 (1963).
57. Weiss E., Stark K., Lancaster J. E., Murdoch H. D., Helv. Chim. Acta, 46, 288 (1963).
58. Schenck G. O., Gustorf E. K., Jun M. J., Tetrahedron Letters, 1962, 10591.
59. Stark K., Lancaster J. E., Murdoch H. D., Weiss E., Z. Naturforsch., 19b, 284 (1964).
60. Luxmore A. R., Truter M. R., Proc. Chem. Soc., 1961, 466.
61. Chatt J., in «Cationic Polymerisation», ed. Plesch P. H., Heffer and Son's, Cambridge, 1963, p. 40.
62. Shupack S. I., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 86, 586 (1964).
63. King R. B., Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 232 (1961).
64. Cramer R. D., J. Am. Chem. Soc., 86, 217 (1964).
65. King R. B., Inorg. Chem., 2, 528 (1963).
- 65a. Green M. L. H., Nagy P. L. I., J. Organomet. Chem., 1, 58 (1963).
66. Garcia L., Shupack S. I., Orchin M., Inorg. Chem., 1, 893 (1962).
67. Green M. L. H., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1958, 4314.
68. Bennett M. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1961, 1418.
69. Smidt J. et al., Angew. Chem., 74, 93 (1962).
70. Chatt J., Vallarino L. M., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., 1957, 3413.
71. Tsuji J., Takahashi H., J. Am. Chem. Soc., 87, 3275 (1965).
72. Stille J. K., Morgan R. A., Whitehurst D. D., Doyle J. R., J. Am. Chem. Soc., 87, 3282 (1965); 88, 5135 (1966).
- 72a. Whittle W. A., Powell H. M., Venanzi L. M., Chem. Comm., 1966, 310.
- 72b. Mills O. S., Paulus E. F., Chem. Comm., 1966, 738.
- 72c. Hartley F. R., Venanzi L. M., J. Chem. Soc. (A), 1967, 333.
- 72r. Cross R. J., Organomet. Chem. Reviews, 2, 97 (1967); Anderson C. B., Burneson B. J., J. Organomet. Chem., 7, 181 (1967).
73. Haight H. L., Doyle J. R., Baenziger N. C., Richards G. F., Inorg. Chem., 2, 1301 (1963).
74. Keefer R. M., Andrews L. J., Kepner R. E., J. Am. Chem. Soc., 71, 3906 (1949).
- 74a. Kawaguchi S., Ogura T., Inorg. Chem., 5, 844 (1966).
75. Hende J. H., Baird W. C., Jr., J. Am. Chem. Soc., 85, 1009 (1963).
- 75a. Manahan S. E., Inorg. Chem., 5, 2063 (1966).

76. Baenziger N. C., Haight H. L., Doyle J. R., *Inorg. Chem.*, **3**, 1535 (1964).
77. Baenziger N. C., Richards G. F., Doyle J. R., *Inorg. Chem.*, **3**, 1529 (1964).
78. Mathews F. S., Lipscomb W. N., *J. Phys. Chem.*, **63**, 845 (1959).
- 78a. Baenziger N. C., Haight H. L., Alexander R., Doyle J. R., *Inorg. Chem.*, **5**, 1399 (1966).
79. Nyburg S. C., Hilton J., *Acta Cryst.*, **12**, 116 (1959).
- 79a. McPhail A. T., Reed R. I., Sim G. A., *Chem. and Ind.*, 1964, 976; McPhail A. T., Sim G. A., *J. Chem. Soc. (B)*, **1966**, 112.
- 79b. Newton M. G., Paul I. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3161 (1966).
80. Chalk A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4733 (1964).
- 80a. Hüttel R., Reinheimer H., Nowak K., *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1019.
- 80b. Hüttel R., Reinheimer H., Dietl H., *Chem. Ber.*, **99**, 462 (1966).
81. Luder W. F., Kraus P. B., Kraus C. A., Fuoss R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 255 (1936).
82. Rundle R. E., Goring J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5337 (1950).
- 82a. Turner R. W., Amma E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3243 (1966).
83. Turner R. W., Amma E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4046 (1963).
- 83a. Cook C. D., Koo C. H., Nyburg S. C., Shiomi M. T., *Chem. Comm.*, **1967**, 426.
84. Гельман А. Д., *ДАН СССР*, **38**, 310 (1943); **55**, 33 (1947).
85. Alderman P. R. H., Owston P. G., Rowe J. M., *Acta Cryst.*, **13**, 149 (1960).
86. Dempsey J. N., Baenziger N. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4984 (1955).
87. Baenziger N. C., Doyle J. R., Carpenter C., *Acta Cryst.*, **14**, 303 (1961).
88. Baenziger N. C., Richards G. F., Doyle J. R., *Acta Cryst.*, **18**, 924 (1965).
89. Medrud R. C., *Diss. Abs.*, **24**, 4426 (1964).
90. Reeves L. M., *Canad. Chem. Soc.*, **38**, 736 (1960).
91. Leden I., Chatt J., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2936.
92. Гельман А. Д., Карандашева Е. Ф., *ДАН СССР*, **87**, 597 (1952); Гельман А. Д., *Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами*, Изд-во АН СССР, М., 1945.
93. Звягинцев О. Е., Карандашева Е. Ф., *ДАН СССР*, **101**, 93 (1955).
94. Goodfellow R. J., Venanzi L. M., personal communication.
- 94a. Corradini P., Paiaro G., Panunzi A., Mason S. F., Searle G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2863 (1966); Panunzi A., Paiaro G., *ibid.*, **88**, 4843 (1966).
- 94b. Paiaro G., Panunzi A., De Renzi A., *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3905; Panunzi A., Palumbo R., Pedone C., Paiaro G., *J. Organomet. Chem.*, **5**, 586 (1966).
95. Harrod J. F., *Inorg. Chem.*, **4**, 428 (1965).
- 95a. Bonati F., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3156.
- 95b. Robinson S. D., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4997.
96. Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5176.
- 96a. Porta P., Powell H. M., Mawby R. J., Venanzi L. M., *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 455.
- 96b. Robinson S. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1966**, 300.
97. Chatt J., Hayter R. G., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 896.
98. Winkhaus G., Singer H., Kricke M., *Z. Naturforsch.*, **21b**, 1109 (1966).

-
- 98a. Ariyaratne J. K. P., Green M. L. H., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 90 (1963).
- 98b. Mills O. S., Redhouse A. D., *Chem. Comm.*, **1966**, 444.
99. Baird M. C., Wilkinson G., *Chem. Comm.*, **1966**, 514; Baird M. C., Hartwell H., Mason R., Rae A. I., Wilkinson G., *ibid.*, **1967**, 92.
100. Bock H., Dieck H., *Chem. Ber.*, **99**, 213 (1966).
101. Krogmann K., Mattes R., *Angew. Chem.*, **78**, 1064 (1966).
102. Baird M. C., Wilkinson G., *Chem. Comm.*, **1966**, 267; de Boer J. L., Rogers D., Skapski A. C., Troughton P. G. H., *ibid.*, **1966**, 757.
103. Посон П., *Химия металлоорганических соединений*, изд-во «Мир», М., 1970.
104. Hartley F. R., *Chem. Reviews*, **69**, 799 (1969).

КОМПЛЕКСЫ С ТРЕХЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

π -Енильными лигандами называют углеводородные лиганды, система сопряженных связей которых взаимодействует с атомом переходного металла по π -типу и дает при этом на образование связи металл — лиганд три электрона *).

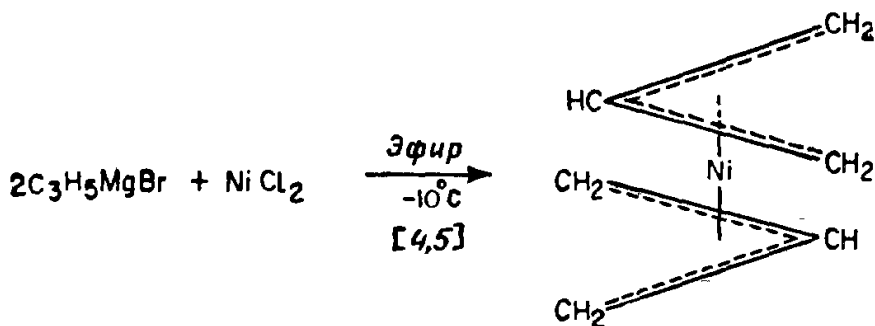
Простейшим трехэлектронным лигандом является π -аллильная группа π -C₃H₅. Аналогично алкильным группам она может быть связана с атомом металла и как одноэлектронный лиганд (гл. 7, Б, б); в этом случае лиганд называют σ -аллильной группой и обозначают σ -C₃H₅ **).

А. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ π -ЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Разработано несколько общих методов получения π -енильных комплексов.

а. Получение π -енильных комплексов с использованием аллильных реактивов Гриньяра

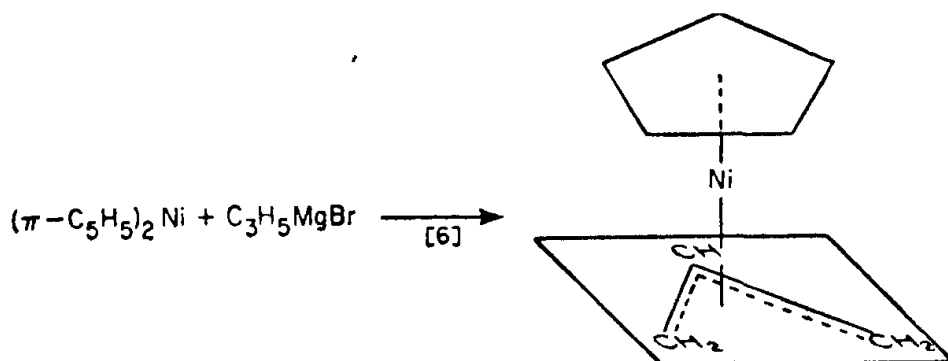
«Чистые» π -аллильные комплексы лучше всего получать взаимодействием солей металла с реактивами Гриньяра, например со свежеприготовленным аллилмагниибромидом при -10°C .



*) Употребляют также название « π -аллильные лиганды»; опубликовано несколько обзоров [1—3, 31], посвященных π -енильным комплексам. На русском языке также имеется хороший обзор на эту тему [93]. — Прим. ред.

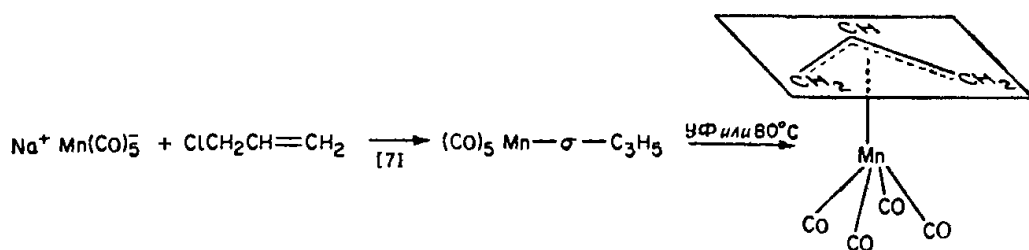
**) См. примечание редактора на стр. 124.

Этим способом можно получить также смешанные π -аллильные комплексы [34], например

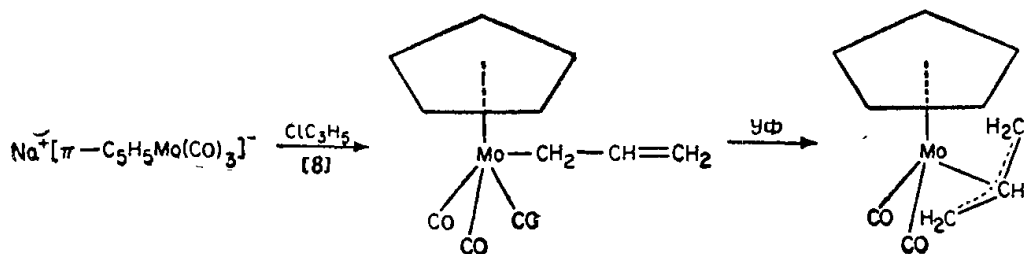


б. Получение π -енильных комплексов с использованием аллилгалогенидов и аллилового спирта

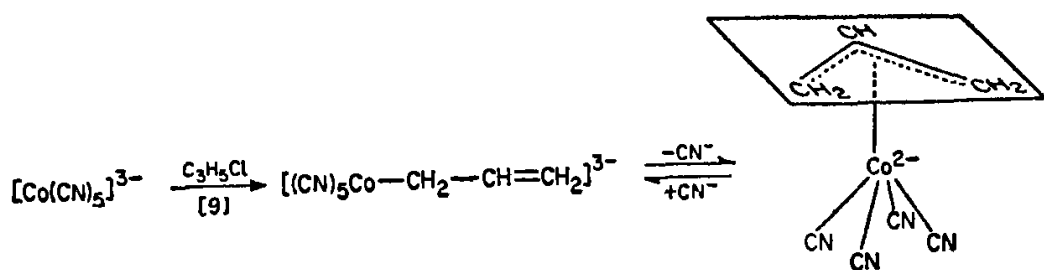
Взаимодействие аллилгалогенидов с анионными комплексами металлов приводит к получению π -аллильных комплексов. Считают, что эти реакции протекают через образование промежуточного неустойчивого σ -аллильного комплекса. Наиболее пригодными являются металлкарбонильные



и π -циклопентадиенилкарбонильные анионы



а также пентацианкобальт-анион



Аллилгалогениды и спирты реагируют также и с другими соединениями металлов; примеры таких реакций приведены на рис. 8.

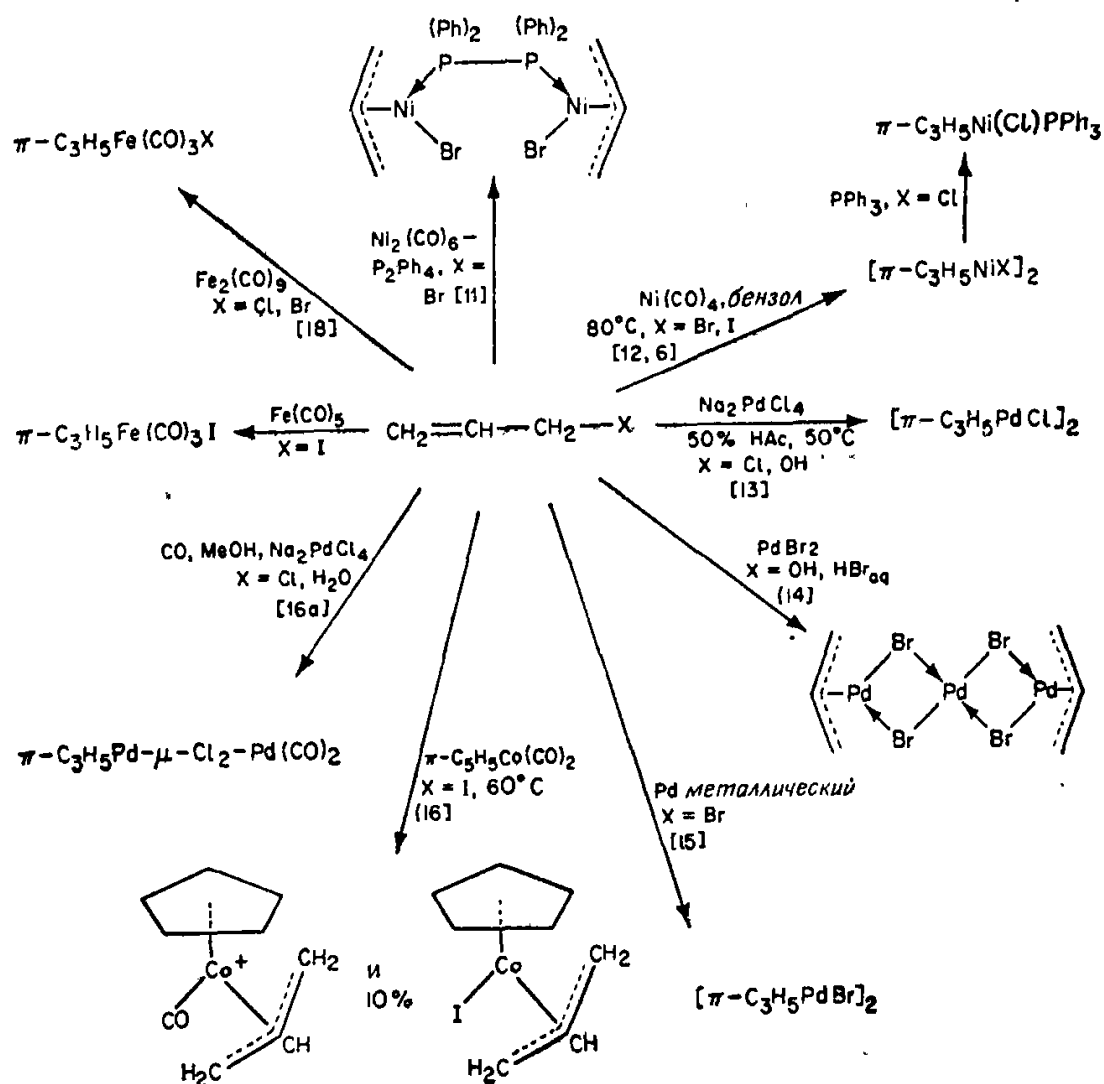
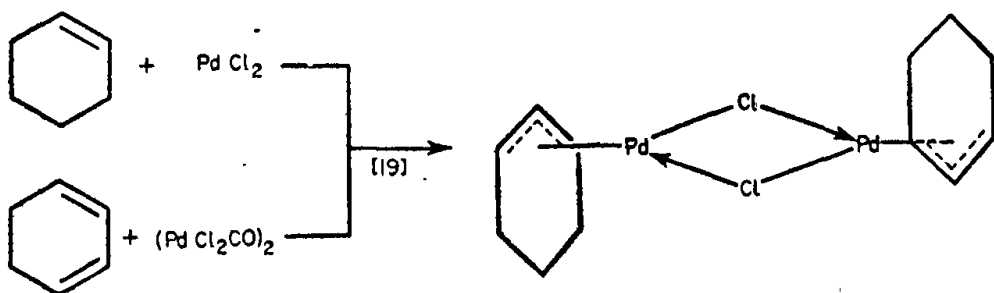
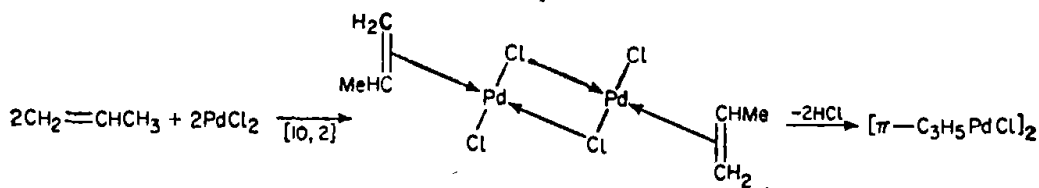


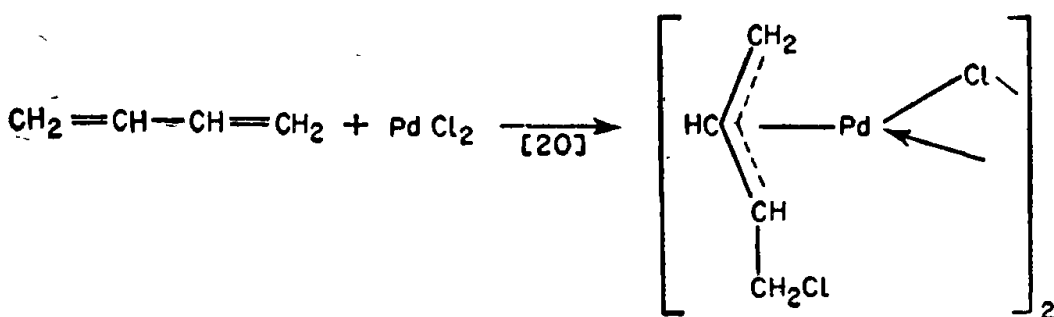
Рис. 8. Получение π -аллильных комплексов из аллилгалогенидов.

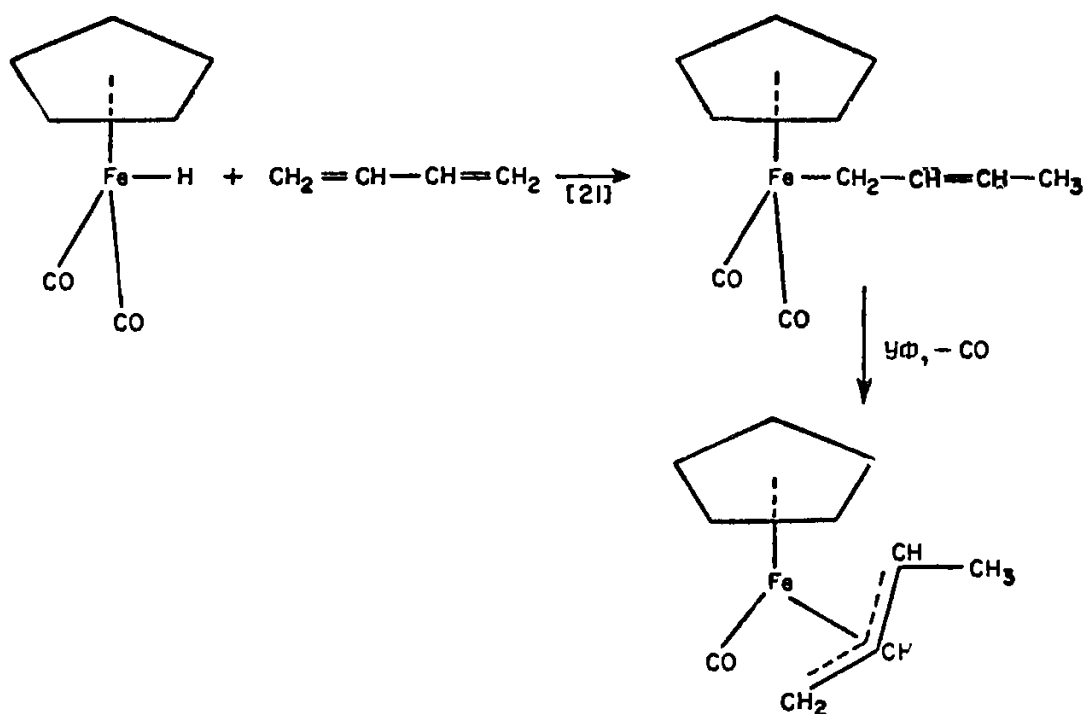
в. Получение π -енильных комплексов из олефинов

Образование π -енильных комплексов из моноолефинов, очевидно, протекает через первоначальное образование нестабильного комплекса металла с олефином с последующей потерей атома водорода. Эти реакции можно сравнить с приведенными в предыдущем разделе, в которых осуществлялось отщепление галогена от аллилгалогенидов.

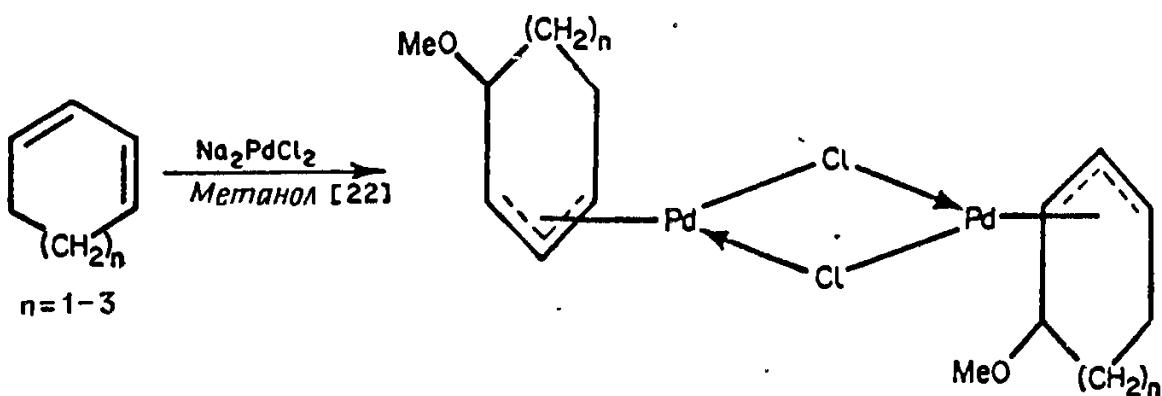


В случае сопряженных диенов образование π -енильного лиганда сопровождается присоединением к диену какой-либо группы. Так, согласно приведенному выше уравнению, при образовании комплекса из циклогексадиена-1,3 атом водорода был получен, очевидно, от растворителя, в то время как в приведенных ниже реакциях показано присоединение атома хлора или водорода к бутадиену. Присоединение $[(\text{CN})_5\text{CoH}]^{3-}$ к бутадиену обсуждается в гл. 9, В, а.



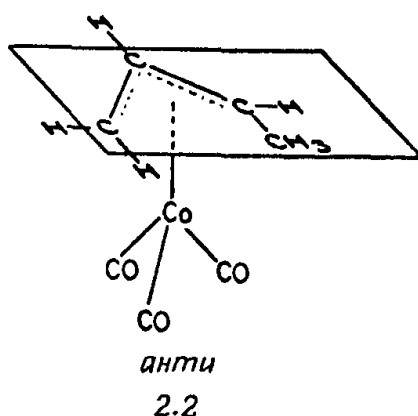
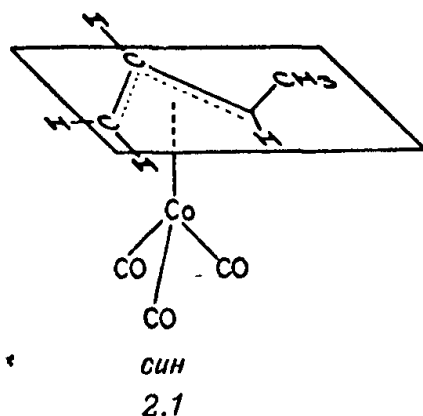


Большое число метоксизамещенных π-енильных комплексов палладия получено при взаимодействии метанольных растворов Na_2PdCl_4 с циклическими диенами-1,3



Очевидно, что из сопряженных диенов можно получить только замещенные π-енильные комплексы. В приведенной выше реакции получен исключительно продукт 1,4-присоединения π- $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-H}$ к бутадиену. В реакции $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ с бутадиеном также найден только продукт 1,4-присоединения. В этом случае промежуточное соединение, содержащее σ-связанную аллильную группу, не было обнаружено; реакция протекает

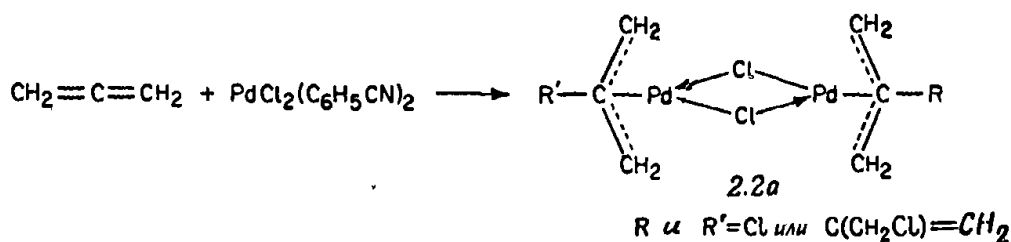
с образованием π -металлилкобальттрикарбонила, который выделяют в виде смеси геометрических изомеров 2.1 и 2.2. При 80°С равновесие смещено в сторону образования более устойчивого *син*-изомера [23].



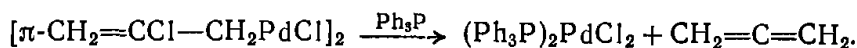
С рассмотренными выше препаративными методами тесно связано протонирование диеновых комплексов металлов с образованием π -енилметаллкатионов (гл. 3, А).

г. Получение π -енильных комплексов из алленов

При взаимодействии бис-бензонитрилпалладийдихлорида с алленом в зависимости от стехиометрии реакции и растворителя образуется ряд π -енильных комплексов [24, 25]

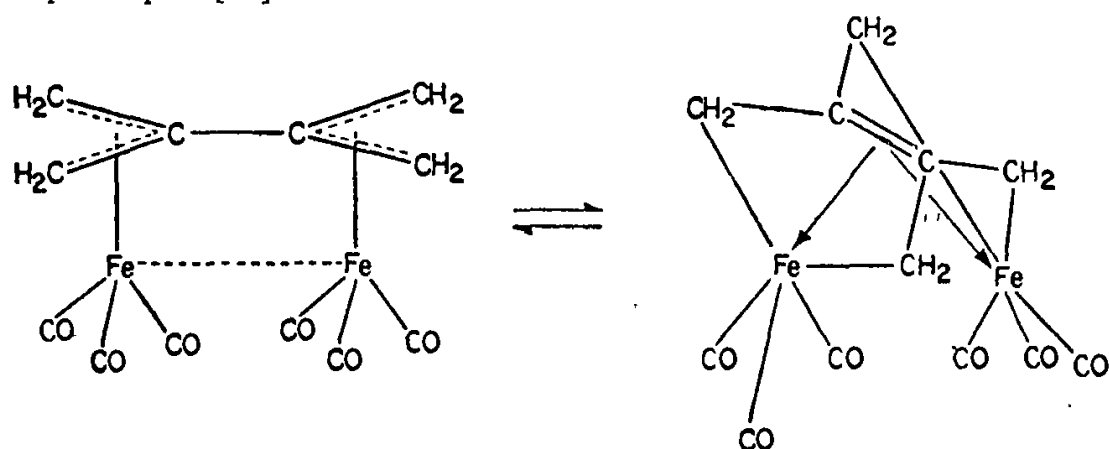


Присоединение аллена к хлоридному комплексу палладия протекает обратимо, поскольку взаимодействие 2-хлорпропенильного комплекса 2.2a ($\text{R}=\text{R}'=\text{Cl}$) с третичными фосфинами приводит к выделению аллена [25a], например



При реакции аллена с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ образуется соединение 2.3, которое, согласно спектральным данным, представляет собой смесь

таутомеров [26]



2.3

Б. СТРОЕНИЕ π -ЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ *)

Рентгеноструктурные исследования димерного соединения $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$, проведенные независимо тремя группами исследователей [27—29], позволили предложить для этой молекулы строение, представленное на рис. 9. Более детальные исследования структуры этой молекулы показали, что плоскость, проходящая через три атома углерода аллильной группы, пересекает

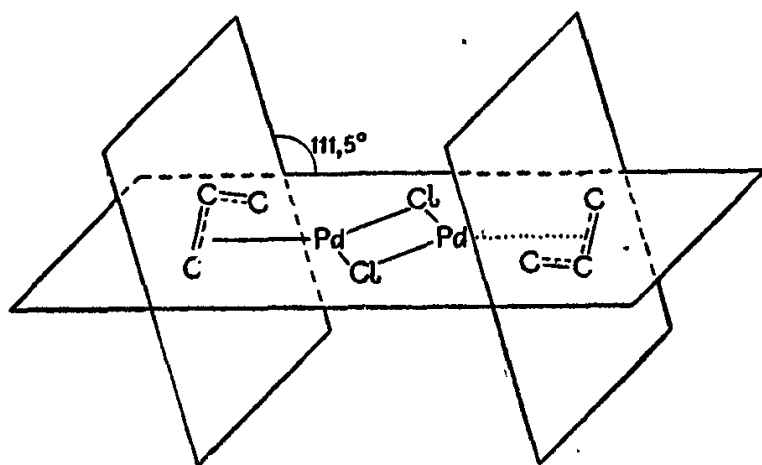


Рис. 9. Структура димера π -аллилпалладийхлорида.

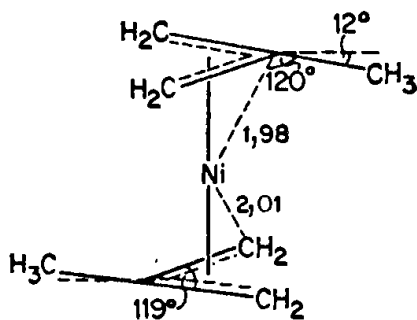
плоскость, в которой лежат атомы палладия и хлора $(\text{PdCl})_2$, под углом $111,5 \pm 0,9^\circ$ ($1,951 \pm 0,016$ рад), причем центральный атом углерода аллильной группы отклонен в сторону от атома

*) На эту тему опубликован обзор [26a].

палладия. Плоскость, проходящая через атомы $(\text{PdCl})_2$, пересекает плоскости аллильных лигандов так, что два концевых атома углерода расположены ближе к ней, чем к центральным атомам аллильной группы. При -140°C расстояния между атомом палладия и каждым из трех атомов углерода аллильной группы одинаковы и равны $2,11 \text{ \AA}$ ($0,211 \text{ нм}$). При комнатной температуре расстояние Pd —центральный атом углерода может несколько превышать расстояния до концевых атомов, но не более чем на $0,1 \text{ \AA}$ ($0,01 \text{ нм}$). Это кажущееся увеличение расстояния возникает, возможно, из-за меньшей точности измерений при более высоких температурах. Длины двух связей C—C в π -аллильной группе равны и составляют $\sim 1,36 \text{ \AA}$ ($\sim 0,136 \text{ нм}$); расстояние Pd—Cl [$2,41 \text{ \AA}$ ($0,241 \text{ нм}$)] близко к длине связи Pd—Cl , находящейся в *транс*-положении по отношению к олефиновому лиганду. Исследования при низкой температуре [28] позволили установить, что в пределах ошибки эксперимента атомы водорода лежат в плоскости аллильной группы.

Интересно, что этот комплекс, а также аналогичные комплексы никеля имеют в бензольном растворе значительные дипольные моменты [$\sim 1,5 \text{ Д}$ ($4,95 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$)] [12, 13]. Дипольный момент может возникать вследствие того, что молекула способна легко перегибаться по оси, проходящей через мостиковые атомы хлора, а также, вероятно, вследствие слабого комплексообразования с бензолом.

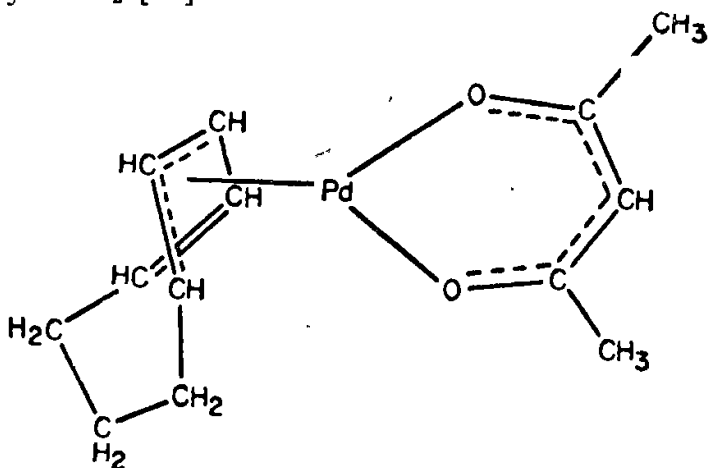
По данным рентгеноструктурного анализа, молекула бис- π -2-металлилникеля обладает сэндвичевым строением (2.4) [30].



2.4

Ацетилацетонил(циклооктадиен-2,4-ил)палладий имеет структуру 2.5. Несмотря на то что в молекуле имеется пять рядом расположенных атомов углерода в sp^2 -гибридизации, только три из них принимают участие в образовании связи с металлом. Плоскость, проходящая через три атома углерода аллильной группы, имеет угол $121,4^\circ$ ($2,125 \text{ рад}$) с плоскостью, проходящей

через группу PdO_2 [32].



2.5

Результаты рентгеноструктурных исследований других π -енильных комплексов рассмотрены в разд. Д, б и Д, в этой главы.

В. СВЯЗЬ π -АЛЛИЛ — МЕТАЛЛ

Конфигурация системы металл — π -аллильный лиганд была обсуждена выше. Три атома углерода π -аллильной группы образуют равнобедренный треугольник; три $p\pi$ -орбитали аллильной группы при такой конфигурации имеют три МО, схематическое изображение которых представлено на рис. 10.

К сожалению, система $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}$ имеет очень низкую локальную симметрию — C_s , и одни только аргументы симметрии не могут существенно помочь при описании связи, так как имеется много возможных комбинаций орбиталей лиганда и металла *) (табл. 4).

Таблица 4

Классификации орбиталей лиганда и металла системы $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}$ в соответствии с группой симметрии C_s

Симметрия	Орбитали металла	Орбитали лиганда
A'	$s, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{yz}$	ψ_1, ψ_3
A''	p_x, d_{xy}, d_{xz}	ψ_2

*) Недавно опубликовано предварительное сообщение о расчете молекулы бис- π -аллилникеля с включением всех электронов лигандов и валентных электронов металла [94]. — Прим. ред.

Для того чтобы среди большого числа указанных комбинаций орбиталей, разрешенных симметрией, выбрать такие, которые вносят наибольший вклад в сильное связывание металл — лиганд, необходимо рассмотреть характер перекрываний.

$\psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3)$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3)$	$\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3)$

Рис. 10. Графическое изображение молекулярных орбиталей π -аллильного лиганда ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 ; под ними приведены орбитали металла, наиболее вероятное перекрывание с которыми приводит к образованию связи между металлом и π -аллильным лигандом. Атом металла расположен на вертикальной оси под плоскостью трех атомов углерода.

Это может быть сделано лишь очень грубо, но зато достаточно наглядно. Так, например, орбитали d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ лежат в плоскости, проходящей через металл и параллельной плоскости аллильного лиганда (т. е. они не направлены в сторону лиганда), и это наряду со свойственной d -орбиталям диффузностью означает, что указанные орбитали должны быть в основном несвязывающими. Орбитали металла симметрии A' можно разбить на две группы на основании их способности сильнее перекрываться

с МО ψ_1 или ψ_3 . К одной группе относятся орбитали, перекрывающиеся с МО ψ_1 сильнее, чем с МО ψ_3 ; к другой группе, наоборот, относятся орбитали, перекрывание которых сильнее с МО ψ_3 . Подобная классификация основана на том, что орбитали металла и лиганда, которые имеют совпадающие узловые плоскости, более пригодны для значительного перекрывания друг с другом, чем те орбитали, для которых это условие не соблюдается. На рис. 10 показаны комбинации орбиталей лиганда и металла, которые на основании рассмотренных выше аргументов симметрии вносят наибольший вклад в связь металл — лиганд. При рассмотрении только элементов симметрии ту же самую комбинацию орбиталей лиганда и металла можно получить, если предположить, что π -аллильная группа линейна [1] или представляет собой равносторонний треугольник [33].

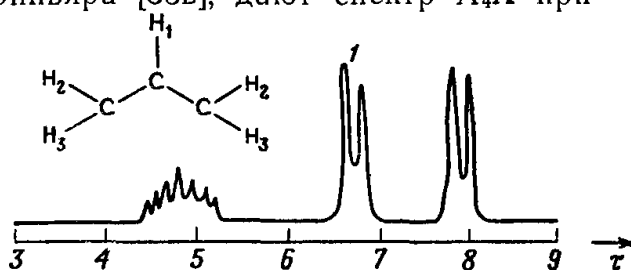
В настоящее время мало данных (если они вообще имеются), для того чтобы решить, какие именно из показанных на рис. 10 комбинаций являются более важными в образовании связи металл — π -аллил. Если считать наиболее важными в связывании с металлом МО ψ_1 и ψ_2 лиганда, то такая связь в большей степени напоминает связь в π -этиленовых комплексах. Если же МО ψ_3 играет существенную роль в образовании связи, то имеется также аналогия с π -бутадиеновыми комплексами металлов.

Г. ДИНАМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ

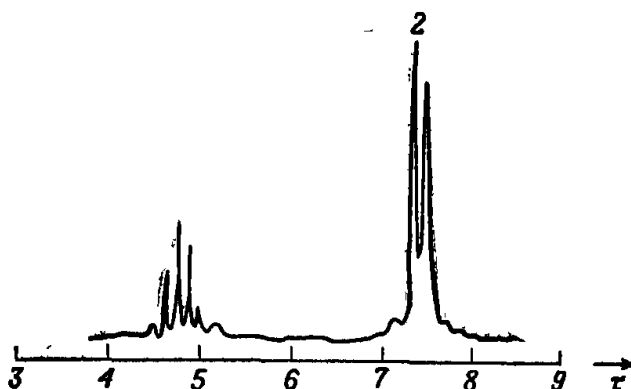
Было замечено, что спектры протонного магнитного резонанса аллильных комплексов переходных металлов можно разделить на три типа. В соединениях с σ -связью $M-CH_2-CH=CH_2$ аллильная группа дает спектр, который следовало ожидать на основании данных об их строении. π -Аллильные группы в большинстве комплексов, например в $\pi-C_3H_5Mn(CO)_4$, дают в согласии с их строением спектр, соответствующий системе спинов A_2M_2X ; типичный пример такого спектра приведен на рис. 10а. Подробный анализ спектра высокого разрешения комплекса π -Аллил $Mn(CO)_4$ показал, что имеются дальние спин-спиновые взаимодействия между протонами и наблюдаемый в действительности спектр более сложен, чем показано на рис. 10а [33а].

Спектры третьего типа характерны для системы A_4X ; это означает, что атомы водорода концевых групп аллильного лиганда в данном случае эквивалентны. Некоторые аллильные комплексы при низких температурах дают спектр, типичный для π -аллильной системы (A_2M_2X), в то время как при более высоких температурах наблюдается спектр, характерный для системы спинов A_4X . Примерами могут служить: (Аллил) $_4Zr$ [33б, в], (Аллил) $_4Th$ [31], (Аллил) $_3Rh$ [33г], (Аллил) $_2M$; где $M = Ni, Pd$,

Pt [33в] и $[(\text{Аллил})_2\text{RhCl}]_2$ [33и]. Ряд аллильных соединений, к которым относятся комплексы металлов главных групп, например $(\text{Аллил})_4\text{Hf}$ [33в], $(\text{Аллил})_2\text{Zn}$, $(\text{Аллил})_2\text{Mg}$ и аллильные реактивы Гриньяра [33в], дают спектр A_4X при -70° и более



Обозначения	H ₁	H ₂	H ₃
Интервал изменения химических сдвигов, м.д.	3,5-6	5-7,6	6-9
Типичные значения, м.д.	4,8	6,1	7,4
Относительные интенсивности	1	2	2



Р и с. 10а. Типичные ЯМР- ^1H -спектры.

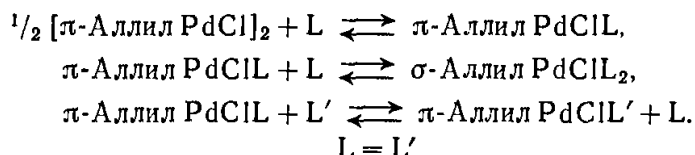
1 — спектр π -аллильной группы (система спинов A_2M_2X); 2 — спектр $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ при -20°C (система спинов A_4X).

низких температурах. Однако другие аллильные комплексы дают спектр A_4X только в тех случаях, когда либо растворитель может выступать в качестве дополнительного лиганда, либо в растворе присутствует какое-нибудь соединение, способное взаимодействовать с металлом.

Наиболее наглядными примерами таких систем являются димерные молекулы π -аллилпаладийхлорида (в π -аллильной группе могут быть также заместители) в присутствии R_3P ,

R_3As или диметилсульфоксида как лигандов [33д, 33ж—к, 57]. Показано, что некоторые комплексы никеля, например $C_3H_5NiBrPR_3$, также дают спектр A_4X [33е].

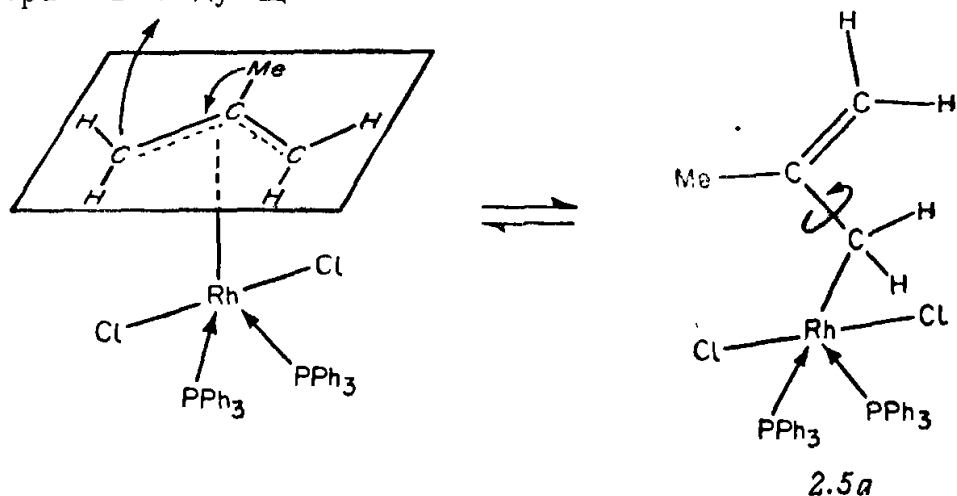
Считают, что там, где добавление донорного лиганда приводит к изменению спектра от A_2M_2X до A_4X , эквивалентность концевых протонов, экспериментально наблюдаемая в спектрах ЯМР, обусловлена быстрыми обменными процессами *). Некоторые из постулированных равновесий можно изобразить следующими уравнениями:



Другими словами, нет никакой необходимости постулировать в этих системах существование аллильных комплексов металлов, которые содержали бы иные типы связи, кроме σ -аллил — металл или π -аллил — металл [33з, и].

В аллильных комплексах, которые дают спектр A_4X в отсутствие координирующего растворителя, также предполагают наличие быстрых равновесных процессов. Для объяснения эквивалентности концевых протонов в этом случае был предложен механизм, включающий хорошо известное превращение σ -связанного аллильного лиганда в π -связанный, вращение группы CH_2 вокруг связи $C—C$ и, кроме того, выведение ее из плоскости лиганда.

Механизм, предложенный для взаимных переходов *син*- и *анти*-протонов в металлильном комплексе родия 2.5а, можно изобразить следующей схемой:



*) В работе [95] постулировано также наличие равновесия двух форм $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$, отличающихся положением аллильного лиганда относительно несимметричной группы металл — другие лиганды. — Прим. ред.

Быстрая эпимеризация (—)-диастереомера хлор-[1-ацетил-2-металлил-(S)- α -фенилэтиламин]палладия(II) выше -20° [33м] может служить, помимо ЯМР-спектров, еще одним доказательством существования равновесных процессов в аллильных комплексах металлов. Кроме того, найдено, что электронные спектры некоторых π -аллильных комплексов очень чувствительны к замене растворителя [33л].

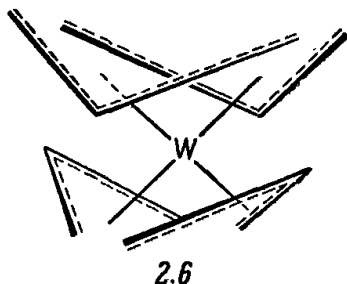
Д. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ТИПОВ π -ЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В табл. 5 и 6 приведен ряд известных π -енильных комплексов металлов. π -Енильные комплексы сильно отличаются друг от друга по химическим свойствам, которые в значительной степени определяются другими лигандами, связанными с атомом металла. В качестве трехэлектронного лиганда может также выступать нитрозильная группа; как и следовало ожидать, нитрозильные аналоги известны для большинства аллильных комплексов карбониллов металлов. π -Енильные комплексы обладают определенным каталитическим действием; этот вопрос подробно рассмотрен в гл. 9.

а. «Чистые» π -аллильные комплексы металлов *)

Примеры известных π -аллильных комплексов металлов, не содержащих других лигандов, приведены в табл. 6. Они получены недавно, и в настоящее время опубликовано слишком мало подробностей, касающихся этих соединений. Реакционная способность и каталитические свойства комплексов $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{M}$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, уменьшаются, а термическая устойчивость возрастает с увеличением атомного веса металла (гл. 9).

Предполагают, что комплексы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{M}$ имеют структуру сандвича, как это было показано для бис- π -2-металлилникеля. Строение других комплексов неизвестно, однако считают, что тетра- π -аллилвольфрам и молибден имеют структуру 2.6, похожую на структуру бис- π -ареновых комплексов этих металлов [31]



*) Термин «чистые» не очень удачен, он означает, что металл не имеет иных лигандов, кроме указанного. — Прим. ред.

Таблица 5

 π -Енильные комплексы металлов ^a

Комплекс	Окраска комплекса	Т. пл. или т. кип. (мм рт. ст. = 133,322 Па), °C	Литература ^б
<i>π-Енилкарбонилы</i>			
π -АллилMn(CO) ₄	Светло-желтый	52—53,5	[17, 34]
[π -1-МеталлилFe(CO) ₃] ⁺	Желтый	—	[79]
π -АллилCo(CO) ₃	Оранжевый	—33 (39, 15)	[35—37]
<i>π-Енилгалогениды</i>			
[(π -Аллил) ₂ RhCl] ₂	Желто-оранжевый	—	[37a]
[π -АллилNiBr] ₂	Красный	93—95 с разл.	[6]
[π -АллилNiI] ₂	Темно-красный	118—120 с разл.	[12]
[π -АллилPdX] ₂ , где X = Cl, Br, I	От темно-желтого до желтого	145—200	[38—41, 10, 13, 58, 62]
[MeOC ₄ H ₉ PdCl] ₂	Желтый	97,5—99,5	[42]
[π -ЦиклогексеирилPdCl] ₂	»	85—95	[10, 19, 39]
[π -АллилPtCl] ₂	Оранжевый	—	[43]
[π -АллилPtCl ₂] [—]	»	—	[43]
<i>π-Енил—π-циклопентадиенилы</i>			
π -АллилTi(π -C ₅ H ₅) ₂	—	—	[44, 44a]
π -АллилNi— π -C ₅ H ₅	Красный	40 (0,05)	[12, 34]
π -ЦиклопентеирилNi— π -C ₅ H ₅	»	42—43	[39, 41, 71, 72]
π -C ₇ H ₅ F ₄ Ni— π -C ₅ H ₅	»	93—94	[70]
π -АллилPd— π -C ₅ H ₅	Темно-красный	64	[47, 39, 49, 41, 70]
π -ЦиклогексеирилPd— π -C ₅ H ₅	Красный	69—80 с разл.	[48, 39, 41]
[π -ЦиклопентадиенирилPdCl] ₂	Желтый	—	[49a]
π -АллилPt— π -C ₅ H ₅	Лимонно-желтый	63—64	[41]
<i>π-Енилкарбонилгалогениды</i>			
π -АллилFe(CO) ₃ X, где X = Cl, Br, I	От желто-коричневого до темно-коричневого	85—89	[18, 17]
π -АллилNiCl(CO)	Оранжевый	—	[50, 51]
π -C ₃ H ₅ NiClPR ₃	Оранжевый	—	[33e, 51]

Продолжение табл. 5

Комплекс	Окраска комплекса	Т. пл. или т. кип. (мм рт. ст. = 133,322 Па), °C	Литература ^б
<i>π-Енил—π-циклопентадиенилкарбонилы</i>			
<i>π-Циклопентенил</i> Cr—π-C ₅ H ₅ (CO) ₂	Желтый	74—75	[52, 45]
<i>π-Аллил</i> Mo—π-C ₅ H ₅ (CO) ₂	»	134 с разл.	[8]
<i>π-Аллил</i> W—π-C ₅ H ₅ (CO) ₂	»	—	[53]
<i>π-Аллил</i> Fe—π-C ₅ H ₅ (CO)	»	65 с разл.	[21]
[<i>π-Аллил</i> Co—π-C ₅ H ₅ (CO)] ⁺ PF ₆ [−]	»	110 с разл.	[54]
<i>π-Енил—π-циклопентадиенилгалогениды</i>			
<i>π-Аллил</i> Co—π-C ₅ H ₅ I	Темно-красный	95,5—97	[16]
<i>π-Аллил</i> Co—π-C ₅ H ₅ Br	Красный	96—98	[16]

^а Классифицированы в соответствии с другими лигандами, связанными с атомом металла. «Чистые» *π*-аллильные комплексы приведены в табл. 6.

^б Подробный список литературы можно найти в обзоре [1].

Таблица 6

«Чистые» *π*-аллильные комплексы металлов
[31, 4] ^а

	VA ₃	CrA ₃ (CrA ₂) ₂ [54б]	FeA ₃	CoA ₃ RhA ₃ [54а]	NiA ₂
ZrA ₄	NbA ₄	MoA ₄ (MoA ₂) ₂			PdA ₂
	TaA ₄	WA ₄			PtA ₂

^а А соответствует группе π-C₅H₅.

В *трис-π*-аллилродии имеются два типа *π*-связанных аллильных лигандов [54а].

б. *π*-Енильные комплексы никеля, палладия и платины

π-Енильные комплексы никеля и палладия составляют большую часть известных *π*-енильных комплексов металлов. Комплексы палладия обычно получаются легко, и с большинством из них можно работать на воздухе при комнатной температуре.

Реакционная способность π -енильных комплексов изменяется в широких пределах. Высокая реакционная способность бис- π -аллилникеля *) 2.7 показана на примере реакций замещения лигандов, приведенных на рис. 11. Строение бис- π -аллильного комплекса 2.8 (рис. 11) подтверждается рентгеноструктурным

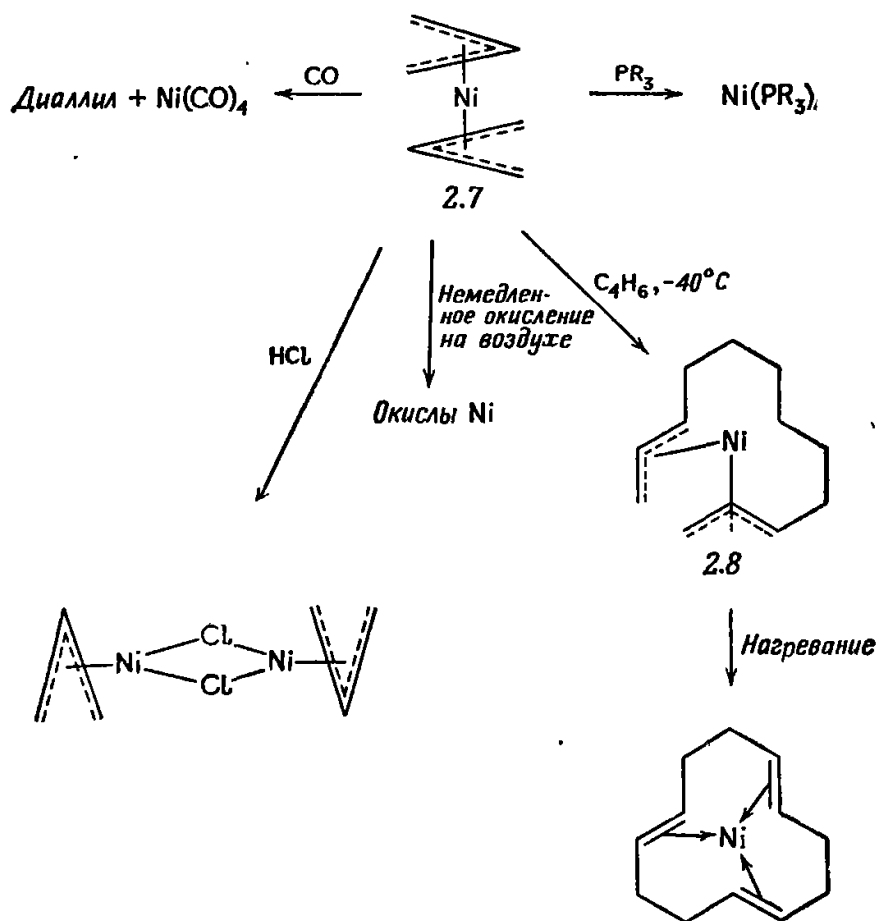


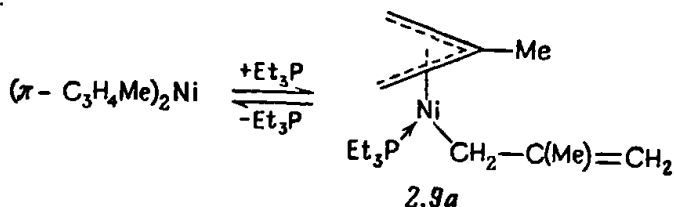
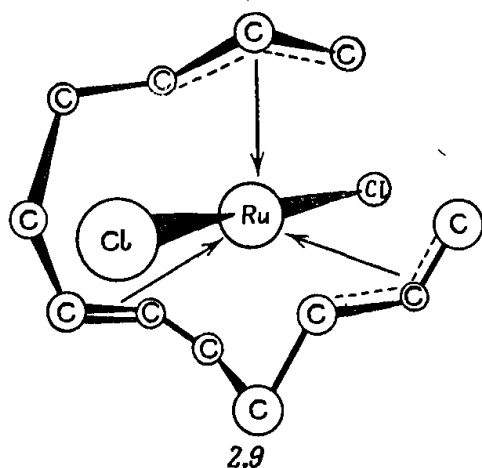
Рис. 11. Реакции замещения лигандов в бис- π -аллилникеле [4].

анализом комплекса рутения 2.9 [55a], который содержит тот же самый додекатриен-2,6,10-диил-1,12-лиганд.

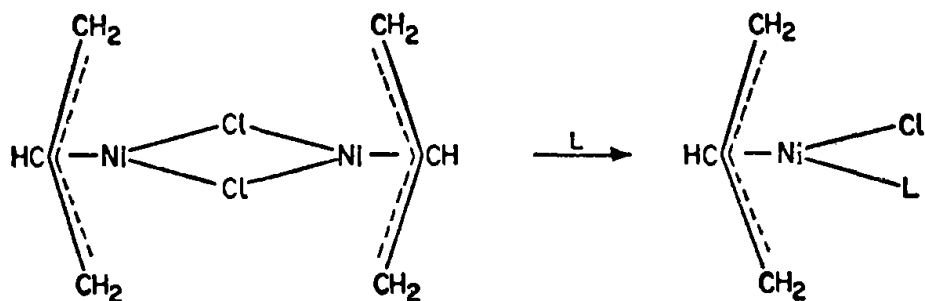
бис- π -2-Металлилникель образует с триэтилфосфином аддукт 2.9a; реакция обратима [31]. Опубликованы данные о близком по строению 14-электронном комплексе π - $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiMe}$;

*) В последнее время большая серия работ по изучению химических свойств и каталитической активности бис-аллилникеля и других аналогичных соединений выполнена Долгопоском, Тиняковой и сотр. (см., например, [96]). — Прим. ред.

он разлагается при -35°C [56]. Каталитические свойства бис- π -аллилникеля обсуждаются в гл. 9.



Комплексы $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{MCl}]_2$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, содержащие мостиковые атомы хлора, менее реакционноспособны; в случае комплексов никеля расщепление мостиковых связей предпочтительнее, чем замещение аллильного лиганда [33e], например



Аналогичные реакции известны также для комплексов палладия (рис. 12).

Димер π -металлилпалладийхлорида вступает в интересные реакции с трифенилфосфином. С эквимолекулярным количеством

трифенилфосфина получен комплекс 2.10; на основании данных ЯМР-спектроскопии предполагают, что аллильная группа свя-

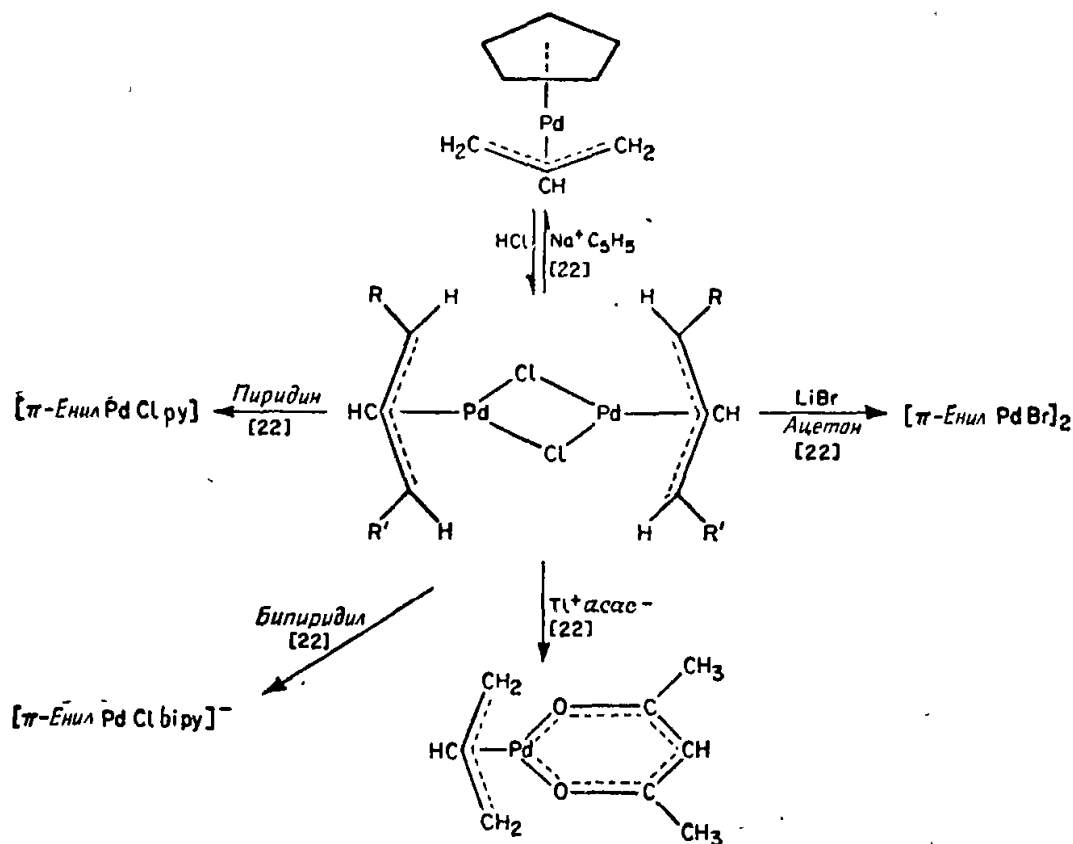
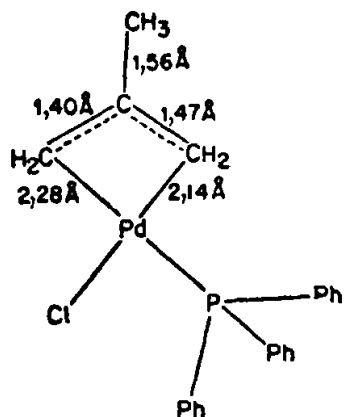
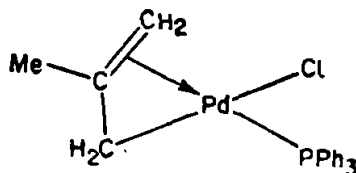


Рис. 12. Реакции расщепления мостиковых связей в димерных молекулах π -энилпалладийхлорида. acac^- — ацетилацетонатный анион.

зана с металлом несимметрично — посредством простой σ -связи и двухэлектронной π -связи этиленового типа [57].



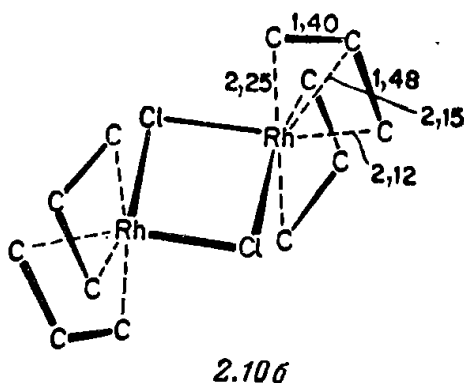
2.10



2.10a

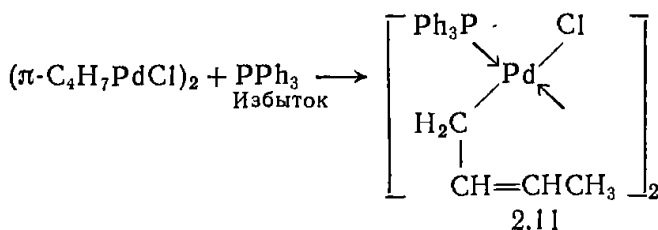
Рентгеноструктурное исследование этого комплекса показало, что длины связей С—С в аллильной группе действительно значительно различаются. В этом случае мы опять сталкиваемся с π -связанной системой, которую нельзя адекватно описать в рамках метода валентных связей. Чтобы указать на различные величины С—С-расстояний в этой молекуле, обычно прибегают к структуре с σ, π -связями (2.10a). Тем не менее подобное описание связи, по-видимому, неточно, поскольку некоторая степень π -связывания все же остается вдоль более длинной, формально простой связи С—С. Подобные изменения в характере связи π -аллильной системы с металлом могут возникать в этих по существу плоских квадратных комплексах вследствие различий в *транс*-влиянии Cl и PPh_3 как лигандов.

На основании изучения спектров протонного магнитного резонанса $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ и $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Rh}$ также было высказано предположение, что π -аллильная группа связана с металлом несимметрично [33г, 37a]. Рентгеноструктурное исследование $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ позволило установить строение этого соединения; из представленной схемы 2.10б видно, что каждый атом родия имеет фактически октаэдрическую координацию.



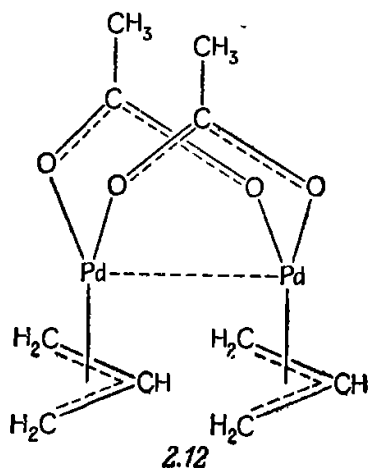
Кроме того, было найдено, что два атома углерода, находящиеся в *транс*-положении к атомам хлора, расположены ближе к металлу, чем остальные атомы углерода, а два расстояния С—С в каждом аллильном лиганде не одинаковы [57б].

$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdCl})_2$ легко реагирует с избытком трифенилфосфина; в этом случае был выделен σ -аллильный комплекс 2.11.



Предполагают, что аналогичные реакции с образованием σ -аллильных комплексов происходят при растворении $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ в диметилсульфоксиде или диметилсульфиде [58, 59].

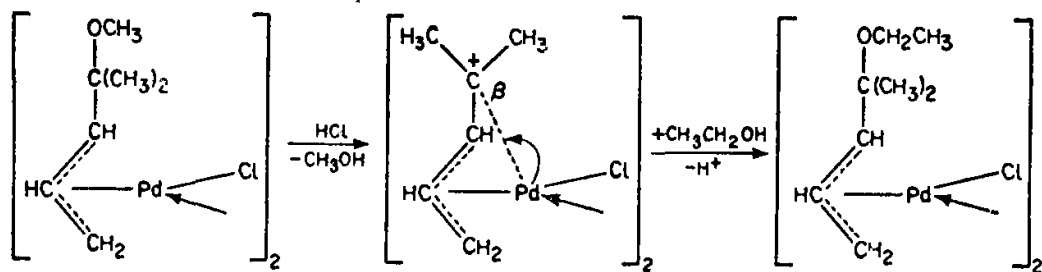
При взаимодействии комплекса палладия $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ с ацетатом серебра образуется ди- μ -ацетатный комплекс 2.12 [60]; его строение установлено методом рентгеноструктурного анализа [61]. Поскольку длина связи Pd—Pd в этой молекуле составляет всего 2,94 Å (0,294 нм), это означает, что связь металл — металл слабая. Плоскость атомов углерода π -аллильных групп пересекает плоскость PdO₂ под углом 118° (2,065 рад)



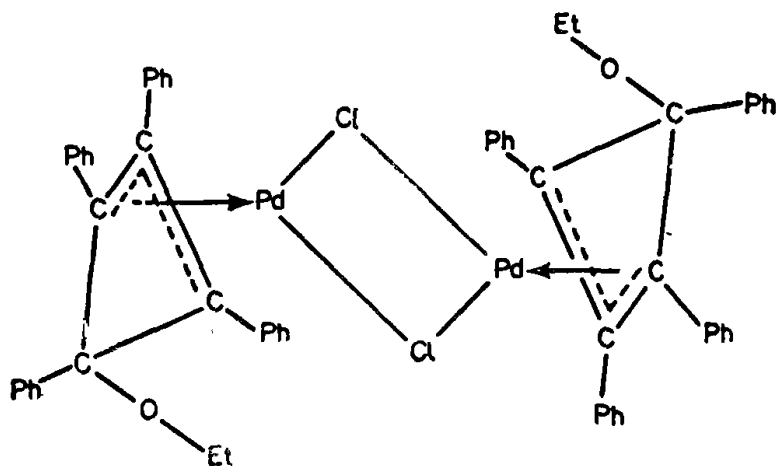
Димерные молекулы π -енилпалладийхлорида легко гидролизуются при комнатной температуре [10, 62]



Димеры π -енилпалладийхлорида, имеющие галогенную или алкокси-группу в β -положении по отношению к атому металла, легко вступают в реакции алкоголиза [22, 63]. Легкость, с которой протекает эта реакция, позволяет предположить, что стабилизация промежуточно образующегося иона карбония осуществляется путем непосредственного взаимодействия атома углерода в β -положении с атомом палладия, как это показано на следующей схеме:



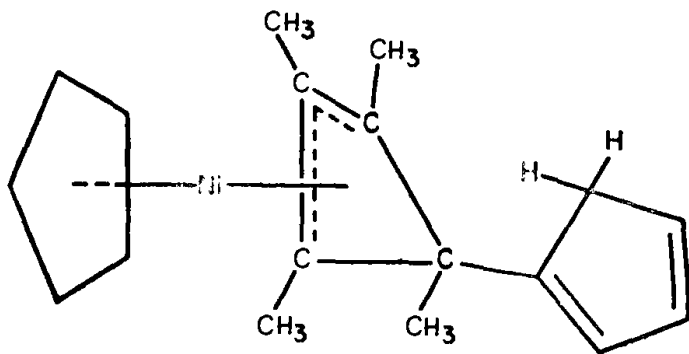
1. Циклобутенильные комплексы. Известно несколько циклобутенильных комплексов никеля и палладия. При взаимодействии дифенилацетилена с хлоридом палладия в спирте получены два изомера состава $(C_{30}H_{25}PdCl)_2$ [64—67]. Предполагали, что эти комплексы содержат циклобутенильные лиганды; рентгеноструктурные исследования подтвердили это предположение и показали, что полученные соединения представляют собой геометрические изомеры, у которых этоксигруппа находится в *эндо*- или в *экзо*-положении. Строение димера *эндо*-1,2,3,4-тетрафенилциклобутенилпалладий(II) хлорида приведено на схеме 2.13



эндо-Изомер

2.13

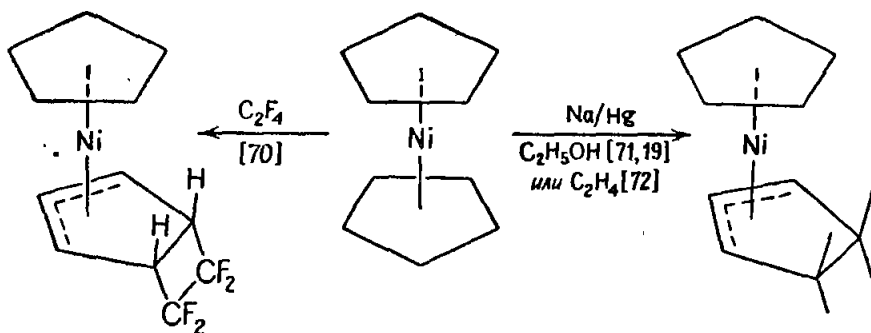
Рентгеноструктурный анализ [68] также показал, что полученный при взаимодействии димера π -тетраметилбутадиенникельди-хлорида с цикlopентадиенидом натрия комплекс состава $\pi-C_5H_5NiC_{13}H_{17}$ [69] имеет циклобутенильное строение 2.14.



2.14

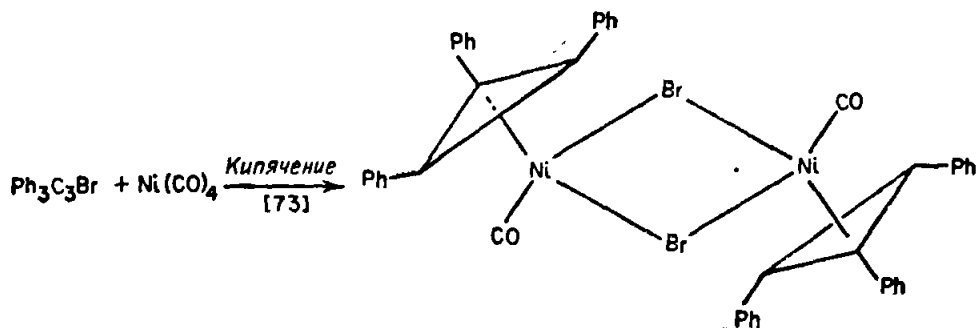
Во всех исследованных циклобутенильных комплексах четырехчленное кольцо неплоское; атом углерода, не принимающий участия в связи с металлом, отклонен в сторону от атома металла. Длины связей в системе металл — три связанных с ним атома углерода четырехчленного кольца аналогичны соответствующим величинам, найденным для π -аллильных комплексов.

2. *Циклопентенильные комплексы.* Никелоцен легко вступает в реакции присоединения к пятичленному кольцу с образованием кристаллических комплексов красного цвета, содержащих трехэлектронные циклопентенильные лиганды.



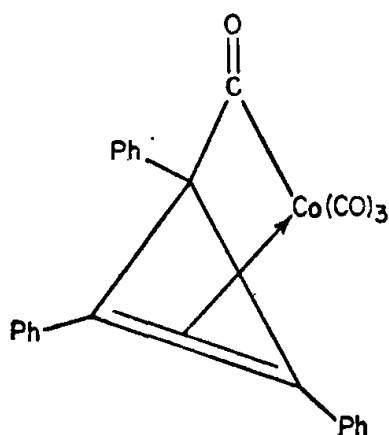
В результате этих реакций атом никеля приобретает 18-электронную конфигурацию. Строение циклопентенильных комплексов никеля (и его палладиевых аналогов) было предложено на основании спектров протонного магнитного резонанса [72].

3. *Циклопропенильные комплексы.* Комплексы никеля (2.15) и палладия $(\text{Ph}_3\text{C}_3\text{PdCl})_2$ являются единственными известными до сих пор соединениями, в которых предполагают существование π -циклопропенильных лигандов [73, 14]

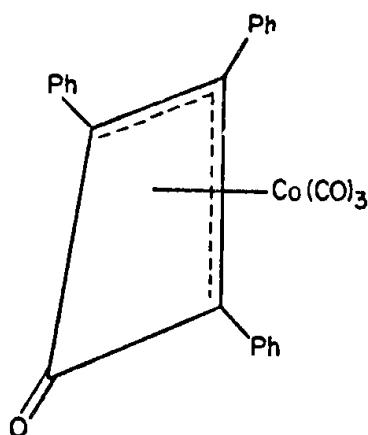


2.15

Другие попытки получения аналогичных комплексов были безуспешны, хотя нет явных причин, по которым π -циклопропенильный лиганд не должен давать стабильных комплексов с металлами. Так, например, взаимодействие $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ с трифенилциклопропенилгалогенидами привело к получению комплекса состава $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{CoCo}(\text{CO})_3$, для которого предложены две структуры — 2.16 и 2.17 [74]



2.16

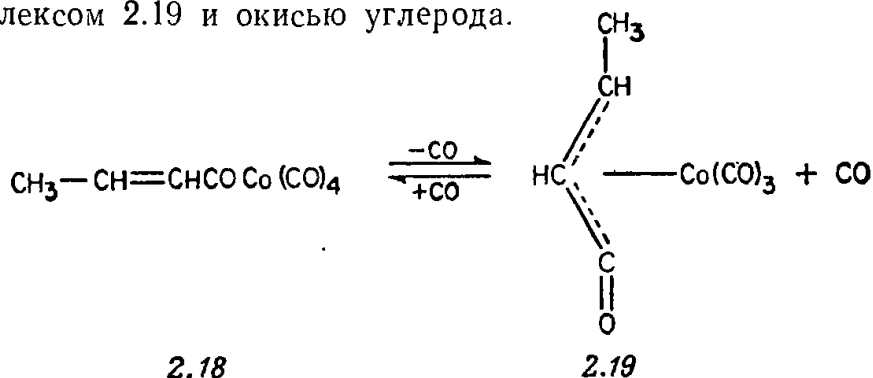


2.17

в. π -Енильные комплексы кобальта и родия

π -Енильные комплексы карбонила кобальта термически неустойчивы и легко окисляются. Они, очевидно, играют важную роль как интермедиаты в некоторых каталитических процессах с участием карбонильных комплексов кобальта (гл. 9).

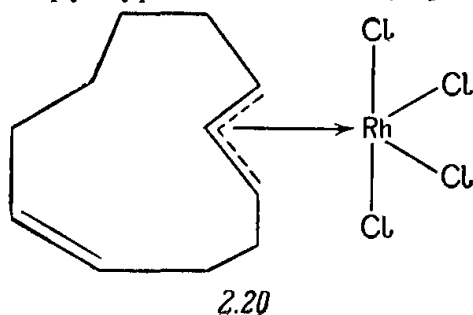
Изучение ИК-спектров кротонилкобальттетракарбонила (2.18) показало, что он находится в равновесии с π -енильным комплексом 2.19 и окисью углерода.



2.18

2.19

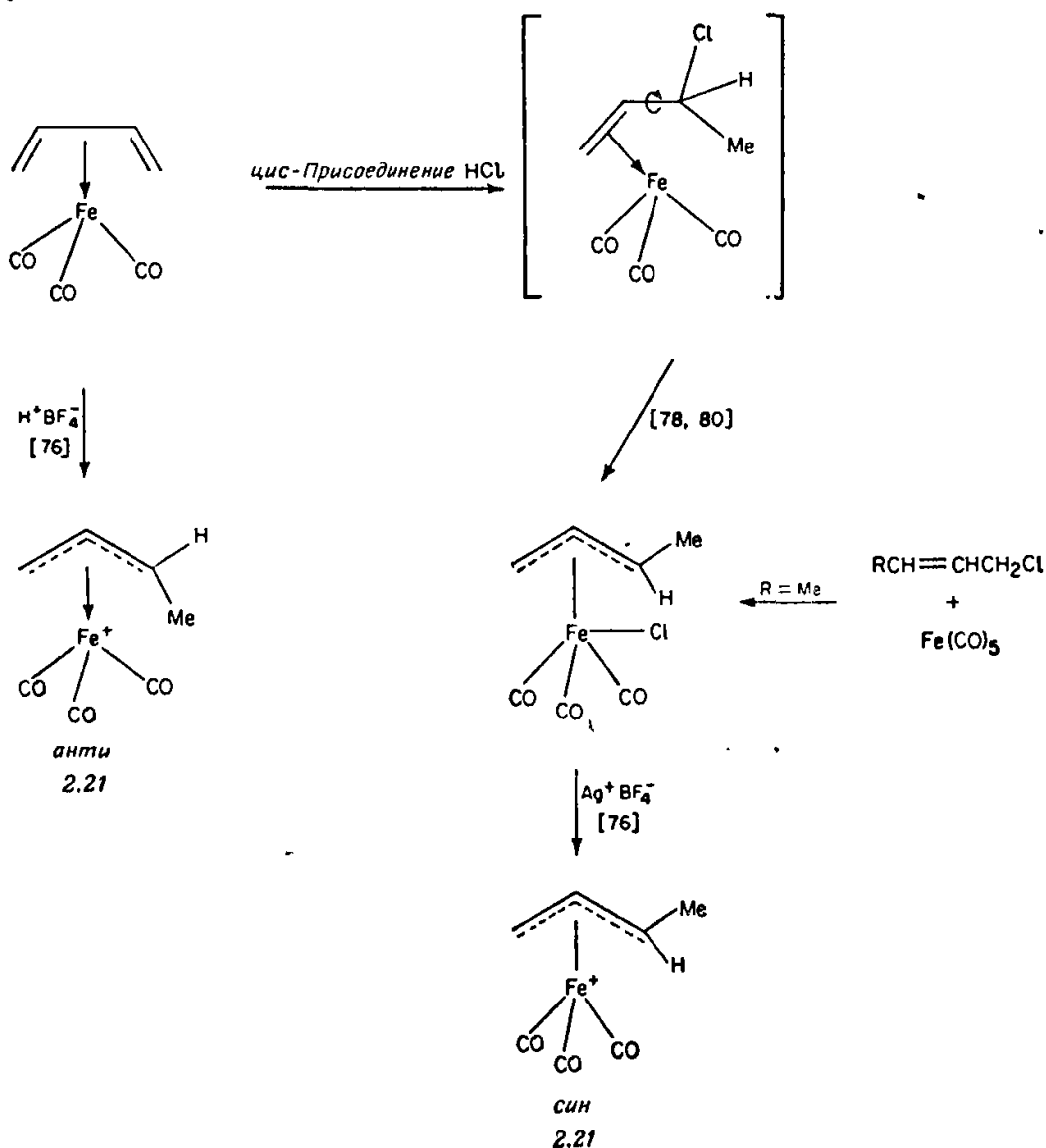
При взаимодействии трихлорида родия с *транс-транс-транс*-циклододекатриеном-1,5,9 получен необычный комплекс 2.20, строение которого установлено на основании результатов предварительного рентгеноструктурного анализа [75].



2.20

г. π -Енильные комплексы железа

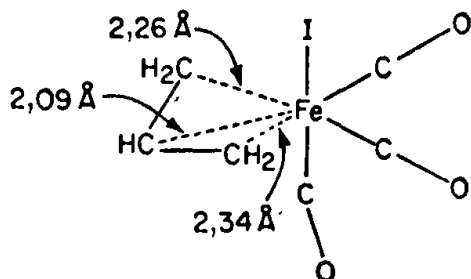
Большинство π -енилжелезотрикарбонилгалогенидов получают обычными методами; во всех случаях более устойчивы *син*-изомеры [18, 76, 77, 77а, 82]. *анти*-Изомеры получают протонированием диенжелезотрикарбонильных комплексов кислотами, которые содержат некомплексообразующие анионы (например, HBF_4). Как показано ниже, с HCl диеновые комплексы дают *син*-изомеры. Вероятно, HCl вступает в реакцию *цис*-присоединения к диену, а инверсия на одной из промежуточных стадий приводит к образованию *син*-замещенного аллильного продукта [76].



Аналогично тому, как это было показано выше, протонирование диенжелезотрикарбонильных комплексов кислотами, содержащи-

ми некомплексообразующие анионы (PF_6^- и BF_4^-), приводит к образованию 16-электронных π -енильных катионов 2.21. Этот катион легко гидролизуеться, давая соответствующий кетон [79]; комплекс $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Cl}$ разлагается термически с образованием бутенов [81].

На основании аномального вида спектра протонного магнитного резонанса $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$ предполагают, что в растворе происходит некоторый равновесный процесс. В одной из работ [82] было предположено существование равновесия мономер — димер с мостиковыми аллильными группами. Кристаллическая структура комплекса 2.22 указывает на то, что аллильная группа связана с атомом железа несимметрично [83]. Дегалогенирование комплексов $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$ при помощи дезактивированной окиси алюминия приводит к образованию красного летучего пиррофорного вещества состава $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3)_x$. Разбавленные растворы этого соединения имеют зеленую окраску и содержат парамагнитные молекулы, которыми, очевидно, являются 17-электронные мономерные частицы $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3^*$). Концентрированные растворы окрашены в красный цвет; считают, что мономер находится в равновесии с димером $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3)_2$, в котором имеется связь Fe—Fe [82a].

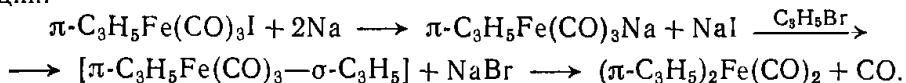


2.22

Взаимодействие $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Cl}$ с окисью азота дает нейтральный 18-электронный нитрозильный комплекс $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ [82б]; интересно, что изоэлектронный $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ не получен**); не известен также комплекс состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2$.

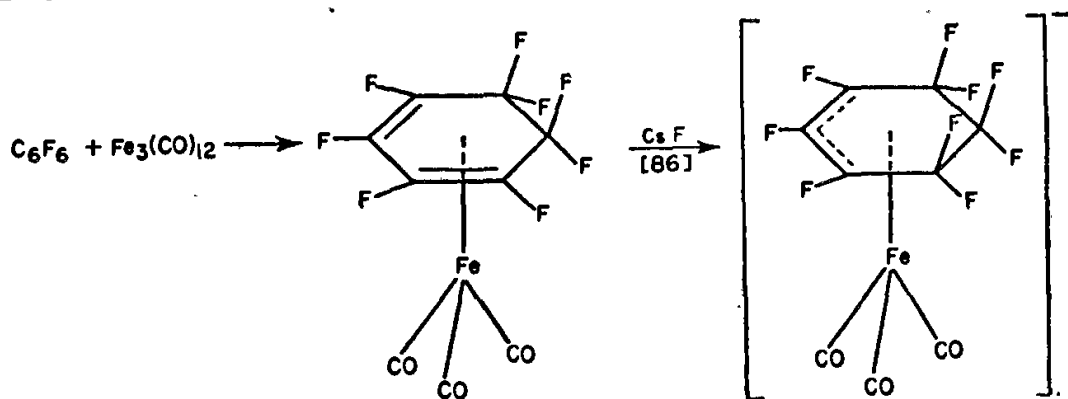
*) Электрохимические свойства, спектры Мессбауэра и другие физико-химические свойства радикала $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^\cdot$, а также его восстановление в 18-электронный анион $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ изучены в работе [97]. — Прим. ред.

**) Комплекс $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ получен недавно [98] по следующей реакции:



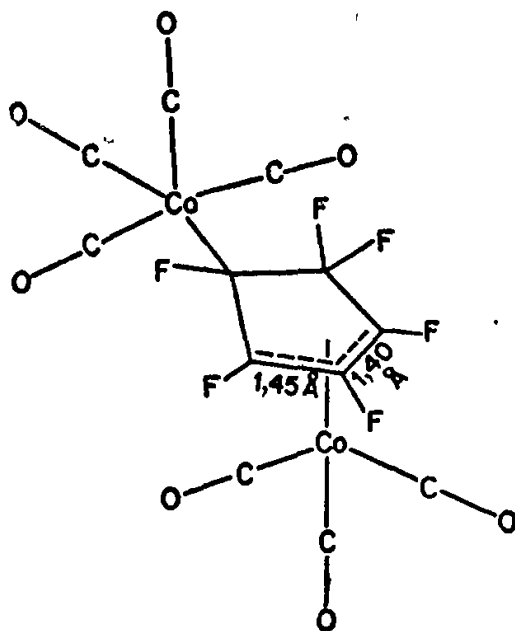
Вещество устойчиво при -70°C в инертной атмосфере. Изучены его ИК- и ЯМР-спектры. — Прим. ред.

Попытки получить перфтораллильные комплексы из анионов карбониллов металлов и перфтораллилхлорида не имели успеха; перфтораллил перегруппировывается, и во всех случаях получают σ -пропенильные комплексы металлов [84, 85]. Однако при взаимодействии перфторциклогексадиенжелезотрикарбонила с CsF образуется анион π -перфторциклогексенильного комплекса 2.23



2.23

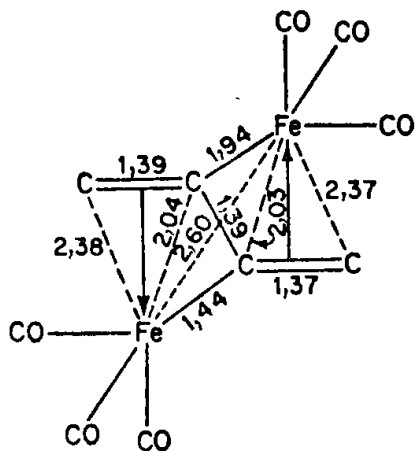
Дикобальтоктакарбонил реагирует с перфторциклопентадиеном с образованием необычного двухъядерного комплекса 2.24 [85a], кристаллическая структура которого установлена [85б].



2.24

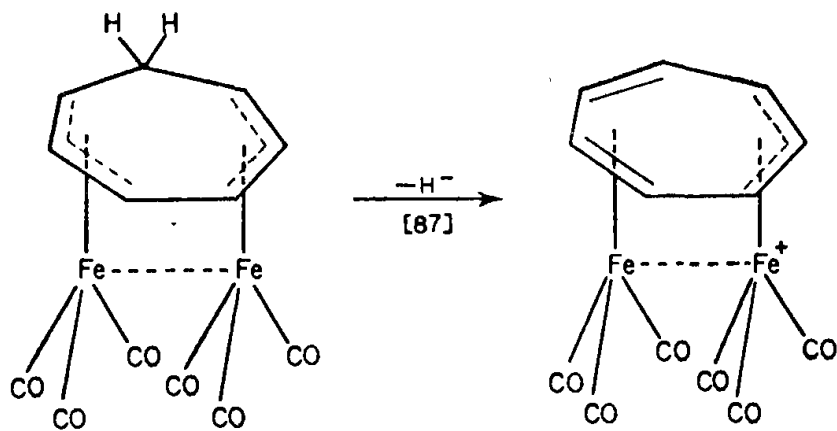
Интересное соединение получено при взаимодействии $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с тетрафенилбутатриеном $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ [87a]. Из струк-

турной формулы этого соединения (2.25a), в которой опущены фенильные группы, видно, что бутатриен выступает как трех-электронный лиганд по отношению к каждому атому железа [876].



2.25a

При помощи спектров Мессбауэра было показано, что некоторые двухъядерные комплексы состава Олефин $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (олефин — циклогептатриен, циклооктатриен-1,3,5 или циклооктатетраен) имеют эквивалентные атомы железа [87]. На основании полученных данных предполагают, что во всех этих случаях олефины связаны с каждым атомом железа посредством π -енильной системы связей (см. 2.26), например



2.26

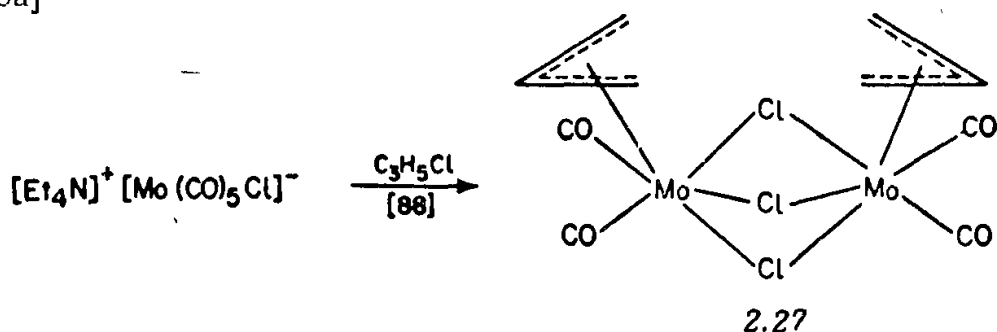
2.25

Из приведенного уравнения видно также, что циклогептатриеновый комплекс отщепляет гидрид-ион и образующаяся группа C_7H_7 (см. 2.25) выступает одновременно в качестве трех- и четырехэлектронного лиганда. Интересно, что спектр протонного

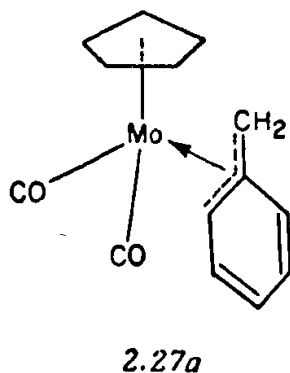
магнитного резонанса комплекса 2.25 имеет только один сигнал. По-видимому, протоны приобретают «эквивалентность» вследствие вращения семичленного кольца вокруг оси, перпендикулярной плоскости кольца.

д. Смешанные комплексы

Описан необычный двухъядерный комплекс молибдена, для которого возможно строение, изображенное на схеме 2.27. Он вступает в реакции замещения мостиковых атомов галогена; например, при действии метилата натрия образуется три- μ -метоксильный аналог. Кроме того, мостиковые связи расщепляются при действии аминов с образованием π - $C_3H_5Mo(CO)_2(Амин)_2Cl$ [88a]

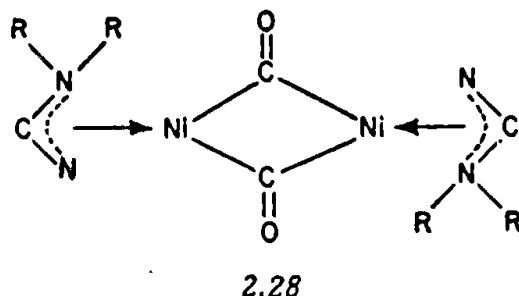


При реакции хлористого бензила с $Na^+[\pi-C_5H_5Mo(CO)_3]^-$ получается σ -бензильное производное $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3CH_2C_6H_5$. При облучении отщепляется молекула окиси углерода и образуется соединение красного цвета. Предложенная для него структура 2.27a содержит π -бензильную систему связей, выступающую в качестве трехэлектронного лиганда [88b]

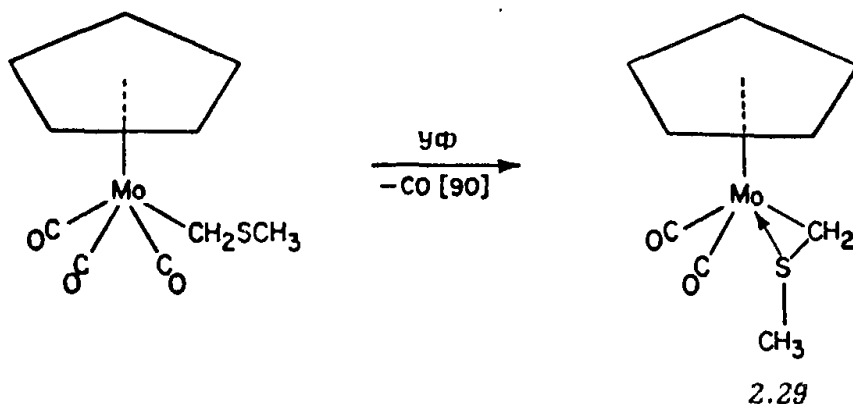


Помимо π -аллильных лигандов существует несколько других трехэлектронных лигандов, в связывании которых с металлом участвуют $M-C$ -связи. Например, при взаимодействии

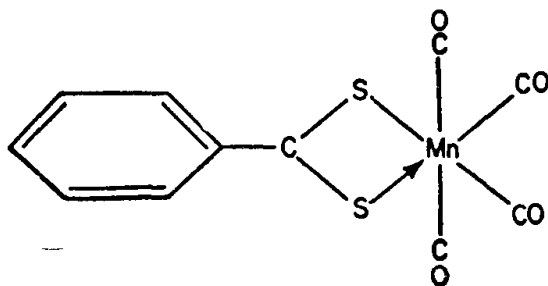
карбонила никеля с диалкилцианамидами получают димерные комплексы, для которых предложена структура 2.28 [89]



Кроме того, как это показано на примере комплекса 2.29, в качестве трехэлектронного лиганда может выступать группа RSCH_2



Хотя группы R_2NCS_2- [91] и RCS_2- [92] являются близкими по составу лигандами, они, как показано на нижеследующей схеме, образуют только связи типа $\text{M}-\text{S}$ (2.30) и не дают связей $\text{M}-\text{C}$:



ЛИТЕРАТУРА

1. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *Adv. in Organomet. Chem.*, 2, 325 (1965).
2. Guy R. G., Shaw B. L., *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, 4, 111 (1962).
3. Fischer E. O., Werner H., *Z. Chem.*, 2, 174 (1962).
4. Wilke G., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, 2, 105 (1963).
5. Wilke G., Bogdanovic B., *Angew. Chem.*, 73, 756 (1961).
6. Fischer E. O., Bürger G., *Z. Naturforsch.*, 16b, 77 (1961).
7. Kaesz H. D., King R. B., Stone F. G. A., *Z. Naturforsch.*, 15b, 682 (1960).
8. Cousins M., Green M. L. H., *J. Chem. Soc.*, 1963, 889.
9. Kwiatek J., Seyler J. K., *J. Organomet. Chem.*, 3, 421 (1965).
10. Hüttel R., Kratzer J., Bechter M., *Chem. Ber.*, 94, 766 (1961).
11. Hayter R. G., *Inorg. Chem.*, 3, 711 (1964).
12. Fischer E. O., Bürger G., *Chem. Ber.*, 94, 2409 (1961).
13. Smidt J., Hafner W., *Angew. Chem.*, 71, 284 (1959).
14. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 775.
15. Fischer E. O., Bürger G., *Z. Naturforsch.*, 16b, 702 (1961).
16. Heck R. F., *J. Org. Chem.*, 28, 604 (1963).
- 16a. Dent W. T., Long R., Wilkinson A. J., *J. Chem. Soc.*, 1964, 1585.
17. Plowman R. A., Stone F. G. A., *Z. Naturforsch.*, 17b, 575 (1962).
18. Murdoch H. D., Weiss E., *Helv. Chim. Acta*, 45, 1927 (1962).
19. Fischer E. O., Werner H., *Chem. Ber.*, 95, 695 (1962).
20. Shaw B. L., *Chem. and Ind.*, 1962, 1190.
21. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *J. Chem. Soc.*, 1963, 189.
22. Robinson S. D., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, 1964, 5002.
- 22a. Губин С. П., Рубежов А. З., Винч Б. Л., Несмеянов А. Н., *Tetrahedron Letters*, 1964, 2281.
23. Moore D. W., Jonassen H. B., Joyner T. B., Bertrand A. J., *Chem. and Ind.*, 1960, 1304.
24. Schultz R. G., *Tetrahedron*, 20, 2809 (1964).
25. Lupin M. S., Shaw B. L., *Tetrahedron Letters*, 1964, 883.
- 25a. Lupin M. S., Powell J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 1687.
26. Nakamura A., Hagihara N., *J. Organomet. Chem.*, 3, 480 (1965).
- 26a. Churchill M. R., Mason R., *Adv. in Organomet. Chem.*, 5, 93 (1967).
27. Oberhansli W. E., Dahl L. F., *J. Organomet. Chem.*, 3, 43 (1965).
28. Smith A. F., *Acta Cryst.*, 18, 331 (1965).
29. Rowe J. M., *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 66.
30. Uttech R., Dietrich H., *Z. Krist.*, 122, 60 (1965).
31. Wilke G. et al., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, 5, 151 (1966); Уилки Ж. и др., *Усп. химии*, 37, 1056 (1968).
32. Churchill M. R., *Chem. Comm.*, 1965, 625; *Inorg. Chem.*, 5, 1609 (1966).
33. Coates G. E., *Organometallic Compounds*, 2nd edition, Methuen, London, 1960, p. 342.
- 33a. Burne A. R., McLauchlan K. A., personal communication.
- 33б. Becconsall J. K., O'Brien S., *Chem. Comm.*, 1966, 302.
- 33в. Becconsall J. K., Job B. E., O'Brien S., *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 423, and references therein.
- 33г. Becconsall J. K., O'Brien S., *Chem. Comm.*, 1966, 720.
- 33д. Statton G. L., Ramey K. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1327 (1966).
- 33е. Walter D., Wilke G., *Angew. Chem.*, 78, 941 (1966).
- 33ж. Ramey K. C., Statton G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4387 (1966),

- 33з. Vrieze K., MacLean C., Cossee P., Hilbers C. W., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **85**, 1077 (1966).
- 33и. Vrieze K., MacLean C., Cossee P., Hilbers C. W., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 672 (1966).
- 33к. Cotton F. A., Fallor J. W., Musco A., *Inorg. Chem.*, **6**, 179 (1967).
- 33л. Hegarty B. F., Kitching W., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 578 (1966).
- 33м. Corradini P., Maglio G., Musco A., Paiaro G., *Chem. Comm.*, **1966**, 618.
- 33н. Wise W. B., Lini D. C., Ramey K. C., *Chem. Comm.*, **1967**, 463.
34. McClellan W. R., Hochm H. H., Cripps H. N., Muefterties E. L., Hawk B. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1601 (1961).
35. Heck R. F., Breslow D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4438 (1960).
36. Heck R. F., Breslow D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1097 (1961).
37. Heck R. F., Breslow D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 750 (1960).
- 37а. Powell J., Shaw B. L., *Chem. Comm.*, **1966**, 236.
38. Моисеев И. И., Федоровская Е. А., Сыркин Я. К., *Ж. неорг. химии*, **4**, 1218 (1959).
39. Fritz H. P., *Chem. Ber.*, **94**, 1217 (1961).
40. Dehm H. C., Chien J. C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4429 (1960).
41. Shaw B. L., Sheppard N., *Chem. and Ind.*, **1961**, 517.
42. Robinson S. D., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4806.
43. Coodfellow R. J., Venanzi L. M., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 784; Paiaro G., Musco A., *Tetrahedron Letters*, **21**, 1583 (1965).
44. Martin H. A., Jellinek F., *Angew. Chem.*, **76**, 274 (1964).
- 44а. Martin H. A., Jellinek F., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 293 (1966).
45. Fischer E. O., Ulm K., *Z. Naturforsch.*, **15b**, 59 (1960).
46. King R. B., Treichel D. M., Stone F. G. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 69.
47. Reimschneider, *Monatsch. Chem.*, **92**, 777 (1961).
48. Fischer E. O., Werner H., *Tetrahedron Letters*, **1961**, 17.
49. Shaw B. L., *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 247.
- 49а. Huttel R., Dietl H., Christ H., *Chem. Ber.*, **97**, 2037 (1964).
50. Chiusoli G. P., *Chim. e Ind. (Milan)*, **41**, 504 (1959).
51. Heck R. F., Chien J. C. W., Breslow D. S., *Chem. and Ind.*, **1961**, 986.
52. Fischer E. O., Kögler H. P., Kuzel P., *Chem. Ber.*, **93**, 3006 (1960); Fischer E. O., Ulm K., *ibid.*, **94**, 2413 (1961).
53. Green M. L. H., Stear A. N., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 230 (1963).
54. Fischer E. O., Fischer R. D., *Z. Naturforsch.*, **16b**, 475 (1961).
- 54а. Powell J., Shaw B. L., *Chem. Comm.*, **1966**, 323.
- 54б. Kurras E., Kumsch P., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, **6**, 735 (1964).
55. Lydon J. E., Nicholson J. K., Shaw B. L., Truter M. R., *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 421.
- 55а. Nicholson J. K., Shaw B. L., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 807.
56. Bogdanovic B., Bonnemann H., Wilke G., *Angew. Chem.*, **78**, 591 (1966) [*Internat. Edn.*, **5**, 582 (1966)].
57. Powell J., Robinson S. D., Shaw B. L., *Chem. Comm.*, **1965**, 78.
- 57а. Mason R., Russell D. R., *Chem. Comm.*, **1966**, 26.
- 57б. McPartlin M., Mason R., *Chem. Comm.*, **1967**, 16.
58. Chien J. C. W., Dehm H. C., *Chem. and Ind.*, **1961**, 745.
59. Schultz R. G., *Tetrahedron Letters*, **1964**, 301.
60. Robinson S. D., Shaw B. L., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 367 (1965).
61. Churchill M. R., Mason R., *Nature*, **204**, 777 (1964).

62. Hüttel R., Kratzer J., Bechter M., *Angew. Chem.*, **75**, 456 (1959).
63. Robinson S. D., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4806.
64. Blomquist A. T., Maitlis P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2329 (1962).
65. Malatesta L., Santarella G., Vallarino L., Zingales F., *Atti Acad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, **27**, 230 (1959); *Angew. Chem.*, **72**, 34 (1960).
66. Maitlis P. M., Games M. L., *Canad. J. Chem.*, **42**, 183 (1964).
67. Vallarino L. M., Santarella G., *Gazz. Chim. Ital.*, **94**, 252 (1964).
68. Oberhansli W., Dahl L. F., *Inorg. Chem.*, **4**, 150 (1965).
69. Criegee R., Ludwig P., *Chem. Ber.*, **94**, 2038 (1961).
70. McBride D. W., Pruett R. L., Pitcher E., Stone F. G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 497 (1962).
71. Dubeck M., Filbey A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1257 (1961).
72. Fischer E. O., Werner H., *Tetrahedron Letters*, **1**, 17 (1961).
73. Gowling E. W., Kettle S. F. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 604 (1964).
74. Coffey C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 118 (1962).
75. Paiaro G., Musco A., Diane G., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 466 (1965).
76. Emerson G. F., Mahler J. E., Pettit R., *Chem. and Ind.*, **1964**, 836.
77. Pettit R., *Ann. New York Acad. Sci.*, **125**, 89 (1965).
77a. Heck R. F., Ross C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2580 (1964).
78. Pettit R., Emerson G. F., *Adv. in Organomet. Chem.*, **1**, 1 (1964).
79. Emerson G. F., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4591 (1962).
80. Weiss E., Murdoch H. D., *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1156 (1962).
81. Impasto F. J., Ihrman K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3726 (1961).
82. Plowman R. A., Stone F. G. A., *Z. Naturforsch.*, **17b**, 575 (1962).
82a. Murdoch H. D., Lucken E. A., *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1517 (1964).
82b. Bruce R., Chaudhary F. M., Knox G. R., Pauson P. L., *Z. Naturforsch.*, **20b**, 73 (1965); Murdoch H. D., *Z. Naturforsch.*, **20b**, 179 (1965).
83. Минасян М. Х., Стручков Ю. Т., Крицкая И. И., Аволян Р. Л., *Ж. структ. химии*, **7**, 903 (1966).
84. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 69.
85. McClellan W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1598 (1961).
85a. Banks R. E., Harrison T., Haszeldine R. N., Lever A. B. P., Smith T. F., Walton J. B., *Chem. Comm.*, **1965**, 30.
85b. Hitchcock P. B., Mason R., *Chem. Comm.*, **1966**, 503.
86. Parshall G. W., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1132.
87. Emerson G. F., Mahler J. E., Pettit R., Collins R., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3590 (1964).
87a. Joshi K. K., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 594.
87b. Mills O. S., personal communication.
88. Murdoch H. D., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 119 (1965).
88a. Murdoch H. D., Henzi R., *J. Organomet. Chem.*, **5**, 552 (1966).
88b. King R. B., Fronzaglia A., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 709 (1966).
89. Bock H., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **1**, 550 (1962).
90. King R. B., Bisnette M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1267 (1964); *Inorg. Chem.*, **4**, 486 (1965).
91. Cotton F. A., McCleverty J. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 1398 (1964).
92. Cohen I. A., Basolo F., *Inorg. Chem.*, **3**, 1641 (1964).
92a. Vrieze K., Volger H. C., *J. Organometal. Chem.*, **9**, 537 (1967), and references therein.
93. Лобач М. И., Бабицкий Б. Д., Корнер В. А., *Усп. химии*, **36**, 1158 (1967).
94. Veillard A., *Chem. Comm.*, **1968**, 1022.

95. Несмеянов А. Н., Устыннюк Ю. А., Крицкая И. И., Шембелов Г. А., *J. Organomet. Chem.*, **14**, 395 (1968).
96. Орешкин И. А., Островская И. Я., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., ДАН СССР, **173**, 1349 (1967); Выдрина Т. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., ДАН СССР, **183**, 591 (1968).
97. Губин С. П., Денисович Л. И., *J. Organomet. Chem.*, **15**, 471 (1968).
98. Несмеянов А. Н., Крицкая И. И., Устыннюк Ю. А., ДАН СССР, **176**, 341 (1967); Несмеянов А. Н., Крицкая И. И., *J. Organomet. Chem.*, **14**, 387 (1968).

КОМПЛЕКСЫ С ЧЕТЫРЕХЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 7 приведены примеры олефинов, которые ведут себя как четырехэлектронные лиганды при образовании связи с переходными металлами. Можно видеть, что эти лиганды образуют комплексы со многими переходными металлами. Сравнение табл. 1 и 7 показывает, что циклооктадиен-1,5 [(2 × 2)-электронный лиганд] дает устойчивые хелатные комплексы

Таблица 7

Примеры четырехэлектронных лигандов

Лиганд	Металлы, с которыми лиганд образует комплексы ^а	Примечания
Бутадиен ^б (и замещенные бутадиены)	V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Pt	См. гл. 3, В ^в
Циклобутадиен	Mo, Fe, Co, Ni, Pd	См. гл. 3, В ^а
Циклопентадиен	Re, Fe, Rh, Ir, Co	См. гл. 3, В ^б
Циклогексадиен-1,3	V, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru	Химические свойства аналогичны свойствам комплексов бутадиена ^а (см. также гл. 4, К, а)
Циклогептадиен-1,3	Fe	См. гл. 4, К, б
Циклогептатриен-1,3,5	Fe	См. гл. 4, К, б
Циклопентадненоны	Fe, Co	См. гл. 8, Д ^а
Циклооктатриен-1,3,5	Fe, Co	См. гл. 3, В, в
Ацетилены	Fe, Co, Ni	См. гл. 8, Б
Альдегид коричной кислоты	Fe	См. гл. 3, В, г
Пентадиен-1,3	Fe	См. гл. 4, К, б
Циклооктатетраен	Mo, Fe, Co, Ni, Pd, Pt	См. гл. 6, Г

^а Ссылки на литературу приведены в работе [9].

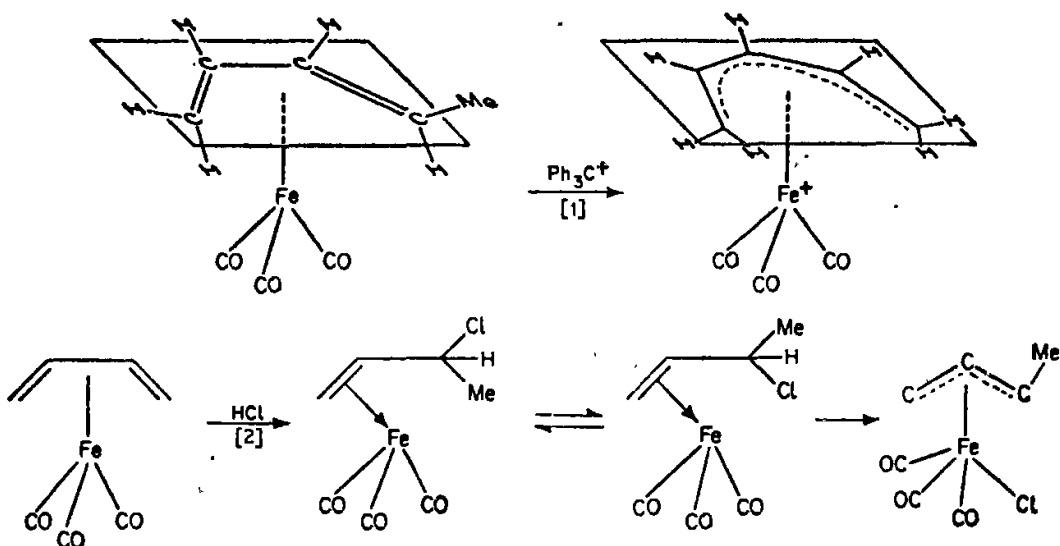
^б Например, π -C₅H₅V(CO)₂C₄H₆, т. пл. 110° С с разл., красный [3]; (C₄H₅)₂M(CO)₂, где M = Cr, Mo, коричнево-желтый [3]; π -C₅H₅Mn(CO)C₄H₆ [3]; C₄H₅Fe(CO)₃, желтое масло [4–6]; [C₄H₅Co(CO)₂]₂, т. пл. 118° С с разл., розово-красный [78]; (C₄H₅)₂RhCl [79].

^в C₅H₅Mn(CO)₃H [8], (C₆H₅)₂IrCl, т. пл. 135–140° С с разл., белый [7].

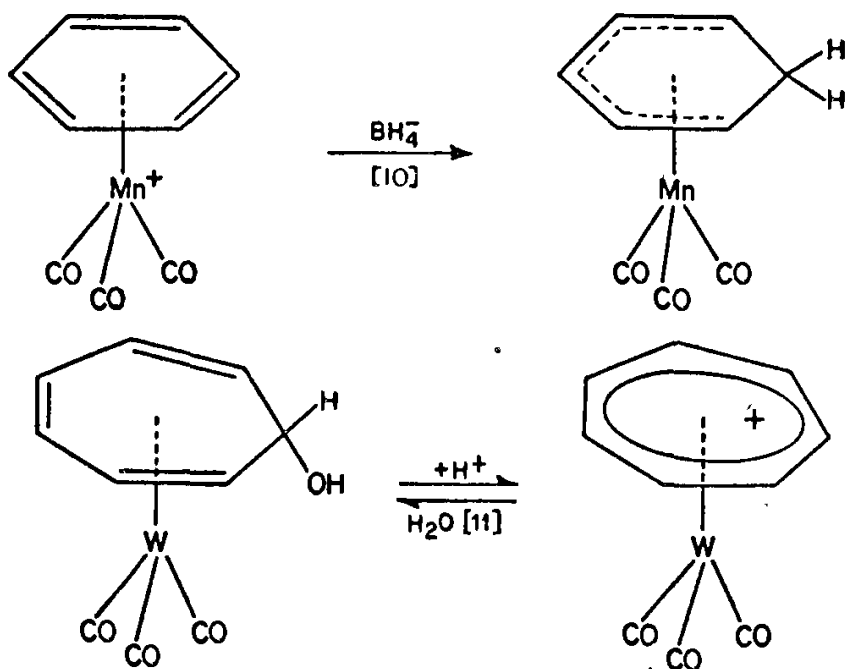
с палладием и платиной, но не с железом, в то время как для бутадиена (также четырехэлектронного лиганда) справедливо обратное. Из этого не следует, однако, что для разных металлов вообще более предпочтительно образование комплексов с тем или иным типом лигандов; более вероятно, что в каждом отдельном случае имеются специфические причины для таких отличий. Например, стереохимические требования циклооктадиена-1,5 могут препятствовать образованию сильной связи с группой $\text{Fe}(\text{CO})_3$, в то время как сопряженные диены легко реагируют с солями палладия с преимущественным образованием π -аллильных комплексов (гл. 2, А, в).

А. НЕКОТОРЫЕ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ НЕСОПРЯЖЕННЫМИ И СОПРЯЖЕННЫМИ ОЛЕФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

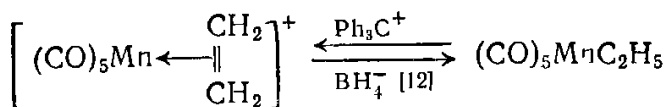
Сопряженные олефины независимо от того, являются ли они четырехэлектронными или шестиэлектронными лигандами, имеют общие характерные черты, которые отличают их от несопряженных (2×2)- или (3×2)-электронных лигандов. Сопряженные олефины могут реагировать с образованием комплексов, содержащих лиганды, делокализованная система электронов которых, принимающая участие в связи с металлом, может иметь как на один электрон больше, так и на один электрон меньше по сравнению с исходными олефинами. Так, четырехэлектронные лиганды могут давать π -енильные или π -диенильные лиганды



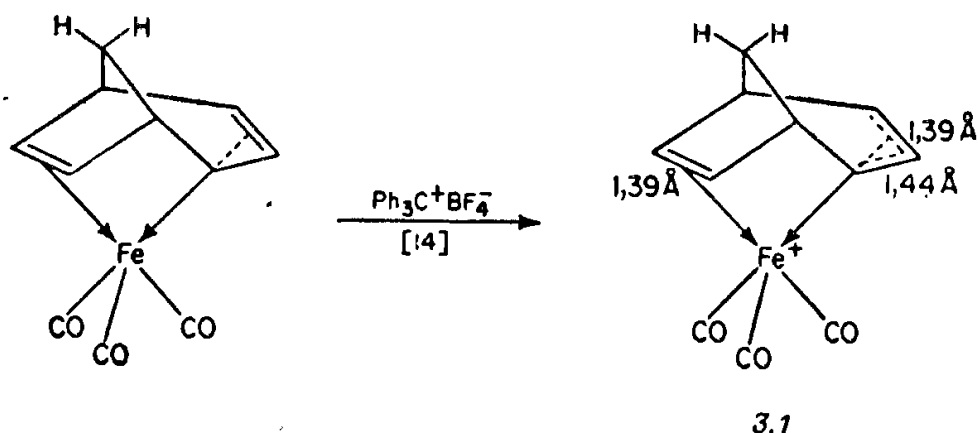
Возможен также переход шестиэлектронных лигандов в делокализованные π -диенильные или π -триенильные лиганды



Вполне понятно, что несопряженные диеновые и триеновые лиганды, $\text{C}=\text{C}$ -связи которых разделены более чем одним атомом углерода, не могут так легко реагировать с образованием делокализованных систем. Двухэлектронные лиганды, содержащие только одну $\text{C}=\text{C}$ -связь, могут, однако, превращаться как в одноэлектронный лиганд (алкильную группу), так и в π -енильный лиганд



Лиганды, содержащие несопряженные $\text{C}=\text{C}$ -связи, могут реагировать аналогично, например



Строение комплекса 3.1 было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [14]; лиганд в этом комплексе правильнее рассматривать не как пятиэлектронный, а как комбинацию двух- и трехэлектронных лигандов.

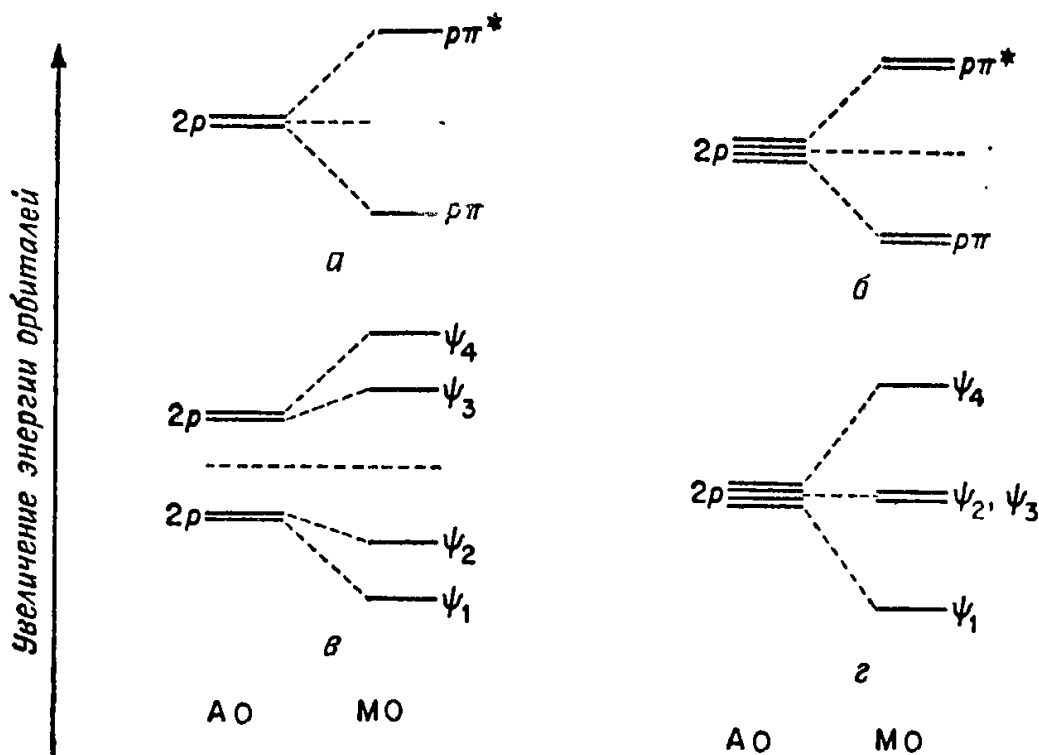


Рис. 13. Схема уровней энергии.

а — комбинирование двух $2p$ -атомных орбиталей (АО) этилена с образованием двух π -молекулярных орбиталей (МО); *б* — то же для несопряженных диенов, таких, как циклооктадиен-1,5; *в* — более широкий набор энергетических уровней, образованных p_z -орбиталями бутадиена (см. рис. 17); *г* — схема уровней энергии молекулярных орбиталей циклобутана.

Другое отличие сопряженных лигандов от несопряженных состоит в природе связи металл — олефин. Сопряженные лиганды образуют молекулярные орбитали с более широким

набором энергий и с большими различиями в типах симметрии по сравнению с несопряженными олефинами, содержащими то же число двойных связей. Можно ожидать поэтому, что МО сопряженных олефинов более приспособлены к требованиям, предъявляемым металлом при образовании связи (рис. 13).

Б. СВЯЗЬ ЧЕТЫРЕХЭЛЕКТРОННЫХ ЛИГАНДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

а. Циклобутadiеновые комплексы

Строение «свободного» циклобутadiена неизвестно, однако если предположить, что он должен быть плоским квадратом, то

$\psi_1 = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$	
$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_3)$	
$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_4)$	
$\psi_4 = \frac{1}{2} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4)$	

Рис. 14. Молекулярные орбитали циклобутadiена.

из четырех p_z -орбиталей атомов углерода можно получить четыре МО, из которых ψ_2 и ψ_3 будут вырожденными орбиталями. Графическое изображение четырех МО циклобутadiена дано на рис. 14.

При рассмотрении связи циклобутadiенового лиганда с атомом металла в первом приближении предполагают, что только π -электроны лиганда принимают участие в образовании связи. Молекула циклобутadiенжелезотрикарбонила является конкретным примером связи циклобутadiен — металл. Рентгеноструктурный анализ некоторых замещенных циклобутadiеновых комплексов показал, что фрагмент четырехчленное кольцо — металл имеет сэндвичевую структуру (разд. В, а); на

этом основании предполагают, что у молекул $C_4H_4Fe(CO)_3$ (3.9) аналогичное строение. Поскольку в этой молекуле нет единой оси симметрии, то необходимо прибегнуть к рассмотрению локальной симметрии фрагмента C_4H_4Fe . Ясно, что эта группа имеет ось симметрии четвертого порядка. Три карбонильные группы оказывают влияние на энергии орбиталей

металла и определяют их способность к образованию связи с циклобутadiеновым лигандом, но так как фрагмент $\text{Fe}(\text{CO})_3$ имеет ось симметрии третьего порядка, вырождение орбиталей металла E -типа при этом не снимается (табл. 2). В табл. 8 дана классификация орбиталей лиганда и металла согласно их

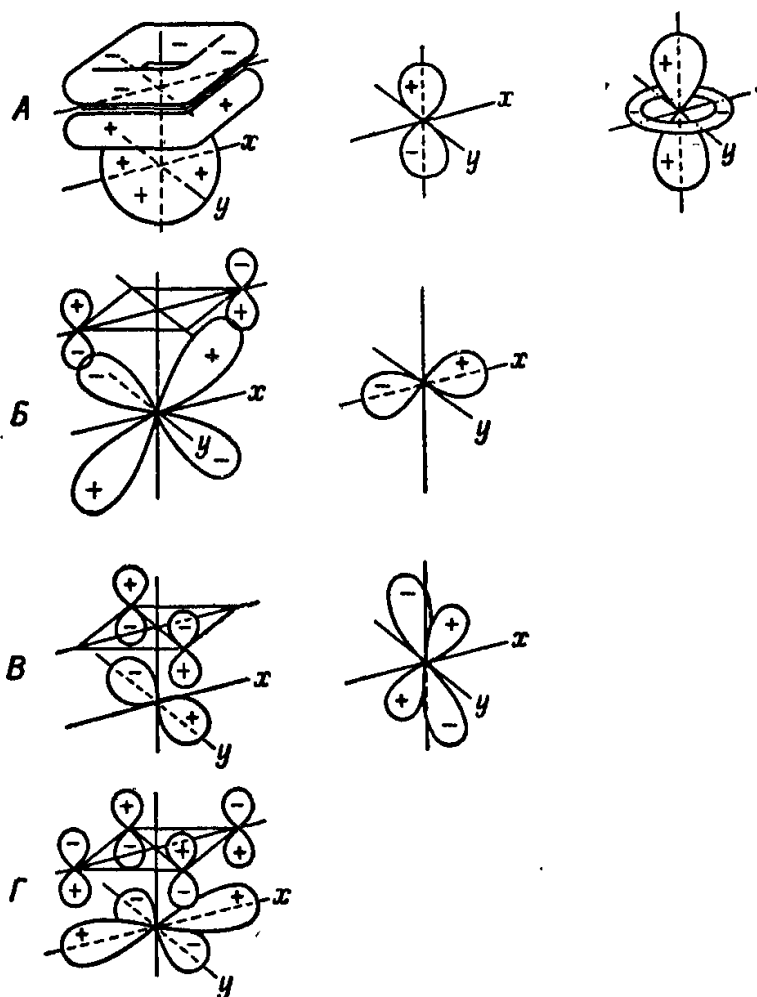


Рис. 15. Комбинации МО группы C_4H_4 и АО металла.

A — орбитали металла, которые взаимодействуют с ψ_1 -МО циклобутadiена (перекрывание σ -симметрии); B и B — орбитали металла, которые комбинируются с ψ_2 - и ψ_3 -МО бутadiена (перекрывание π -симметрии); Γ — δ -связь, которая образуется при перекрывании d_{xy} -орбитали металла и ψ_4 -МО бутadiена.

свойствам симметрии в группе C_{4v} . Возможные комбинации МО группы C_4H_4 и АО металла представлены на рис. 15. Нет никаких экспериментальных данных об относительных энергиях этих комбинированных МО. Тем не менее вполне возможно, что орбитали симметрии E должны вносить значительный вклад в стабильность связи металл — циклобутadiен. В свободном циклобутadiене (если он имеет строение плоского квадрата) на

Таблица 8

**Классификация орбиталей фрагмента π -C₄H₄M
по симметрии**

Тип симметрии	Орбитали лиганда	Орбитали металла	Тип связи
A_1	ψ_1	s, p_z, d_{z^2}	σ
E	ψ_2, ψ_3	p_x, p_y, d_{xz}, d_{xy}	π
B_1	ψ_4	$d_{x^2-y^2}$	δ
B_2	—	d_{xy}	π

каждой вырожденной ψ_2 - и ψ_3 -МО должно быть по одному неспаренному электрону, а атом металла в свою очередь может иметь два электрона на орбиталях той же симметрии. При их взаимодействии друг с другом образуются две прочные ковалентные связи, и, таким образом, нейтрализуется бирадикальный характер свободного циклобутадиена.

6. Бутадиеновые комплексы

Строение бутадиенжелезотрикарбонила (рис. 16) определено методом рентгеноструктурного анализа *) [6]. В этой молекуле бутадиен принимает плоскую *цис*-конфигурацию. Плоскость бутадиенового лиганда не совсем параллельна плоскости трех атомов углерода карбонильных групп. Атом железа лежит под плоскостью, проходящей через молекулу бутадиена, и находится на равном расстоянии от всех четырех атомов углерода $2,1 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ($0,21 \pm 0,004 \text{ нм}$).

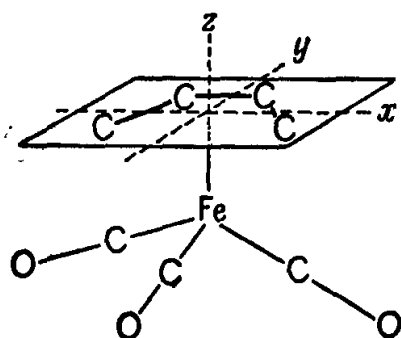


Рис. 16. Строение бутадиенжелезотрикарбонила. Направление осей соответствует классификации, приведенной в табл. 9.

К сожалению, даже локальная симметрия фрагмента бутадиен — металл низка (C_s); как видно из табл. 9, в которой приведены трансформационные свойства орбиталей лиганда и металла в соответствии с операциями симметрии группы C_s , имеется большое число возможных комбина-

ций между орбиталями металла и лиганда. Следовательно, одного лишь рассмотрения симметрии явно недостаточно для

*) Недавно проведено электронографическое исследование строения в газовой фазе бутадиенжелезотрикарбонила, циклобутадиенжелезотрикарбонила и этиленжелезотетракарбонила [6а]. — Прим. ред.

Таблица 9

Орбитали бутадиена

$$\psi_1 = 0,37\varphi_1 + 0,60\varphi_2 + 0,60\varphi_3 + 0,37\varphi_4$$

$$\psi_2 = 0,60\varphi_1 + 0,37\varphi_2 - 0,37\varphi_3 - 0,60\varphi_4$$

$$\psi_3 = 0,60\varphi_1 - 0,37\varphi_2 - 0,37\varphi_3 + 0,60\varphi_4$$

$$\psi_4 = 0,37\varphi_1 - 0,60\varphi_2 + 0,60\varphi_3 - 0,37\varphi_4$$

Классификация орбиталей фрагмента π -C₄H₆M по симметрии (симметрия C_s)

Тип симметрии	Орбитали лиганда	Орбитали металла
A'	ψ_1, ψ_3	$s, p_y, p_z, d_{z^2},$ $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$
A''	ψ_2, ψ_4	p_x, d_{xz}, d_{xy}

того, чтобы сделать обоснованное предположение о тех взаимодействиях, которые являются главными источниками связывания. Тем не менее, как было показано при рассмотрении связи металл— π -аллильный лиганд можно в первом приближении выбрать те комбинации орбиталей металла и бутадиена (рис. 17), где перекрывание между орбиталями будет значительным. Интересно рассмотреть на основании метода МО некоторые предположения о характере связи бутадиена—металл, которые на рис. 18 представлены с помощью теории валентных связей. На этом рисунке структура А отражает тот случай, когда электроны локализованы так же, как в свободном бутадиене [5]; структура Б показывает значительную локализацию электронов как на имеющей σ -характер связи металла с концевыми атомами углерода, так и на связи между C₂—C₃-атомами углерода диена. Структура В была предложена на основании аномального вида спектров ПМР некоторых диеновых комплексов [15]. Структура В отражает полную делокализацию электронов бутадиена. Можно показать, что в рамках теории молекулярных орбиталей структура А означает, что основной вклад в образование связи с металлом вносят ψ_1 - и особенно ψ_2 -орбитали бутадиена, в то время как из структуры Б видно, что связывание АО металла и ψ_3 -МО лиганда также значительно. В структуре В все три орбитали бутадиена (ψ_1 , ψ_2 и ψ_3) принимают одинаковое участие в образовании связи с металлом.

В настоящее время имеется мало данных для выбора между структурами А, В и В. Были проведены рентгеноструктурные исследования ряда диенжелезотрикарбонильных комплексов*). В тех случаях, когда у концевой атома диеновой системы

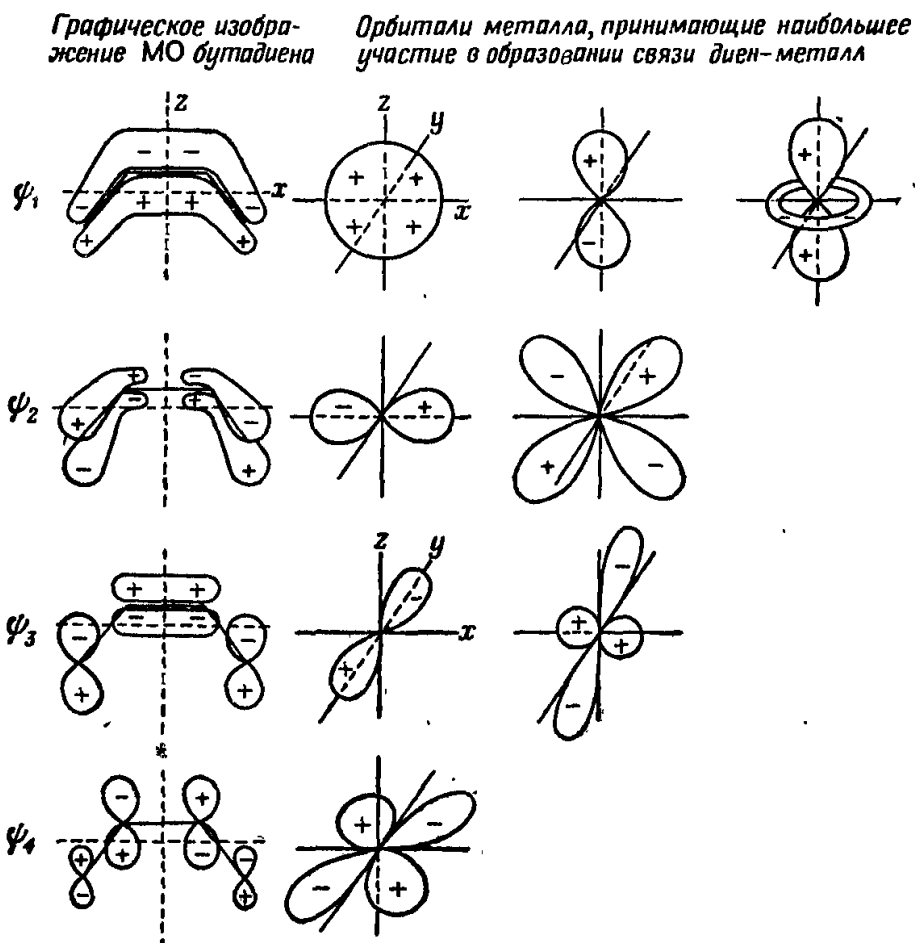


Рис. 17. Графическое изображение МО бутадиена и орбиталей металла, наиболее вероятное перекрывание с которыми приводит к образованию связи металл — бутадиеновый лиганд.

имеется заместитель, сравнение длины связи между этим атомом и атомом углерода заместителя [1,44—1,49 Å (0,144—0,149 нм)] с рассчитанным расстоянием для sp^2 - или sp^3 -гибридизованного концевой атома [1,48 Å (0,148 нм) или 1,52—1,54 (0,152—0,154 нм)] показывает, что предпочтительны структуры А и В [16]. Величина константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C —Н бутадиенжелезотрикарбонила больше согласуется с sp^2 -

*) Структуры исследованных комплексов приведены на рис. 19, а также в гл. 6, Г и гл. 8, Е.

чем с sp^3 -гибридизацией концевых атомов углерода [16a]. Эти данные показывают также, что имеется небольшое вращение атомов водорода CH_2 -группы с выходом из плоскости бутадиенового лиганда.

Во всех приведенных выше структурах заместители при концевых атомах углерода в действительности отклонены от плоскости атомов углерода диена в сторону от металла. Эти резуль-

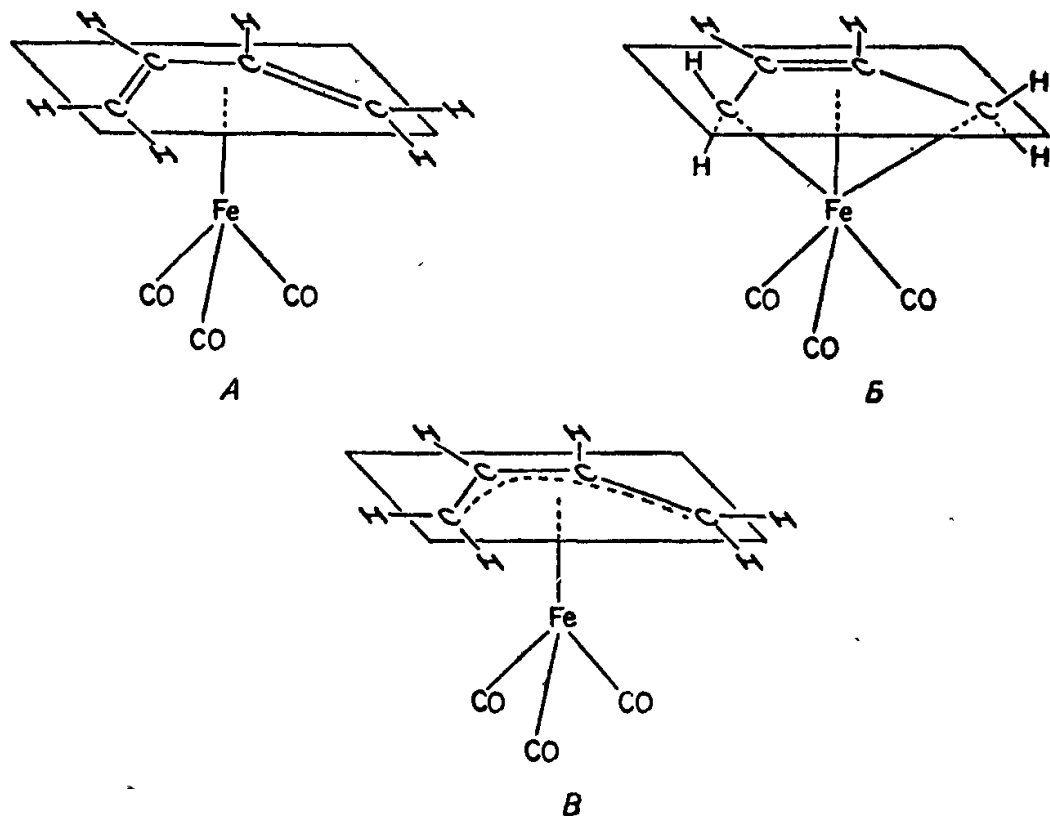
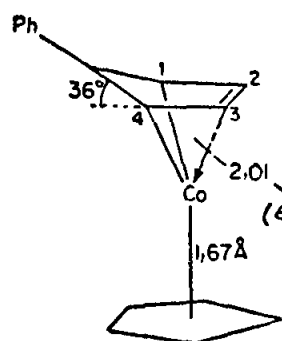


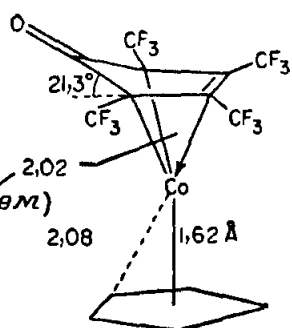
Рис. 18. Примеры описания связи бутадиен — металл с помощью теории валентных связей.

таты указывают на sp^3 -характер связи металл — концевой атом углерода; следовательно, предпочтительна структура Б.

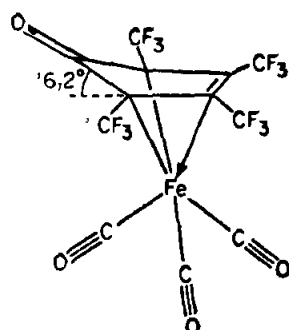
Далее имеются еще два аргумента, подтверждающие значительное взаимодействие орбитали металла с ψ_3 -МО бутадиена. Показано, что группа $Fe(CO)_3$ в диеновых комплексах карбониллов металлов обладает электронодонорными свойствами по отношению к диеновому лиганду (разд. В, в). Следовательно, должно происходить некоторое заполнение разрыхляющих МО бутадиена, скорее всего в результате обратной подачи электронов от металла на ψ_3 -МО. Кроме того, отклонение от копланарности повышается с увеличением электроотрицательности заместителей при двойных связях и с уменьшением акцепторных



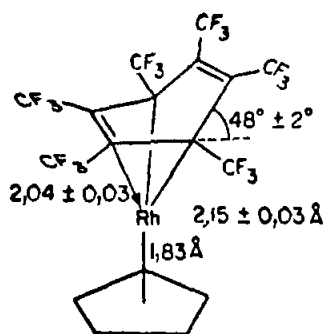
3.2



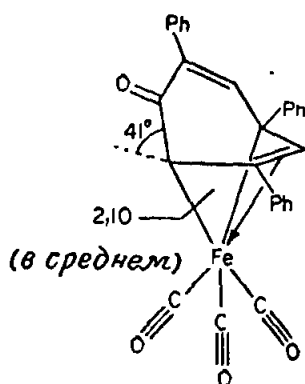
3.3



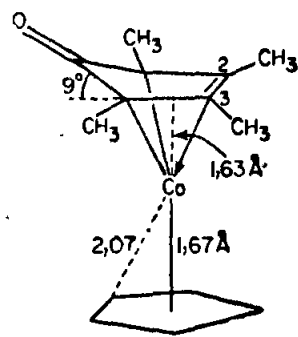
3.4



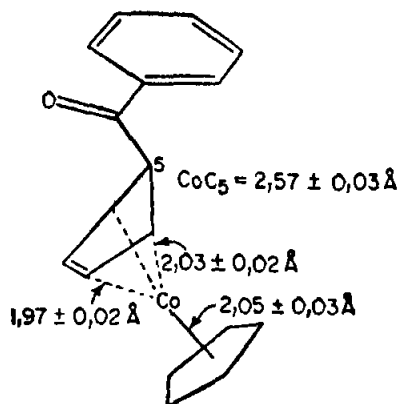
3.5



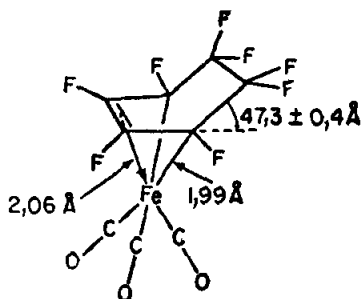
3.6



3.7



3.7a



3.7b

свойств других лигандов, связанных с атомом металла *), как это видно на примере метиленового атома углерода в некоторых замещенных циклопентадиеновых комплексах и $C=O$ -групп в циклопентадиеновых комплексах (рис. 19). Следует ожидать, что чем больше электроотрицательность заместителей в кольце, тем больше обратная подача электронов от металла на ψ_3 -МО, и, как видно из структуры *Б*, это может вызывать соответствующее увеличение sp^3 -характера связи металл — концевой атом углерода, что в свою очередь приведет к отклонению связанного с ним заместителя от плоскости лиганда. Необходимо отметить, что хотя разность между углами отклонения от плоскости в комплексах 3.3 и 3.7 составляет $\sim 12^\circ$ (0,2094 рад), их электронные спектры практически одинаковы [24]. Подобная нечувствительность энергии электронов к изменению в углах связи кажется несколько неожиданной. Возможно, относительные энергии уровней, между которыми происходят электронные переходы, остаются постоянными при таких искажениях углов.

В заключение необходимо отметить, что связь диена с металлом сложна и не может быть полностью представлена только одной из приведенных структур *А*, *Б* или *В*. Для тех диенов, которые имеют заместители у атомов углерода в положении 1,4, отклоняющиеся от атома металла, по-видимому, более пригодна структура *Б*. Однако относительный вклад тех или иных орбиталей диена ψ_{1-4} в образование связи с металлом будет изменяться для различных комплексов. Поэтому в этой книге для описания связей металл — диен будет использована структура *А*, поскольку она ясно указывает на диеновую природу олефина.

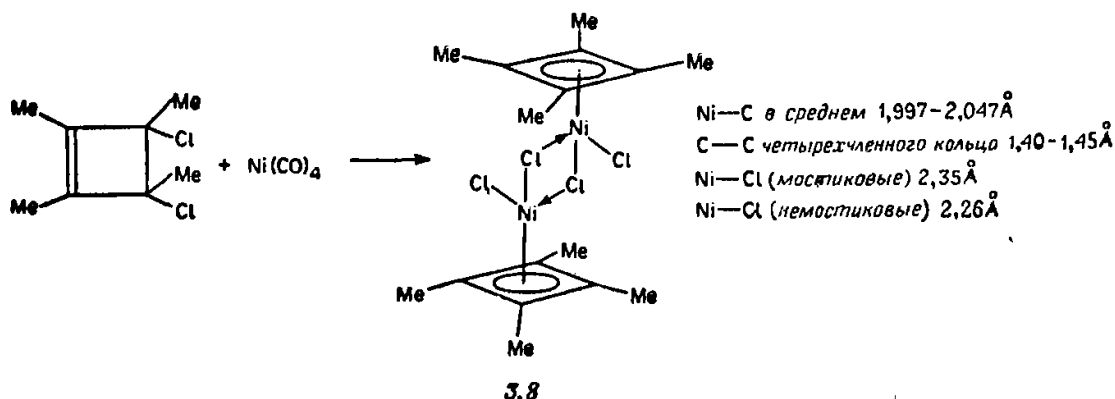
*) Недавно в работе Стручкова и сотр. [96] было показано, что отклонение от копланарности, наблюдаемое при координации хинонового лиганда, не зависит от электронных свойств металла и связанных с ним других лигандов. — *Прим. ред.*

Р и с. 19. На основании результатов рентгеноструктурных исследований установлена структура следующих комплексов: π -циклопентадиенил-1-экзо-фенилциклопентадиенкобальт (3.2) [17]; π -циклопентадиенилтетратрифторметилциклопентадиенонкобальт (3.3) [18]; тетратрифторметилциклопентадиенонжелезотрикарбонил (3.4) [18а]; π -циклопентадиенилгексатрифторметилбензолродий (3.5) [19]; 2, 4, 6-трифенилтропонжелезотрикарбонил (3.6) [20]; π -циклопентадиенилтетраметилциклопентадиенонкобальт (3.7) [21]; π -циклопентадиенил-5-экзо-бензолциклопентадиенкобальт (3.7а) [22]; октафторциклогексациклен-1,3-железотрикарбонил (3.7б) [23], см. также 4.35 (гл. 4, М, е). Сравнение комплексов 3.3 и 3.7 показывает, что большее отклонение карбонильной группы от плоскости циклопентадиенового кольца наблюдается при наличии более электроотрицательных заместителей. Сравнение комплексов 3.4 и 3.7 указывает на меньшее отклонение от плоскости в случае комплекса железа. Это, очевидно, можно объяснить тем, что группа $Fe(CO)_3$ обладает большими акцепторными свойствами, чем группа $-C_5H_5Co$ (см. обзор [23а]).

В. ОТДЕЛЬНЫЕ ТИПЫ КОМПЛЕКСОВ

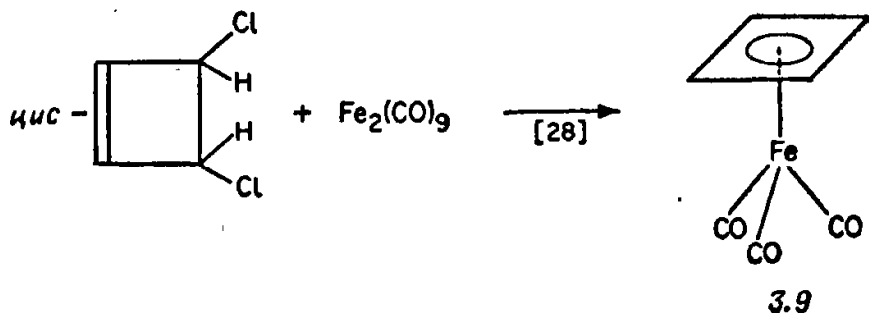
а. Комплексы циклобутадиена *)

1. *Получение.* В 1956 г. Лонгэ-Хиггинс и Оргел предсказали, что π -электронная система циклобутадиена может быть стабилизирована путем образования комплекса с переходным металлом [26]. Три года спустя Криге выделил первый π -циклобутадиеновый комплекс 3.8 [25]



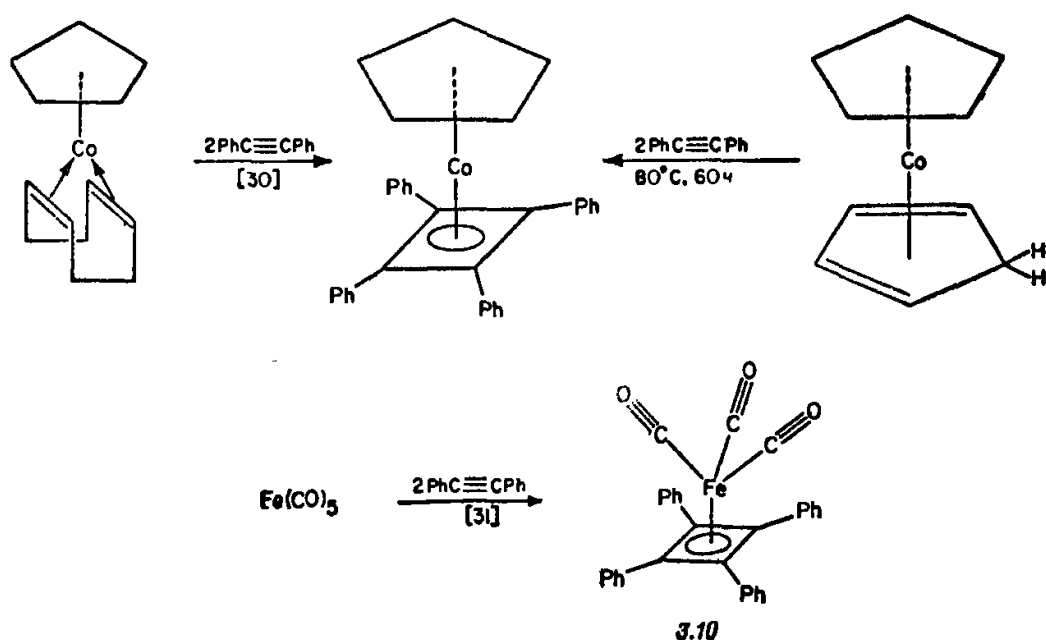
Он представляет собой красно-фиолетовый порошок, растворимый в хлористом метиле и воде. Из водных растворов при добавлении AgNO_3 выпадает осадок AgCl и образуется аквокомплекс π -циклобутадиенникеля. Строение комплекса 3.8 установлено методом рентгеноструктурного анализа [27].

В настоящее время известно большое число π -циклобутадиеновых комплексов, в том числе незамещенный π -циклобутадиеновый комплекс 3.9, который получен аналогично вышеописанному комплексу никеля.

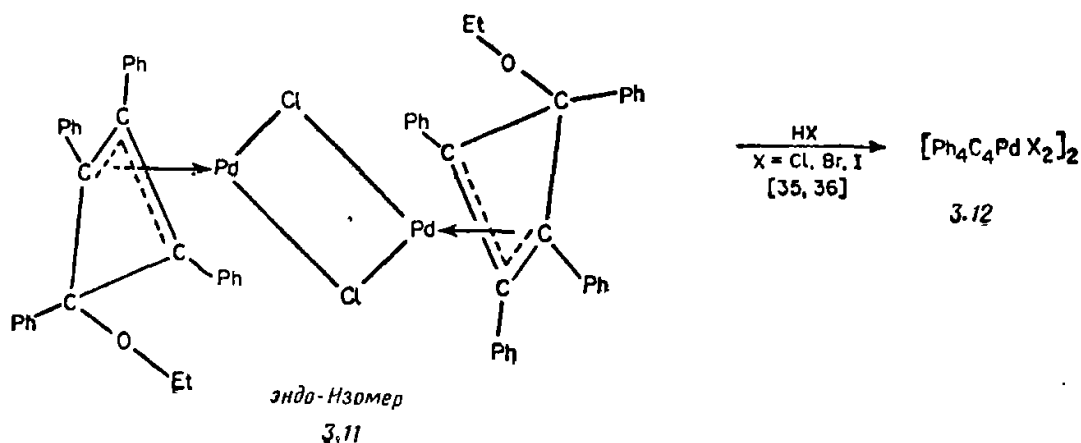


*) На эту тему опубликован обзор [24a].

Ряд π -циклобутадиеновых комплексов получают из замещенных ацетиленов; строение комплекса 3.10 установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [29]



При взаимодействии дифенилацетилена со спиртовыми [32] или водно-спиртовыми растворами [33] Na_2PdCl_4 или с бис-бензонитрилпалладийдихлоридом в смеси растворителей этанол — хлороформ [35] в первый момент образуется комплекс, который имеет строение 3.11 (гл. 2, Д, б, 1).



При действии на этот комплекс галогеноводородов легко образуется тетрафенилциклобутadiенпалладийгалогенид 3.12. В апротонных растворителях реакция $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ с дифенилацетиленом приводит к получению гексафенилбензола [35].

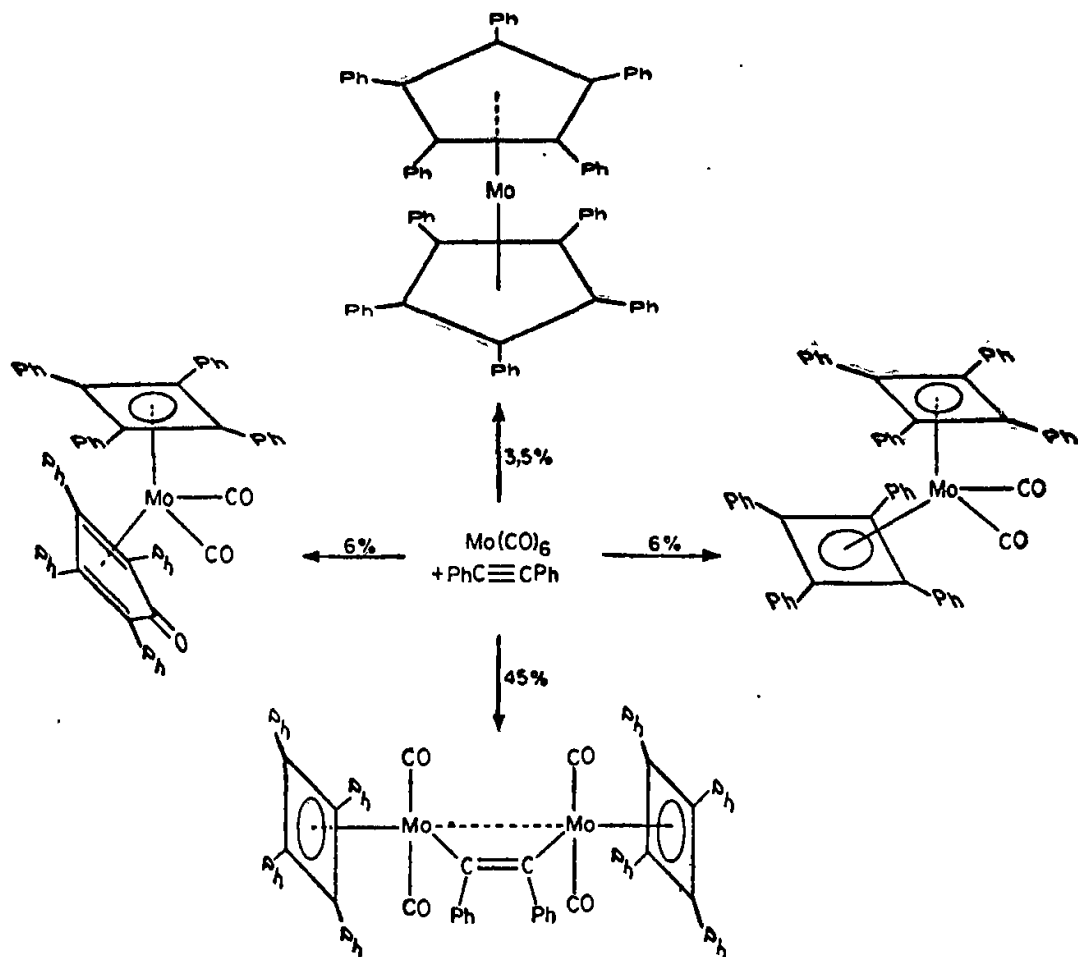


Рис. 20. Соединения, получающиеся в результате реакции дифенилацетилена с гексакарбониллом молибдена [34].

На рис. 20 показаны тетрафенилциклобутadiеновые комплексы, образующиеся при реакции гексакарбонила молибдена с дифенилацетиленом.

Более общий метод получения тетрафенилциклобутadiеновых комплексов металлов состоит в проведении приведенных на рис. 21 реакций обмена лигандов. Аналогичным способом можно получить комплексы молибдена [39], например $[Ph_4C_4Mo(CO)_3Br]_2$. В ходе реакций обмена лигандов часто наблюдали появление зеленой окраски, обусловленной присут-

ствием свободного тетрафенилциклобутана [43]. Как видно из рис. 21, некоторые π -циклопентадиенильные комплексы

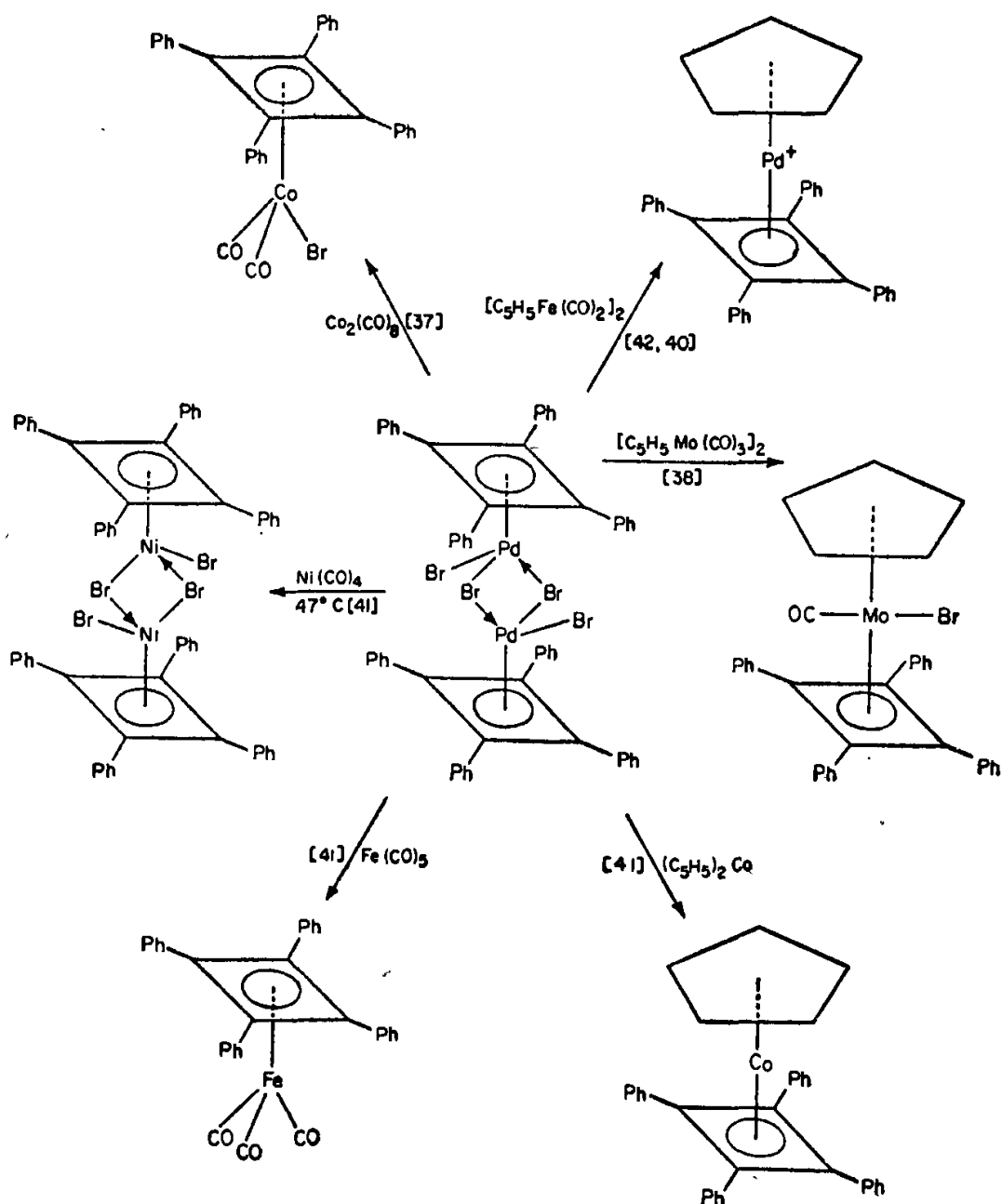
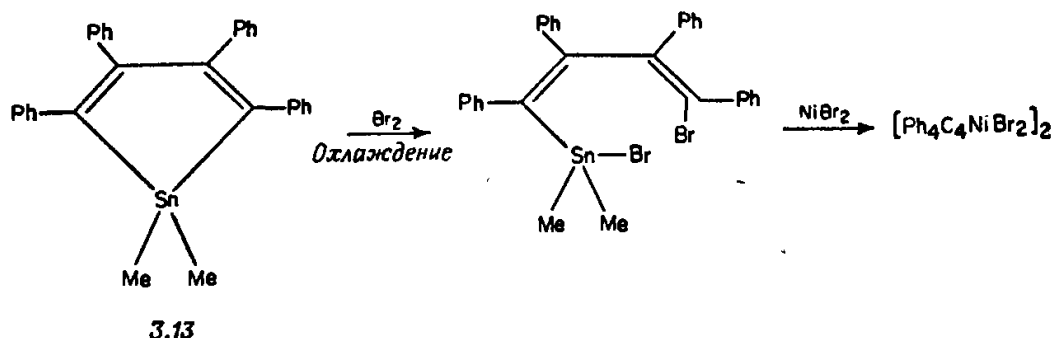


Рис. 21. Использование реакций обмена лигандов для получения π -циклобутадиевых комплексов.

железа при этом могут вступать также в реакцию обмена π -циклопентадиенильного лиганда [40, 42].

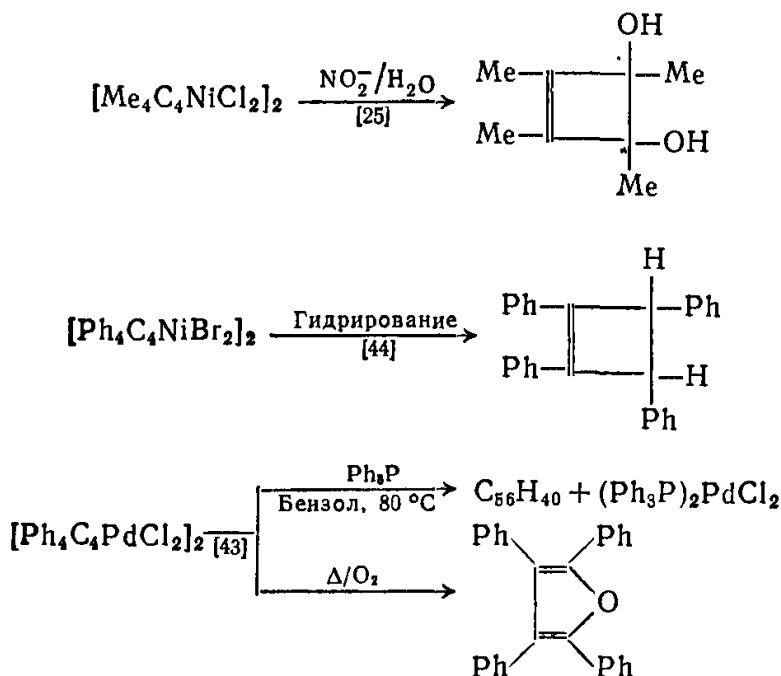
Показано, что из гетероциклического комплекса 3.13 получают тетрафенилциклобутadiеновые комплексы никеля [44]



2. *Свойства.* На основании результатов рентгеноструктурных исследований комплексов 3.8 и 3.10 можно сделать вывод, что циклобутadiеновое кольцо представляет собой плоский квадрат, а заместители (метильные или фенильные) отклонены от плоскости кольца в сторону от атома металла.

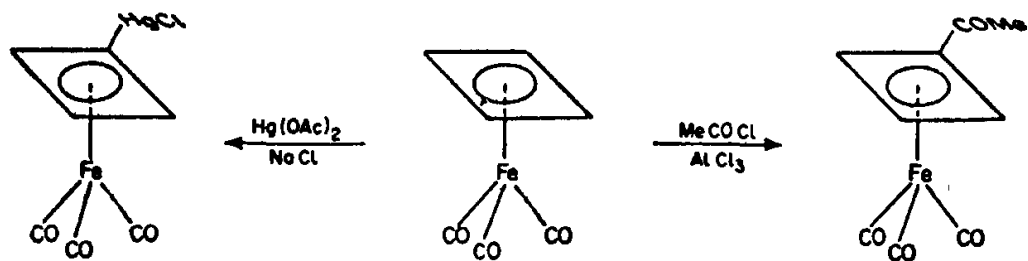
Исследование ИК-спектров этих комплексов [45] подтверждает C_{4v} -симметрию фрагмента металл — кольцо.

Присутствие четырехчленного кольца в описанных выше комплексах надежно доказано химическим путем.

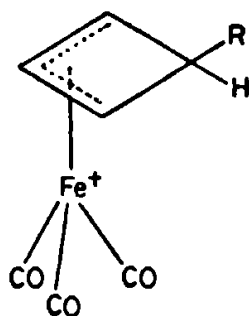


Предположение [46], что углеводород $C_{56}H_{40}$ является октафенилкубаном, оказалось неправильным [47]; в действительности это октафенилциклооктатетраен.

Циклобутadiеновый лиганд в циклобутadiенжелезотрикарбониле обладает ароматическими свойствами и легко вступает в реакции электрофильного замещения [48]

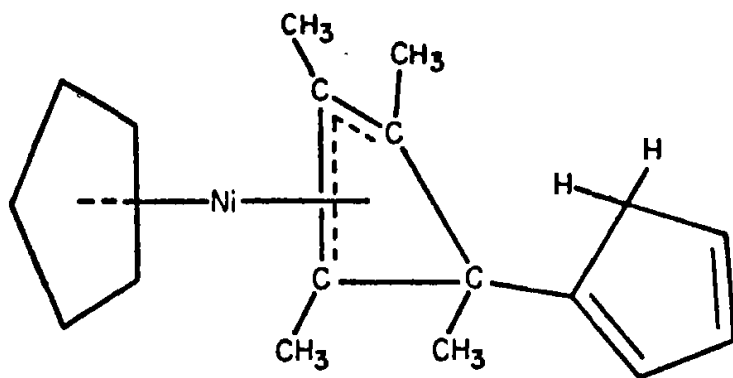


Считают, что в этих реакциях в качестве промежуточных соединений образуются π -енильные комплексы типа 3.14 [48]



3.14

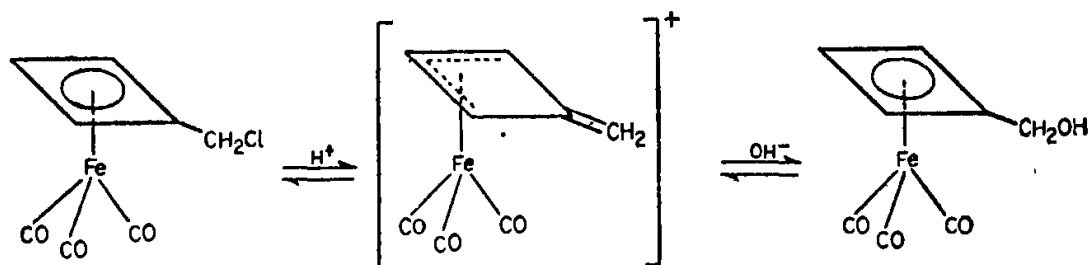
Строение комплекса, получающегося в результате реакции $[\text{Me}_4\text{C}_4\text{NiCl}_2]_2$ с циклопентадиенидом натрия, установленное методом рентгеноструктурного анализа, подтверждает это предположение [49]



3.15

Возможно, что гидролиз α -хлорметильного комплекса также протекает через образование промежуточных π -енильных структур

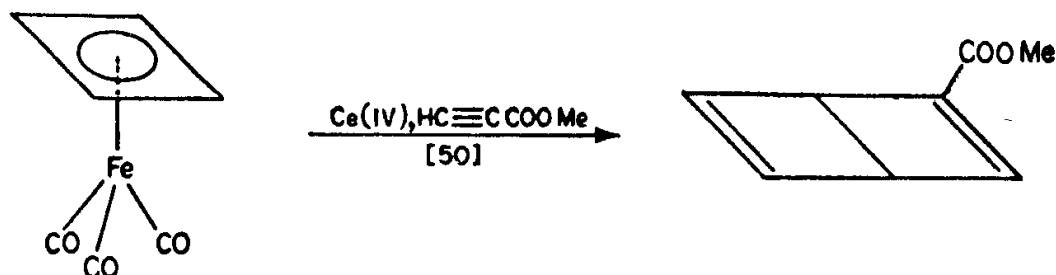
тур 3.15a. Легкость гидролиза позволяет предположить, что имеется некоторое прямое взаимодействие заместителей, находящихся в α -положении к кольцу, с атомом металла (гл. 7, В, б).



3.15a

Для проверки этого предположения было изучено взаимодействие хлорметильного производного, $\text{ClCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_3$, с SbCl_5 и выделена кристаллическая соль $[\text{RHC}=\text{C}_4\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_3]^+ \text{SbCl}_6^-$, где $\text{R} = \text{H}$ [49a]. Изучение спектров протонного магнитного резонанса этого катиона и его метильного аналога ($\text{R} = \text{Me}$) подтвердило предположение о том, что катион имеет экзо-циклическую структуру 3.15a.

Окисление циклобутадиенжелезотрикарбонила ионом церия приводит к разрушению молекулы; выделяющийся циклобутадиен был охарактеризован с помощью следующей химической реакции:

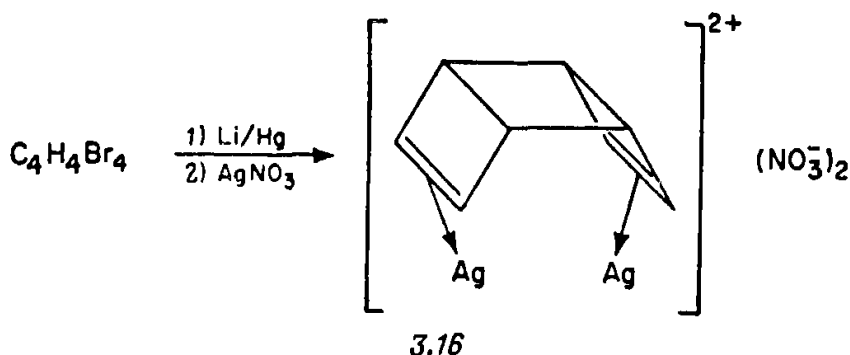


Если окисление катионом церия проводить в присутствии диметилвых эфиров малеиновой или фумаровой кислот, то получающийся циклобутадиен присоединяется к ним стереоспецифически: например, из эфира малеиновой кислоты образуется *эндо-цис*-дикарбометоксибициклогексен. Протекание этих реакций присоединения позволяет предположить, что циклобутадиен предпочтительнее реагирует как диен, т. е. в синглетном состоянии, чем как ароматическое кольцо с делокализованными двойными связями, т. е. в триплетном состоянии. Следовательно, согласно этим данным, выделяющийся циклобутадиен имеет форму прямоугольника [50a].

Изучение спектров протонного магнитного резонанса циклобутадиенжелезотрикарбонила в жидкой кристаллической фазе

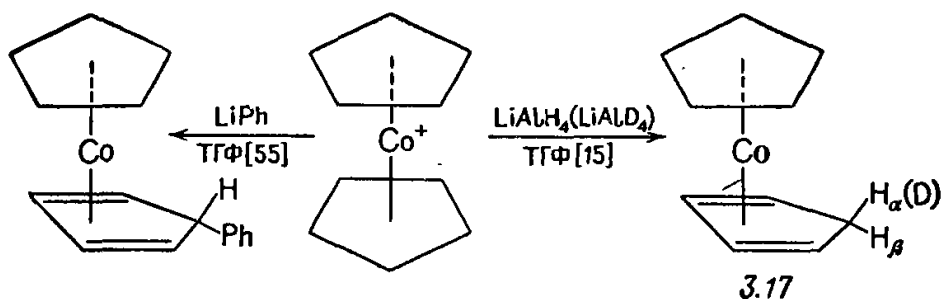
(в 4,4'-ди-*n*-гексилоксиазобензоле) показало, что отклонение C_4H_4 -кольца от симметрии квадрата очень мало [506].

Одно время считали, что, согласно приведенному ниже уравнению реакции, получается комплекс нитрата серебра с циклобутадиеном. Впоследствии, однако, при исследовании ИК- и ЯМР-спектров было показано, что образующийся комплекс представляет собой димер (3.16) [53, 54]



6. Циклопентадиеновые комплексы

Циклопентадиеновые комплексы получают по реакции нуклеофильного присоединения к π -циклопентадиенилметалл-катионам

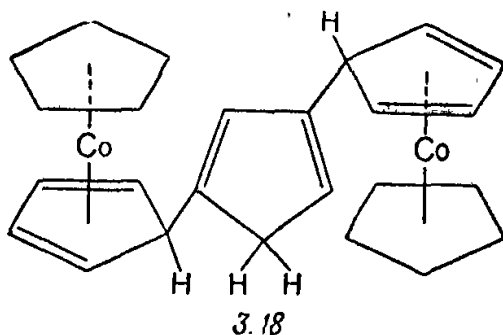


Другие примеры приведены в гл. 4, Б, б, 6 и Д, В. Интересная особенность незамещенных циклопентадиеновых комплексов типа 3.17 состоит в появлении в ИК-спектре широкой интенсивной полосы $C-H$ -колебаний в области очень низких частот (2700 см^{-1}). Для комплекса кобальта 3.17 это отнесение подтверждено изучением его дейтерированного аналога; аномально низкая полоса $C-H$ -колебаний исчезает и в спектре появляется полоса $C-D$ -колебаний [15]. Аномальное положение частоты было приписано взаимодействию атома водорода в *эндо*-положении (*эндо*- $C-H_\alpha$) с атомом металла; отсутствие этого взаимодействия в *экзо*-замещенном фенилциклопентадиеновом

комплексе кобальта (3.2 на рис. 19) объясняют увеличением отклонения метиленового атома углерода от атома металла, что приводит к слишком большому расстоянию между металлом и водородом в *эндо*-положении и, следовательно, к отсутствию заметного взаимодействия между ними [56].

Однако рассмотрение химии циклопентадиеновых комплексов несколько запутывает этот вопрос, поскольку как незамещенный циклопентадиеновый, так и *экзо*-фенилциклопентадиеновый комплексы получают из одного и того же катиона кобальтициния. Поэтому необходимо постулировать, что либо нуклеофильное присоединение ионов H^- и Ph^- протекает по различным механизмам, либо в циклопентадиеновом соединении (3.17) аномальная связь $C-H$ находится в *экзо*-положении (гл. 7, В, в).

Взаимодействие катиона кобальтициния с циклопентадиенидом натрия приводит к двухъядерному комплексу 3.18 [57]. Строение этого комплекса в дальнейшем было подтверждено подробными спектральными исследованиями *) [58]



Иначе циклопентадиенид натрия реагирует с катионом родициния, давая комплекс состава $\pi-C_5H_5RhC_5H_5-C_5H_5$; предполагают, что в этом комплексе циклопентадиенильная группа связана σ -связью с метиленовым атомом углерода циклопентадиенового лиганда и находится в *эндо*-положении [59].

в. Комплексы металлов с нециклическими диенами

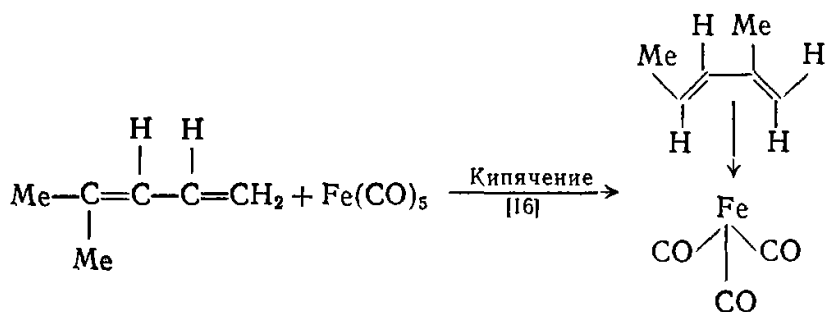
В настоящее время известно много диенжелезотрикарбонильных комплексов **). Бутадиенжелезотрикарбонил впервые получен в 1930 г. Райленом и сотр. [60] при взаимодействии пентакарбонила железа с бутадиеном под давлением. Этот типичный

*) Впервые правильное строение этого комплекса было установлено в работе Стручкова и сотр. [57а], которые провели полное рентгеноструктурное исследование кристаллов этого вещества. — Прим. ред.

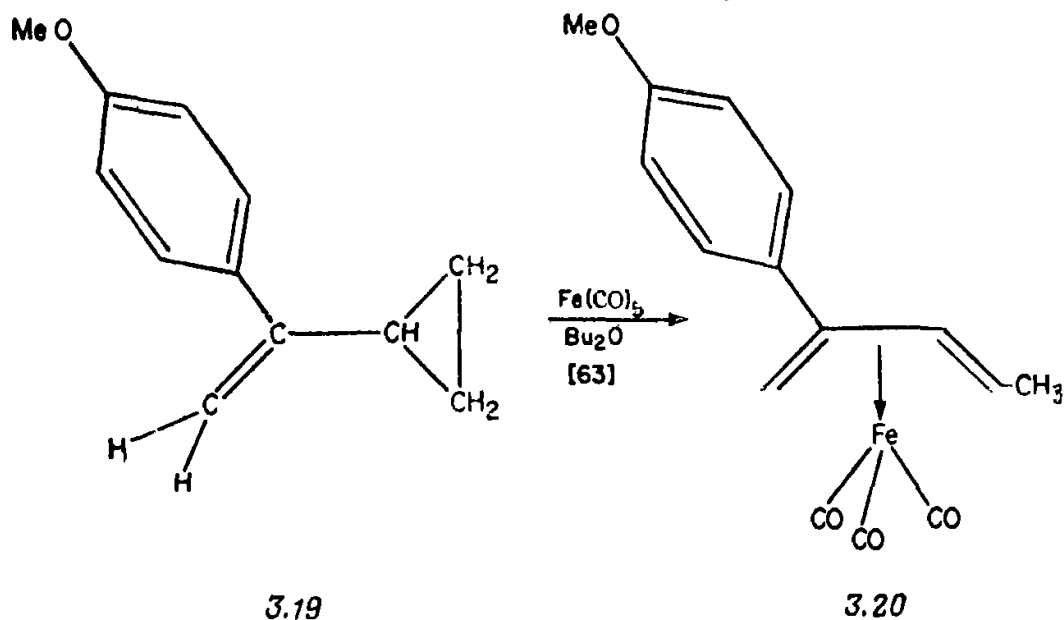
**) Опубликован обзор по диенжелезокарбонильным комплексам [16].

диенжелезокарбонильный комплекс представляет собой желто-коричневое масло, которое медленно перегоняется при 60°C в высоком вакууме. Вещество хорошо растворимо в обычных органических растворителях, но реагирует с хлорсодержащими углеводородами. Чистое масло и его растворы окисляются на воздухе в течение часа с образованием окислов железа. Координированная молекула диена не гидрируется и не вступает в реакцию Дильса — Альдера [5].

Получение диенжелезотрикарбонильных комплексов путем непосредственного взаимодействия диена с карбонилами железа часто сопровождается перегруппировкой диена [61, 62] (гл. 9)

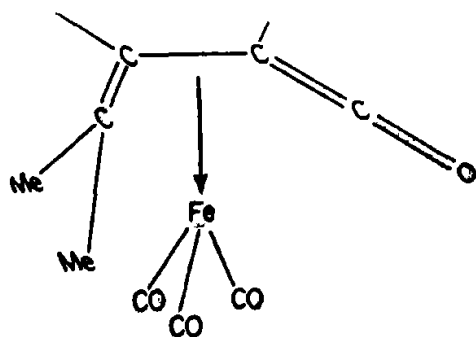


Показано, что карбонилы железа изомеризуют несопряженные диены в сопряженные; даже производное циклопропана 3.19 при действии карбонила железа дает диеновый комплекс 3.20



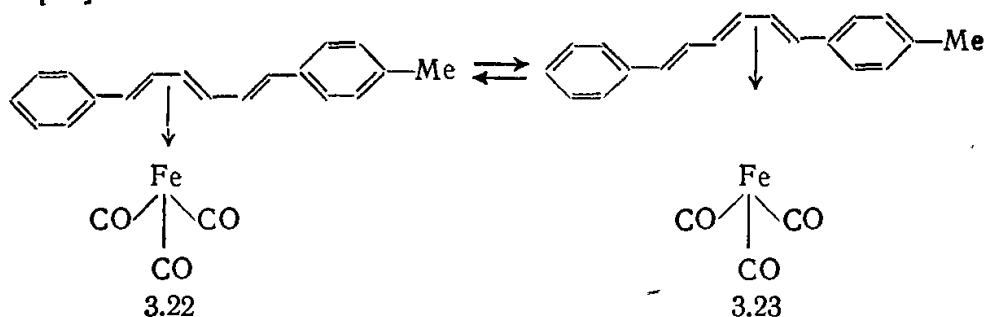
При взаимодействии 1,3,3-триметилциклопропена с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ образуется комплекс 3.21, в котором одна карбонильная группа

входит в состав диенового лиганда [64]



3.21

Интересно отметить, что комплексы 3.22 и 3.23 медленно превращаются друг в друга при нагревании, хотя и представляют собой два химически различных индивидуальных соединения [65].



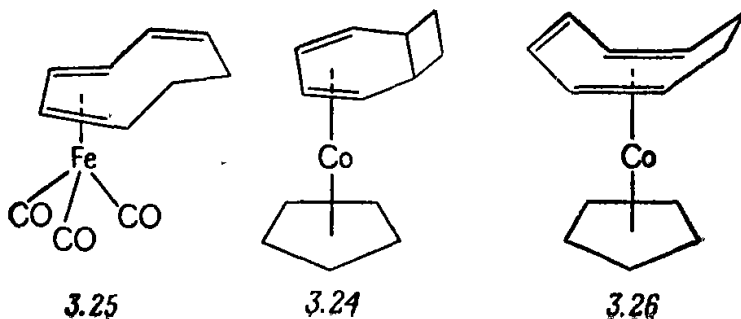
3.22

3.23

Красный, т. пл. 129—131 °C

Оранжевый, т. пл. 144—145°C

Хорошим примером, иллюстрирующим многогранность полиолефинов как лигандов, является циклооктатриен-1,3,5, продукты реакций которого с карбонилами железа [66—70] и кобальта [68, 70—72] показывают, что олефин может быть связан с атомом металла различными способами. Часто этот лиганд изомеризуется с образованием бицикло-[4,2,0]-октадиеновых комплексов типа 3.24. На примере комплексов 3.25 и 3.26 показаны другие способы связи этого лиганда с металлом. Циклооктатриен-1,3,5-он образует с металлом комплекс, аналогичный комплексу 3.25 [73]

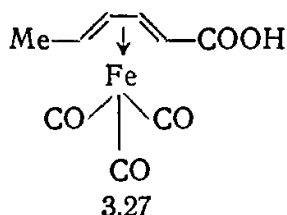


3.25

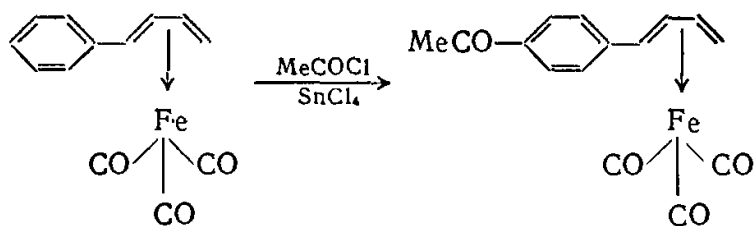
3.24

3.26

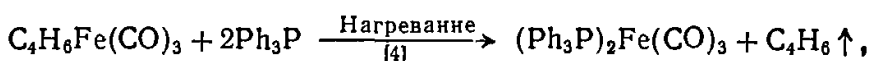
Электронодонорные свойства группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$ подтверждаются фактом уменьшения кислотности координированной кислоты 3.27 по сравнению со свободной кислотой *) [16].



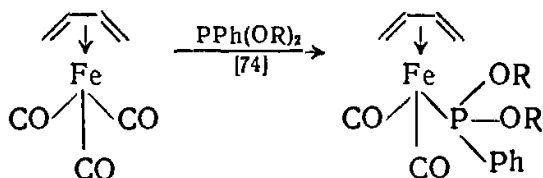
Кроме того, ацетилирование фенилбутадиенжелезотрикарбонила в *пара*-положение фенильного ядра проходит в мягких условиях [16]



Часто диеновый лиганд можно заместить на третичные фосфины или другие донорно-акцепторные молекулы



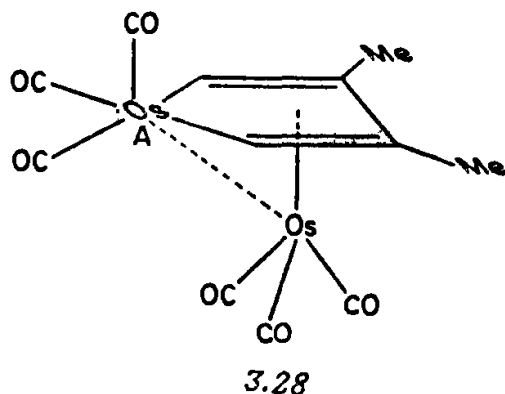
хотя замещение карбонильной группы, как правило, предпочтительнее



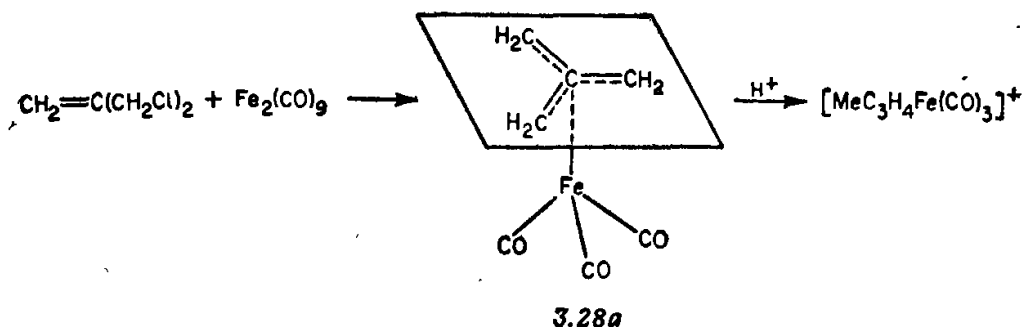
Интересно, что в отличие от $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ при взаимодействии $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ с 2,3-диметилбутадиеном образуется не производное бутадиена, а соединение 3.28 [75], которое, как показали рентгеноструктурные исследования [76], содержит гетероциклическое

*) Сравнение не вполне корректно, так как речь идет о *транс*-муконовой кислоте, которая в комплексе приобретает *цис*-строение. Известно, что pK_a координированных *цис*- и *транс*-кислот различаются довольно значительно, см., например, [97]. — Прим. ред.

диеновое кольцо

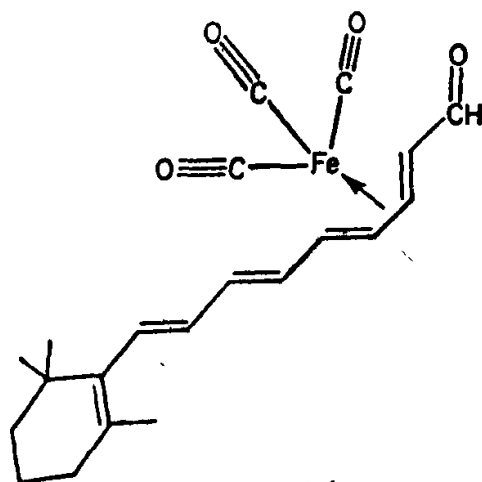


Этот комплекс имеет ту же самую конфигурацию, что и гетероцикл с железом (гл. 8, Д, в), за исключением того, что атом осмия имеет октаэдрическое окружение, в то время как в аналогичном соединении железа найдена конфигурация тригональной призмы. Расстояние Os—Os в этом соединении [2,74 Å (0,274 нм)] короче, чем в Os₃(CO)₁₂ [2,88 Å (0,288 нм)] [77]. Необычный четырехэлектронный лиганд имеется в комплексе со структурой 3.28a. В спектре ЯМР этого соединения все протоны эквивалентны. Это означает, что либо лиганд связан симметрично с атомом металла, либо быстро устанавливается равновесие, которое является причиной эквивалентности протонов в ЯМР-шкале времени. В симметричной структуре локальная симметрия системы железо — лиганд должна быть C_{3v}, и в этом отношении она сравнима с симметрией группы Fe(CO)₃. Для этого соединения возможно и несимметричное строение; в этом случае лиганд представляет собой π-аллильную группу, в которой заместитель в положении 2 (метиленовый атом углерода) связан σ-связью с атомом металла. При взаимодействии этого соединения с кислотами образуется уже известный 2-металлил-железотрикарбонил [77a]



Одним из наиболее экзотических олефинов, выступающих в качестве четырехэлектронного лиганда, в настоящее время можно

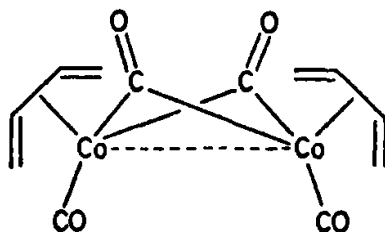
считать альдегид витамина А. Структура комплекса альдегида витамина А с карбонилем железа показана на схеме 3.28б [77б]



3.28б

В этом соединении имеются некоторые искажения в фрагменте Диенжелезотрикарбонил по сравнению с соответствующим простейшим комплексом. Аналогичные небольшие искажения предполагают для объяснения спектров ПМР β -иононовых производных трикарбонила железа [77в]. Не удивительно, что при координации лигандов с такими неодинаковыми заместителями по краям могут возникнуть некоторые искажения. Возможно, между группой $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и диеновым лигандом возникают пространственные взаимодействия или неэквивалентность связей атомов углерода диена с железом появляется в результате перераспределения электронной плотности в лиганде под влиянием заместителей; не исключено, что оба эффекта могут действовать одновременно.

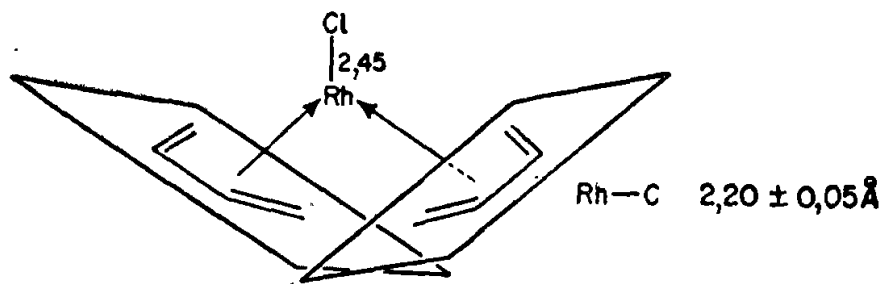
Бутадиен образует с дикобальтокарбонилем комплекс 3.29, величина дипольного момента $[3,02 \text{ Д } (9,97 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м})]$ которого заставляет приписать ему *цис*-конфигурацию [78].



3.29

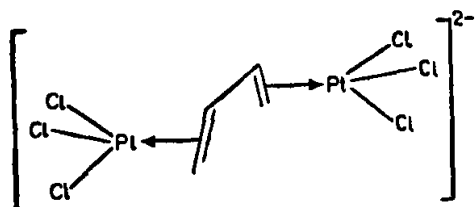
При взаимодействии бутадиена с трихлоридом родия или димером циклооктенродийхлорида получается *бис*-бутадиенро-

дий(I)хлорид (3.30), строение которого установлено [79] методом рентгеноструктурного анализа

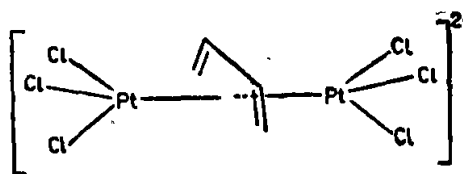


3.30

Платина образует с бутадиеном ряд комплексов с различными типами связи металл — лиганд. В комплексах $K^+[C_4H_6PtCl_3]^-$ и $[C_4H_6PtCl_2]_2$ [80] бутадиен, вероятно, ведет себя как двухэлектронный лиганд этиленового типа и связан с атомом платины только одной $C=C$ -связью. В анионе соли $M^{2+}[C_4H_6Pt_2Cl_6]^{2-}$ [81, 82] бутадиен может быть мостиковым (2×2) -электронным лигандом 3.31 или мостиковым четырехэлектронным лигандом 3.32. Соединение 3.31 (или 3.32) образует с аминами ряд комплексов, в которых также предполагают наличие бутадиеновых мостиков



3.31

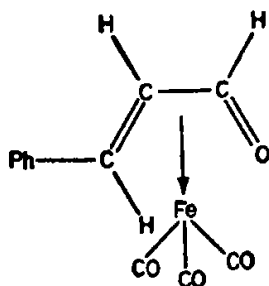


3.32

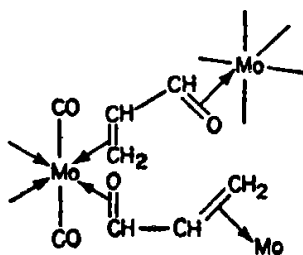
В бутадиеновых комплексах ванадия, хрома, молибдена, вольфрама и марганца (табл. 7) бутадиен замещает две карбонильные группы и, очевидно, занимает два координационных места.

г. Четырехэлектронные лиганды смешанного типа

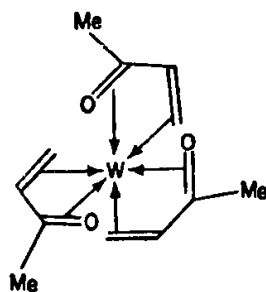
При реакции пентакарбонила железа с альдегидом коричной кислоты образуется комплекс 3.33, в котором предполагают π -связь металла как с группами $C=S$, так и с $C=O$ [84].



3.33



3.34

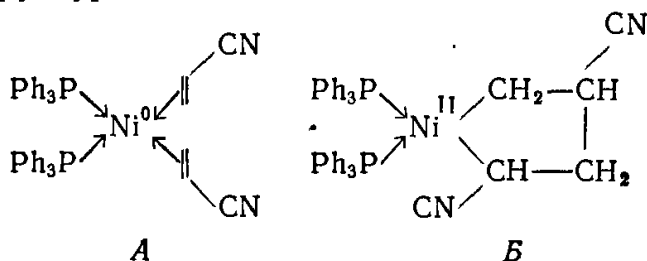


3.35

Акролеин с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ дает полимерный комплекс 3.34, в котором также предполагают наличие π -связи с обеими ненасыщенными группами, но в этом случае лиганд является мостиковым [85]. Из метилвинилкетона и $(\text{MeCN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ получен желтый неустойчивый на воздухе комплекс (т. пл. $136\text{--}139^\circ\text{C}$ с разл.), для которого предложена структура 3.35 [86]. Возможно, что комплекс состава $(\text{Акролеин})_2\text{Ni}$ [87] также содержит мостиковые лиганды.

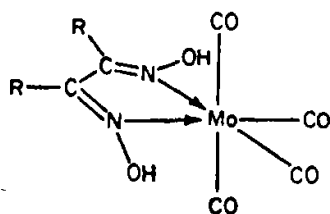
Оказалось, что акрилонитрил образует с металлами различные типы связей. Как показано в гл. 2, Д, б, он выступает в качестве этиленового лиганда. Однако с молибденом и вольфрамом он ведет себя подобно CH_3CN и образует комплексы, в которых связь с атомом металла осуществляется посредством нитрильной группы, например $\text{CH}_2=\text{CHCNMo}(\text{CO})_3$ [88, 89].

Известен также полимерный комплекс $(\text{Акрилонитрил})_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ [90], который, по-видимому, имеет строение, аналогичное структуре акролеинового комплекса 3.34. В комплексе $(\text{CH}_2=\text{CHCN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ акрилонитрил выступает как двухэлектронный π -этиленовый лиганд [88]. С тетракарбонил никеля акрилонитрил образует пиррофорный темно-красный комплекс состава $(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2\text{Ni}$ [91], строение которого неизвестно [85]. Взаимодействие этого соединения с трифенилфосфином дает комплекс $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$, для которого возможны структуры А или Б.

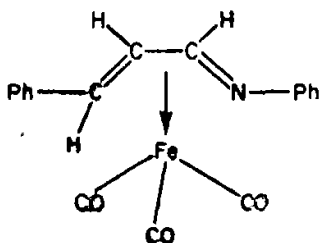


В соединении $(\text{CO})_3\text{Fe}-(\mu\text{-CH}_2=\text{CH-CN})_2\text{-Fe}(\text{CO})_3$ акрилонитрил, по-видимому, выступает как мостиковый лиганд [92].

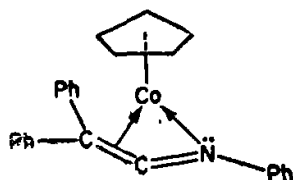
В заключение отметим, что лиганды, содержащие систему связей —RC=NR , образуют комплексы двух типов: с σ -связями N—M (1,4-диазобутадиеновый комплекс 3.36 [93]) и с π -связями (производное азобутадиена 3.37 [94]).



3.36



3.37



3.38

Близкий по строению лиганд кетимин $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$ также дает комплексы двух типов: $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}(\text{Fe}(\text{CO})_3)_2$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh})$; для последнего комплекса предложена структура 3.38 [95].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mahler J. E., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., 85, 3955 (1963).
2. Emerson G. F., Mahler J. E., Pettit R., Chem. and Ind., 1964, 836.
3. Fischer E. O., Kögler H. P., Kuzel R., Chem. Ber., 93, 3006 (1960).
4. Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 366 (1960).
5. Hallam B. F., Pauson P. L., J. Chem. Soc., 1958, 642.
6. Mills O. S., Robinson G., Proc. Chem. Soc., 1960, 421.
- 6a. Davis M. I., Spead C. S., J. Organomet. Chem., 21, 401 (1970).
7. Robinson S. D., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1965, 4997.
8. Winkhaus G., Z. anorg. Chem., 319, 404 (1963).
9. Фишер Э., Вернер Г., π -Комплексы металлов, изд-во «Мир», М., 1968.
10. Jones D., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1962, 4458.
11. Jones D. A. K., Pettit R., private communication in reference [16].
12. Green M. L. H., Nagy P. L. I., J. Organomet. Chem., 1, 58 (1963).
13. Fischer E. O., Bürger G., Z. Naturforsch., 16b, 77 (1961).
14. Margulis T. N., Schiff L., Rosenblum M., J. Am. Chem. Soc., 87, 3269 (1965).
15. Green M. L. H., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1959, 3753.
16. Pettit R., Emerson G. F., Adv. in Organomet. Chem., 1, 1 (1964).
- 16a. Retcofsky H. C., Frankel E. N., Gutowsky H. S., J. Am. Chem. Soc., 88, 2710 (1966).
17. Churchill M. R., Mason R., Proc. Roy. Soc., A279, 191 (1964).
18. Gerloch M., Mason R., Proc. Roy. Soc., A279, 170 (1964).
- 18a. Bailey N. A., Gerloch M., Mason R., Nature, 201, 72 (1964).
19. Churchill M. R., Mason R., Proc. Chem. Soc., 1963, 365.
20. Smith D. L., Dahl L. F., J. Am. Chem. Soc., 84, 1743 (1962).
21. Dahl L. F., Smith D. L., J. Am. Chem. Soc., 83, 752 (1961).
22. Churchill M. R., J. Organomet. Chem., 4, 258 (1965).
23. Churchill M. R., Mason R., Proc. Chem. Soc., 1964, 226.
- 23a. Churchill M. R., Mason R., Adv. in Organomet. Chem., 5, 93 (1967).
24. Schrauzer G. N., Inorg. Chem., 4, 264 (1965), and references therein

- 24a. Maitlis P. M., *Adv. in Organomet. Chem.*, **4**, 94 (1966).
25. Criegee R., Schröder G., *Appalen*, **623**, 1 (1959); *Angew. Chem.*, **71**, 70 (1959).
26. Longuet-Higgins H. C., Orgel L. E., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1969.
27. Dunitz J. D., Mez H. C., Mills O. S., Pauling P., Shearer H. M. M., *Angew. Chem.*, **72**, 755 (1960); Dunitz J. D., Mez H. C., Mills O. S., Shearer H. M. M., *Helv. Chim. Acta*, **45**, 647 (1962).
28. Emerson G. F., Watts L., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 132 (1965).
29. Dodge R. P., Schomaker V., *Nature*, **186**, 798 (1960); *Acta Cryst.*, **18**, 614 (1965).
30. Nakamura A., Hagihara N., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **34**, 452 (1961).
31. Hübel W., Braye E. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 250 (1959).
32. Malatesta L., Santerella G., Vallarino L., Zingales F., *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fiz. Mat. Nat.*, **27**, 230 (1959).
33. Maitlis P. M., Games M. L., *Canad. J. Chem.*, **42**, 183 (1964).
34. Hübel W., Merényi R., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 213 (1964).
35. Blomquist A. T., Maitlis P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2329 (1962).
36. Malatesta L., Santarella G., Vallarino L., Zingales F., *Angew. Chem.*, **72**, 34 (1960).
37. Maitlis P. M., Efraty A., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 175 (1965).
38. Maitlis P. M., Efraty A., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 172 (1964).
39. Maitlis P. M., Games M. L., *Chem. and Ind.*, **1963**, 1624.
40. Maitlis P. M., Efraty A., Games M. L., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 284 (1964).
41. Games M. L., Maitlis P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1887 (1963).
42. Maitlis P. M., Efraty A., Games M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 719 (1965).
43. Maitlis P. M., Stone F. G. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 330.
44. Freedman H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2194, 2195 (1961).
45. Fritz H. P., *Adv. in Organomet. Chem.*, **1**, 240 (1964).
46. Freedman H. H., Peterson D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2837 (1962).
47. Pawley G. S., Lipscomb W. N., Freedman H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4725 (1964).
48. Fitzpatrick J. D., Watts L., Emerson G. F., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3254 (1965).
49. Oberhansli W., Dahl L. F., *Inorg. Chem.*, **4**, 150 (1965).
- 49a. Fitzpatrick J. D., Watts L., Pettit R., *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1299.
50. Watts L., Fitzpatrick J. D., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3253 (1965).
- 50a. Watts L., Fitzpatrick J. D., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 623 (1966).
- 50b. Ceasar G. P., Dailey B. P., Yannoni S. S., personal communication.
51. Fritz H. P., McOmie J. F. W., Sheppard N., *Tetrahedron Letters*, **26**, 35 (1960).
52. Avram M. et al., *Tetrahedron*, **19**, 187 (1963).
53. Nenitzescu C. D. et al., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **1**, 659 (1962).
54. Avram M., et al., *Tetrahedron Letters*, **24**, 1611 (1963).
55. Fischer E. O., Herberich G. E., *Chem. Ber.*, **94**, 1517 (1961).
56. Mason R., Wilkinson G., in «*Essays in Coordination Chemistry*», *Experientia Supp.*, **IX**, eds. Schneider W., Anderegg G., Gut R., Publ. Birkhauser, 1964, p. 233.

57. Fischer E. O., Fellman W., Herberich G. E., Chem. Ber., 95, 225 (1962).
- 57a. Старовский О. В., Стручков Ю. Т., Кристаллохимия, сб. статей «Итоги наук», М., 1967, стр. 104.
58. Fritz H. P., Keller H. J., Chem. Ber., 95, 2259 (1962).
59. Angelici R. J., Fischer E. O., J. Am. Chem. Soc., 85, 3733 (1963).
60. Reihlen H., Grühl A., von Hessling G., Pfrengle, Liebig Ann. Chem., 482, 161 (1930).
61. King R. B., Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 233 (1961).
62. Manuel T. A., J. Org. Chem., 27, 3941 (1962).
63. Sarel S., Ben-Shoshan R., Kirson B., J. Am. Chem. Soc., 87, 2517 (1965).
64. King R. B., Inorg. Chem., 2, 642 (1963).
65. Whitlock H. W., Jr, Chuah Y. H., J. Am. Chem. Soc., 86, 5030 (1964).
66. Fischer E. O., Palm C., Fritz H. P., Chem. Ber., 92, 2645 (1959).
67. Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 366 (1960).
68. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 83, 3593 (1961).
69. Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 6240 (1960).
70. McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1963, 2162.
71. Nakamura A., Nagihara N., J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec., 82, 1392 (1961).
72. Fischer E. O., Palm C., Z. Naturforsch., 14b, 598 (1959).
73. King R. B., Inorg. Chem., 2, 807 (1963).
74. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 722; Chaudhari F. M., Pauson P. L., J. Organomet. Chem., 5, 73 (1966).
75. Fischer E. O., Bittler K., Fritz H. P., Z. Naturforsch., 18b, 83 (1963).
76. Dodge R. P., Mills O. S., Shömaker V., Proc. Chem. Soc., 1963, 380.
77. Corey E. R., Dahl L. F., Inorg. Chem., 1, 521 (1962).
- 77a. Emerson G. F., Ehrlich K., Giering W. P., Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., 88, 3172 (1966).
- 77b. Birch A. J., Fitton H., Mason R., Robertson G. B., Stanger J. E., Chem. Comm., 1966, 613.
- 77в. Cais M., Maoz N., J. Organomet. Chem., 5, 370 (1966).
78. Fischer E. O., Kuzel P., Fritz H. P., Z. Naturforsch., 16b, 138 (1961).
79. Porri L., Lionetti A., Allegra G., Immirzi A., Chem. Comm., 1965, 336; Porri L., Lionetti L., J. Organomet. Chem., 6, 422 (1966).
80. Slade P. E., Jr, Jonassen H. B., J. Am. Chem. Soc., 79, 1277 (1957).
81. Chatt J., Wilkins R. G., J. Chem. Soc., 1952, 2622.
82. Chatt J., Olefin and Acetylene Complexes of the Transition Metals, Chim. Inorg. IV, Corson estivo di chimica, Roma, Accademia Nazionale dei Lincei, 1961, p. 155.
83. Гельман А. Д., ДАН СССР, 31, 761 (1941).
84. Stark K., Lancaster J. E., Murdoch H. D., Weiss E., Naturforsch., 19b, 284 (1964).
85. Tate D. P. et al., Inorg. Chem., 4, 1323 (1965).
86. King R. B., Fronzaglia A., Chem. Comm., 1966, 274.
87. Fritz H. P., Schrauzer G. N., Chem. Ber., 94, 650 (1961).
88. Ross B. L., Grasselli J. G., Ritchey W. M., Kaesz H. D., Inorg. Chem., 2, 1023 (1963).
89. Tate D. P., Augl J. M., Buss A., Inorg. Chem., 2, 427 (1963).

90. Massey A. G., Orgel L. E., Chem. and Ind., 1961, 436.
91. Schrauzer G. N., Adv. in Organomet. Chem., 2, 1 (1965).
92. Schubert E. H., Sheline R. K., Inorg. Chem., 5, 1071 (1966).
93. Bock H., Dieck H. T., Chem. Ber., 100, 228 (1967).
94. Otsuka S., Yoshida T., Nakamura A., Inorg. Chem., 6, 20, 1967.
95. Otsuka S., Nakamura A., Yoshida T., J. Organomet. Chem., 7, 339 (1967).
96. Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Ж. структ. химии, 10, 672 (1969); Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Хандкарова В. С., Губин С. П., J. Organomet. Chem., 25, 243 (1970).
97. Альберт А., Сержент Е., Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», М.-Л., 1964, стр. 119.

КОМПЛЕКСЫ С ПЯТИЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Диенильными лигандами называются такие углеводородные лиганды, которые формально предоставляют пять π -электронов при образовании связи с металлом. В качестве диенильных лигандов могут выступать непредельные пяти-, шести- и семи-членные циклические и некоторые нециклические углеводороды. π -Циклопентадиенильная группа является наиболее простым и в то же время наиболее типичным пятиэлектронным лигандом, и поэтому глава начинается с рассмотрения химии циклопентадиенильных комплексов металлов. Циклопентадиениды переходных металлов для удобства также рассмотрены в этом разделе.

А. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

а. Классификация и номенклатура

Циклопентадиенильный радикал, $C_5H_5^\bullet$ образует с переходными металлами три типа комплексов. В π -циклопентадиенильных комплексах атом металла расположен под плоскостью, проходящей через атомы углерода кольца, как правило, на равном расстоянии от пяти эквивалентных атомов углерода, и связан с ними преимущественно ковалентными связями. В некоторых комплексах циклопентадиенильный радикал связан с металлом посредством ковалентной двухэлектронной связи с одним атомом углерода; такие соединения носят название σ -циклопентадиенильных комплексов*) и рассмотрены в гл. 7, I. 4.

Третий класс составляют циклопентадиениды, которые по химическим свойствам сходны с ионными циклопентадиенидами щелочных металлов. Однако между «ионной» и «ковалентной» связью циклопентадиенильных лигандов с металлами нет

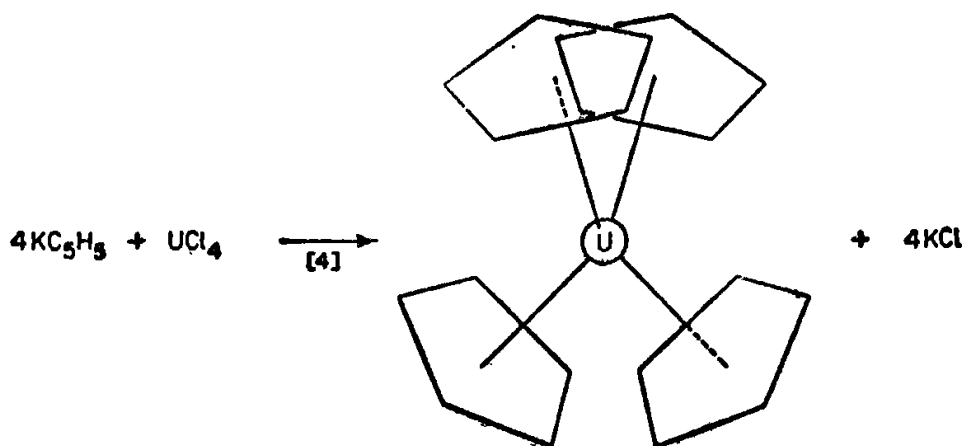
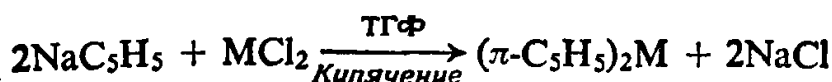
*) Недавно Коттон и Маркс [361] предложили использовать термин «халто» для обозначения числа электронов, представляемых данным лигандом металлу, и не вводить понятия π - и σ -связанный лиганд. По этой терминологии π - C_5H_5 -группа называется пентохаптоциклопентадиенильная группа, а σ - C_5H_5 -группа — монохаптоциклопентадиенильная группа. — *Прим. ред.*

резких различий. Действительно, ряд соединений, которые обычно относят к «π-циклопентадиенильным комплексам», имеют значительный «ионный» характер связи металл — лиганд. Даже в ферроцене, где характер связи безусловно ковалентный, постулировано разделение заряда между атомом металла и π-C₅H₅-кольцами (разд. Б, 6, 3). В общем случае ковалентный характер связи C₅H₅-металл последовательно увеличивается вдоль d-ряда переходных элементов по мере возрастания атомного номера металла; исключение составляет марганец, связь в котором носит ионный характер. Причины такого отклонения от общего правила и свойства других циклопентадиенидов переходных металлов рассмотрены в разд. В этой главы.

Б. π-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

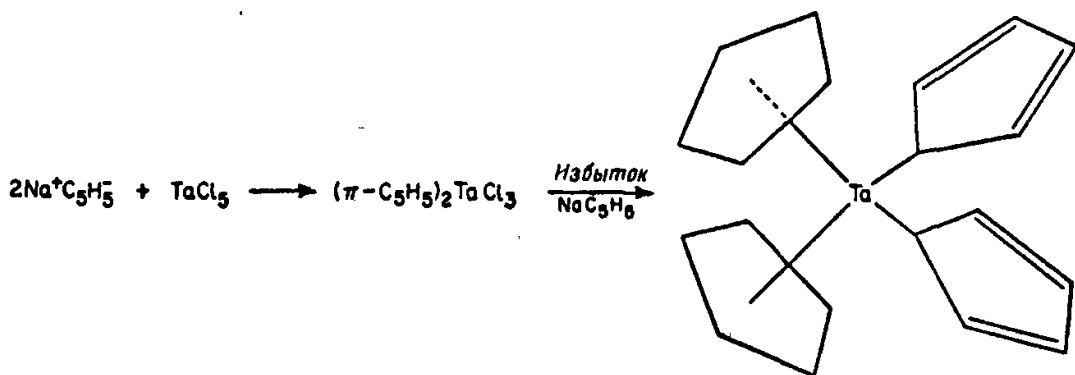
а. Методы получения *)

1. *Взаимодействие циклопентадиенидов щелочных металлов с солями или комплексами металлов.* Наиболее общий и удобный метод получения циклопентадиенильных комплексов металлов состоит в действии свежеприготовленных растворов циклопентадиенидов натрия или калия в тетрагидрофуране или 1,2-диметоксиэтаноле на безводные галогениды соответствующих металлов или другие растворимые соли металлов, например

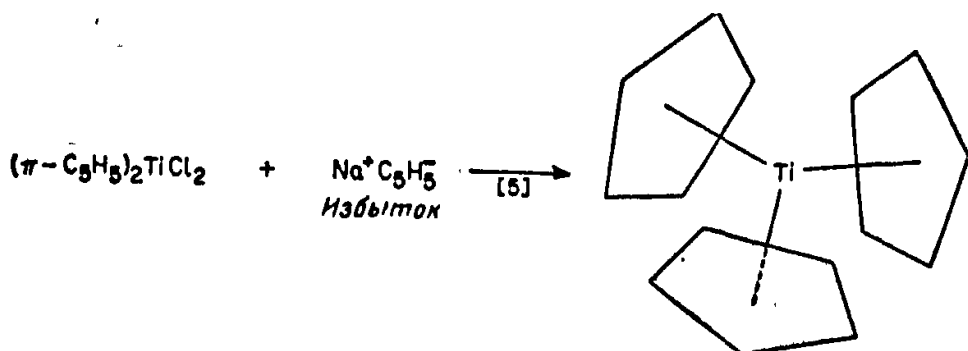


*) См. также обзор [1]; экспериментальные подробности и их обсуждение приведены в методических руководствах [2] и [3].

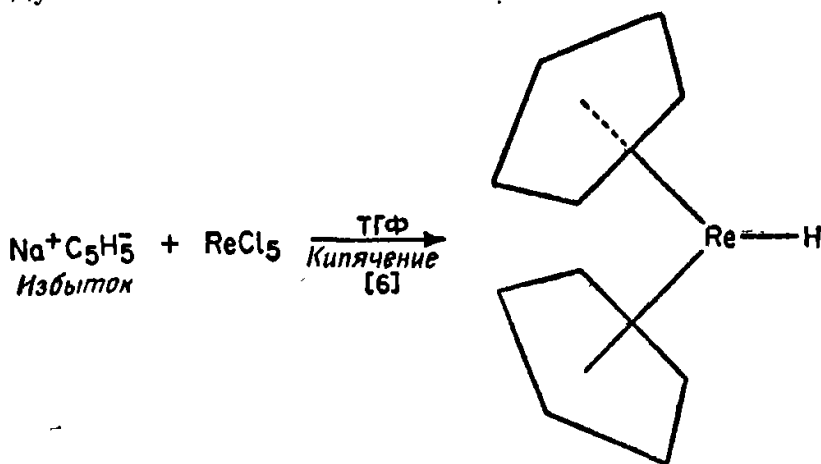
В зависимости от соотношения реагентов получают различные продукты; в ряде случаев применение большого избытка цикlopentadiенида натрия приводит к образованию комплексов, содержащих как π -, так и σ -циклопентадиенильные лиганды



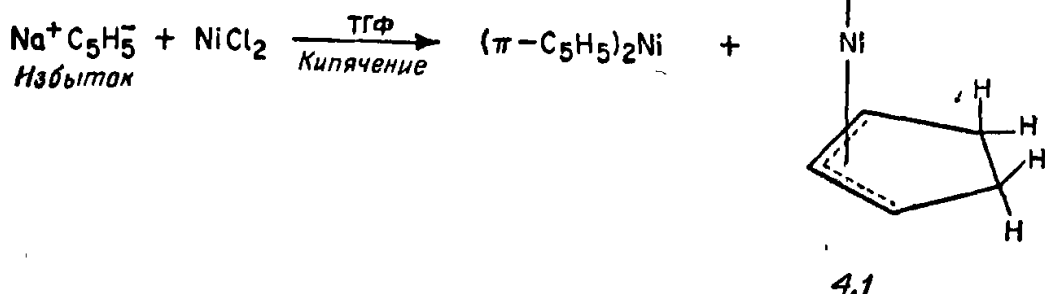
Получившийся комплекс может вступать в дальнейшие реакции; например, цикlopentadiенид натрия часто действует как восстановитель *)



Иногда подобные реакции приводят к совершенно неожиданным продуктам

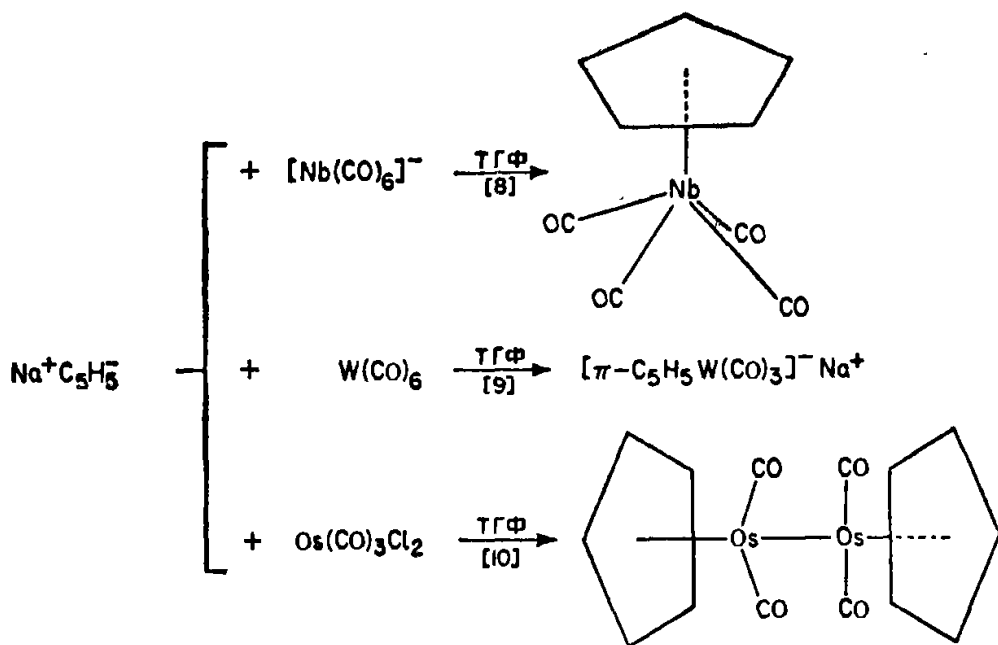


*) Соединение $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_3\text{Ti}$ не получено; на самом деле продукт указанной реакции имеет строение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}-\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ [362]. — Прим. ред.



Циклопентенильный комплекс 4.1 получают также при взаимодействии тетракарбонила никеля с цикlopentadiеном [7, 8].

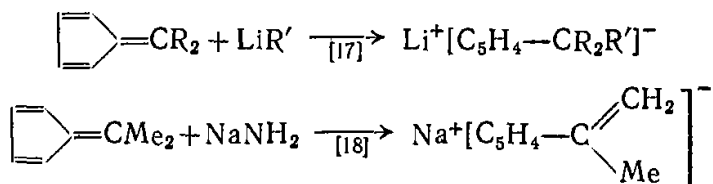
π -Циклопентадиенилметаллкарбонилы получают при действии циклопентадиенидов щелочных металлов в тетрагидрофуране на карбонилы металлов, например



π -Циклопентадиенилметаллкарбонилы также получают реакцией галогенидов металлов с $\text{Na}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$ под давлением окиси углерода. Этим методом были получены следующие комплексы: $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Tc}(\text{CO})_3$ [11] и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ [12].

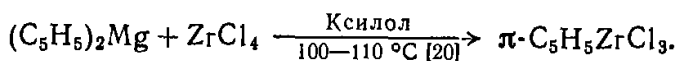
Исходя из замещенных циклопентадиенидов получают комплексы, имеющие заместитель в кольце; так, например, из метилциклопентадиенида натрия готовят π -метилциклопентадиенидные комплексы [13]. Аналогично были получены комплексы

флуорена [14], индена [15, 16] и *асимм*-индацена [16а]. Удобными исходными соединениями для синтеза замещенных циклопентадиенидов являются фульвены (R и R' — алкильные и арильные группы)

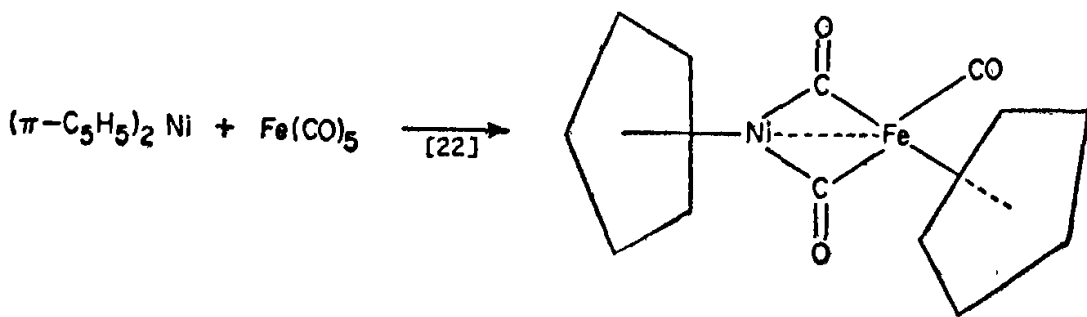


В связи с тем что реакции прямого замещения атомов водорода для никелоцена, кобальтоцена и π -циклопентадиенильных соединений молибдена и титана неизвестны, их производные обычно получают из замещенных циклопентадиенидов [17, 48].

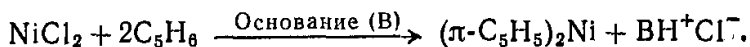
Реже используют для получения π -циклопентадиенильных комплексов следующие реагенты*): реактив Гриньяра $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ [19], σ -циклопентадиенилмеркурхлорид [8] и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$ [19а, 19б]. Например,



На нескольких примерах показана возможность циклопентадиенилирования по реакции переноса лиганда с участием ковалентных циклопентадиенильных комплексов



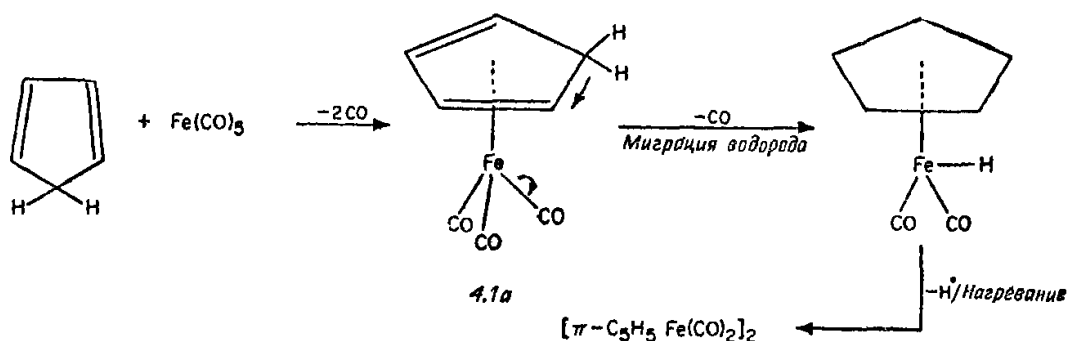
2. Взаимодействие циклопентадиена с солями или комплексами металлов. Взаимодействие галогенидов некоторых металлов с циклопентадиеном в присутствии оснований (диэтиламин, пиперидин и др.) приводит к отщеплению кислого атома водорода метиленовой группы циклопентадиена



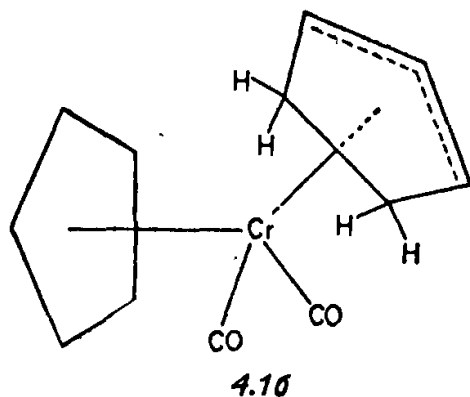
*) В диссертационной работе Р. Б. Материковой (ИНЭОС, М., 1970) разработаны методы синтеза алкилзамещенных циклопентадиенильных комплексов ряда металлов из алкилзамещенных производных таллия. Последние получают разрушением алкилзамещенных ферроценов литием в диэтиламин в присутствии солей таллия. См. также [363]. — *Прим. ред.*

Этим методом получают бис- π -циклопентадиенильные комплексы железа, кобальта и $(C_5H_5)_2TiCl_2$ [23, 24].

Циклопентадиен легко реагирует с карбонилами металлов. При кипячении пентакарбонила железа с циклопентадиеном с хорошим выходом получают двухъядерный комплекс $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$; предложен [25, 26] следующий механизм реакции:

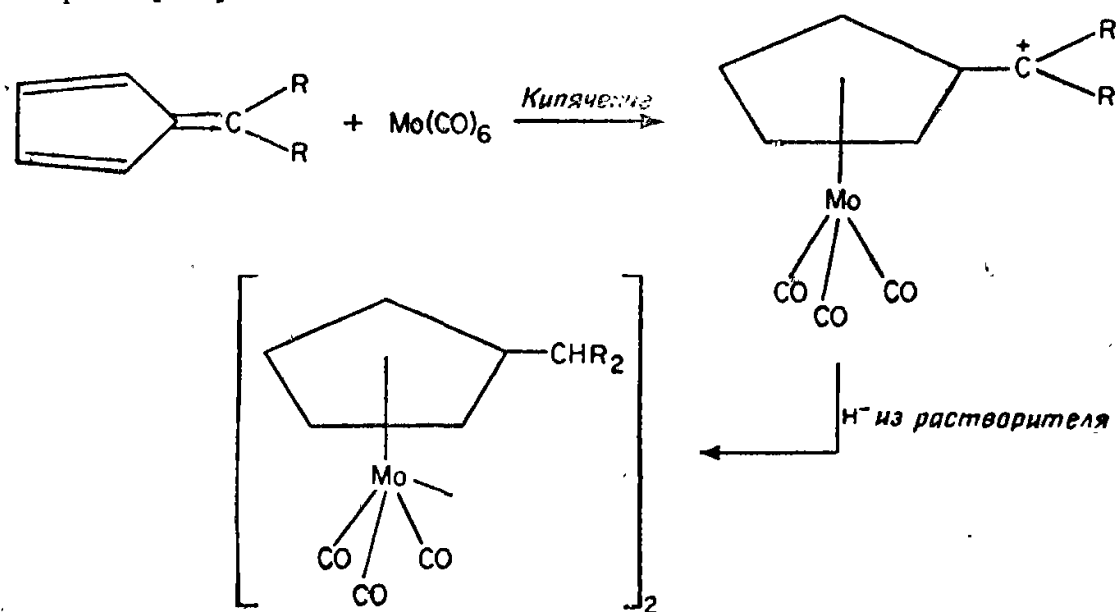


В одной из работ [26a] был выделен циклопентадиенилжелезотрикарбонил 4.1a; оказалось, что при нагревании он действительно превращается в двухъядерный комплекс $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. Этот комплекс железа превращается в ферроцен при реакции с циклопентадиеном или при термическом разложении ($\sim 200^\circ C$) [27, 28]. Реакция двухъядерного комплекса с циклопентадиеном была использована для получения монозамещенных производных ферроцена [27]. Карбонилхром реагирует с циклопентадиеном при $280-350^\circ C$ с образованием хромоцена [29]; реакция обратима: при взаимодействии хромоцена с окисью углерода под давлением образуется карбонил хрома и ряд промежуточных продуктов $[\pi-C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ и $[(\pi-C_5H_5)_2Cr][\pi-C_5H_5Cr(CO)_3]$. В присутствии доноров водорода выделен также циклопентенильный комплекс $\pi-C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ (4.16) [30—32]

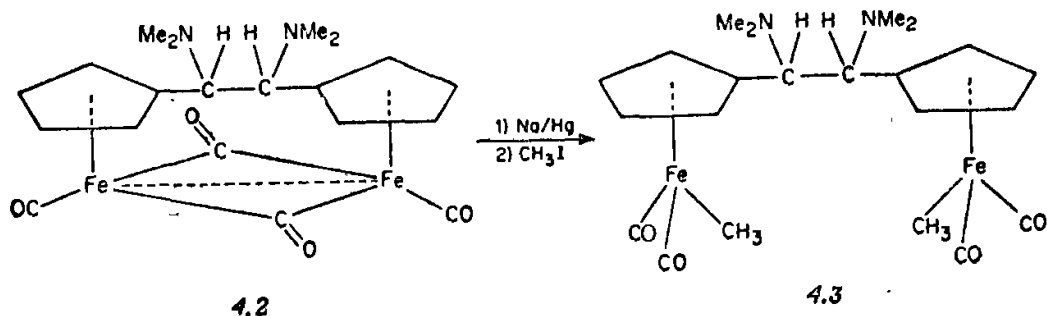


Дикобальтоктакарбонил реагирует с цикlopентадиеном с образованием $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, в то время как при взаимодействии карбонилы молибдена и вольфрама с цикlopентадиеном при тщательно контролируемых условиях получают двухъядерные комплексы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2$, где $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ [3]. Галогениды ZrX_4 и TiX_4 с парами цикlopентадиена образуют комплексы состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MX}_3$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$ [20].

3. Реакция карбонилы металлов с фульвенами. Обычно фульвены реагируют с карбонилами металлов с образованием фульвенметаллкарбонилы (гл. 7), однако в реакции с карбонилами металлов VI группы фульвены образуют π -циклопентадиенильные комплексы; процесс включает стадию переноса водорода [33a]



Аналогично реагируют фульвены с дикобальтоктакарбонилем [32a]. В реакции диметиламинофульвена с пентакарбонилем железа образуются несколько продуктов, одним из которых является необычный комплекс 4.2; строение последнего подтверждено получением его диметильного производного 4.3 [34б]



б. бис- π -Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов

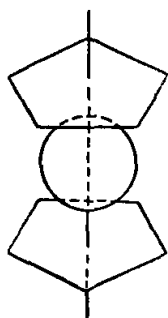
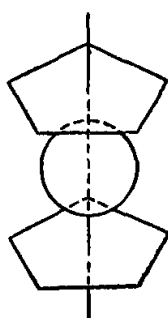
Известные комплексы этого типа приведены в табл. 10. Отсутствие бис- π -циклопентадиенильных комплексов тяжелых металлов IV—VII групп согласуется с известной неустойчивостью этих металлов в низких степенях окисления.

1. Кристаллические структуры. Кристаллы комплексов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, где $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, изоморфны и имеют моноклинную форму [57]. При быстром охлаждении кристаллы ферроцена довольно быстро разрушаются до порошка. При исследовании зависимости теплоемкости ферроцена от температуры была обнаружена точка перехода λ , которая находится при температуре 163,9 К; интервал λ составляет около 125—200 К [58].

Изучение температурной зависимости спектров ЯМР ферроцена в твердом состоянии в интервале 50—425 К [59] показало, что ширина линии изменяется при охлаждении, как этого и следовало ожидать, при переходе от «жидкого» состояния к твердому раствору. Это наблюдение свидетельствует о том, что при 60—80 К происходит значительная переориентация молекул ферроцена. Однако в интервале 115—225 К (область λ) при повышении температуры наблюдается аномальное уширение сигнала. Эти наблюдения объясняют переориентацией молекул в кристаллической решетке и переходами между заслоненной и заторможенной конформациями молекул ферроцена.

Низкотемпературные рентгеноструктурные исследования показали, что нет заметного изменения в параметрах ячейки в области λ [58], хотя имеются значительные крутильные колебания в кристалле [60].

2. Молекулярная структура. Рентгеноструктурные исследования показали, что ферроцен и его производные (за исключением мостиковых ферроценов) в кристаллическом состоянии имеют антипризматическую (заторможенную) конформацию, однако аналоги ферроцена — рутеноцен и осмоцен — имеют призматическую (заслоненную) конформацию; вероятно, в этих комплексах силы отталкивания колец друг от друга меньше, чем в ферроцене; в соответствии с этим расстояние между кольцами в молекулах рутеноцена и осмоцена больше, чем в ферроцене. Следует подчеркнуть, что ферроценилрутенонилкетон $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ru}-\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ имеет одинаковую конформацию для обоих металлоценов, среднюю между заслоненной и заторможенной [61].

Заторможенная
конформацияЗаслоненная
конформация

«Чистые» бис-π-циклопентадины

$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2^a$ Т. пл. $> 200^\circ\text{C}$ с разл., темно-зеленый [33, 34, 34a]	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ Т. пл. $167\text{--}168^\circ\text{C}$, пурпурный [23, 36, 37, 120]	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ Т. пл. $172\text{--}173^\circ\text{C}$, алый [23, 29, 31, 36, 38, 39, 120]	$[\text{Mn}^{2+}(\text{C}_5\text{H}_5^-)_2]$ [23]
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ti}$ Т. пл. 130°C с разл., зеленый [5]	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]^+$ Пурпурный [35, 253]	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]^+$ [31, 255]	
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}]_2$ Т. пл. $> 300^\circ\text{C}$ с разл., темно-красный [45]		$(\pi\text{-Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}$ Красный [116]	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}]_2$ Т. пл. 155°C , желтый [41]
		$[(\pi\text{-Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}]^+\text{Br}_3^-$ Темно-зеленый [116]	

^a До последнего времени существование этого соединения казалось сомнительным, од-
димерное [34a], а не мономерное [33] строение.

^б Окисление никелопена до двухзарядного катиона надежно зафиксировано недавно

Исследование методом дифракции электронов показало, что
в парах ферроцен имеет заслоненную конформацию [62].
В табл. 11 приведены результаты структурных исследований
некоторых циклопентадиенильных комплексов *).

*) Обзор рентгеноструктурных исследований строения циклопентади-
енильных соединений переходных металлов дан в книге [374]. — Прим. ред.

3. *Электронное строение.* Принято считать, что в π -циклопентадиенильных лигандах σ -связи атомов углерода друг с другом и с атомами водорода не принимают участия в образовании связи лиганда с металлом.

На рис. 22 изображены пять молекулярных π -орбиталей отдельно взятой циклопентадиенильной группы, построенные из пяти атомных $2p\pi$ -орбиталей атомов углерода. Поскольку в бис- π -циклопентадиенильных комплексах атом металла взаимодействует сразу с двумя циклопентадиенильными кольцами, МО лигандов, имеющие одинаковые свойства симметрии по отношению к оси вращения пятого порядка, комбинируют попарно

Таблица 10

или переходных металлов

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$
Т. пл. $173 \pm 0,5^\circ \text{C}$, оранжевый [24, 42, 43]	Т. пл. $173\text{--}174^\circ \text{C}$, пурпурный [23, 39, 48, 49, 53, 55]	Т. пл. $173\text{--}174^\circ \text{C}$ с разл., аеленый [39, 48, 49, 55, 56]
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+ \text{aq}$	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+ \text{aq}$	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^+ \text{aq}$
Дихроичный, зелено-голубой, крово-красный [44, 267]	Желто-зеленый [39, 44, 48, 50, 51, 53]	Желтый [38, 39, 46, 48, 49, 56]
		$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^{2+} (?)^b$ [56a]
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}$	
Белый [46, 47, 301]	[102]	
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}]^+$	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}]^+$	
Светло-желтый [46]	Желтый [54]	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ir}$	
Т. пл. $229\text{--}230^\circ \text{C}$, белый [99]	[102]	
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}]^{2+}$	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ir}]^+$	
Оранжево-красный [99]	Желтый [54]	

нако недавно оно было получено и полностью охарактеризовано; установлено, что оно имеет в работе [385]. — *Прим. ред.*

таким образом, чтобы получающиеся волновые функции были либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к инверсии в центре симметрии. Ферроцен относится к группе симметрии D_{5d} ; в табл. 12 приведены обозначения орбиталей металла и лигандов, взаимодействующих друг с другом, а также трансформационные свойства образующихся из них молекулярных орбиталей. Возможные взаимодействия между орбиталями металла и лигандов представлены на рис. 23.

Относительный порядок уровней энергии МО в ферроцене в настоящее время окончательно не установлен, хотя у большинства исследователей единое мнение относительно основных

$\psi_0 = \nu_0(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5)$			
$\psi_{+1} = \nu_1(\varphi_2 \sin \omega + \varphi_3 \sin 2\omega - \varphi_4 \sin 2\omega - \varphi_5 \sin \omega)$			
$\psi_{-1} = \nu_2(\varphi_1 + \varphi_2 \cos \omega + \varphi_3 \cos 2\omega + \varphi_4 \cos 2\omega + \varphi_5 \cos \omega)$			
$\psi_{+2} = \nu_3(\varphi_2 \sin 2\omega - \varphi_3 \sin \omega + \varphi_4 \sin \omega - \varphi_5 \sin 2\omega)$			
$\psi_{-2} = \nu_4(\varphi_1 + \varphi_2 \cos 2\omega + \varphi_3 \cos \omega + \varphi_4 \cos \omega + \varphi_5 \cos 2\omega)$			

Р и с. 22. Молекулярные орбитали циклопентадиенильного радикала [$\omega = 2/5\pi$]. Возможные комбинации МО C_5H_5 -групп в ферроцене.

источников связывания. Теоретические расчеты вследствие их приближенного характера не в состоянии решить этот вопрос. Тем не менее имеет смысл все же рассмотреть результаты расчета молекулы ферроцена, выполненного Шусторовичем и Дяткиной [75], с тем, чтобы глубже понять природу связи металл — кольцо. Результаты их расчета суммированы на рис. 24 в виде

**Длины связей в π -циклопентадиенильных комплексах
переходных металлов^а**

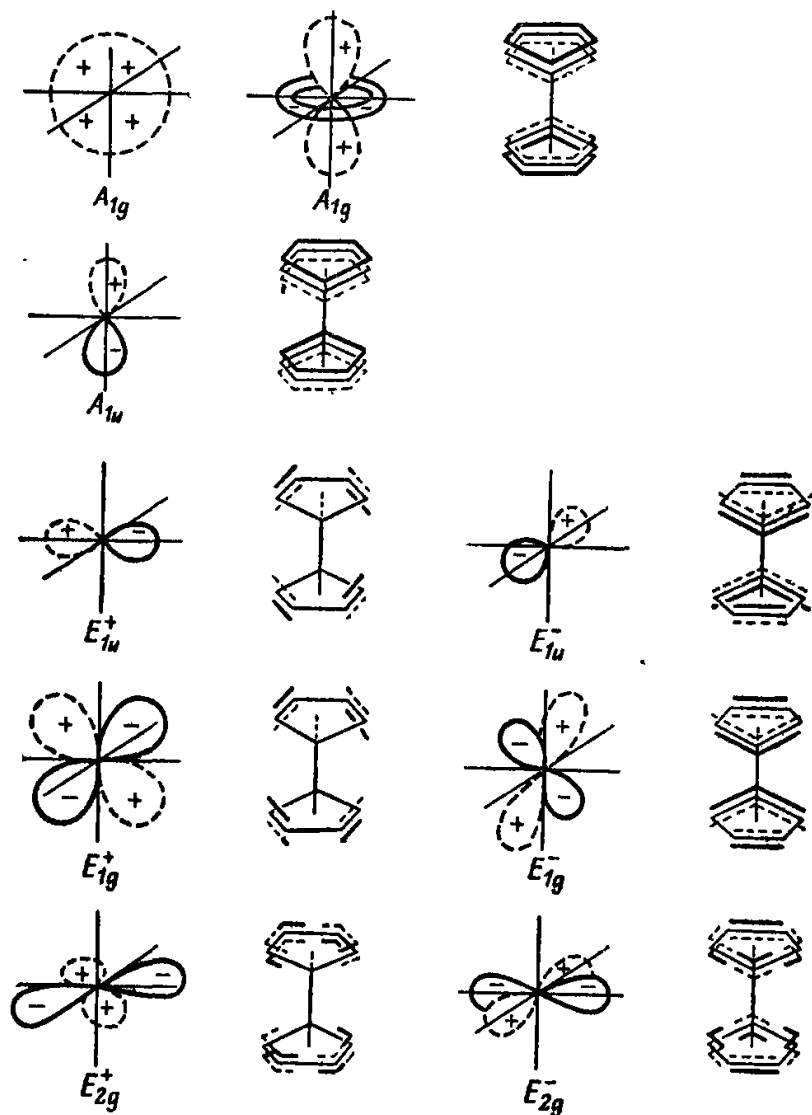
Соединение	Длина связи металл—атом углерода кольца, Å (0,1 нм)	Длины связей С—С C ₅ H ₅ -кольца, Å (0,1 нм)	Длины других связей [Å (0,1 нм)] и примечания
(π -C ₅ H ₅) ₂ Fe ^б	2,03±0,02	1,43±0,03	С—Н 1,09; между кольцами 3,25. Определение строения методом дифракции электронов см. в [62, 63]
	2,045±0,01	1,403±0,02	Между кольцами 3,32. Рентгеноструктурный анализ см. в [60]
(π -C ₅ H ₅) ₂ Ru	2,21±0,01	1,43±0,01	Между кольцами 3,68±±0,01 [63a]
(π -C ₅ H ₅) ₂ Os	2,22		Между кольцами 3,71 [64]
π -C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃	2,165±0,025	1,42±0,03	Mn—CO 1,80±0,02; C≡O 1,15±0,03 [65]
π -C ₅ H ₅ NiNO	2,107±0,001		Ni—N 1,676±0,02. Микроволновые спектры см. в [66]
[π -C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂] ₂	2,11±0,03	1,41±0,04	Fe—Fe 2,49±0,02; Fe—CO (концевая) 1,75±0,03; Fe—CO (мостиковая) 1,85±±0,03 [67]
[π -C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃] ₂	2,302—2,378	1,370—1,442	Mo—Mo 3,222 [151]
π -C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ CH ₂ CH ₃			Металл—кольцо 2,04; Mo—CH ₂ 2,38; Mo—CO 1,96 [68]
[π -C ₅ H ₅ Mn(CO) ₂] ₂ Диарсин	2,15		Mn—CO 1,77 [106, 193]
π -C ₅ H ₅ CoC ₅ H ₅ C ₆ H ₅	2,06±0,03		Co—C ₁ и C ₁ 2,55; Co—C ₃ и C ₂ 2,01; $\theta = 36^\circ$ (0,63 рад) [69]
π -C ₅ H ₅ CoC ₅ (CH ₃) O ^в	2,07	1,43	Co— π -C ₅ H ₅ 1,67; Co—C ₅ (CH ₃) O 1,63; $\theta = 9^\circ$ (0,16 рад)
π -C ₅ H ₅ RhCOC ₂ F ₅ I	2,24 _{ср}		Rh—CF ₂ 2,09; Rh—CO 1,96 [70]
π -C ₅ H ₅ TiCl ₃	2,38		Ti—Cl 2,27—2,30 [243]
[π -C ₅ H ₅ TiCl ₂] ₂ O	2,35±0,05		Ti—O 1,78; Ti—Cl 2,25 [244]

^а Подробные данные по этому вопросу можно также найти в обзорах [57, 280].

^б Следующие расстояния металл—атом углерода кольца были определены исходя только из объема элементарной ячейки: (π -C₅H₅)₂V 2,3 [71, 72]; (π -C₅H₅)₂Cr 2,2 [72]; (π -C₅H₅)₂Co 2,1 [72, 73]; (π -C₅H₅)₂Ni 2,2 [74].

^в Строение этого соединения и номера атомов приведены на рис. 19.

схемы энергетических уровней. Из рисунка видно, что практически все связывание между металлом и лигандами осуществляется посредством МО симметрии E_{1g} и E_{1u} . Эти две



Р и с. 23. Графическое изображение допустимых по симметрии комбинаций орбиталей двух C_5H_5 -лигандов и атомных орбиталей $4s$, $4p$ и $3d$ железа.

молекулярные орбитали π -типа являются основными источниками связи в ферроцене и, по-видимому, в других бис- π -циклопентадиенильных комплексах. Связь, образованная МО симметрии E_{1g} , поляризована таким образом, что происходит перенос заряда от металла к кольцу, в то время как в связи, осуществляемой МО симметрии E_{1u} , происходит перенос заряда от кольца к металлу. Таким образом, связь π -циклопентадиенильного кольца с металлом имеет донорно-акцепторный характер.

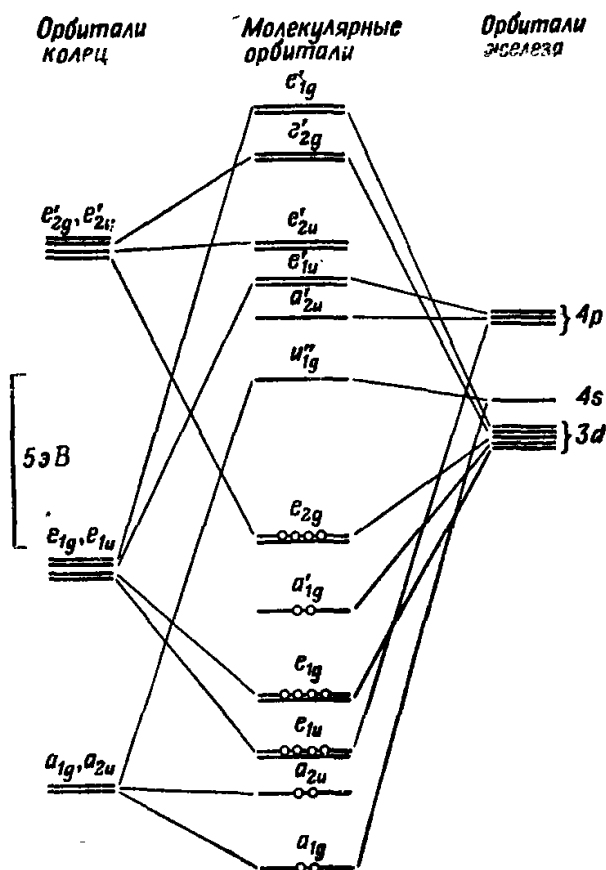


Рис. 24. Диаграмма уровней молекулярных орбиталей ферроцена по данным Шусторовича и Дяткиной [75], а также Коттона [75а]. $5\text{эВ} = 8 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Таблица 12.

Классификация орбиталей ферроцена по симметрии

Тип симметрии	Орбитали металла	Орбитали лигандов ^а	Симметрия относительно оси вращения
A_{1g}	$4s; 3d_{z^2}$	$\psi_0(A) + \psi_0(B)$	σ
E_{1g}	$3d_{xz}, 3d_{yz}$	$\psi_{\pm 1}(A) + \psi_{\pm 1}(B)$	π
E_{2g}	$3d_{x^2-y^2}$	$\psi_{\pm 2}(A) + \psi_{\pm 2}(B)$	δ
A_{2u}	$4p_z$	$\psi_0(A) - \psi_0(B)$	σ
E_{1u}	$4p_x, 4p_y$	$\psi_{\pm 1}(A) - \psi_{\pm 1}(B)$	π
E_{2u}	—	$\psi_{\pm 2}(A) - \psi_{\pm 2}(B)$	δ (несвязывающая)

^а А и В в индексе обозначают цикlopentаденильные кольца.

Хотя интеграл перекрывания $4s$ -орбитали металла с a_{1g} -орбиталями кольца довольно велик, однако энергии этих орбиталей настолько различны, что вклад образующейся в результате их взаимодействия МО в общее связывание невелик. Утверждается, что орбиталь металла $3d_{z^2}$ имеет незначительное взаимодействие с орбиталями колец a_{1g} -типа, но тем не менее ее энергия понижается по сравнению с энергией в свободном атоме; считают, что это происходит из-за появления заряда на атоме металла и изменения его электронного окружения. Орбитали железа $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{xy}$ взаимодействуют с разрыхляющими орбиталями колец e_{2g} с образованием слабо связывающей e_{2g} -МО, основной вклад в которую вносят орбитали металла. Этот тип связи соответствует обратной подаче электронов от металла к кольцу, что в некоторой степени компенсирует донорные свойства орбиталей кольца симметрии a_{1g} и e_{1u} . Орбиталь металла $4p_z$ слабо взаимодействует с орбиталями кольца a_{2u} , поскольку их перекрывание невелико, а энергии различаются слишком сильно.

Таким образом, 18 «валентных» электронов в ферроцене (десять от двух циклопентадиенильных лигандов и восемь от атома железа) располагаются на девяти наиболее низких по энергии связывающих МО.

Следует подчеркнуть, что в молекуле ферроцена электроны орбиталей a'_{1g} (d_{z^2}) и e_{2u} по существу не участвуют в образовании связи. Распределение электронной плотности этих орбиталей в пространстве имеет тригональную симметрию, и его можно приблизительно изобразить так, как показано на рис. 25.

Такое описание связи в ферроцене успешно в том смысле, что оно объясняет наблюдаемый диамагнетизм молекулы и дает рассчитанное значение ионизационного потенциала 6,39 эВ ($10,24 \cdot 10^{-19}$ Дж), сравнимое с найденными экспериментально 6—8 эВ ($9,61 \cdot 10^{-19}$ — $12,82 \cdot 10^{-19}$ Дж) [76, 77]. Далее, согласно расчету, на атоме железа имеется положительный заряд (+0,7), сравнимый с величиной +0,4, оцененной на основании исследования К-края поглощения рентгеновских лучей [78]. Наличие положительного заряда на металле в системе π -циклопентадиенил — металл также вытекает из данных по дипольному моменту связи металл — кольцо [2 — $2,5$ Д ($6,6 \cdot 10^{-30}$ — $8,25 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)] [79]. Такое распределение заряда в общем согласуется с той легкостью, с которой многие π -циклопентадиенильные комплексы металлов вступают в реакции электрофильного замещения атомов водорода колец.

Для бис- π -циклопентадиенильных комплексов других переходных металлов первого периода элементы симметрии остаются теми же, что и в ферроцене. Однако относительные энергии МО будут отличаться от уровней энергии в ферроцене из-за

изменения энергии атомных орбиталей металла и валентных электронов в комплексах. На основании рассмотрения связи в ферроцене предполагают, что в других бис- π -циклопентадиенильных комплексах основной вклад в образование связи дает электронная конфигурация $(a_{1g})^2 (a_{1u})^2 (e_{1g})^4$ и $(e_{1u})^4$. Не существует единого мнения по вопросу об относительных энергиях орбиталей $(e_{1g})^4$ и $(e_{1u})^4$ и, следовательно, об их положении относительно друг друга, а также по вопросу о том, на

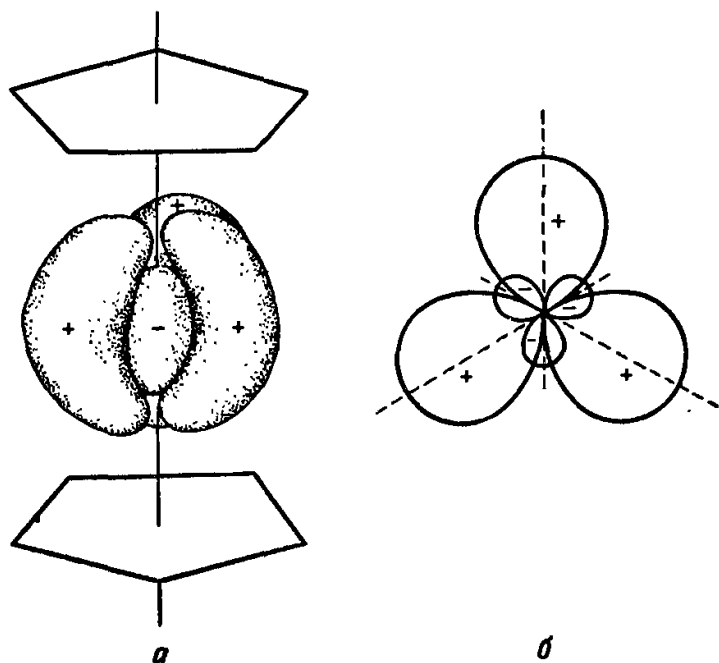


Рис. 25. Схематическое изображение орбиталей a'_{1g} - и e_{2g} -симметрии.

a — несвязывающие орбитали в ферроцене; *b* — поперечное сечение молекулы через атом железа параллельно π -циклопентадиенильным кольцам.

какие орбитали помещать электроны, избыточные по сравнению с 18-электронной конфигурацией. Надежные данные о распределении электронов дают магнитные измерения [80, 81]. Наблюдаемая величина магнитной восприимчивости показывает число неспаренных спинов в комплексе; кроме того, различие между измеренным магнитным моментом и рассчитанным «чисто спиновым» значением содержит более подробную информацию об электронном строении комплекса. Например, если неспаренный электрон находится на орбиталях, магнитное квантовое число которых равно нулю ($m = 0$, т. е. на орбиталях $4s$, $4p_z$ и $3d_{z^2}$), то орбитальная составляющая магнитного момента равна нулю. Однако если неспаренный электрон находится на орбитали $d_{x^2-y^2}$ или d_{xy} ($m = \pm 2$), то он имеет орбитальную составляющую, отличную от нуля, и, следовательно, наблюдаемый магнитный момент больше «чисто спинового» значения.

Наконец, если имеется по одному неспаренному электрону на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , то вклад орбитальной составляющей в величину магнитного момента снова равен нулю. Подобный подход лежит в основе описания электронного строения бис- π -циклопентадиенилов переходных металлов 3d-ряда, приведенного в табл. 13.

Таблица 13

Данные магнитных измерений и заполнение электронами высших орбиталей в бис- π -циклопентадиенильных комплексах

Соединение ^a	Заполнение электронами высших орбиталей	Число неспаренных электронов	Чисто спиновое значение магнитного момента	Магнитный момент	
				ожидаемый	найденный
Cr_2Ti	$(e_{2g})^1$	1	1,73	$> 1,73$	$2,29 \pm 0,05$
Cr_2V^{2+}	$(e_{2g})^1$	1	1,73	$> 1,73$	$1,90 \pm 0,05$
Cr_2V^+	$(e_{2g})^2$	2	2,83	$\sim 2,83$	$2,86 \pm 0,06$
Cr_2V	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1$	3	3,87	$\sim 3,87$	$3,84 \pm 0,04$
Cr_2Cr^+	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1$	3	3,87	$\sim 3,87$	$3,73 \pm 0,08$
Cr_2Cr	$(e_{2g})^3(a'_{1g})^1$	2	2,83	$> 2,83$	$3,20 \pm 0,16$
Cr_2Fe^+	$(a'_{1g})^2(e_{2g})^3$	1	1,73	$> 1,73$	$2,34 \pm 0,12$
Cr_2Fe	$(a'_{1g})^2(e_{2g})^4$	0	0	0	0
Cr_2Co^+	$(a'_{1g})^2(e_{2g})^4$	0	0	0	0
Cr_2Co	$(a'_{1g})^2(e_{2g})^4$	1	1,73	$\sim 1,73$	$1,76 \pm 0,07$
	$(a''_{1g})^1$				
Cr_2Ni^+	$(a'_{1g})^2(e_{2g})^4$	1	1,73	$> 1,73$	$1,82 \pm 0,09$
	$(e''_{1g})^1$				
Cr_2Ni	$(a'_{1g})^2(e_{2g})^4$	2	2,83	$\sim 2,83$	$2,86 \pm 0,11$
	$(e'_{1g})^2$				

^a $\text{Cr}_2 = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$.

Магнитные моменты, приведенные в табл. 13, были первоначально определены путем измерения величин объемной магнитной восприимчивости; в дополнение к этому были измерены спектры ЭПР некоторых соединений и на некоторых комплексах проведено исследование орто-пара-превращения водорода

[82—84]. ЭПР-спектр ванадоцена подтверждает наличие трех неспаренных электронов и свидетельствует о том, что имеется небольшая плотность неспаренных s -электронов на ядре металла [85]. Это означает, что в ванадоцене орбиталь a'_{1g} лишь в некоторой степени имеет $4s$ -характер и что $3d_{z^2}$ -орбиталь является по существу несвязывающей.

Дальнейшим подтверждением способности метода МО правильно описывать связь в металлоценах служит возможность интерпретировать с его помощью значения g -факторов катионов $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^{n+}$, где $\text{M} = \text{Fe}^+$; Ti^+ или V^{2+} [85a], и градиент электрического поля в ферроцене, определенный из спектров Мессбауэра [85б].

Следует подчеркнуть, что контактные сдвиги в ЯМР-спектрах некоторых парамагнитных металлоценов и их $1,1'$ -диметильных производных нельзя понять на основании простой аналогии с контактными сдвигами в замещенных бензольных анионах [85в]. Механизм делокализации плотности неспаренного спина на заместителях в кольцах металлоценов, возможно, включает непосредственное взаимодействие между металлом и заместителем.

4. Устойчивость бис- π -циклопентадиенильных комплексов. Сандвичевые комплексы термически устойчивы; многие из них плавятся без разложения приблизительно при 173°C . Они устойчивы к гидролизу и каталитическому гидрированию. Ферроцен даже более устойчив к гидрированию, чем бензол, несмотря на то что его восстановление литием в этилаmine сопровождается расщеплением связи металл — кольцо [86]. Атомы водорода π -циклопентадиенильных лигандов не вступают в самопроизвольный дейтерообмен с D_2O . Дейтероферроцен можно получить реакцией $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ с $\text{Ca}(\text{OD})_2$ при высоких температурах [91] или реакцией дейтерообмена с D_2O в сильно кислых растворах [87]. Ферроцен очень устойчив к действию ионизирующего излучения и является эффективным средством для понижения выхода продуктов радиолиза [88a].

Определение энтальпии образования (ΔH_{298}) газообразного ферроцена из элементов дало следующие величины: $+50,61$ [88] и $+51,3$ ккал/моль ($211,89 \cdot 10^3$ и $214,78 \cdot 10^3$ Дж/моль) [89]. Для никелоцена были найдены величины $+62,8$ для кристаллического и $+85,9$ ккал/моль для газообразного ($345,79 \cdot 10^3$ и $401,09 \cdot 10^3$ Дж/моль) [91]. Следовательно, никелоцен менее устойчив, чем ферроцен; этот вывод согласуется с экспериментальными данными о большем расстоянии металл — кольцо и более слабой связи в никелоцене по сравнению с ферроценом. Исследование ИК-спектров говорит о том, что сила связи металл — кольцо уменьшается в следующем ряду соединений: рутеноцен $>$ ферроцен $>$ никелоцен [91, 92]. Теория предска-

вает, что связь металл — кольцо в никелоцене должна быть более слабой, так как он является 20-электронным комплексом, и, как видно из табл. 13, два «лишних» электрона находятся на разрыхляющих e_{1g} -орбиталях.

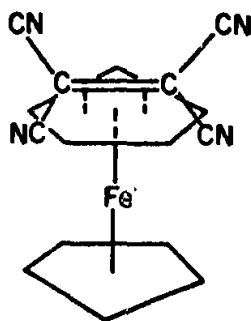
Устойчивость к окислению. Устойчивость бис- π -циклопентадиенильных комплексов к действию кислорода изменяется в широких пределах. При комнатной температуре ферроцен устойчив к действию молекулярного кислорода, в то время как хромоцен на воздухе самовозгорается. При окислении бис- π -циклопентадиенильных комплексов при контролируемых условиях получают окислы π -циклопентадиенильных производных металлов (разд. II, б, в). Все комплексы типа $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ в кислых растворах способны окисляться до соответствующих катионов (см. табл. 10). Окисление часто протекает обратимо. Ферроцен в кислых растворах дает дихроичные сине-зеленые, при больших концентрациях — кроваво-красные растворы катиона феррицения $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$. Нейтральные, а тем более щелочные растворы этого катиона неустойчивы и разлагаются с образованием ферроцена и гидроокиси железа *).

Катионы металлоценов и комплексы с переносом заряда на основе ферроцена. Катион феррицения выделяют с такими объемистыми анионами, как I_3^- [77, 93], BF_4^- [93] или FeCl_4^- [94, 95]. Ион феррицения имеет один неспаренный электрон, но не дает сигнала в спектре ЭПР, так как его основное состояние орбитально вырождено [95а, 80]. Предполагалось, что катион феррицения образует в растворе комплексы с анионами I_3^- , FeCl_4^- [96а] и карбоксилатными анионами [95б]. Однако спектр Мессбауэра говорит о том, что твердый тетрахлорферрат феррицения представляет собой ионную соль $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+\text{FeCl}_4^-$ [94]. Кроме того, потенциометрические исследования показали, что в воде при 25°С нет заметного комплексообразования между катионом феррицения и анионами хлора [96а].

Известно, что ферроцен образует комплексы с переносом заряда с нитробензолом [96б], тетрацианэтиленом (TCNE) [96, 96в, 96г] и 2,3-дихлоро-5,6-дицианохиноном. Спектры Мессбауэра указывают на отсутствие катиона феррицения в комплексе ферроцена с TCNE (1 : 1), т. е. ферроцен находится в неокисленном состоянии; было предположено, что этот комплекс аналогичен комплексам с переносом заряда ароматических углеводородов бензоидного типа, а TCNE расположен над плоскостью π -циклопентадиенильного кольца (4.4); такое же

*) В работах Пеидина, Никольского и сотр. [364] подробно исследован механизм гидролиза катиона феррицения, его комплексообразование и другие свойства. — Прим. ред.

строение, очевидно, имеют комплексы ферроцена с нитробензолом [96в]. В связи с этим здесь уместно упомянуть, что высокая эффективность ферроцена в снятии возбуждения (триплетных состояний) фотосенсибилизаторов (например, бензофенона) связана, вероятно, с образованием комплексов с переносом заряда [96д].



4.4

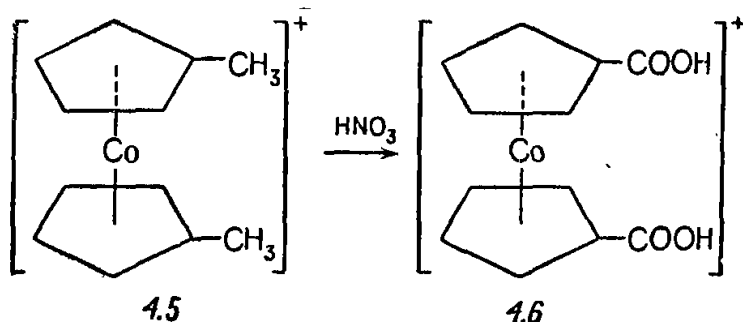
Окисление рутеноцена может происходить путем одноэлектронного переноса с образованием светло-желтого катиона рутениция *) [27]. Однако хронопотенциометрическое окисление протекает как двухэлектронный процесс и приводит к образованию двухзарядного катиона $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}]^{2+}$ [98]. Осмоцен окисляется ионом Fe^{3+} или хронопотенциометрически также до двухзарядного катиона $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}]^{2+}$ [99]. Отмечено также образование других диамагнитных частиц $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{OsOH}]^+$ и $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{OsI}]^+$ [99]. Было высказано предположение [93], что легкость окисления комплексов изменяется в следующем ряду **): $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} > (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru} \approx (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}$.

Кобальтоцен окисляется очень легко, так как потеря им одного электрона, находящегося на разрыхляющей орбитали, приводит к образованию устойчивого катиона кобальтиция, имеющего конфигурацию ближайшего инертного газа. Хотя растворы кобальтоцена легко поглощают кислород, кислородсодержащие комплексы до сих пор не выделены [100]. Кобальтоцен и родоцен можно рассматривать как псевдощелочные металлы, поскольку они легко теряют один электрон с образованием катионов металлоценов. Эти катионы чрезвычайно устойчивы к окислению; например, они не изменяются при действии концентрированной HNO_3 . Кипячение катиона 1,1-диметилкобальтицена (4.5) в этой кислоте приводит к образованию ди-

*) В отличие от ферроцена рутеноцен окисляется FeCl_3 до двухзарядного катиона [365]. — Прим. ред.

**) См., однако, [366]. — Прим. ред.

карбоновой кислоты 4.6.



Однако эти катионы чувствительны к нуклеофильной атаке, которая направлена по π -циклопентадиенильному кольцу (разд. Б, 4).

Изучение скоростей обмена показало, что реакция переноса электрона $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M} \rightleftharpoons [(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^+$, где $\text{M} = \text{Fe}$ или Co , протекают очень быстро [100, 101]. Парамагнитный катион $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^+$ менее устойчив и разлагается в растворе [48].

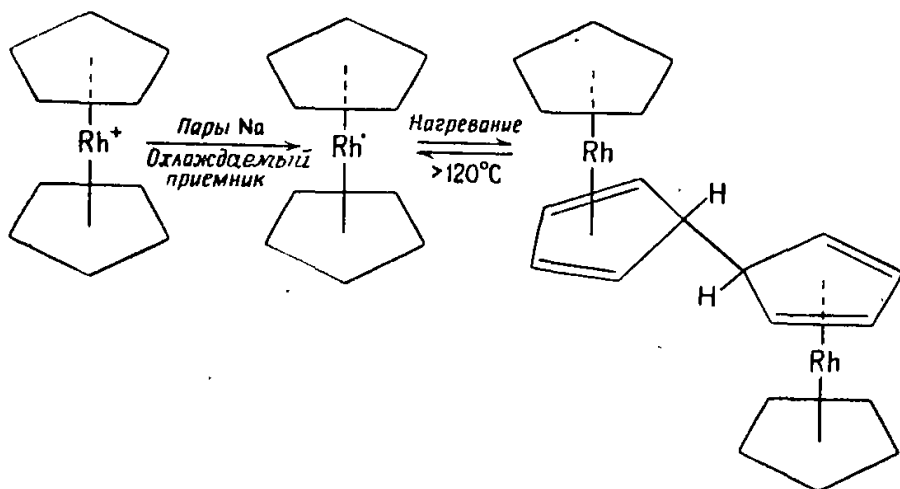
5. *Растворимость катионов $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^+$.* Катионы металлоценов (и, очевидно, почти все металлоорганические катионы) дают осадки с кремневольфрамовой кислотой в водном растворе. Эти катионы из не слишком разбавленных растворов можно осадить объемистыми анионами PF_6^- , PtCl_6^{2-} , SbCl_6^- , I_3^- , а также в виде пикратов и рейнекатов. Соли этих анионов часто растворимы в жидком SO_2 и ацетоне, из которого они могут быть перекристаллизованы при добавлении хлороформа или эфира.

6. *Некоторые химические реакции бис- π -циклопентадиенильных комплексов.* Ранее было показано, что бис- π -циклопентадиенильные комплексы отличаются от большинства других типов органических соединений переходных металлов: среди них часто встречаются парамагнитные комплексы, не подчиняющиеся правилу 18 электронов. Кроме того, для одного и того же металла известны комплексы в двух или более степенях окисления. Тем не менее в химическом поведении бис- π -циклопентадиенильных соединений проявляется тенденция к образованию 18-электронных комплексов; это особенно справедливо для кобальтоцена и никелоцена.

Хорошо изучены химические свойства бис- π -циклопентадиенильных соединений железа и в меньшей степени рутения и осмия; этот материал подробно рассмотрен в разд. Л и М данной главы. Все они представляют собой 18-электронные комплексы и необычайно устойчивы в условиях реакций замещения атомов водорода π -циклопентадиенильных колец.

Кобальтоцен и родоцен. Родоцен — высокореакционноспособный «радикал», который, как видно из следующей схемы,

легко димеризуется при комнатной температуре; его можно выделить только в отсутствие растворителя при высоких (в газовой фазе выше 150°C) или при низких температурах (жидкий N_2) [102].



Попытки восстановить катион родидения подходящими для этой цели восстановителями неизменно приводили к получению циклопентадиенового комплекса $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$; следовательно, при этом происходит нуклеофильное присоединение R^- к π -циклопентадиенильному кольцу, где $\text{R} = \text{H}^-$ или Rh^- (рис. 26). Некоторые реакции кобальтоцена, отличающие его от остальных бис- π -циклопентадиенилов переходных металлов, приведены на рис. 26. По известным в настоящее время химическим свойствам бис- π -циклопентадиенилиридий полностью аналогичен родоцену [102].

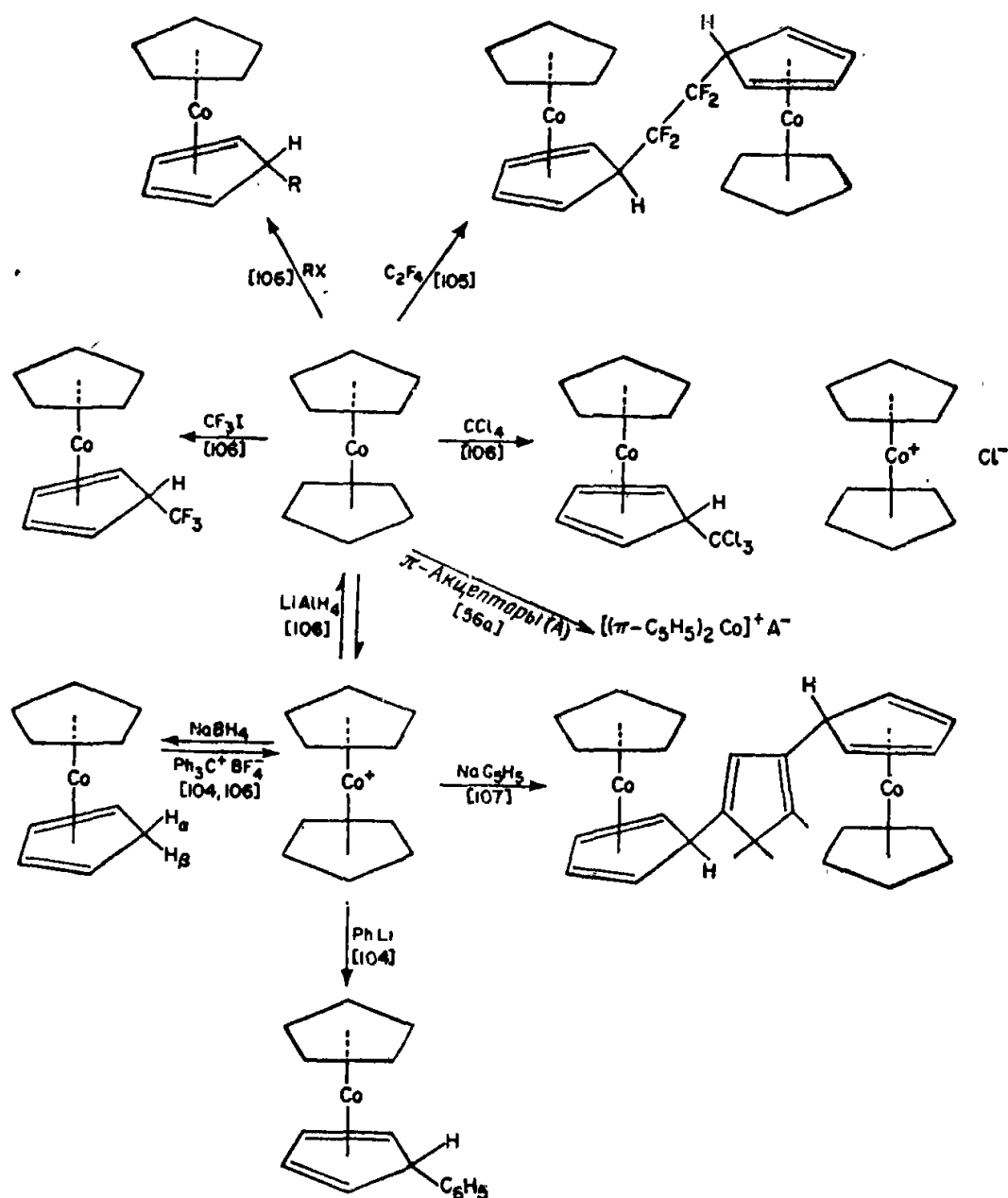
Никелоцен).** Никелоцен представляет собой реакционно-способное соединение, для которого характерны реакции присоединения по π -циклопентадиенильному кольцу. Кроме того, часто наблюдаются реакции обмена π -циклопентадиенильного лиганда. Примеры этих реакций**) приведены на рис. 27. Установлено, что как и кобальтоцен, никелоцен при реакциях обычно образует комплексы, имеющие 18-электронную оболочку.

Никелоцен реагирует с третичными фосфинами, α,α -дипиридилом и другими донорными лигандами (L); при этом замещаются π -циклопентадиенильные кольца и образуются комплексы нуль-валентного никеля NiL_4 [115].

*) В диссертационной работе И. А. Роновой (ИНЭОС, М., 1969) методом электронографии исследовано строение в парах молекулы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$. Обнаружено, что атомы водорода выходят из плоскости циклопентадиенильного кольца в сторону атома металла [375]. — Прим. ред.

**) См. также работу [367]. — Прим. ред.

Смешанные комплексы. Соединение $(\pi\text{-Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}$ интересно тем, что его незамещенный аналог, молибденоцен, неизвестен. Этот комплекс является одним из продуктов реакции



Р и с. 26. Типичные реакции кобальтоцена.

дифенилацетилен с гексакарбонилем молибдена [116] и представляет собой довольно мало реакционноспособное кристаллическое вещество красного цвета. При окислении бромом обра-

зуется зеленая парамагнитная соль ($\mu = 3,5$ м. Б.) состава $[(\pi\text{-Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}]\text{Br}_3$.

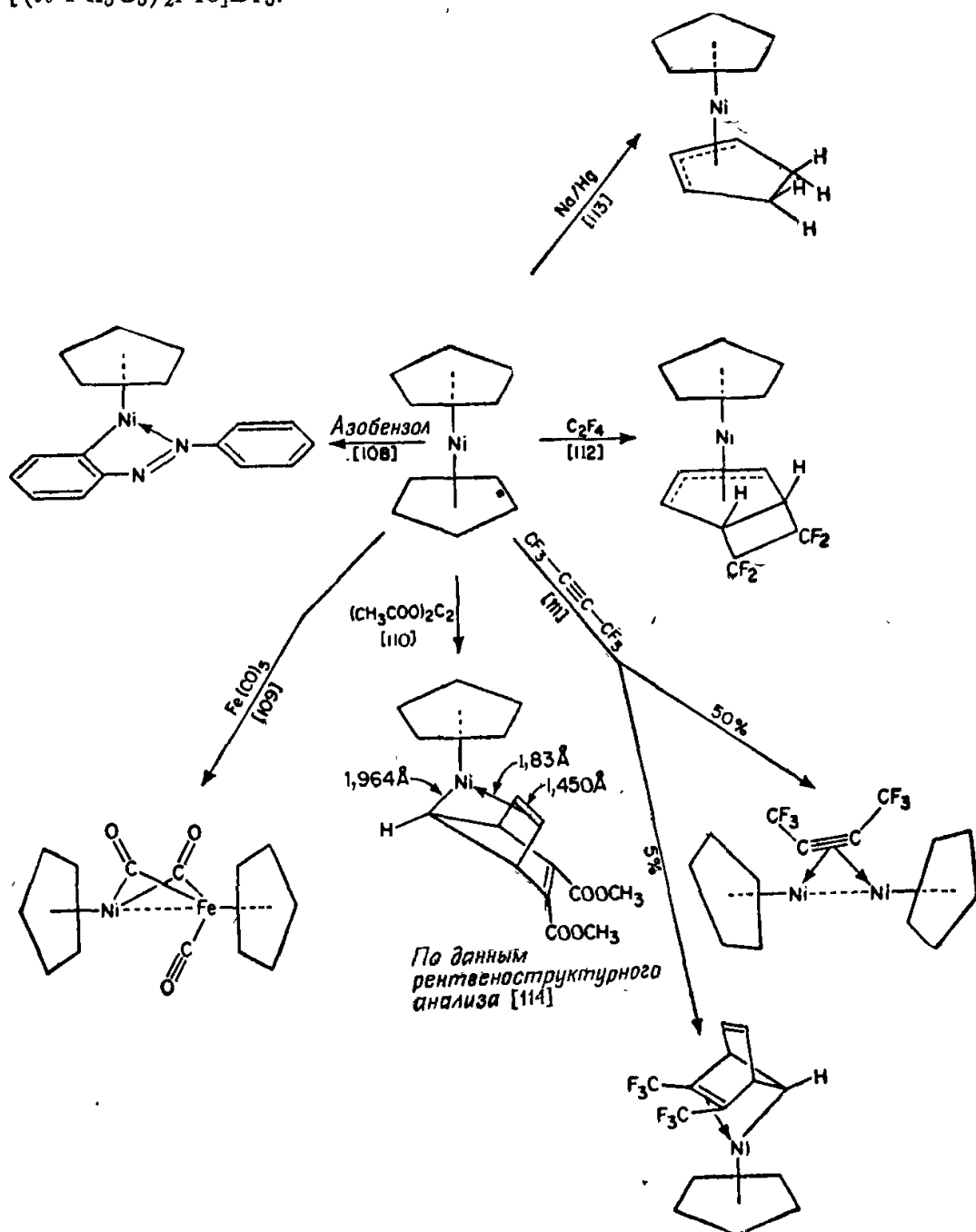
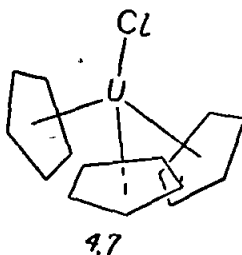


Рис. 27. Типичные реакции никелоцена.

Описан зеленый комплекс состава $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pt}]_2$ [116a]. Его структура неизвестна, однако спектр протонного магнитного резонанса свидетельствует о наличии как σ -, так и π -связанных циклопентадиенильных колец и связи Pt-Pt .

в. π -Циклопентадиенильные комплексы урана, тория и актинидов

Уран образует устойчивый красный тетрациклопентадиенил-уран; вещество парамагнитно (два неспаренных электрона); на основании того, что дипольный момент равен нулю, для него предложена структура, приведенная в разд. Б, а, 1 [4]. Получены также *трис*- π -циклопентадиенильный комплекс $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ и соли соответствующего катиона $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]^+$ [116б]. Атом урана в хлориде 4.7 имеет тетраэдрическое окружение [117]



Получен также тетрациклопентадиенилторий [117а].

Реакция между $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$ и безводными галогенидами соответствующих металлов приводит к образованию неустойчивых на воздухе циклопентадиенильных комплексов актинидов: $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{NpCl}$ [117б], $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Pu}$ (зеленый) [19б] и $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Am}$ (розовый) [19а].

В. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

а. Манганоцен

Бис-Циклопентадиенидмарганец (манганоцен) является единственным комплексом переходных металлов, для которого первоначально была предложена ионная связь металл — кольцо. Манганоцен получают из безводного MnCl_2 и циклопентадиенида натрия в тетрагидрофуране; он образует легколетучие $[\Delta H_{\text{sub}} = 17,3 \text{ ккал/моль } (72,43 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль})]$ [23] янтарные кристаллы (т. пл. $172\text{—}173^\circ\text{C}$), растворимые в эфире и других обычных органических растворителях*). Рентгеноструктурные исследования [23] показали, что этот комплекс обладает ферроценоподобной сэндвичевой структурой; аналогичное строение имеет *бис*-циклопентадиенидмагний [119]. Такую структуру, конечно, следовало ожидать для соединения, состоящего из двух плоских отрицательно заряженных дисков

*) Манганоцен довольно хорошо растворим даже в гексане. — *Прим. ред.*

(циклопентадиенильных колец) и шарообразного положительно заряженного иона металла.

Подобно ионным циклопентадиенидам щелочных металлов, манганоцен легко гидролизуеться до циклопентадиена и гидроксида металла и реагирует с CO_2 с образованием солей циклопентадиенкарбоновой кислоты.

Считают, что все эти свойства свидетельствуют о ионном характере связи циклопентадиенильных колец с металлом. Кроме того, манганоцен в эфирном растворе реагирует с FeCl_2 с образованием ферроцена. Однако электропроводность эфирного раствора манганоцена низка; следовательно, если он представляет собой соль, то для объяснения этих результатов необходимо постулировать сильную ассоциацию ионов в растворе. Ионный характер связи подтверждается необычными магнитными свойствами манганоцена.

Разбавленные твердые растворы манганоцена в *бис*-циклопентадиениде магния парамагнитны; атом марганца имеет магнитный момент $5,86 \pm 0,05$ м.Б., что указывает на наличие пяти неспаренных электронов, характерных для иона Mn(II) . Аналогичный магнитный момент был найден для высокотемпературной (существующей выше 433 К) формы чистого манганоцена. Однако при низких температурах манганоцен проявляет антиферромагнитные свойства. Исследование спектров ЭПР подтверждает антиферромагнитную природу низкотемпературной (ромбической) формы манганоцена и согласуется с ионным характером связи металл — кольцо [121].

Тем не менее приведенные выше данные не являются однозначным доказательством наличия ионной связи; в частности, на основании сходства ИК-спектров ферроцена и *бис*-циклопентадиенида марганца считают, что последний имеет слабую ковалентную связь металл — кольцо [119]. В то же время химические свойства манганоцена сильно отличаются от поведения других *бис*- π -циклопентадиенильных комплексов и аналогичны свойствам ионных циклопентадиенидных производных наиболее электроположительных металлов. Преимущественно ионное строение манганоцена, содержащего высокоспиновый ион Mn(II) , может быть следствием известной устойчивости электронной конфигурации d^5 .

6. Ионный характер связи в *бис*- π -циклопентадиенилах некоторых переходных металлов

Несмотря на то что сандвичевые комплексы переходных металлов первого периода, за исключением манганоцена, считают ковалентными, в них всегда имеется некоторое разделение заряда между металлом и циклопентадиенильными кольцами.

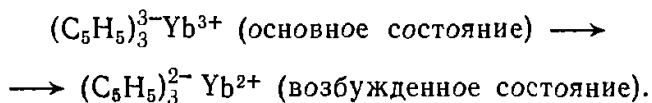
Например, ванадоцен и хромоцен проявляют некоторые химические свойства, характерные для ионных циклопентадиенидов. Так, хромоцен реагирует с FeCl_2 и дает ферроцен с выходом 40% [23], а при растворении в аммиаке образуются аммиакаты состава $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}[\text{C}_5\text{H}_5]_2^{2-}$. Полагают, что данные измерений масс-спектров сандвичевых комплексов позволяют судить о степени ионности связи; более ионными считают комплексы, в спектрах которых больше выход ионов $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^+$ [76]. Приведенные выше критерии ионного характера связи иногда могут привести к ошибочным выводам. Так, например, в π -циклопентадиенил- π -аллилпалладии, который несомненно представляет собой ковалентное соединение, π -циклопентадиенильный лиганд очень легко отщепляется в виде свободного циклопентадиена при действии галогеноводородов, а с FeCl_2 это соединение легко дает ферроцен. Спектральные исследования комплекса показали, что растворители основного характера частично вытесняют π -циклопентадиенильный лиганд; по-видимому, образуется комплекс состава $[\sigma\text{-циклопентадиенил-}\pi\text{-аллилпалладий(растворитель)}]$. Таким образом, лабильность π -циклопентадиенильного лиганда в этом соединении, очевидно, обусловлена не ионностью связи металл — кольцо [122], а наличием подвижного равновесия между структурами, содержащими π - и σ -связанный циклопентадиенильный лиганд.

в. Циклопентадиениды редкоземельных металлов

Для редкоземельных элементов, имеющих 4f-уровни, известны серии соединений состава *трис*-циклопентадиенид M(III) , а также *бис*-циклопентадиенид M(III) хлорид [123—125]; *бис*-циклопентадиениды европия(II) и иттербия(II) получают при взаимодействии раствора металла в жидком аммиаке с циклопентадиеном [126, 127]. *трис*-Циклопентадиениды редкоземельных металлов чувствительны к окислению и гидролизу, но термически очень устойчивы; они имеют магнитные свойства, характерные для соответствующих ионов M(III) . Соединения $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ClM}$, где $\text{M} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{La}$ и Lu , в бензольном растворе димерны; они образуют устойчивые *трис*-тетрагидрофуранаты [128]. Предполагают, что димеры содержат мостиковые атомы хлора [124].

трис-Циклопентадиенид иттербия образует комплексы состава $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{YbL}$, где $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{THF}$ и NH_3 [128a]. Термическое разложение аммиачного комплекса приводит к образованию амида $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbNH}_2$. Комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$ имеет интенсивную зеленую окраску, необычную для соединений редкоземельных металлов. Изучен электронный спектр этого соединения в твер-

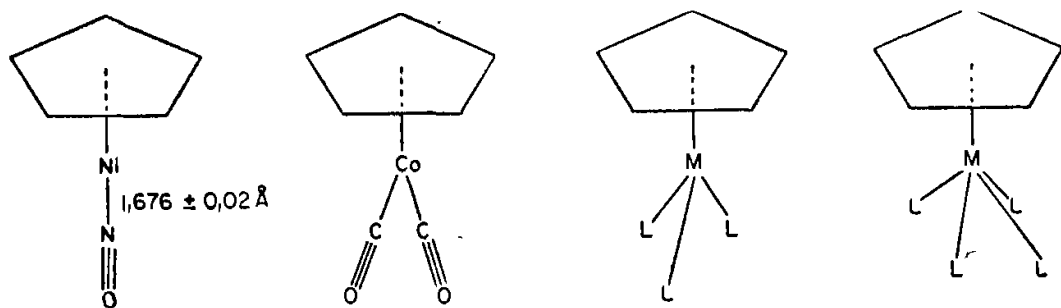
дом состоянии и в растворе [128в]. Вид спектра можно объяснить переходом в возбужденное состояние, возникающее при переносе электрона от линейной комбинации орбиталей трех лигандов C_5H_5 к металлу, т. е.



Нет сомнения в том, что эти комплексы редкоземельных металлов содержат связи металл — кольцо с некоторой долей ковалентного характера и не являются простыми ионными циклопентадиенидами. Орбитали $6s$ и $6p$ редкоземельных металлов имеют подходящие размеры и энергии для образования ковалентных связей металл — лиганд; орбитали $4f$ и $5d$, конечно, расположены слишком далеко от орбиталей $6s$ и $6p$ и не вносят заметного вклада в образование связи. Рассмотрение комплексов редкоземельных металлов в рамках теории молекулярных орбиталей проведено в работах [128б, в].

Г. СВЯЗЬ В МОНО- π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Симметрия моно- π -циклопентадиенильных комплексов, как правило, значительно ниже, чем у сандвичевых соединений (рис. 28), и поэтому описание их электронного строения ме-



Р и с. 28. Основные типы структур моно- π -циклопентадиенильных комплексов.

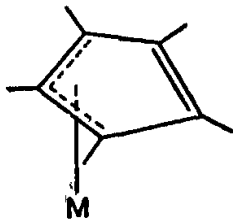
тодом МО более сложно. Чтобы все же сделать возможным описание связи таких комплексов в рамках метода МО, используют следующее упрощение: при описании связи металл — кольцо рассматривают только локальную симметрию фрагмента π -циклопентадиенил — металл, а при рассмотрении связи металла с другими лигандами учитывают локальную симметрию каждого такого фрагмента. Например, в $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$ фрагмент $\pi-C_5H_5Mn$ имеет симметрию C_{5v} , в то время как группа $Mn(CO)_3$ обладает симметрией C_{3v} . Подобное ограничение

(рассмотрение только локальной симметрии того или иного фрагмента молекулы) кажется вполне оправданным, поскольку, например, свойства системы π -циклопентадиенил — металл обычно довольно близки в широком ряду комплексов, отличающихся друг от друга металлом и другими связанными с ним лигандами. Лиганды, находящиеся у атома металла, оказывают определенное влияние на характер связи металл — кольцо. Например, можно предположить, что в тех комплексах, где симметрия других лигандов, связанных с металлом, C_{nv} ($n \geq 3$), вклад в связь металл — кольцо вносят те же самые две пары орбиталей π -симметрии, которые дают основной вклад при образовании связи в ферроцене. Однако, когда $n < 3$, как в π - $C_5H_5Co(CO)_2$, вырождение орбиталей d_{xz} и d_{yz} , p_x и p_y снимается. Это в свою очередь будет снимать вырождение $\psi_{\pm 1}$ -орбиталей колец, с которыми образуют связь указанные орбитали металла; следует ожидать, что в π -циклопентадиенильном кольце в таких комплексах возможны некоторые искажения.

Искажений в циклопентадиенильном кольце следует ожидать также в тех случаях, когда симметрия фрагмента металл — лиганд ниже C_{nv} . С другой стороны, молекулы π - $C_5H_5MX_2Y$ можно считать октаэдром, в котором группа π - C_5H_5 занимает три координационных места. Тогда можно предположить, что различия в транс-влиянии лигандов X и Y являются причиной асимметрии связи π - C_5H_5 -кольца с металлом.

Имеющиеся в настоящее время рентгеноструктурные данные не дают убедительных доказательств искажения π -циклопентадиенильных колец в комплексах с низкой симметрией. Однако отмечено [129], что в некоторых π -циклопентадиенильных комплексах найдены небольшие различия в расстояниях $C—C$, хотя они и лежат в пределах ошибок структурных определений. Предполагают, что в газовой фазе и в растворах π -циклопентадиенильное кольцо свободно вращается вокруг оси металл — кольцо: барьер вращения составляет всего 1,1 ккал ($4,6 \cdot 10^3$ Дж) [62]. Аналогичное, хотя и ограниченное, вращение может сохраняться и в твердом состоянии при комнатной температуре, поэтому в некоторых случаях наблюдаются значительные вращательные колебания колец. Вследствие этого атомы углерода π -циклопентадиенильных колец могут быть эквивалентны химически, даже если кольцо связано с металлом несимметрично. Наконец, найдены комплексы с циклооктатриеном-1,3,5, в которых органическая группа выступает как четырех- или шестизлектронный лиганд (гл. 1, Б, в). Можно предположить поэтому, что в некоторых π -циклопентадиенильных комплексах, имеющих искажения в кольцах, только часть

π -электронов кольца используется для образования связи металл — кольцо. Например, только три атома углерода в виде π -аллильной системы принимают участие в связи с металлом, в то время как два других атома углерода практически не участвуют в связи



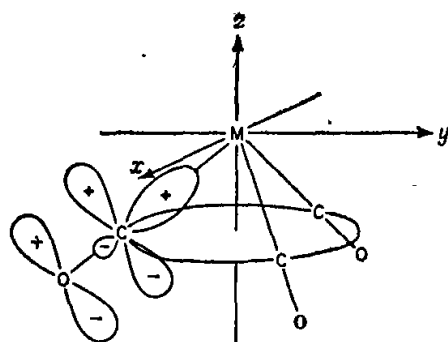
Примеры, подобные рассмотренным выше, показывают, что общепринятые понятия координационных чисел и стереохимии переходных металлов нужно применять с большой осторожностью к металлоорганическим комплексам этих металлов.

а. Связь в металлтрикарбонильных группах

Для иллюстрации общего подхода метода молекулярных орбиталей ниже приведено достаточно подробное обсуждение связи в $M(CO)_3$ -группах. Эта группа имеет симметрию C_{3v} . Даже если три карбонильные группы и не взаимодействуют друг с другом в молекуле, они все же будут рассмотрены в приведенном ниже описании связи как единое целое. Каждая молекула окиси углерода имеет одну σ -орбиталь (ϕ) и две π -орбитали (θ , χ), которые участвуют в образовании связи металла с лигандом. Две π -орбитали называют тангенциальной (χ) и радиальной (θ) в соответствии с их проекцией на круг, имеющий центром ось z и проходящий через три атома углерода (рис. 29, а).

Указанные три набора орбиталей (σ и π -тангенциальные и π -радиальная) не переходят один в другой при любых операциях симметрии группы C_{3v} . Для образования молекулярных орбиталей, показанных на рис. 29, б, комбинируют по три орбитали каждого типа. На этом рисунке указаны также орбитали металла, с которыми взаимодействуют образующиеся МО. В табл. 14 приведена классификация орбиталей лиганда и металла в соответствии с группой симметрии C_{3v} .

Все три набора молекулярных орбиталей карбонильных групп содержат МО симметрии E , а σ -орбитали и радиальные π -орбитали образуют МО симметрии A_1 . Из этого следует, что простая картина связи $M-CO$ (подача электронов с σ -орбиталей CO-групп к металлу и обратная подача электро-



a

Тип симметрии →		A_1	E^+	E^-	A_2
Орбитали карбонильной группы	 σ -Орбитали	 $\psi_1 = N_1(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$	 $\psi_2 = N_2(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3)$	 $\psi_3 = N_3(\varphi_2 - \varphi_3)$	
	 Радиальные π -орбитали	 $\psi_4 = N_4(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3)$	 $\psi_5 = N_5(2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3)$	 $\psi_6 = N_6(\theta_2 - \theta_3)$	
	 Тангенциальные π -орбитали		 $\psi_7 = N_7(x_3 - x_2)$	 $\psi_8 = N_8(2x_1 - x_2 - x_3)$	 $\psi_9 = N_9(x_1 + x_2 + x_3)$
Орбитали металла		 s	 p_y, d_{yz}	 p_x, d_{xz}	

б

Рис. 29. Схематическое изображение σ - и радиальной π -орбиталей карбонильных лигандов (а) и связи в металлтрикарбонильной группе (б); см. также табл. 14.

Таблица 14

**Классификация орбиталей группы $M(CO)_3$
в соответствии с элементами симметрии**

Тип симметрии	Орбитали карбонильной группы	Орбитали металла
A_1	ψ_1, ψ_4	s, p_z, d_{z^2}
E^+	ψ_2, ψ_5, ψ_7	$p_y, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$
E^-	ψ_3, ψ_6, ψ_8	p_x, d_{xy}, d_{xz}
A_2	ψ_9	—

нов от металла на π -орбитали карбонильных групп) становится неверной, поскольку орбитали металла симметрии A_1 и E принимают участие как в донорных, так и в акцепторных взаимодействиях.

Не обязательно, чтобы МО, образованные радиальными и тангенциальными π -орбиталями, вносили равный вклад в образование связи с металлом; в таких случаях фрагмент $M-CO$ должен быть нелинейным, что часто и наблюдают в карбонильных комплексах [129a]. Степень отклонения от линейности зависит от влияния других лигандов, связанных с металлом.

Д. π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Известные в настоящее время комплексы этого типа приведены в табл. 15; все они имеют ковалентную связь π -циклопентадиенильного лиганда с металлом. Большинство из них устойчиво к окислению при комнатной температуре. Наиболее устойчивой оказалась система $\pi-C_5H_5M(CO)_3$. π -Циклопентадиенильная группа стабилизирует связь $M-C\equiv O$, поскольку она находится в *транс*-положении по отношению к CO -группам и является лучшим донором и более слабым акцептором, чем карбонильный лиганд. В комплексах $\pi-C_5H_5M(CO)_3$ замещение карбонильных лигандов происходит лишь при интенсивном ультрафиолетовом облучении (разд. Д, д). В большинстве химических реакций этих комплексов π -циклопентадиенильное кольцо выступает просто как стабилизирующий лиганд, и поэтому химические свойства этих комплексов часто аналогичны свойствам соответствующих карбониллов металлов. Некоторые общие черты химических свойств этих двух классов комплексов наглядно проявляются в том, что для них: 1) редки случаи отклонения от правила 18 электронов; 2) при взаимодействии нейтральных

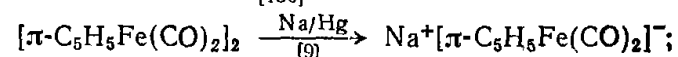
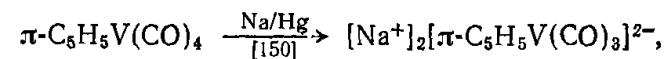
π -Циклопентадиенил

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ Т. пл. 90° С с разл., красно-коричневый [5, 130]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ Т. пл. 138° С с разл., оранжевый [36, 131, 150] $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_2]^+$ Оранжевый [132] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]^{2-}$ Желтый [150]	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ Т. пл. 163–168° С с разл., темно-зеленый [131, 134] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$ Желтый [135] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ Светло-желтый [9, 31]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ Т. пл. 76,8–77,1° С, желтый [28]
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Nb}(\text{CO})_4$ Т. пл. 144–146° С, оранжевый [8, 133]	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ Т. пл. 215–217° С, фиолетово-красный [29, 31, 131, 136] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ Желтый [137] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ Желтый [9, 31]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Tc}(\text{CO})_3$ [11, 137a]
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ta}(\text{CO})_4$ Т. пл. 171–173° С, оранжевый [8]	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ Пурпурно-красный [29] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]^+$ Желтый [137] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]^-$ Желтый [9, 31]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ Т. пл. 111–114° С, бесцветный [138–140, 240]

^a Известны смешанные двухядерные комплексы

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3-(\text{CO})_3\text{Mo}-\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ Пурпурный [33a]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\text{Ni}-\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ Т. пл. 132° С, коричневый [22]
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3$ Т. пл. 52–53° С, красный [148]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-(\text{CO})_3\text{Mo}-\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ Т. пл. 209° С, Красно-фиолетовый [149]

комплексов со щелочными металлами образуются стабильные анионы



3) оба класса соединений дают гидридные и алкильные комплексы. Производные π -циклопентадиенилкарбонильных комплексов более устойчивы к окислению. По суммарному электронному влиянию π -циклопентадиенильный лиганд можно сравнить с двумя карбонильными группами и галогенным лигандом

Таблица 15

металлкарбонилы ^a

$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ Т. пл. 194° С, пурпурно-красный [128, 131, 141, 142] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ Желтый [26, 143] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ Светло-желтый [9, 142] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeCO}]_4$ Темно-зеленый [162a] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ Т. пл. 185° С с разл., оранжево-красный [160]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ Т. пл. –22° С, красный [28, 131, 144] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoCO}]_3$ Черный [162a] $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ Т. пл. –11° С, оранжевый [146] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ (?) Т. пл. 123° С, красный [145] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhCO}]_2-\mu\text{-CO}$ [1616] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhCO}]_3$ [1616] $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{CO})_2$ Желтая жидкость [147]	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ Т. пл. 146–147° С с разл., красный [180] $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ Т. пл. 200° С с разл., зеленый [180] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{PtCO}]_2$ Т. пл. 103° С с разл., красный [183]
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2$ Т. пл. 198° С, желтый [10]		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-(\text{CO})_5\text{Mn}$ Т. пл. 76° С, красный [149]		

дом [ср., например, комплексы $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$].

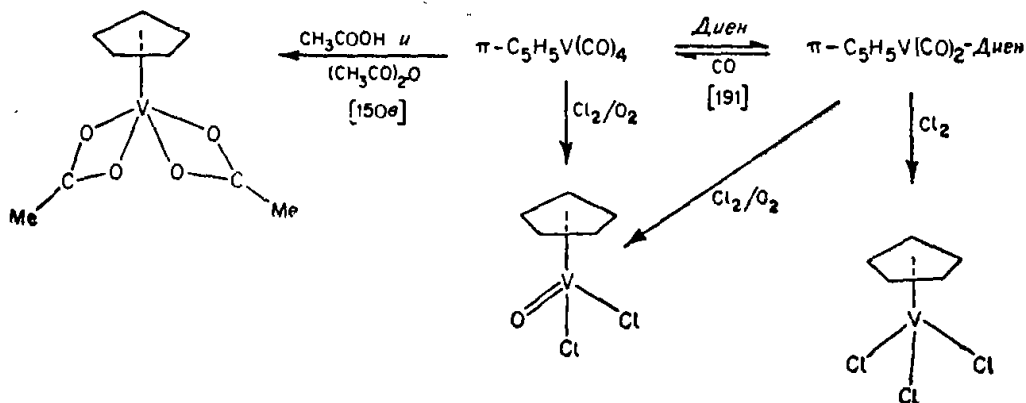
а. Комплексы ванадия, ниобия и тантала

Комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4$, где $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$, в настоящее время исследованы недостаточно *). Кристаллические структуры

*) В диссертационной работе А. А. Пасынского (ИНЭОС, М., 1969) получено большое число производных $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n\text{L}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), где $\text{L} =$ толан, тетрафенилциклобутadiен и другие аналогичные лиганды [373]. — Прим. ред.

Пустая страница

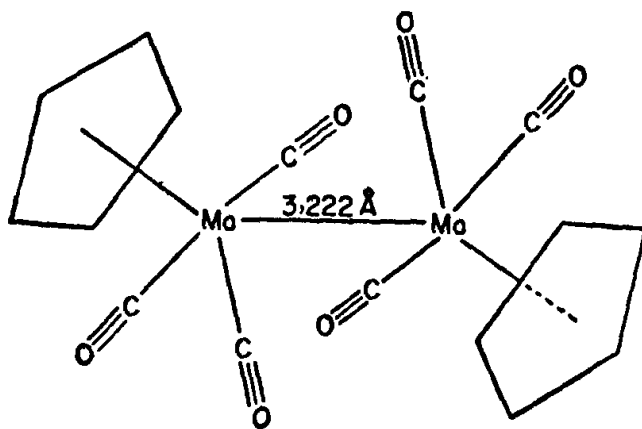
соединений ванадия [150а] и ниобия [150б] рассмотрены в разд. Б, а и И, б. Некоторые реакции π -циклопентадиенилванадийтетракарбонила изображены на следующей схеме:



Катион $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_2]^+$, изоэлектронный $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, получают при 150°C из ванадоцена, $\text{V}(\text{CO})_6$ и окиси углерода [132].

б. Комплексы хрома, молибдена и вольфрама

Кристаллическая структура двухъядерного комплекса молибдена $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ приведена на схеме 4.8 [151]. В этой молекуле нет мостиковых карбонильных групп, расстояние $\text{Mo}—\text{Mo}$ равно 3,22 Å (0,322 нм)



4.8

Имеются указания, что циклопентадиенильные кольца несколько отклоняются от идеальной симметрии C_5 . По данным ИК-спектроскопии аналогичное строение у комплексов Cr и W.

Комплексы молибдена и вольфрама имеют очень близкие химические свойства. На рис. 30 приведены некоторые типичные реакции π -циклопентадиенилмолибденкарбонильных комплексов; аналогичные реакции найдены для комплексов хрома,

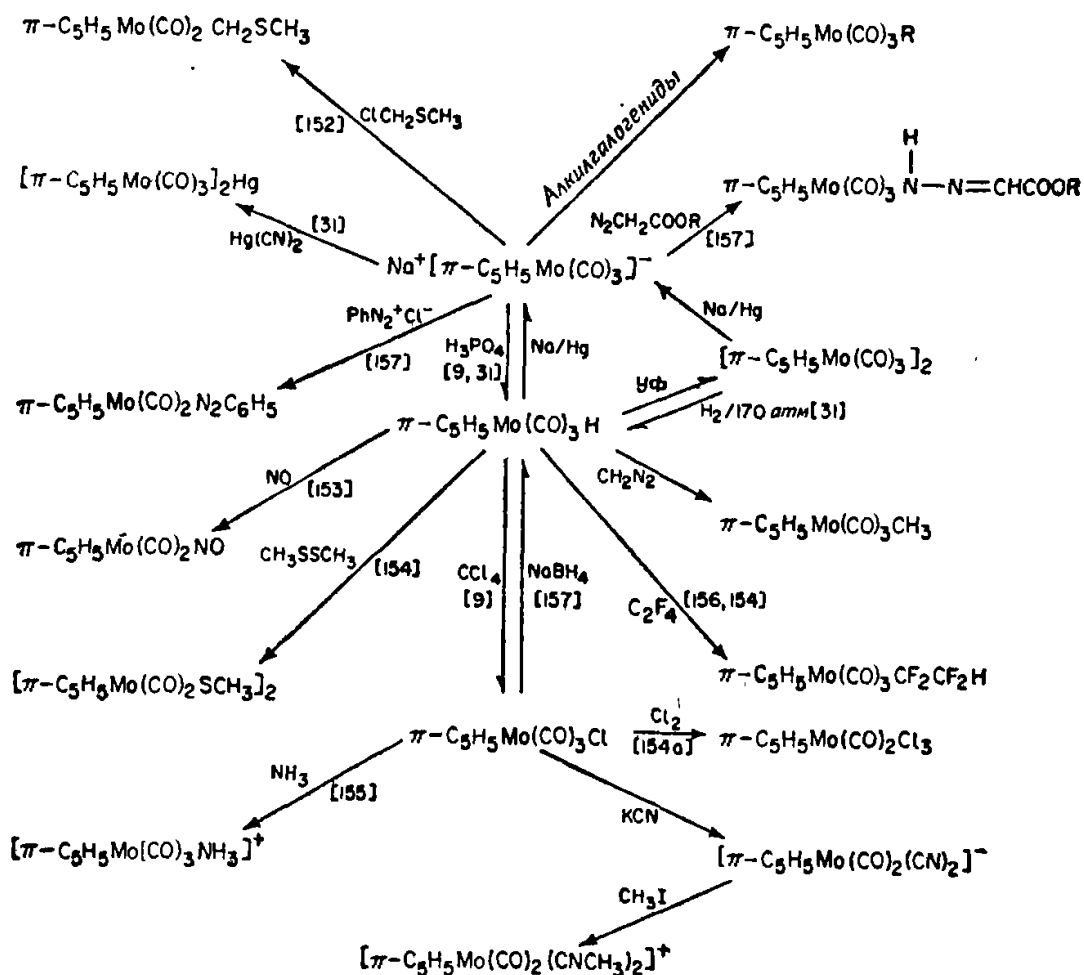
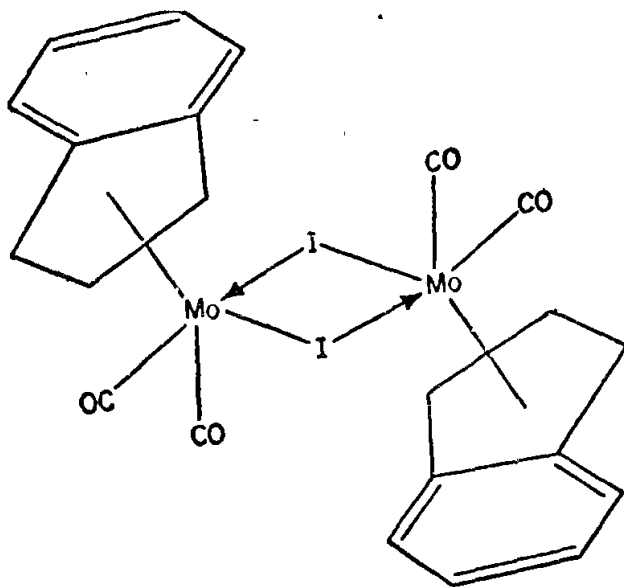


Рис. 30. Типичные реакции π -циклопентадиенильных комплексов молибдена.

однако последние менее устойчивы к нагреванию и легче окисляются [9]. Следует подчеркнуть, что инденильный комплекс $[\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mo(CO)}_3]_2$ ведет себя почти так же, как соответствующий π -циклопентадиенильный аналог, за исключением того, что при действии на него иода получают дикарбонилиодид 4.9, для которого сначала наиболее вероятным казалось димерное строение. Однако определение молекулярного веса показало, что это соединение мономерно [158]; возможно, в этом соединении имеется некоторое взаимодействие между металлом и π -элек-

тронами шестичленного кольца



4.9

Известны некоторые производные π -циклопентадиенилмolibденкарбонила с серусодержащими лигандами, например $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{CSR}$ [158a] и анион $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^-$ [158б].

в. Химические свойства

π -циклопентадиенилжелезокарбонильных комплексов

Поскольку двухъядерный комплекс $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ получается очень легко [9], химические реакции π -циклопентадиенилжелезокарбонильных комплексов изучены довольно подробно. Темно-красные кристаллы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ устойчивы к окислению, и с ними относительно легко работать. В кристаллическом состоянии (рис. 31, а) молекула имеет центр симметрии: два атома железа и мостиковые карбонильные группы лежат в одной плоскости [67]. Диамагнетизм этого комплекса, а также довольно короткое расстояние Fe—Fe , равное 2,49 Å (0,249 нм) [по сравнению с 2,46 Å (0,246 нм) в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$], говорят о том, что в соединении имеется связь металл—металл. Однако в ИК-спектрах растворов обнаружено несколько полос, относящихся к мостиковым карбонильным группам, что не согласуется с centrosymmetричным строением этого соединения [159]. Кроме того, все комплексы типа $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ или Os , обладают заметными дипольными моментами в бензоле [10, 160, 161]. Изучение температурной зависимо-

сти ИК-спектров $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ в растворе показало, что при низких температурах (-100°C) комплекс имеет мостиковые карбонильные группы, но не обладает центром симметрии; наиболее вероятна в этом случае *цис*-конфигурация (рис. 31, б). Исследование ИК-спектров показало, что при комнатной температуре существует равновесие между этой структурой и структурой без мостиковых групп, которую имеет аналогичное соединение осмия 4.10 [160а]. По данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований [161а], рутениевый аналог в твердом состоянии имеет ту же самую структуру, что и комплекс

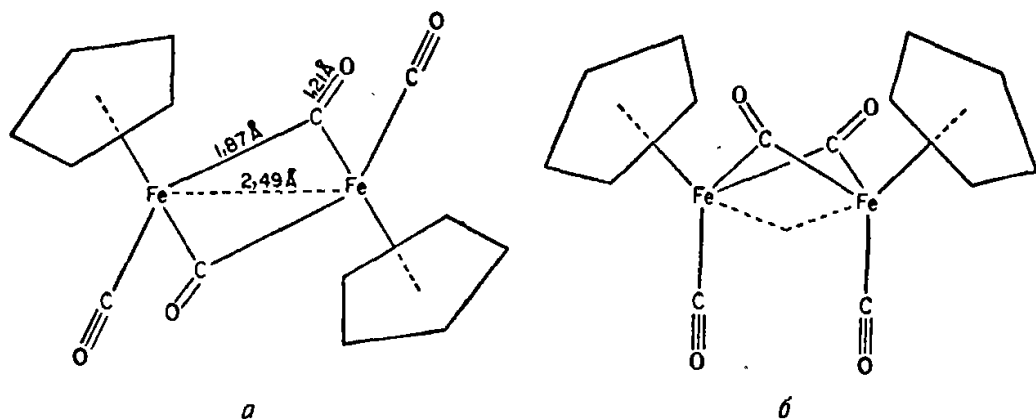
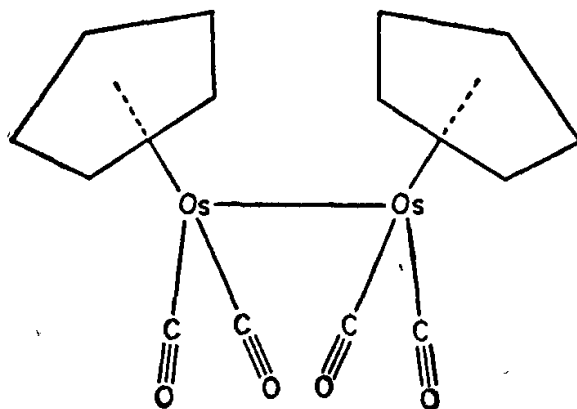


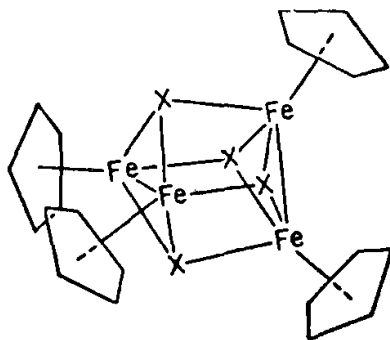
Рис. 31. Структура $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ в кристалле (а) и предполагаемое строение этого комплекса в растворах (б).

железа $[\text{Ru}-\text{Ru} = 2,74 \text{ \AA} (0,274 \text{ нм})]$. По данным ИК-спектров, при комнатной температуре в растворе находится равновесная смесь *цис*-мостиковой структуры (рис. 31, б) с немостиковым димером [160а]. Установлено, что при -100°C изомер, не содержащий мостиковых карбонильных групп, присутствует в смеси в небольшом количестве. Для $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ в кристаллическом состоянии предложена следующая структура:



4.10

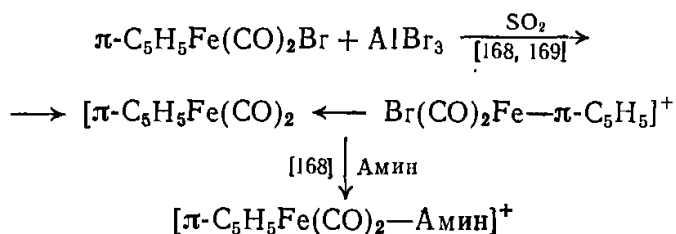
поскольку в ИК-спектрах этого соединения нет полос, относящихся к мостиковым карбонильным группам (ср. с $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [162]). Продолжительное кипячение бензольного раствора комплекса $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ приводит к образованию тетрамерного соединения 4.10a ($\text{X} = \text{CO}$) [162a]



4.10a

Некоторые типичные реакции π -циклопентадиенилжелезокарбонильных комплексов представлены на рис. 32. Химические свойства производных рутения и осмия, очевидно, аналогичны, хотя они еще мало изучены.

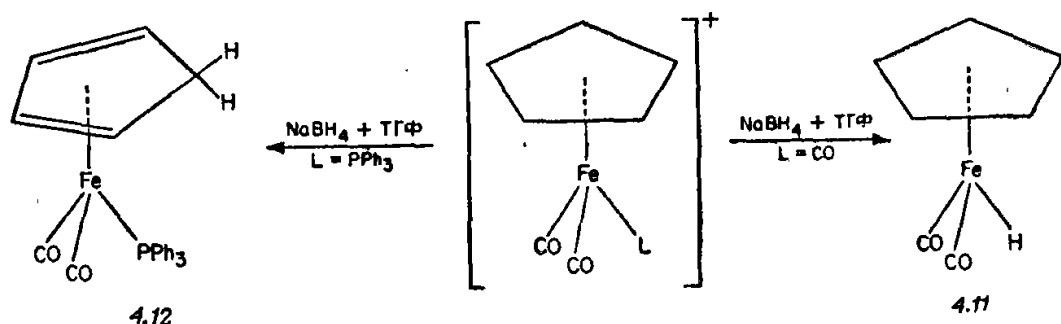
Гипотетический 16-электронный катион $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ должен быть сильной кислотой Льюиса; известно несколько комплексов состава $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$, где $\text{L} = \text{NH}_3$, N_2H_4 [167a], CH_3CN [167b] или олефины (гл. 7, Б, б). В качестве лиганда может выступать также группа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ или $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$. Так, например, известна следующая реакция:



Общий метод получения соединений типа $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ состоит в добавлении лиганда L к соответствующим галогенидам, например $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Однако когда $\text{L} = \text{R}_3\text{P}$ или $(\text{RO})_3\text{P}$, происходит вытеснение окиси углерода и образуются комплексы состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeCOLCl}$ или $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeL}_2\text{Cl}$ [167b, 169a].

Интересно, что восстановление катиона $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ борогидридом натрия ($\text{L} = \text{CO}$) дает гидрид 4.11, а если $\text{L} =$

$= \text{Ph}_3\text{P}$, образуется цикlopentadiеновый комплекс 4.12 [26].



По-видимому, цикlopentadiенжелезотрикарбонил в условиях реакции неустойчив и превращается с переносом атома водорода

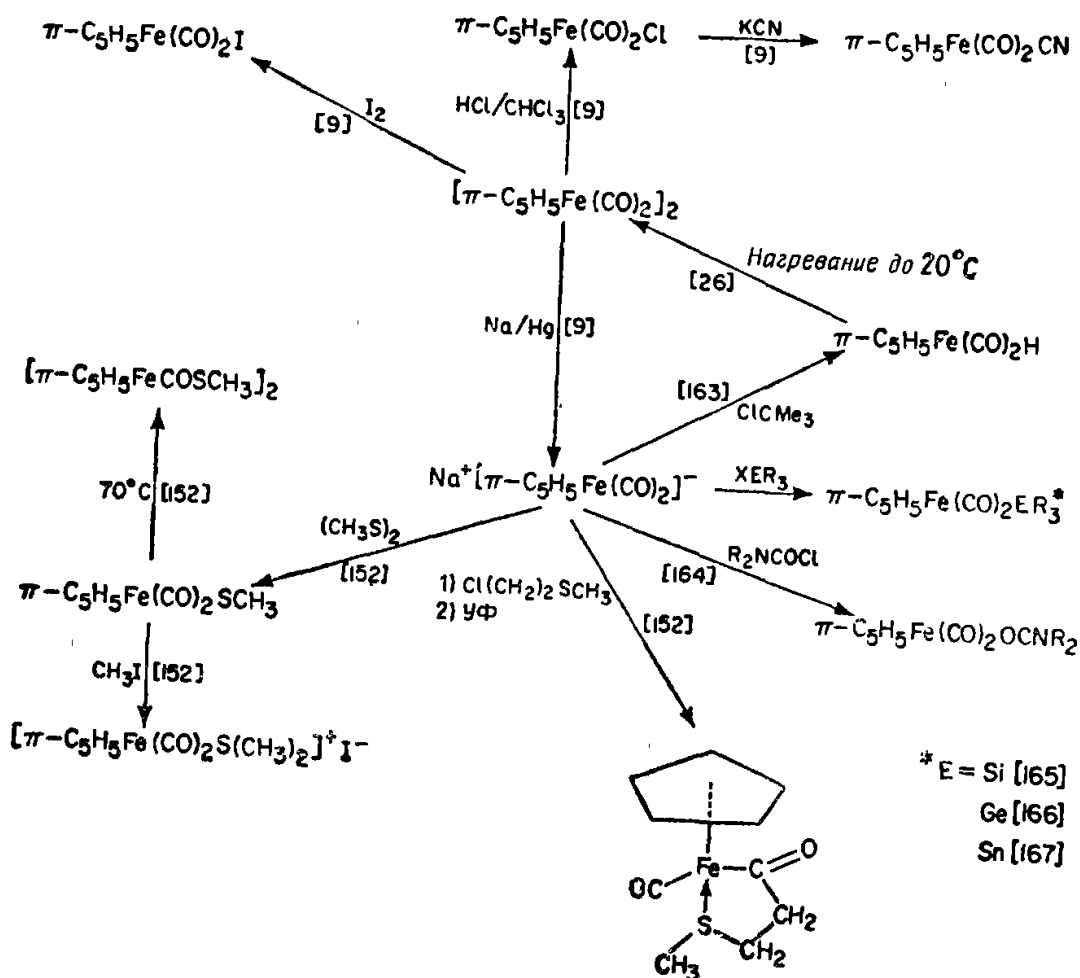
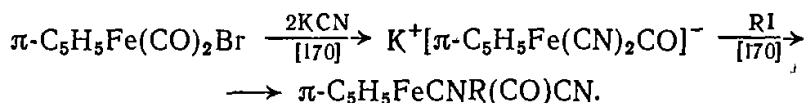


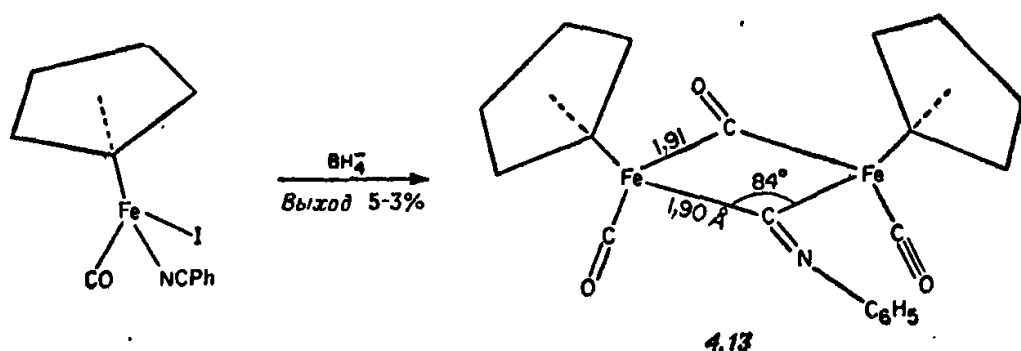
Рис. 32. Типичные реакции π -циклопентадиенилкарбонильных комплексов железа (X = галоген, R = алкил или арил).

да от кольца к металлу и одновременным отщеплением группы CO в гидрид $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$ (разд. Б, а, г). Карбонильный

лиганд можно заместить на CN-группу; цианидное производное реагирует с алкилгалогенидами с образованием изонитрильных комплексов



Взаимодействие $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ с рядом серусодержащих лигандов дает комплексы состава π -циклопентадиенилжелезо — серусодержащий лиганд [174, 174a] (см. также рис. 32). Продолжительное кипячение $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ с серой приводит к образованию тетрамера 4.10a ($X = S$) [174б, 174в]. Изучены химические свойства большинства изонитрильных производных [171, 172]; особый интерес представляет комплекс 4.13, полученный восстановлением $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{CNC}_6\text{H}_5\text{I}$, который, по данным рентгеноструктурного исследования, содержит мостиковую изонитрильную группу [173, 174]. Для этого комплекса значение $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ равно 1704 см^{-1} , что соответствует азометиновой, а не цианидной группе



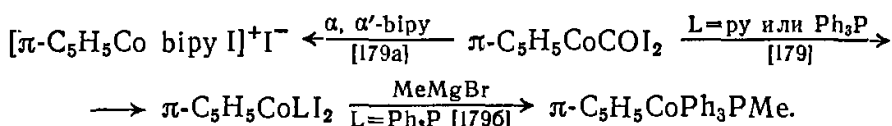
Мостиковые изонитрильные группы, по-видимому, также присутствуют в комплексе $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCNC}_6\text{H}_5]_2$.

г. Комплексы кобальта и родия

Комплекс $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, получающийся при экзотермической реакции $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с цикlopentadiеном, представляет собой маслообразный продукт красного цвета, неустойчивый к действию окислителей. Карбонильные группы в нем легко замещаются на другие лиганды; некоторые типичные реакции приведены на рис. 33.

Все соединения типа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2$, где $\text{M} = \text{Co}$, Rh или Ir , реагируют с иодом с образованием диодидов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})\text{I}_2$

[178, 179, 179a]. На схеме приведены некоторые дальнейшие реакции:



Взаимодействие $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ с бис-(трифторметил)дитиеном $(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2$ дает комплекс 4.13a, в котором серусодержащий

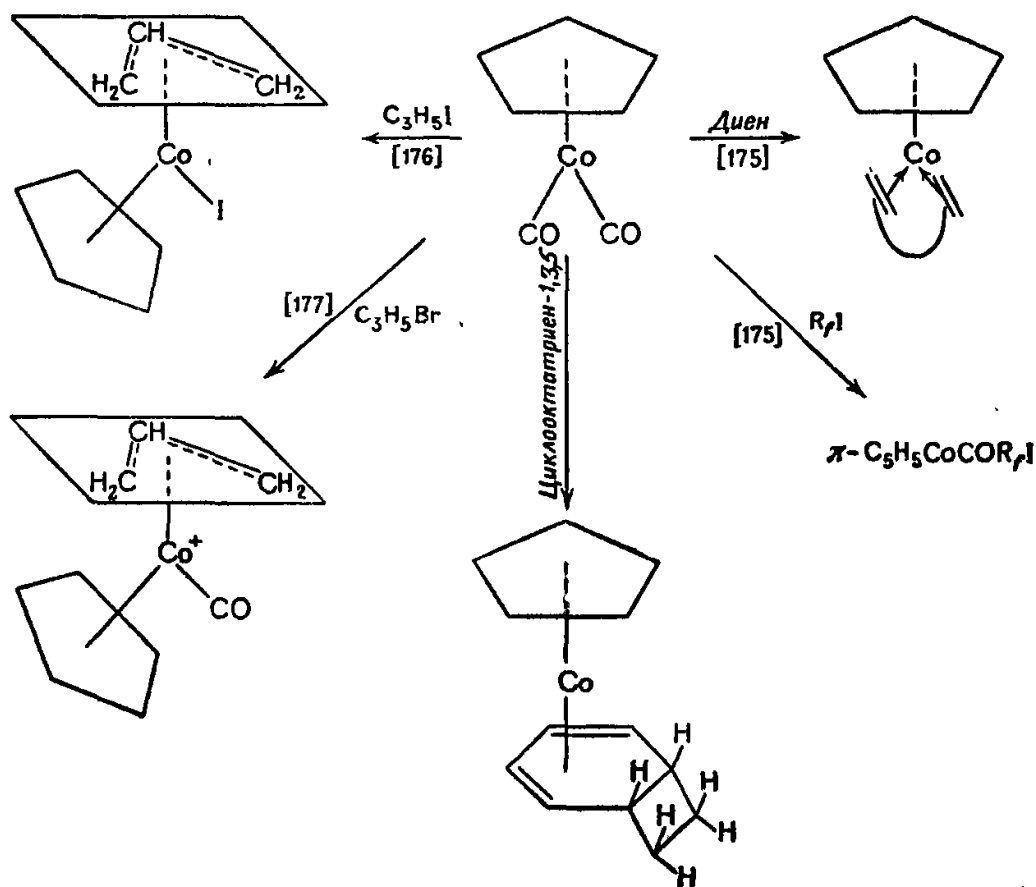
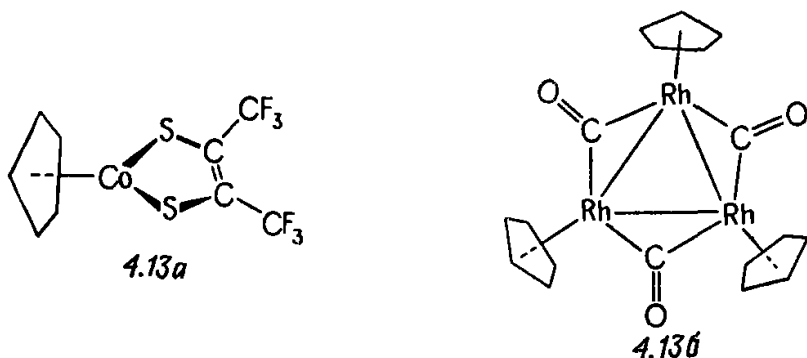


Рис. 33. Типичные реакции π -циклопентадиенилcobальтдидикарбонила.

лиганд действует как «дикетон» [179в]. При кипячении гексанового раствора $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ образуются два изомера состава $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoCO}]_3$ [162a]; соответствующий анион $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoCO}]^{2-}$ неизвестен. Комплекс родия состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$ необычен тем, что он имеет только мостиковые карбонильные группы. Чтобы этот комплекс подчинялся правилу 18 электронов, в нем должна быть связь $\text{Rh}-\text{Rh}$; рентгеноструктурное исследование

дование подтвердило это: длина связи Rh—Rh равна 2,68 Å (0,268 нм) [161a]. Продолжительное облучение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ дает тримерный комплекс, строение которого, определенное методом дифракции рентгеновских лучей [161б], приведено на схеме 4.13б.



д. Комплексы никеля и платины

Способ получения и строение комплексов $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ показаны на рис. 34. Для последнего комплекса была предложена вначале симметричная структура (рис. 34, а), поскольку дипольный момент молекулы равен нулю [180]; в дальнейшем она была подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа [181]. При описании строения этих комплексов необходимо привлекать понятие о многоцентровых связях карбонильных групп с атомом металла. По аналогии с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и на основании легкости замещения карбонильных групп на ацетиленовые лиганды было сделано предположение, что в димерном комплексе $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ мостиковые карбонильные группы обладают свернутой конформацией [182]. Указанное строение было подтверждено рентгеноструктурным анализом [161а]. Однако это соединение имеет очень небольшой дипольный момент в растворе; в ИК-спектрах паров обнаружена одна полоса колебаний $>\text{C}=\text{O}$. Возможно, в растворе молекула имеет centrosymmetric строение [180, 180б]. Замещение карбонильных лигандов в двухъядерном комплексе показано на рис. 34. Были сделаны безуспешные попытки выделить из раствора $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]^-$ [181а]. Димерный комплекс платины состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pt}_2(\text{CO})_2$, полученный при взаимодействии $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ с NaC_5H_5 в бензоле при 70°C , не содержит мостиковых карбонильных групп [183]. В спектре протонного магнитного резонанса этого комплекса, помимо расщепления протонов π -циклопентадиенильных колец на двух магнитных ядрах платины, имеются указания на существование связи Pt—Pt между двумя эквивалентными фрагментами $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{PtCO}$ [180б]. Таким образом, так

же как для $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$, в данном случае структура с концевыми карбонильными группами предпочтительнее, чем с мостиковыми.

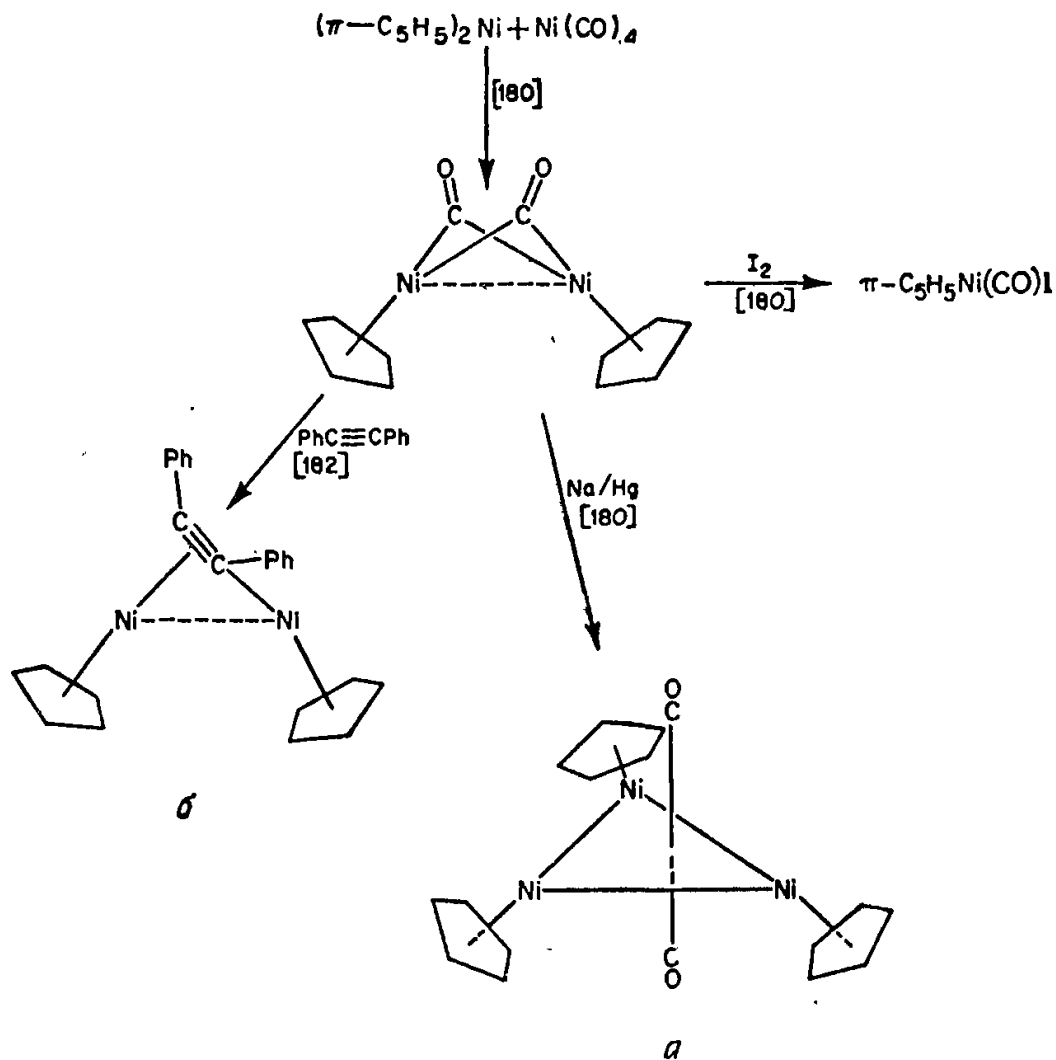


Рис. 34. Химические свойства некоторых π -циклопентадиенильных комплексов никеля. В комплексе *a* длины связей составляют: Ni—Ni 2,39 Å (0,239 нм); Ni — атом углерода кольца 2,12 Å (0,212 нм); Ni — атом углерода карбонильной группы 1,93 Å (0,193 нм) [181]. Строение комплекса *б* установлено методом рентгеноструктурного анализа [180a].

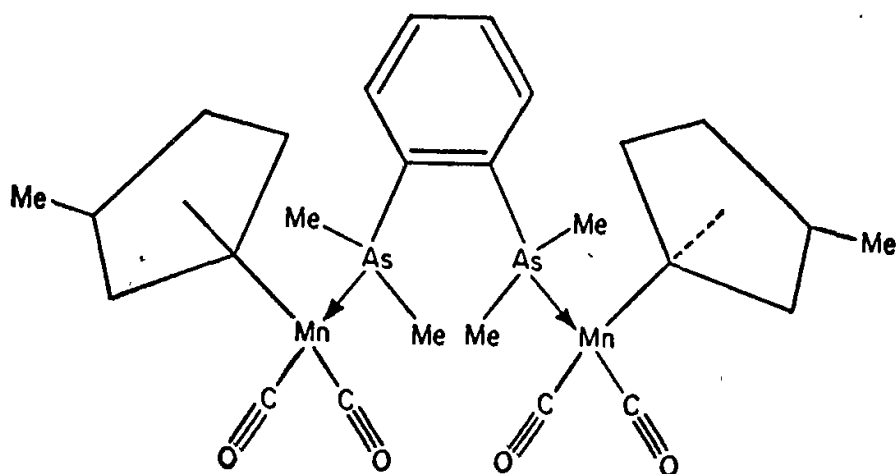
е. Замещение лигандов в π -циклопентадиенилмарганецтрикарбониле *)

Замещение карбонильных групп в комплексе $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ обычно происходит только при сильном УФ-облучении [184, 185]. Для этой реакции предложен механизм S_N1 , согласно которому

*) Эта тема подробно освещена в обзоре [185].

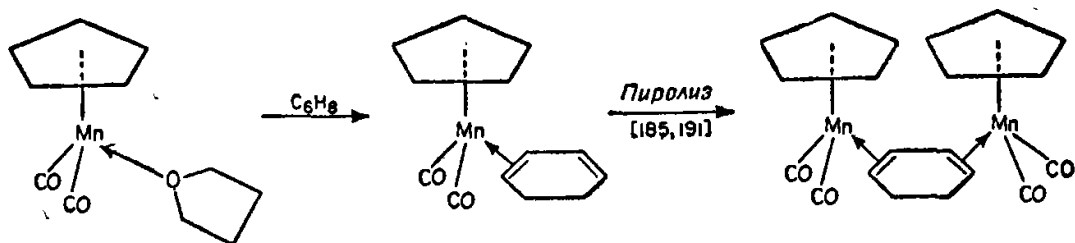
сначала происходит отщепление молекулы окиси углерода с образованием 16-электронного промежуточного комплекса $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$, к которому быстро присоединяется лиганд: Были выделены комплексы состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$, где $\text{L} =$ пиридин [186], пиперидин [187], трифенилфосфин [188], циклогексилизонитрил [184], тетрагидрофуран [184], этилен [190] и циклоолефины, например цикlopентен [185].

В отдельных случаях получены дизамещенные комплексы состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MnCOL}_2$, где $\text{L} =$ трифенилфосфин [188], бутadiен (действует как бидентатный лиганд) [191] и диметилсульфоксид [192]. Определена структура комплекса 4.14 [193], в котором имеется мостиковый диарсиновый лиганд $o\text{-(Me}_2\text{As)}_2\text{C}_6\text{H}_4$



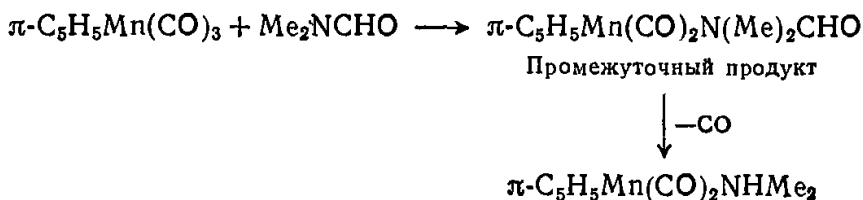
4.14

Циклогексадиен-1,3 в отличие от бутadiена не может быть бидентатным лигандом по отношению к одному и тому же атому марганца, и, как видно из следующей схемы, он ведет себя как монодентатный или как мостиковый лиганд [189]

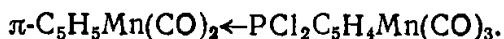


Очевидно, различие в поведении этих двух олефинов как лигандов определяется стерическими факторами.

Представляет интерес реакция $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ с диметилформамидом, в результате которой в промежуточном соединении происходит декарбонилирование и образуется комплекс с диметиламином в качестве лиганда [185]



Замещение всех трех карбонильных групп в $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ было достигнуто в реакции с бензолом, в результате которой получают сандвичевый комплекс смешанного типа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ [185]. Взаимодействие $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ с PCl_3 приводит к продукту замещения атома водорода в π -циклопентадиенильном кольце $\pi\text{-Cl}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$. Однако при проведении этой реакции в присутствии AlCl_3 выделяют двухъядерный комплекс, для которого предложена [184а] следующая формула:



В данном случае карбонильный лиганд замещается без действия ультрафиолетового облучения.

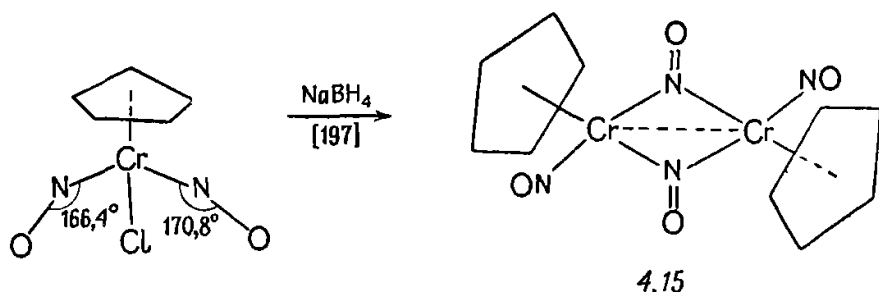
Наконец, интересно отметить, что взаимодействие $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ с SbCl_5 приводит к выпадению в осадок неустойчивого красного продукта, который, по-видимому, содержит 17-электронный катион $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ [184б].

Е. π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛНИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Оксид азота, подобно π -аллильной группе, является трехэлектронным лигандом. Известен ряд устойчивых π -циклопентадиенилнитрозильных комплексов; получение некоторых из них показано на рис. 30 и 32. Хорошо охарактеризованы комплексы состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MNO}$, где $\text{M} = \text{Ni}$ [28], Pd [194] и Pt [195]. Анализ микроволнового спектра комплекса никеля свидетельствует о centrosymmetричном строении (рис. 28) [196]. Небольшая длина связи $\text{Ni}-\text{N}$ $1,676 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ($0,1676 \pm 0,002 \text{ нм}$) в этой молекуле указывает на значительную кратность связи; в динитрозильном комплексе $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ [196а] также имеется короткая связь $\text{Cr}-\text{N}$, равная $1,72 \text{ \AA}$ ($0,172 \text{ нм}$).

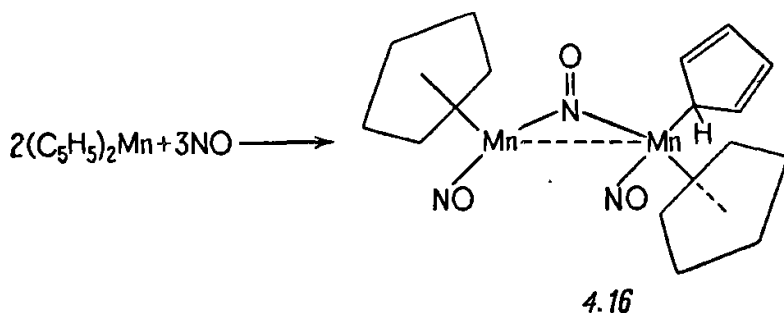
Интересный комплекс, содержащий мостиковые нитрозильные группы, был получен при восстановлении соответствующего

хлорида



В ИК-спектре комплекса 4.15 полосы колебаний концевых нитрозильных групп соответствуют частоте 1672 см^{-1} , в то время как частоты мостиковых нитрозильных групп находятся при 1505 см^{-1} [197, 198]. Известны близкие по составу комплексы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CrNOX}]_2$, где мостиковым лигандом может быть, например, атом иода или Me_2N [198а, 198в]. В растворах некоторых нитрозильных комплексов происходит *цис-транс*-изомеризация, аналогичная обсужденной на примере димерных карбонильных соединений железа [198а].

При восстановлении катиона $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$ [28] получается фиолетовый комплекс $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2$, который, очевидно, также содержит мостиковые нитрозильные группы [198]. При УФ-облучении этого соединения выделено черное вещество совершенно неожиданного состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_6\text{Mn}_6(\text{NO})_8$ [197]. Впервые предположение о наличии мостиковой нитрозильной группы было сделано для комплекса марганца 4.16 [199]

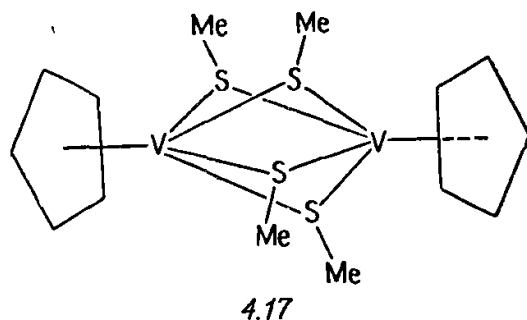


Получены также полимерные комплексы состава $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})_2]_n$ [198б].

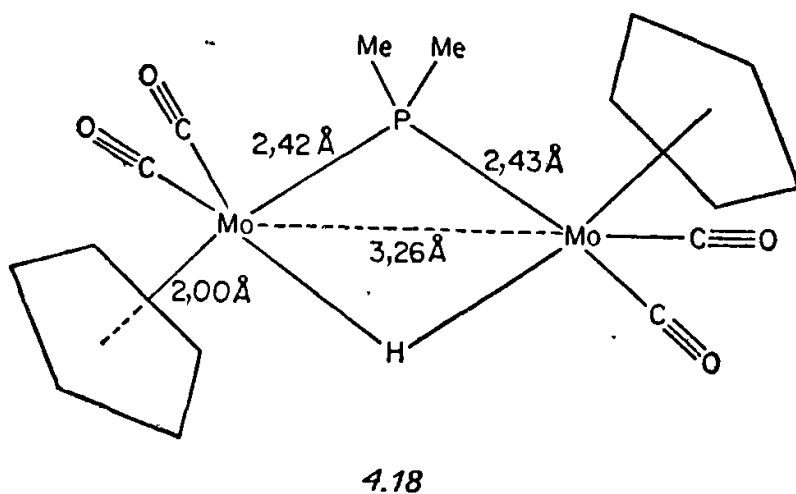
Ж. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ДВУХЪЯДЕРНЫХ π-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ, СОДЕРЖАЩИХ МОСТИКОВЫЕ ЛИГАНДЫ

Выше было показано, что CO, NO и изонитрильные группы могут быть как мостиковыми, так и концевыми лигандами. Из реакций, приведенных на рис. 37, видно, что кислород также

может выступать в качестве либо линейного, либо изогнутого мостикового лиганда. Известен ряд комплексов, содержащих серу в качестве мостикового лиганда [200—203] (см. также рис. 30 и 32); необычным примером таких комплексов является парамагнитный комплекс ванадия (4.17) черного цвета [200]

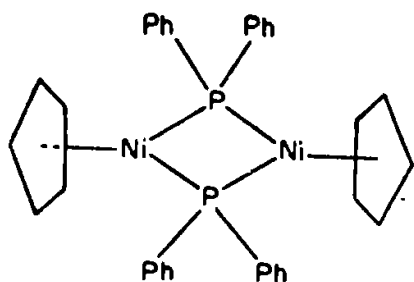


Магнитный момент этого комплекса соответствует менее чем одному неспаренному электрону, что свидетельствует о существовании в нем некоторого взаимодействия металл — металл. При отсутствии такого взаимодействия формально следовало ожидать, что магнитный момент комплекса будет соответствовать двум неспаренным электронам. В π -циклопентадиенилметалл-карбонильных комплексах хорошо известны в качестве мостиковых фосфиновые и арсиновые лиганды [204—206]. Большой интерес представляют результаты рентгеноструктурного анализа комплекса 4.18; предполагается, что мостиковый атом водорода связан симметрично с двумя атомами молибдена [207]



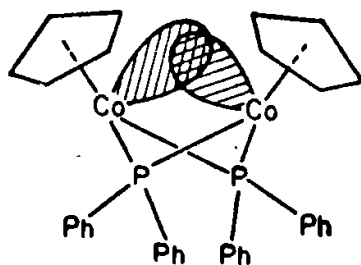
Строение ди- μ -дифенилфосфиновых комплексов 4.18a и 4.18b подтверждает, что спаривание спинов в них происходит за счет образования связи металл — металл. Комплекс никеля 4.18a

плоский, атом металла подчиняется правилу 18 электронов. Однако аналогичное соединение кобальта 4.18б подчиняется этому правилу, только если предположить существование связи металл — металл. Далее, молекула должна быть парамагнитной, если бы не происходило спаривания спинов в результате образования связи металл — металл или по какому-либо другому механизму. Из структуры 4.81б видно, что длина связи Co—Co равна 2,56 Å (0,256 нм) и молекула не имеет центра симметрии. Различия в строении диамагнитных соединений 4.18а и 4.18б говорят о том, что в последнем случае спаривание спинов происходит вследствие образования связи Co—Co; возможно, эта связь изогнута, как показано на схеме [207а]



Ni—Ni 3,36 Å

4.18а



Co—Co 2,56 Å

4.18б

Интересно было бы узнать, какое строение будут иметь неизвестный однозарядный анион комплекса 4.18б и изoeлектронный катион 4.18а: будут ли они иметь структуры, промежуточные между 4.18а и 4.18б?

3. π-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ*)

Опыт показывает, что в тех случаях, когда с атомом металла в бис-π-циклопентадиенильных комплексах связаны другие лиганды, плоскости колец становятся непараллельными (рис. 35). При рассмотрении комплексов с «наклоненными» пятичленными кольцами в терминах метода молекулярных орбиталей считают, что сила связи металл — кольцо изменяется мало, если угол между металлом и центрами колец находится в пределах 135—180° (2,36—3,14 рад). Предполагают также, что в таких комплексах появляются три взаимно ортогональные орбитали, кото-

*) По химии гидридных комплексов металлов написаны обзоры [208, 209].

рые лежат в плоскости xy и направлены в сторону, противоположную кольцам (рис. 35). Если бы молекула ферроцена имела строение с наклоненными кольцами, то должна была произойти такая перегруппировка трех пар электронов с несвязывающих орбиталей [разд. Б, б, 3], в результате которой в плоскости xy появились бы три орбитали с тремя парами электронов. При растворении ферроцена и рутеноцена в сильно кислых средах, например в $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в спектрах ПМР появляется сигнал протона в сильном поле; по мнению авторов, это означает, что протон связан с атомом металла [87]. Предполагаемое строение образующихся при этом катионов $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}]^+$ показано на рис. 35. Оказалось, что осмоцен — гораздо более слабое основание, поскольку в тех же самых условиях не удалось наблюдать сигнала в сильном поле. Структура с наклоненными кольцами была также предложена для гидрида рения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$. В соответствии с предположением, что в плоскости xy должны быть еще свободные электронные пары, этот гидрид легко протонируется с образованием дигидридного катиона $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2]^+$ [6]. Основность нейтрального гидрида рения сравнима с основностью аммиака [6]. Дальнейшего протонирования с образованием тригидрида $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_3]^{2+}$ не происходит, очевидно, вследствие того, что положительный заряд делает монокатион слишком слабым основанием. Основные свойства $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ проявляются также в образовании комплекса с BF_3 состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Re}(\text{H})\text{BF}_3$ [211]. Золотисто-желтый гидрид технеция $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TcH}$ также является основанием и протонируется с образованием дигидридного катиона [211a].

В дигидридах состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$, где $\text{M} = \text{Mo}$ и W , остается одна свободная пара электронов, и в соответствии с этим они легко дают при протонировании тригидридные катионы $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_3]^+$ [212], а также аддукты состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2 \cdot \text{AlMe}_3$ [212a]. Наконец, согласно приведенному выше анализу в терминах МО, нейтральный тригидрид тантала состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ не имеет свободных электронных пар и не протонируется в кислых средах.

Дальнейшие подтверждения правильности предложенного строения гидридов были получены из результатов рентгеноструктурного анализа комплекса молибдена $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ (рис. 35) [213] и при исследовании спектров протонного магнитного резонанса, которые показали, что сигналы атомов водорода в спектрах тригидридных комплексов образуют системы спинов A_2B и, следовательно, неэквивалентны [212].

Вышеприведенные рассуждения можно распространить на комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{R}$, если принять, что три карбонильные группы имеют стерические и электронные эффекты, такие

же, как и π -циклопентадиенильная группа *). В таком случае следует ожидать появления у металла свободных электронных пар, способных к дополнительному взаимодействию (рис. 35). Действительно, было найдено, что в сильно кислых растворах происходит протонирование с образованием гидридного катиона состава $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{RH}]^+$, где $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{CH}_3$.

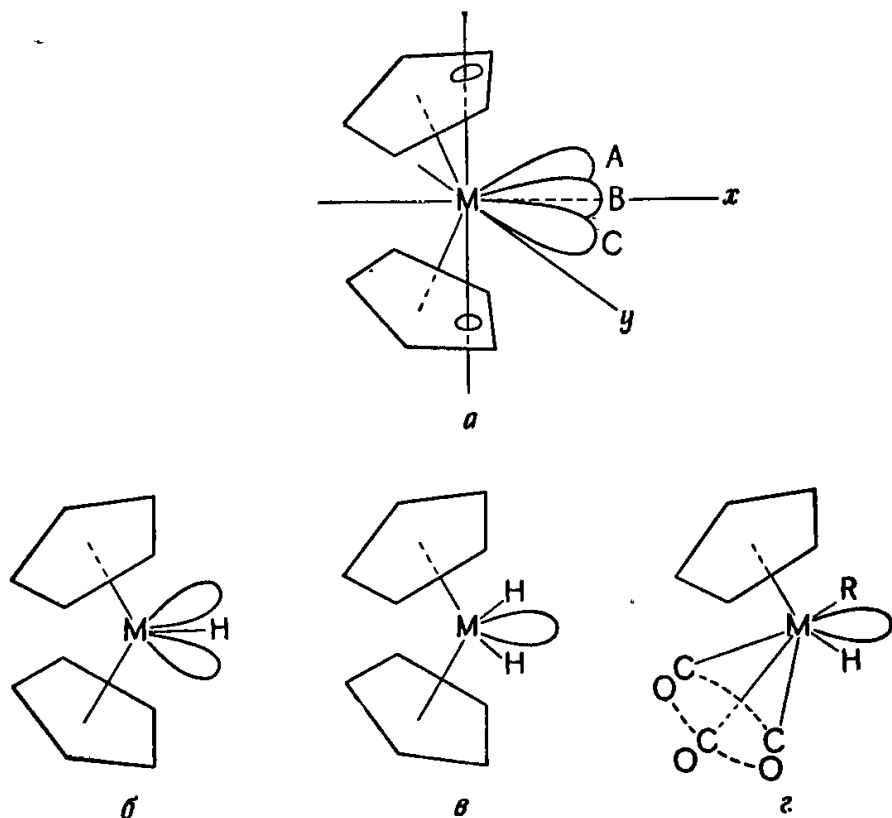
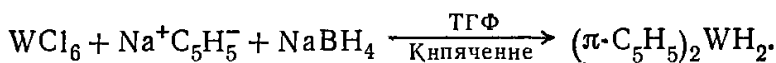


Рис. 35. Структура π -циклопентадиенилгидридных комплексов.

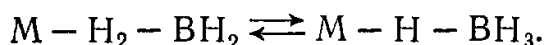
a — строение *бис*- π -циклопентадиенильных комплексов с „наклоненными“ кольцами; показаны три несвязывающие орбитали, лежащие в плоскости *xy*; *б* — предполагаемые структуры $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]^+$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$; *в* — структура $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ [213], аналогичное строение предполагают для $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2]^+$; *г* — схематическое изображение строения комплексов $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3(\text{R})\text{H}]^+$, показывающее их родство с *бис*- π -циклопентадиенильными комплексами.

Известно большое число комплексов, которые вступают в реакции протонирования [214]. Обсуждавшиеся ранее нейтральные *бис*- π -циклопентадиенилгидриды получают из галогенидов металлов, циклопентадиенида натрия и борогидрида натрия в ТГФ [212, 215], например



*) Предположение ни на чем не основано, скорее, наоборот, группа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ обладает π -донорным, а три CO -группы — сильным π -акцепторным характером. — *Прим. ред.*

Мономерные дигидриды состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$, где $\text{M} = \text{Ti}$, Zr или Hf , неизвестны; однако спектры ЭПР подтверждают существование парамагнитного димера $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}-\mu\text{-H}]_2$ (гл. 9, Ж, в) и полимерного соединения циркония состава $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrH}_2]_n$ [215а]. Последнее соединение и моногидрид $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrH}(\text{BH}_4)$ получают при действии триметиламина на диборогидрид $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$. Интересно, что спектр протонного магнитного резонанса $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ показывает, что атомы водорода в группе BH_4 , по-видимому, эквивалентны так же, как в группе $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (в противоположность диборану) [215б]. Для объяснения этого наблюдения можно предположить следующее равновесие:

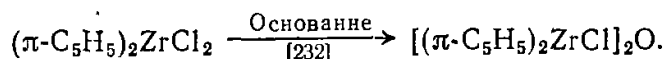
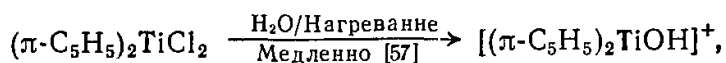


И. ГАЛОГЕНИДЫ, ОКСИГАЛОГЕНИДЫ И ОКСИ π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМЕТАЛЛОВ

Комплексы этого типа характерны для металлов IV—VIII групп в высоких состояниях окисления. Универсальный характер π -циклопентадиенильного лиганда проявляется в образовании комплексов с переходными металлами в широком диапазоне окисленных состояний центрального иона металла (ср. с таким лигандом, как CN^-).

Известные в настоящее время галогенсодержащие π -циклопентадиенильные комплексы приведены в табл. 16. Большинство из них получают прямой реакцией галогенида металла с каким-либо ионным циклопентадиенилирующим реагентом (разд. Б, а). Отдельные более специфические способы получения обсуждаются в соответствующих местах данного раздела.

Большинство *бис*- π -циклопентадиенилметаллгалогенидов устойчивы термически до 200°C и не окисляются в отсутствие влаги воздуха. Эти соединения гидролизуются и превращаются в соответствующие оксигалогениды значительно медленнее, чем простые галогениды соответствующих металлов. Так, быстрый гидролиз тетрахлоридов титана и циркония существенно отличается по скорости от следующих реакций циклопентадиенильных производных:



Моно- π -циклопентадиенилметаллгалогениды обычно гидролизуются легче и менее устойчивы к нагреванию, чем *бис*- π -циклопентадиенилгалогениды.

IV группа	V группа	VI группа	Другие группы
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2^a$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ Т. пл. $\geq 80^\circ\text{C}$. Зеленый [34, 35, 216, 217, 245] $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiX}_3^e$ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2$ Голубой [219] $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2^3$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrX}_3^k$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HfCl}_2$ Т. пл. 236°C [220]	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VX}_2^b$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VX}^d$ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VX}_3^ж$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbX}_3^л$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaX}_3^н$	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CrX}_3]^-^в$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoX}_2^и$ $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoX}_2]^+^м$ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoCl}_4$ Красный [256] $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WX}_2^o$ $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WX}_2]^+^п$	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReX}_2]^+^г$ $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{OsI}]^+$ Желтый [99] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhBr}_2]_x$ Темно-красный [222] $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ Коричневый [221]

^a X = F, желтый [253]; Cl, т. пл. 287°C с разл., красный [218, 223, 224, 253]; Br, т. пл. 309°C с разл., красный [56, 223, 253]; I, т. пл. 317°C пурпурный [223, 253].

^b X = Cl, т. пл. 250°C , зеленый [56, 253]; Br, зеленый [56, 253].

^в X = Cl, [255]; Br [255].

^г X = Cl, красный; Br, красный; I, зеленый [257].

^д X = Cl, т. пл. 206°C с разл., голубой [250, 252]; Br, т. пл. 221°C , голубой [252]; I, т. пл. 214°C , зеленый [252].

^е X = Cl, т. пл. 216°C , оранжевый [20, 223, 225—228, 229а, 237, 238]; Br, т. пл. 175°C , оранжевый [223]; I, т. пл. 184°C , красный [223].

^ж X = Cl, т. пл. 160°C с разл., фиолетовый [250]; Br, зеленый [250].

^з X = Cl, т. пл. 244°C , бесцветный [229, 230]; Br, т. пл. 260°C с разл., желтый [20, 56, 253]; I, т. пл. 299°C , желтый [20].

^и X = Cl, т. пл. 250°C , зеленый [257]; Br, т. пл. 250°C с разл., зеленый [257]; I, т. пл. 250°C , зеленый [257].

^к X = Cl, т. пл. 238°C с разл., кремовый [20]; Br, т. пл. 274°C , желтый [20]; I, т. пл. 133°C , красный [20].

^л X = Cl, коричневый [231]; Br, т. пл. 280°C , коричневый [253].

^м X = Cl, зеленый [257]; Br [257].

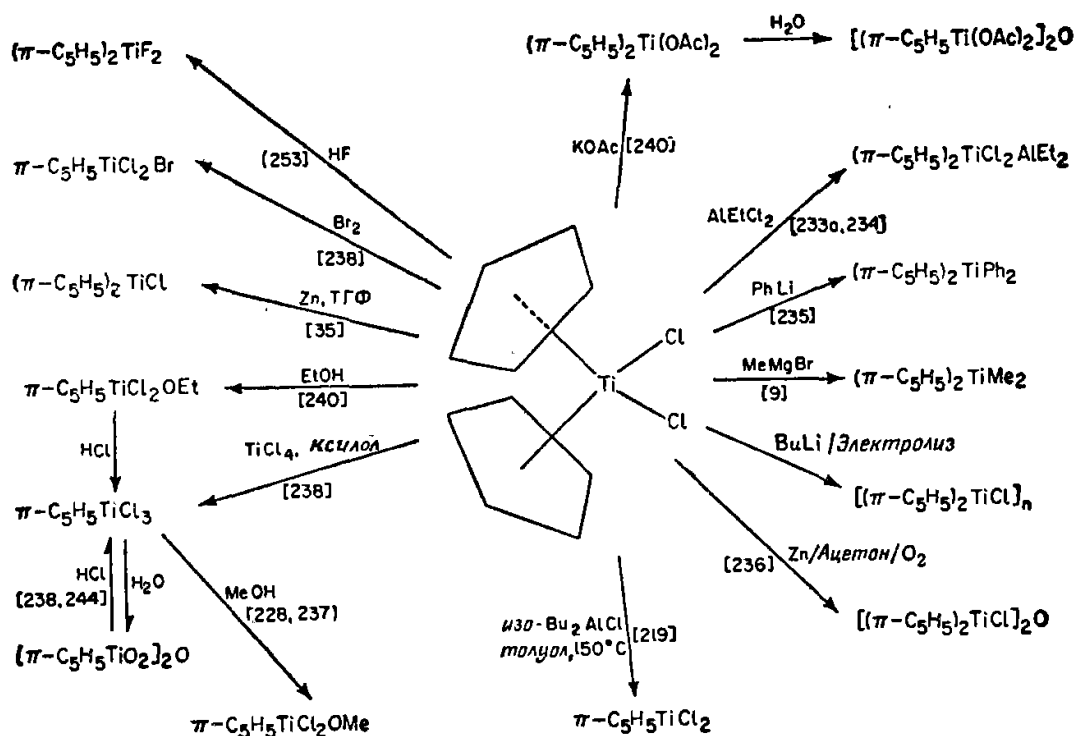
^н X = Cl, [231]; Br, т. пл. 260°C с разл., коричневый [253].

^о X = Cl, т. пл. 250°C с разл., зеленый; Br, т. пл. 250°C с разл., зеленый; I, т. пл. 250°C с разл., зеленый [257].

^п X = Cl, красный; Br, пурпурный [257].

а. Химические свойства π -циклопентадиенилтитангалогенидов и родственных соединений

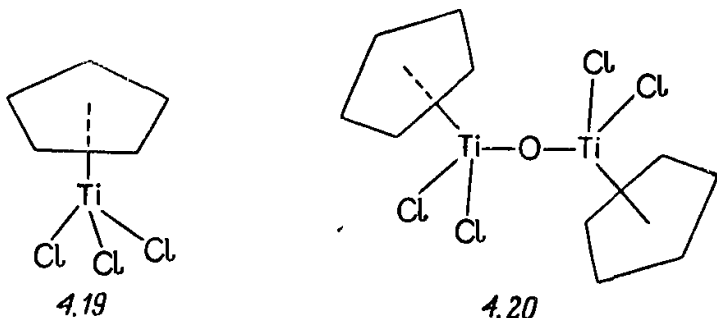
Химические свойства комплекса $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ изучены довольно подробно, так как он легко получается [233], устойчив и



Р и с. 36. Типичные реакции π -циклопентадиенилтитангалогенидов.

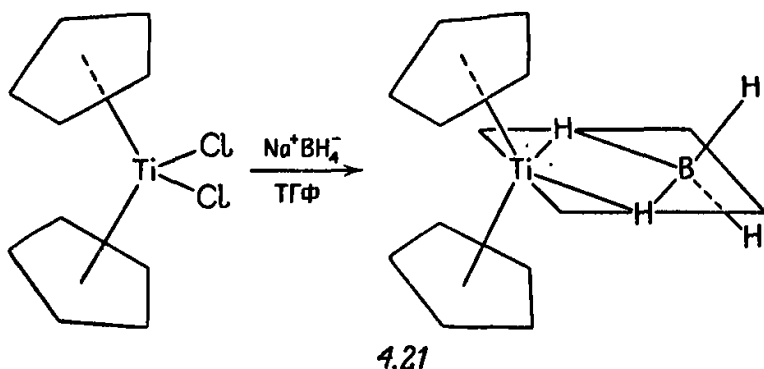
представляет интерес как составная часть катализаторов циглеровского типа (гл. 9, Г, в). На рис. 36 приведены реакции этого комплекса и его производных. Высокий дипольный момент 6,5 Д ($21,45 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и результаты рентгеноструктурного исследования [242] подтверждают строение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с наклонным положением колец. Красные кристаллы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ устойчивы в отсутствие влаги воздуха; при растворении в воде вещество гидролизуеться полностью с образованием катиона $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOH}]^+$ [242а]. Дигалогениды $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ легко обменивают галогенные лиганды на другие анионы; этим способом были получены комплексы состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiL}_2$, где $\text{L} = \text{NCO}^-$, NCS^- [242б], SCN^- , N_3^- [242в] и SR^- [242г, 242в]. Комплексы с тиолами получают из дисульфидов RSSR или из RSH и триэтиламина [242д].

Строение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ (4.19) установлено методом рентгено-структурного анализа [242, 243]. Известны алкоксипроизводные



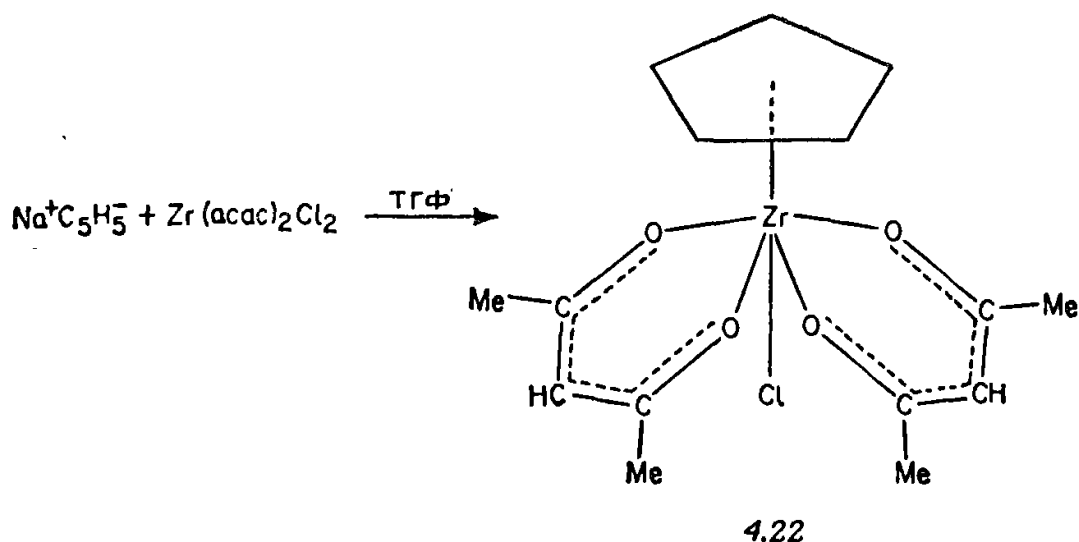
моноциклопентадиенилтитана состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{OEt})_3$ [238—241]. Масс-спектры ряда соединений состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiY}_3$, где Y — галоген или алкокси-группа, подтверждают значительную степень ионности связи $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{—Ti}$ [238]. При гидролизе $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ образуется соединение состава $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2]_2\text{O}$ (4.20). В кристаллической структуре этого комплекса [243, 244] имеется линейный фрагмент Ti—O—Ti ; вычисленная длина связи Ti—O короче ожидаемой для простой ковалентной связи [1,78 Å (0,178 нм) вместо $\sim 1,92$ Å (0,192 нм)].

При восстановлении комплексов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$, где $\text{M} = \text{Ti}$ или Zr , борогидридом натрия образуются парамагнитные темно-голубые комплексы с мостиковыми атомами водорода, например соединение титана 4.21 [245]



Интересно, что измерения магнитной восприимчивости димера $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}]_2$ свидетельствуют о наличии равновесия между синглетным и триплетным состояниями. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости аналогична найденной для ацетата меди(II). Полагают, что димерное соединение титана имеет мостиковые атомы хлора и, как в ацетате меди(II), спаривание спинов атомов Ti(III) происходит в результате об-

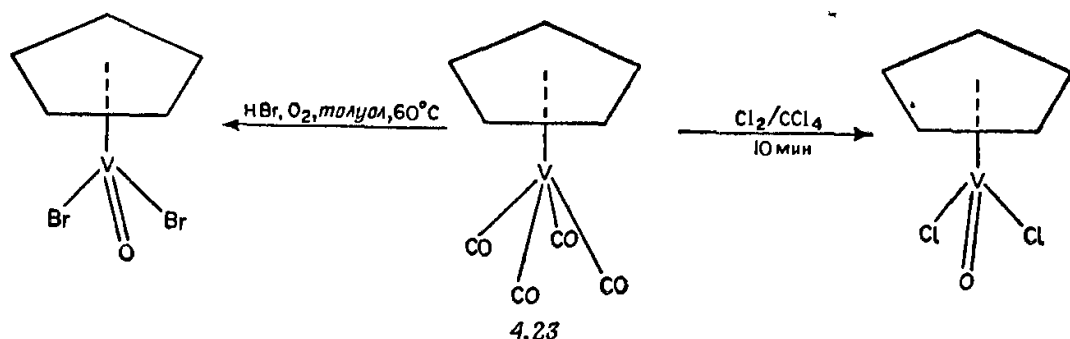
разования связи Ti—Ti [245a]



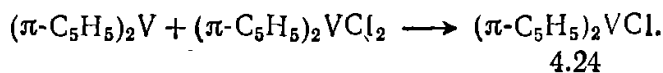
Известен ряд бис- π -циклопентадиенильных комплексов циркония, аналогичных рассмотренным выше комплексам титана; в частности, был охарактеризован мостиковый оксигалогенид $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}]_2\text{O}$ [229, 246]. Описан необычный комплекс с ацетилацетоном 4.22 [247]. Известен сходный с ним комплекс хрома состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{acac})\text{Br}$ [248]. Получены борогидридные комплексы циркония: $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-}\mu\text{-(BH}_4)_2$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl-}\mu\text{-BH}_4$ [249].

б. Комплексы ванадия, ниобия и тантала

Галогениды и оксигалогениды π -циклопентадиенилванадия получают из π -циклопентадиенилванадийтетракарбонила 4.23 [250, 251]



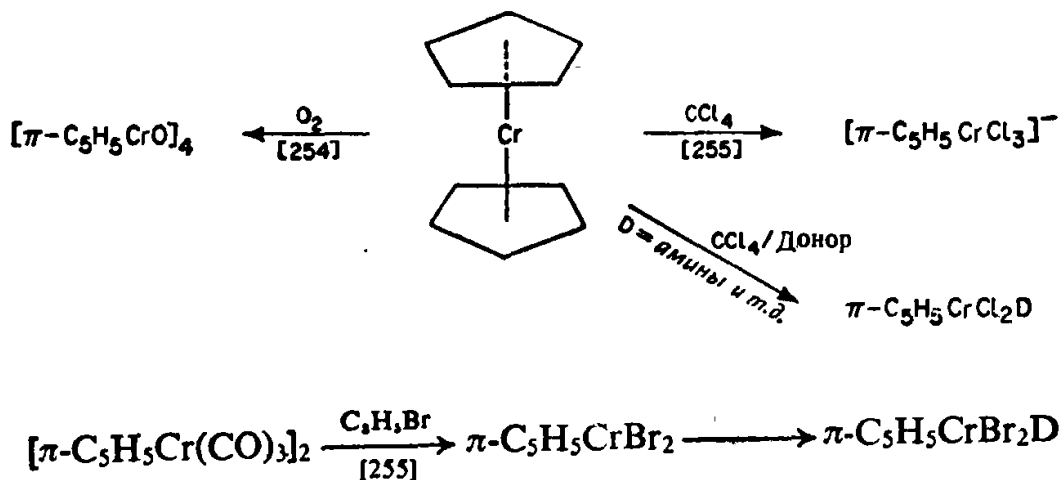
бис- π -Циклопентадиенилванадий(III)хлорид 4.24 образуется в результате следующей реакции диспропорционирования [252]:



Оказалось, что комплексы состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_3$, где $\text{M} = \text{Nb}$, Ta , легко гидролизуются [117]; по аналогии с катионами $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoX}$ можно предполагать, что эти соединения имеют солеобразный характер, например $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaX}_2]^+\text{X}^-$.

в. Комплексы хрома, молибдена и вольфрама

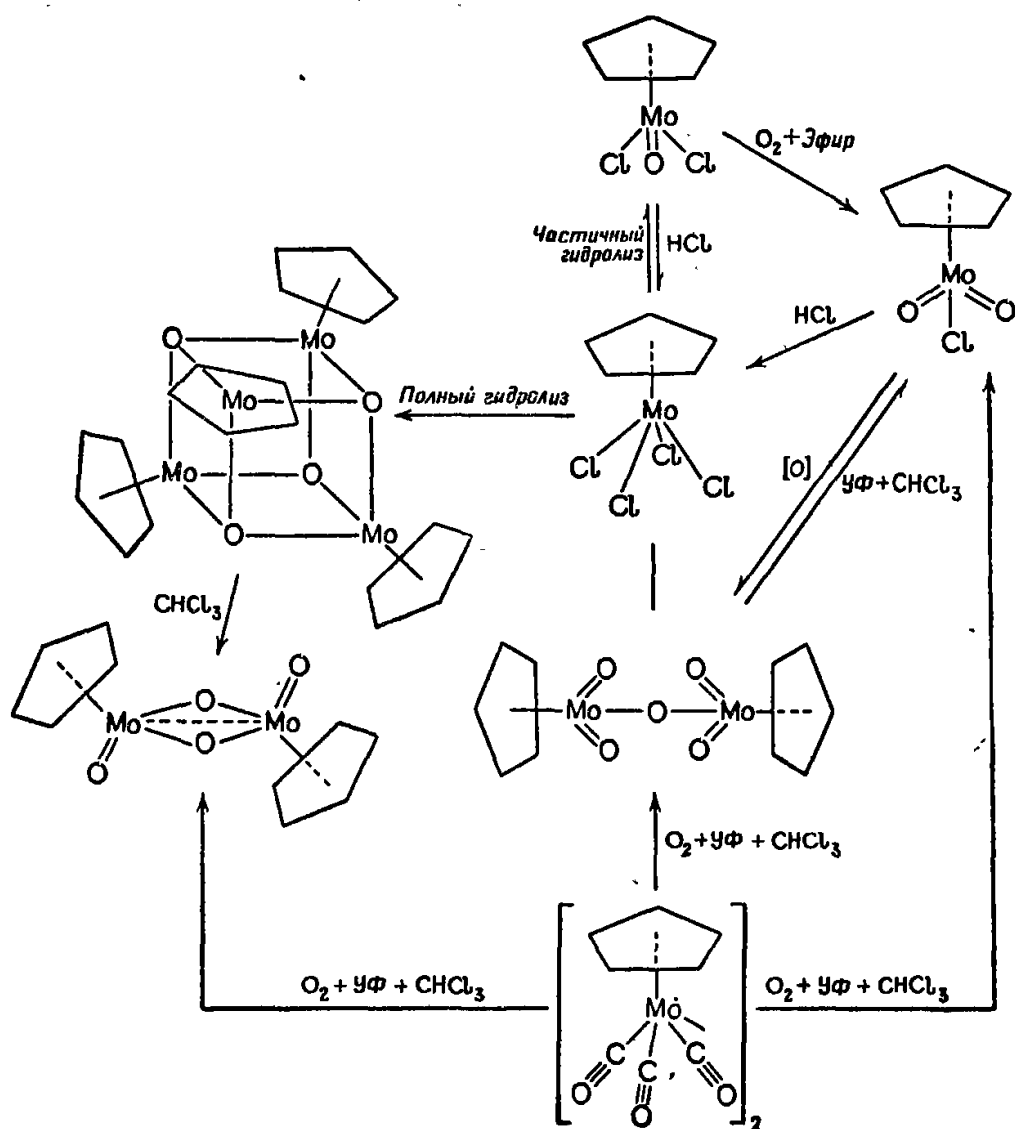
Галогенные и кислородсодержащие комплексы π -циклопентадиенилхрома были получены методами, отличающимися от рассмотренных до сих пор.



Молибден образует π -циклопентадиенилметаллоксигалогениды как в состоянии окисления +5, так и +6; получен также легко гидролизующийся красный тетрагалогенид состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoCl}_4$ [256]; известно несколько окислов π -циклопентадиенилмолибдена (рис. 37). Необходимо отметить устойчивость фрагмента $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{—Mo}$ в этих соединениях. Так, комплекс $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoO}_2]_2\text{O}$ устойчив к действию кислорода даже при УФ-облучении. Строение, предложенное для димера $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoO—}\mu\text{—O}]_2$ (рис. 37), подтверждено определением кристаллической структуры его серусодержащего аналога состава $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoO—}\mu\text{—S}]_2$. Это соединение имеет строение, аналогичное предполагаемому для $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoO—}\mu\text{—O}]_2$, с двумя мостиковыми атомами серы вместо атомов кислорода; длина связи Mo—Mo 2,9 Å (0,29 нм) [256a]. Аналогичные кислородсодержащие комплексы вольфрама неизвестны.

Описаны бис- π -циклопентадиенилгалогениды Mo и W в состоянии окисления +4 и +5 [257]. При комнатной температуре парамагнитные комплексы $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2]^+$ дают хорошо разрешенный спектр ЭПР, в котором наблюдается сверхтонкое расщепление, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с ядром металла и двумя атомами галогена. Не было обнаружено тонкой структуры, характерной для взаимодействия

неспаренного электрона с атомами водородов C_5H_5 -колец, что указывает на малое время нахождения неспаренного электрона на кольцах. При взаимодействии галогенидов состава $(\pi-C_5H_5)_2MCl_2$, где $M = Mo$ или W , с H_2S в водных растворах



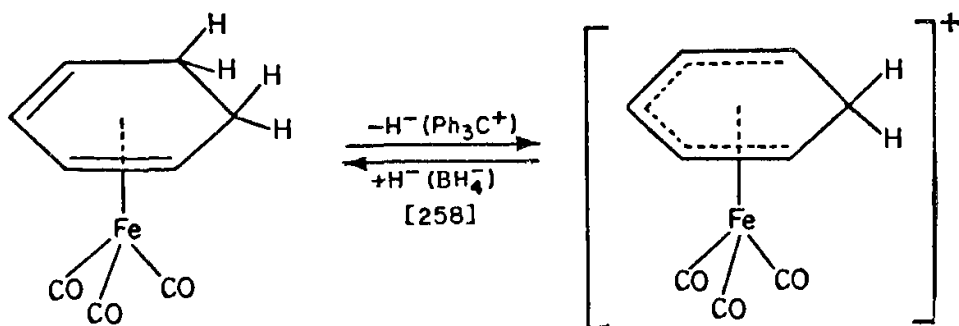
Р и с. 37. Окиси и оксигалогениды π -циклопентадиенилмолибдена [256].

щелочей образуется желтое кристаллическое соединение $(\pi-C_5H_5)_2M(SH)_2$, содержащие гидросульфид в качестве лиганда [258a]. Известно много других серу- и кислородсодержащих комплексов общей формулы $(\pi-C_5H_5)_2ML_2$, где $M = Mo$ или W и $L = SR$, $OCOR$, а L_2^{2-} представляет собой $[S_2C_2(CN)_2]^{2-}$, $[-SCH_2COO-]^{2-}$, $[o-O_2C_6H_4]^{2-}$ или $[-NHCH_2CH_2S-]^{2-}$ [258a].

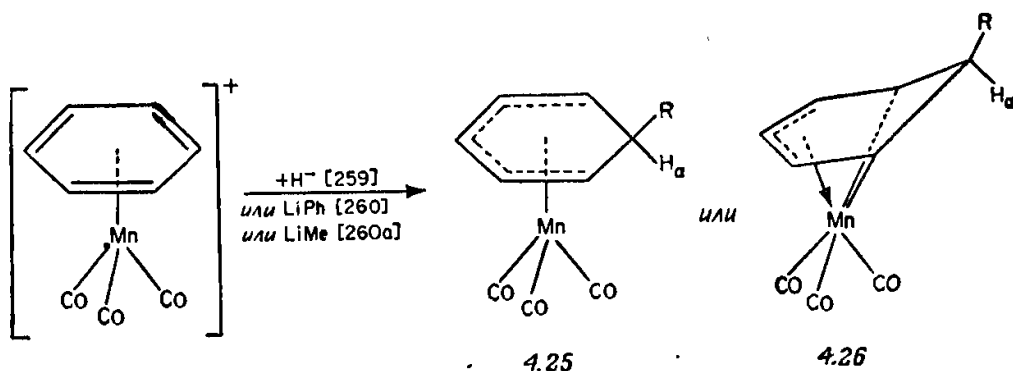
К. ДРУГИЕ ПЯТИЭЛЕКТРОННЫЕ ЛИГАНДЫ

а. π -Циклогексадиенильные комплексы

π -Циклогексадиенильные комплексы металлов образуются при отщеплении гидрид-иона от нейтральных комплексов металлов с помощью трифенилметилборофторида



или при нуклеофильном присоединении гидрид-иона или аниона $C_6H_5^-$ к катионам ареновых комплексов металлов

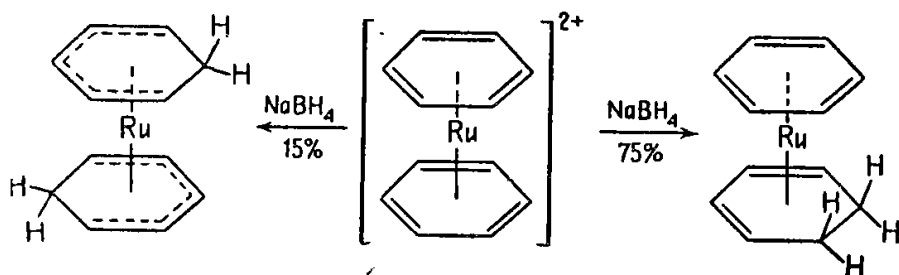


По аналогии с замещенными циклопентадиеновыми комплексами считают, что присоединяющаяся нуклеофильная группа занимает экзо-положение (гл. 3, В, б).

Можно было ожидать, что при восстановлении катиона $[\pi-C_5H_5FeC_6H_6]^+$ борогидридом натрия получится производное циклопентадиена, но на самом деле продуктом восстановления является циклогексадиенильный комплекс $\pi-C_6H_7Fe-\pi-C_5H_5$ [261].

Восстановление катиона $[(\pi-C_6H_6)_2Re]^+$ борогидридом натрия дает смешанный аренициклогексадиенильный комплекс $\pi-C_6H_6Re-\pi-C_6H_7$ [260]; в то же время при восстановлении ка-

тиона дибензолрутения получается смесь продуктов [260], показанных на следующей схеме:

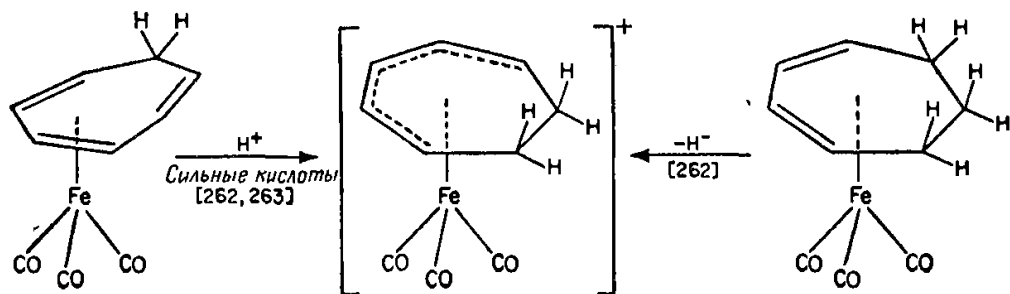


В ИК-спектрах большинства циклогексадиенильных комплексов имеется интенсивная полоса в области $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса по аналогии с цикlopentadiеновыми комплексами отнесена к колебаниям экзо-C—H $_{\alpha}$ -связи. В то же время эта характеристическая полоса отсутствует в спектре катиона $[\pi\text{-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$; возможно, что в этом случае в отличие от остальных исследованных примеров положительный заряд на атоме железа препятствует взаимодействию свободных электронных пар металла с атомом углерода метиленовой группы (гл. 7, В, в).

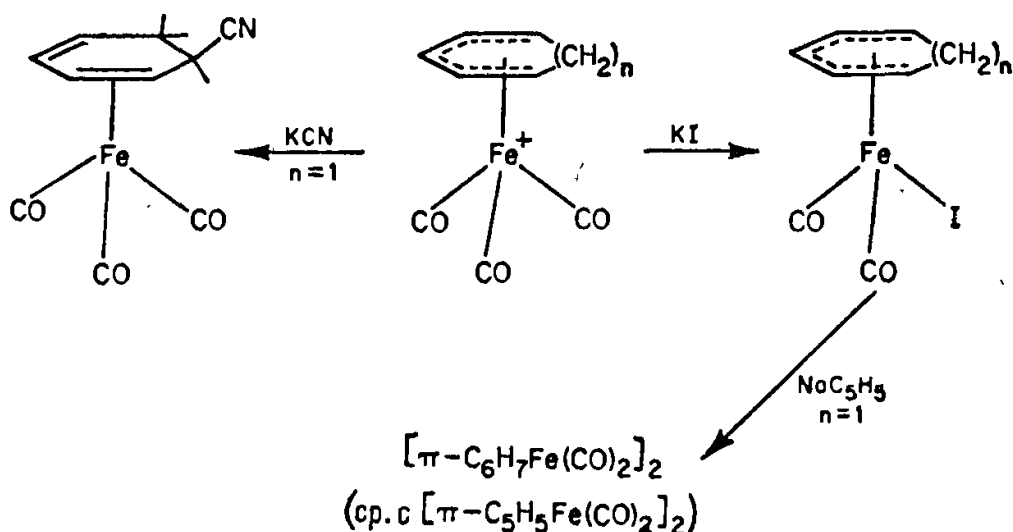
Кристаллические структуры этих комплексов в настоящее время неизвестны, однако по аналогии с цикlopentadiеновыми комплексами можно ожидать, что атом углерода метиленовой группы π -циклогексадиенильного кольца отклонен в сторону от атома металла. Таким образом, связь π -циклогексадиенильного лиганда с металлом можно представить как промежуточную между двумя крайними случаями: а) две σ -связи плюс π -енильная связь (4.26) и б) π -связь с делокализованной пентадиенильной системой шестичленного кольца (4.25).

6. Циклогептадиенильные комплексы

Для получения комплексов, содержащих пятиэлектронный циклогептадиенильный лиганд, используют те же методы, что и при получении циклогексадиенильных комплексов.

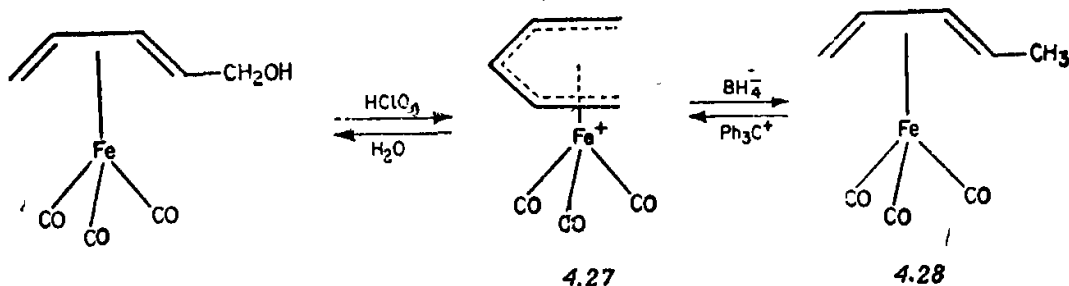


Некоторые реакции циклогепта- и циклогексадиенилжелезотрикарбонильных комплексов напоминают реакции π -циклопентадиенильных производных железа, однако реакции присоединения по кольцу с образованием диеновых производных протекают легче [263а], например



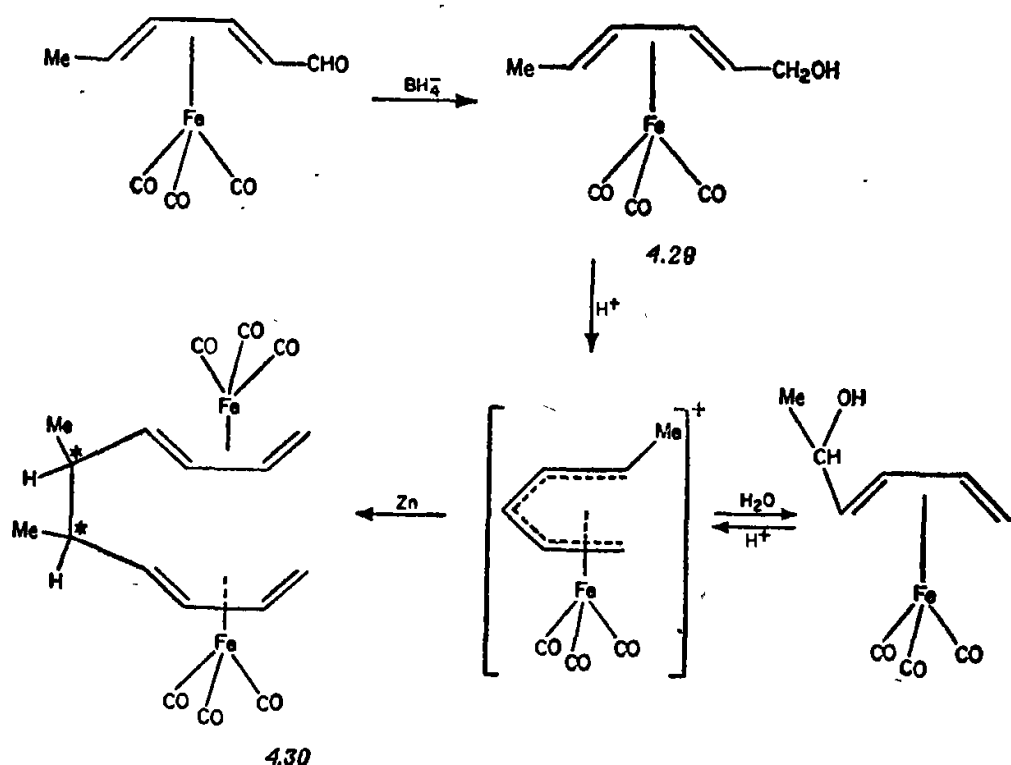
в. Пентадиенильные комплексы

Кислотное расщепление 1-оксипентадиен-2,4-железотрикарбонила дает пентадиенильный катион 4.27 [264]. Как показано на схеме, тот же комплекс получается при отщеплении гидриона от *цис*-пентадиен-1,3-ового комплекса 4.28 [264]



Легкость отщепления гидроксильной группы в данном случае сравнима с расщеплением металлсодержащих эфиров, обсуждаемым в гл. 7, В, а. Описано несколько интересных реакций гидролиза и восстановления 1-оксигексадиен-2,4-ового комп-

лекса 4.29 [265]. Комплексы 4.30 выделены в виде диастереомеров.



Интересно отметить, что были получены комплексы некоторых металлов с углеводородами, содержащими пенталеновую систему [266].

Л. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вудворд с сотр. [267] впервые наблюдал, что бис- π -циклопентадиенилжелезо при обычных условиях не гидрируется и не вступает в реакцию Дильса — Альдера; однако этот комплекс легко ацилируется в условиях реакции Фриделя — Крафтса. Так были обнаружены ароматические свойства π -циклопентадиенильного кольца; для этого соединения предложено удобное тривиальное название «ферроцен». Наибольшее число исследований реакций замещения атомов водорода π -циклопентадиенильного кольца проведено на примере ферроцена. Кроме того, реакции ароматического замещения найдены для рутеноцена, осмоцена, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ [268—269a], $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Tc}(\text{CO})_3$ [270], $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ [270], $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ [271—273], $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ [274], $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ [275]. Можно полагать, что ароматичность должна быть общим свойством π -циклопентадиене-

нильных систем, хотя отдельные комплексы могут и не вступать в типичные реакции ароматического замещения, поскольку иногда металл мешает реакции (так, например, окисление до катиона часто препятствует электрофильной атаке) или молекула как целое не выдерживает условий проведения реакций ароматического замещения. В этом разделе не предполагается дать полного представления об органической химии ферроцена*); здесь обсуждаются некоторые основные направления развития органической химии этого соединения и приведены примеры наиболее важных реакций. Часто химические свойства замещенных ферроценов аналогичны свойствам соответствующих производных ароматических углеводородов, и близость атома металла к «реакционным центрам» не отражается на их свойствах. Тем не менее в отдельных случаях атом металла играет особую роль в химическом поведении соответствующих соединений.

а. Электронные эффекты в ферроцене**)

При описании связи в ферроцене предполагают, что электронная плотность в циклопентадиенильных кольцах больше, чем в бензоле. В соответствии с этим аминферроцен в двадцать раз***) более сильное основание, чем анилин [277], а ферроцен-карбоновая кислота более слабая кислота, чем бензойная [278]. По той же причине *m*- и *p*-ферроцениланилины****) более сильные основания, чем анилин, а ферроценилфенолы и ферроценил-бензойные кислоты более слабые кислоты, чем соответственно фенол и бензойная кислота [282, 283]. Определение константы Гаммета σ_p показало, что ферроценил в бензольном кольце ведет себя как более сильный электронодонорный заместитель, чем метильная группа [283а]. Поразительно высокая способность ферроцена и других π -циклопентадиенильных соединений к реакциям электрофильного замещения хорошо видна из приводимого ниже ряда относительного изменения легкости ацилиро-

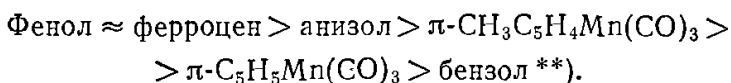
*) Подробные сведения о химических свойствах ферроцена можно найти в работах [279, 280, 304]. Существенный вклад в развитие этой области внесли работы советских ученых; полученные результаты подробно изложены в обзорах [281].

**) Вопрос об электронных эффектах в ферроцене подробно рассмотрен в работе [368]. — *Прим. ред.*

***) По данным работы [369], основность аминферроцена в 42 раза выше основности анилина. Результаты этой работы уточняют опубликованные ранее данные [282]. — *Прим. ред.*

****) В ферроцене десять положений в кольцах обозначают 1—5 в одном кольце и 1'—5' в другом. Положения в боковой цепи обозначают α , β и т. д. Название «ферроценил» относится к группе π -C₅H₅Fe— π -C₅H₄—, а «1,1'-ферроценилен» к группе — π -C₅H₄Fe— π -C₅H₄—.

вания в реакциях Фриделя — Крафтса [269, 284]*):



В замещенных ферроценах заместитель влияет как на реакционную способность замещенного кольца, так и на относительную реакционную способность обоих колец и, следовательно, на реакционную способность молекулы в целом. Так, легкость окисления ферроцена уменьшается при введении электроноакцепторных заместителей ($-I$ -эффект); в кислой среде относительная легкость окисления изменяется в следующем порядке: алкилферроцены $>$ ферроцен $>$ ацилферроцены***). Поразительным примером является ферроценилальдегид, который не окисляется перманганатом калия в условиях окисления бензальдегида до бензойной кислоты****) [285].

Исследование реакции ацилирования показало, что второй заместитель входит в незамещенное кольцо, в результате чего получается продукт гетероаннулярного замещения, т. е., как и предполагалось, заместители с $-I$ -эффектом дезактивируют замещенное кольцо. Оказалось, что в тех случаях, когда с небольшими выходами все же были выделены гомоаннулярные дизамещенные продукты ацилирования, они содержали заместители в положениях 1,2, а не 1,3. Таким образом, при реакциях электрофильного замещения в моноацилированном кольце положение 3 дезактивировано по сравнению с положением 2. Подача электронных эффектов из одного кольца в другое изучена на примере кислот $\pi\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Fe}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH}$: было показано, что pK_a этих кислот мало уменьшаются с увеличением электроноакцепторных свойств группы R [286]. Некоторые данные относительно передачи электронных эффектов в ферроцене (и в титаноцене) были получены из спектров протонного магнитного резонанса***** [286a].

*) Конкурирующее ацилирование показало, что порядок изменения легкости ацилирования следующий [276]: $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} > \text{PhOMe} > (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru} \geq \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3 > (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os} > \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO} \geq \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4 \sim \text{C}_6\text{H}_6 > \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$.

**) Количественный ряд изменения реакционной способности π -циклопентадиенильных производных в реакциях дейтерообмена установлен в работах Курсанова, Сеткиной и сотр. [370]. — Прим. ред.

***) Количественное влияние большого числа заместителей на окислительно-восстановительные свойства ферроценильного ядра исследованы в работах [376]. — Прим. ред.

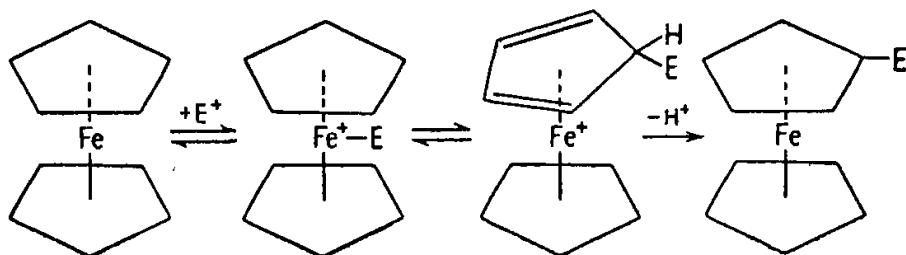
****) Этот факт не должен вызывать удивления, поскольку в щелочной среде ферроцен устойчив к действию окислителей. — Прим. ред.

*****) В настоящее время трансаннулярные электронные эффекты в молекуле ферроцена исследованы на большом числе заместителей в следующих реакционных сериях: $\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5 \rightleftharpoons [\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ [377]; $\text{R}_1\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}_2 \rightleftharpoons [\text{R}_1\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}_2]^+$ [376]; pK_a $\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOH}$ [378]; протолиз в диок-

6. Прямое участие атома железа в химических реакциях ферроцена

Помимо стабилизации цикlopентадиенильных радикалов в результате образования связи с ними, атом железа может также принимать непосредственное участие в химических реакциях ферроцена и замещенных ферроценов.

1. *Механизм реакций электрофильного и радикального замещения.* Было высказано предположение, что реакции электрофильного замещения протекают по общему механизму, в котором атакующая электрофильная частица первоначально взаимодействует с атомом железа [287]:



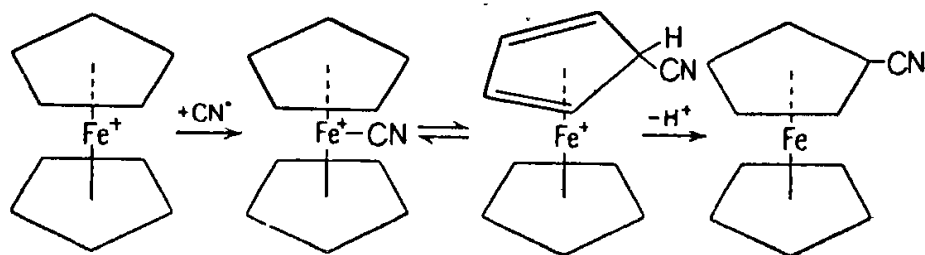
Этот механизм объясняет относительную реакционную способность замещенных ферроценов, легкость окисления атома железа которых также зависит от природы заместителя в кольце *). Аналогичный механизм предложен для реакции цианирования ферроцена жидкой HCN в присутствии FeCl₃ в ТГФ. Предполагают, что ион Fe³⁺ окисляет HCN до CN-радикала и ферроцен до ка-

сане (RC₅H₄FeC₅H₄)₂Hg [379]; S_N1-сольволиз RC₅H₄FeC₅H₄CH₂OSCOCH₃ [380]. Изучено также влияние заместителей на примере других π-циклопентадиенильных комплексов: RC₅H₄RuC₅H₅ ⇌ RC₅H₄Ru⁺C₅H₅ [366]; химические сдвиги в ПМР-спектрах RC₅H₄RuC₅H₅ [381]; частоты валентных колебаний CO-групп в RC₅H₄Mn(CO)₃ [382] и т. д.

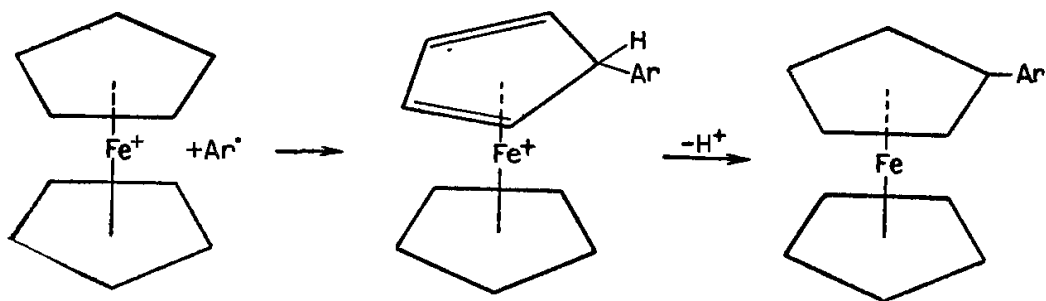
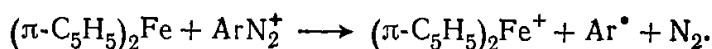
В результате проведенных исследований в настоящее время установлены следующие особенности электронных эффектов в π-циклопентадиенильных соединениях металлов и в других π-комплексах сандвичевого типа: при взаимодействии заместителей с ароматическим кольцом происходит изменение заряда на орбиталях кольца как π-, так и σ-типа; однако на реакционный центр, расположенный вне кольца — на атоме металла или в другом кольце, передается лишь тот заряд, который реализуется на σ-орбиталях замещенного кольца. Иными словами, трансаниулярные эффекты заместителей в π-комплексах являются по своей природе индуктивными. Этот вывод хорошо согласуется с недавно установленным фактом, что σ-орбитали ароматических колец принимают существенное участие в образовании связи с переходными металлами [383]. — *Прим. ред.*

*) Подробно вопрос о связи окислительно-восстановительных свойств с реакционной способностью замещенных ферроценов в реакциях электрофильного дейтерообмена рассмотрен в диссертационной работе М. Н. Нефедовой (ИНЭОС, М., 1967). Показано, что имеется строгая линейная зависимость между величинами E_f⁰ окисления замещенных ферроценов и lg k_{отн} дейтерообмена тех же соединений [371]. — *Прим. ред.*

тиона феррицения, которые затем реагируют друг с другом.



Другим примером реакций с аналогичным механизмом служит арилирование ферроцена арилдиазониевыми солями, для которого предложен следующий механизм:

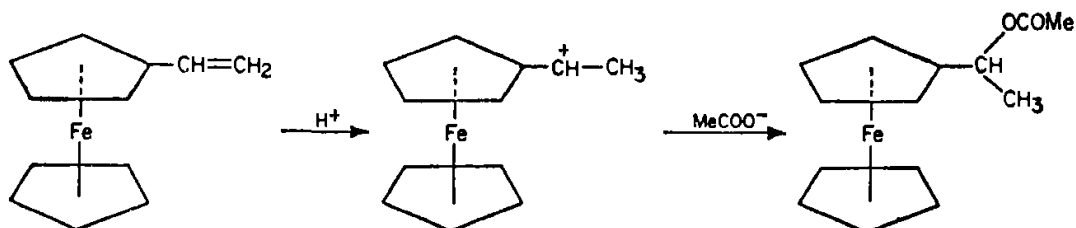


Для этой реакции постулирован также другой промежуточный комплекс $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+ - \text{N}_2\text{Ar}]$ [326]. Приведенные примеры показывают, что нет существенных различий в механизмах реакций электрофильного замещения в ферроцене и радикального замещения в феррицении.

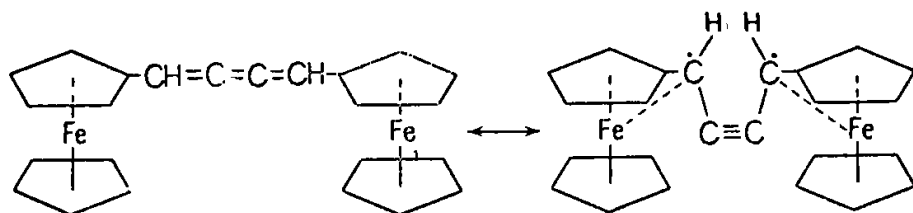
Основность ферроцена была обсуждена раньше (разд. 3). Предполагают, что в реакциях алкилирования Фриделя — Крафта происходит протонирование атома железа в ферроцене; действительно, был выделен комплекс состава $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]^+\text{AlCl}_4^-$ [287, 288]. Легкость протонирования ферроценильного ядра *) следовало бы учитывать при трактовке результатов определения величин pK_a ферроценилазобензолов; в противном случае придется предположить, что ферроценильная группа ведет себя как электроноакцепторная, что противоречит всем имеющимся в настоящее время данным [289]. Наконец, было постулировано, что замена на водород заместителей в ферроцене протекает через образование гидридного катиона $[\text{XC}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{H}]^+\text{AlCl}_4^-$ [290].

*) В работе [372] распределительным методом определена основность ферроцена и некоторых его производных; величина pK_{BH^+} для ферроцена как основания равна 6,6. — Прим. ред.

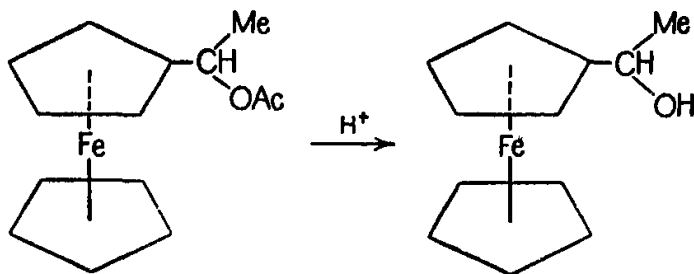
2. *Прямое взаимодействие атома железа с заместителями в кольце *).* **Стабилизация α -карбониевого иона.** Отличительная особенность химии производных ферроцена состоит в легкости стабилизации карбониевых ионов, находящихся в α -положении к ядру. Например, двойная связь винилферроцена легко протонируется даже такой слабой кислотой, как уксусная [291—293].



В УФ-спектрах некоторых бутадиеновых и бутатриеновых производных ферроцена имеются полосы переноса заряда, указывающие, по-видимому, на перенос электрона от железа к атому углерода в α -положении. Оказалось, что 1,4-диферроценилбутатриен очень устойчив; предполагают, что это обусловлено стабилизацией бирадикальной системы, в которую, как известно, могут легко превращаться триеновые системы [294]



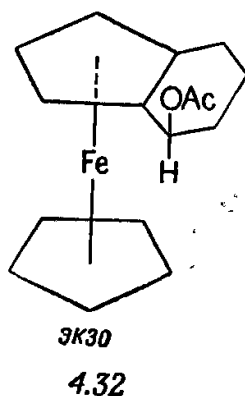
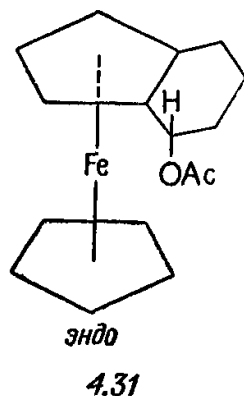
Ричардс и Хилл [295, 296] подробно изучили реакционную способность α -ферроценилкарбинолов. Образование устойчивого α -карбониевого иона подтверждается легкостью катализируемого кислотами сольволиза ацетатов α -ферроценилкарбинолов



Приведенная выше реакция протекает быстрее сольволиза трифенилметилацетатов, хотя значительная устойчивость трифенилметильного катиона хорошо известна.

*) На эту тему опубликован обзор [290a].

Непосредственное участие атома железа в стабилизации α -положения подтверждают результаты, полученные при изучении сольволиза *эндо*- и *экзо*-ацетатов (4.31 и 4.32). Установлено, что скорость сольволиза *экзо*-ацетата в 2500 раз больше скорости сольволиза *эндо*-ацетата [297, 298]. В обоих случаях единственным продуктом сольволиза является спирт *экзо*-строения



В дальнейшем доказательства стабилизации α -карбониевых ионов были получены при изучении сольволиза α -хлорметилферроцена [298а] и α -хлоралкилферроценов [298б] и при исследовании спектров протонного магнитного резонанса [298в]. Устойчивость четвертичных ферроценилфосфониевых катионов типа $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{PR}_2]^+$ к разложению под действием щелочей является примером стабильности такого α -ферроценилзамещенного катиона, где в качестве катионного центра выступает атом фосфора, а не углерода [298г].

Механизм стабилизации промежуточно образующихся α -ферроценилкарбониевых ионов не вполне ясен. Предполагают, что может происходить делокализация электронов кольца на вакантную p -орбиталь иона карбония [280—295] или непосредственное перекрывание p -орбитали иона карбония с несвязывающими e_{2g} -орбиталями железа (рис. 38). Конечному результату взаимодействия электронов кольца и вакантной p -орбитали иона карбония больше, чем структура, изображенная на рис. 38, а, соответствует *экзо*-циклическая фульвеноидная структура (рис. 38, в).

Все постулированные механизмы стабилизации α -карбониевого иона в равной мере могут быть использованы для объяснения стереоспецифичности сольволиза изомеров 4.31 и 4.32. Конечно, α -карбониевый центр всегда одновременно будет взаимодействовать как с металлом, так и с кольцом, и реальное распределение электронной плотности в α -ферроценилкарбониевых ионах, очевидно, целесообразнее описать комбинацией схем, приведенных на рис. 38, а и б. По-видимому, в карбониевых ионах π -связь с атомами углерода кольца сильнее связи с атомом металла, в то время как в ферроценилфосфониевых катионах атом

фосфора образует за счет своих вакантных $3d$ -орбиталей более сильную связь с атомом железа, чем с кольцом.

Все перечисленные механизмы стабилизации, по-видимому, участвуют в той или иной степени в реальном распределении заряда, и их следует принимать во внимание при объяснении стереоспецифичности сольволиза изомеров 4.31 и 4.32 [280].

Полагают, что имеется аналогия между взаимодействием атома железа с α -карбониевым центром в ферроцене и стабилизацией металлом карбониевых ионов в β -положении σ -связанных металлоорганических соединений (гл. 7, В).

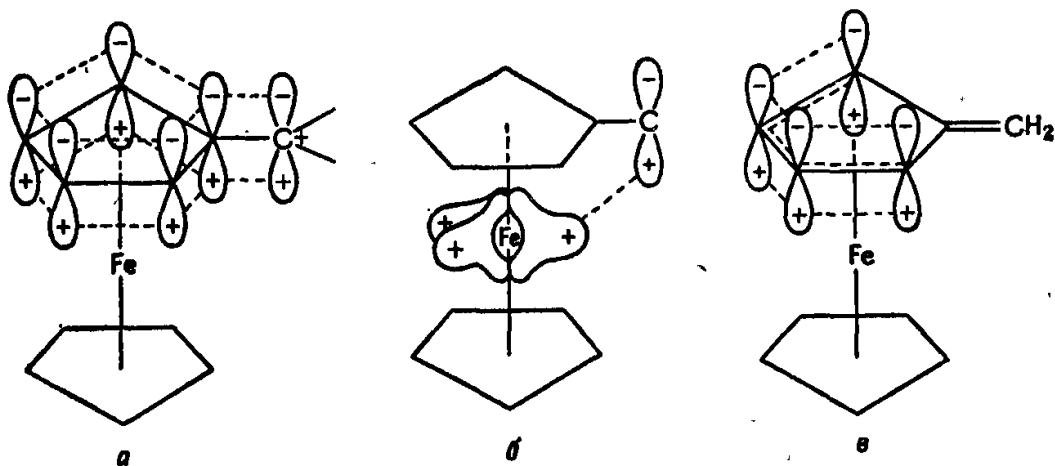
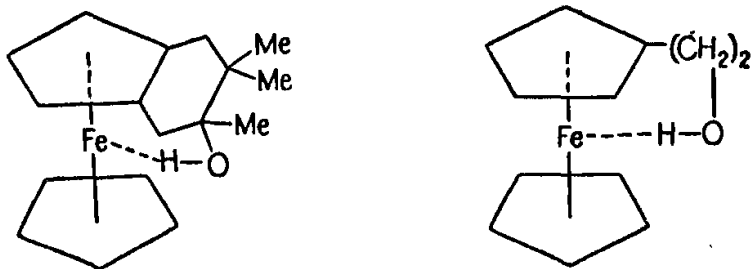


Рис. 38. Возможные механизмы стабилизации карбониевого иона в α -положении ферроценильного ядра.

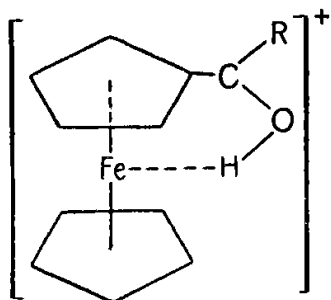
a — делокализация π -электронов кольца в направлении свободной p -орбитали иона карбония; *b* — непосредственное взаимодействие между «свободными» электронными парами металла и p -орбиталью иона карбония; *v* — экзо-циклическая структура.

Слабая водородная связь с атомом железа. Исследования ИК- и ПМР-спектров ферроценилсодержащих спиртов показали, что имеется слабое, похожее на водородную связь взаимодействие между гидроксильной группой и атомом железа [280, 298, 299] например



Кроме того, некоторые ацилферроцены обратимо протонируются при действии HCl ; ИК-спектры показывают, что в образующихся катионах имеются OH -группы, участвующие в дополнительном

связывании. Для таких катионов было предложено следующее строение [300]:



В связи с этими слабыми взаимодействиями металл — водород, по-видимому, уместно напомнить о необычных ИК-спектрах циклопентадиеновых комплексов металлов (гл. 7).

в. Изменение химических свойств в ряду ферроцен, рутеноцен, осмоцен

Ранее было отмечено, что сила связи металл — кольцо в комплексах $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ увеличивается в следующем порядке: $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$; основность атома металла в металлоценах группы железа изменяется в обратном порядке. В согласии с относительной доступностью электронов металла по отношению к протону (основностью) изучение реакции ацилирования показало, что реакционная способность уменьшается в ряду: ферроцен $>$ рутеноцен $>$ осмоцен [279, 301]. В противоположность этому, как видно из сравнения скоростей сольволиза α -металлоценил-этилацетатов [295, 296] и легкости протонирования винилметаллоценов [293], стабилизация α -карбониевого центра изменяется в зависимости от металла в таком порядке: $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$. Таким образом, основность атома металла не является определяющим фактором стабилизации α -карбониевого иона. В связи с этим можно отметить, что $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ не проявляет склонности к протонированию, а соответствующие спирты не образуют водородных связей с марганцем. Пониженная по сравнению с ферроценом основность, вероятно, обусловлена сильным электроноакцепторным действием карбонильных лигандов на электроны атома марганца.

М. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

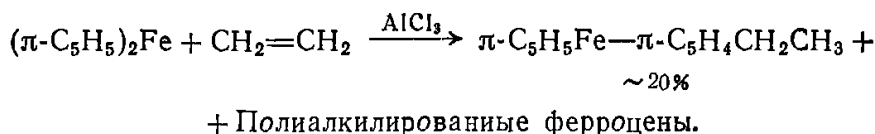
а. Ацилирование

Ацилирование по Фриделю — Крафтсу ферроцена и его производных изучено достаточно подробно. Наиболее широко в качестве катализатора для этой реакции применяют безводный

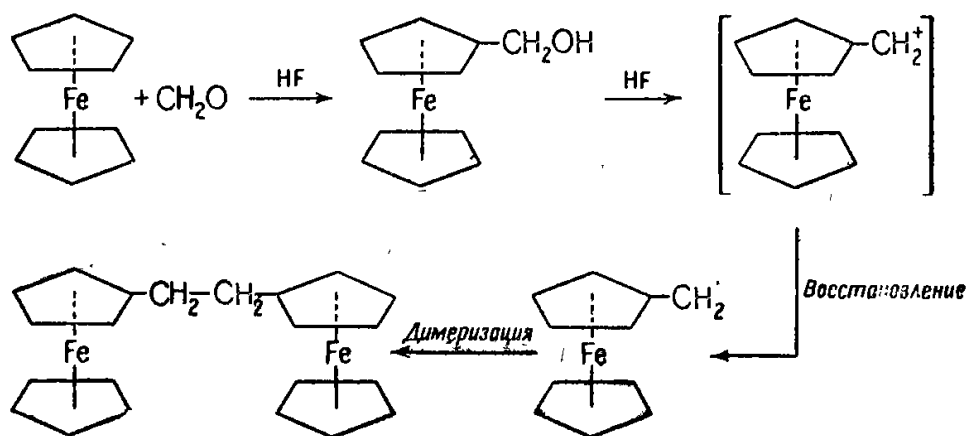
β -Дикетоны ферроценового ряда образуют комплексы с металлами, например с Cu(II) [309, 310]. В общем случае ацилферроцены вступают в большинство реакций, типичных для ароматических карбонильных соединений.

6. Алкилирование

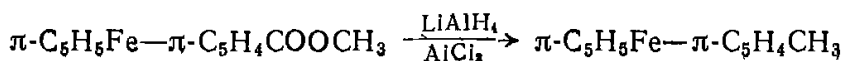
Алкилирование ферроцена по Фриделю — Крафтсу дает с низким выходом смесь моно- и полиалкилферроценов [311, 312]. Более высокие выходы были получены [313] при использовании олефинов и AlCl_3 при температуре $100\text{--}130^\circ\text{C}$ и давлении $30\text{--}40$ атм ($294 \cdot 10^4\text{--}392 \cdot 10^4$ Па).



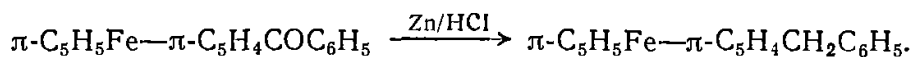
Как и следовало ожидать, при диалкилировании образуются преимущественно гомоаннулярные продукты; в связи с этим понятны высокие выходы полиалкилированных продуктов, так как алкильные заместители увеличивают реакционную способность замещенного кольца. Алкилирование ферроцена происходит также при конденсации ферроцена с формальдегидом в жидком HF [314, 315]



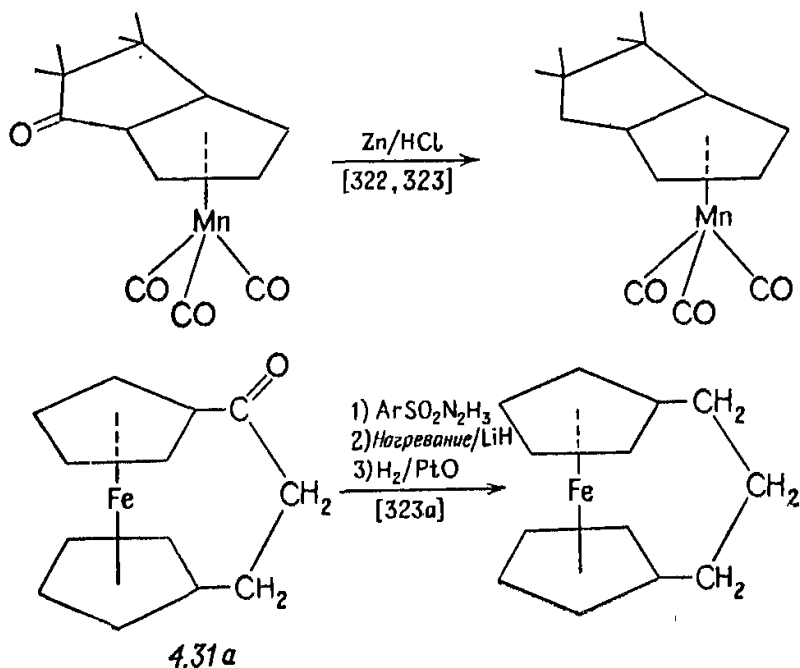
Вследствие того что прямое алкилирование ферроцена приводит к получению полиалкилированных продуктов, моноалкилферроцены обычно получают непрямым путем. Чаще всего используют восстановление ацилферроценов и эфиров ферроценкарбоновых кислот алюмогидридом лития [318]



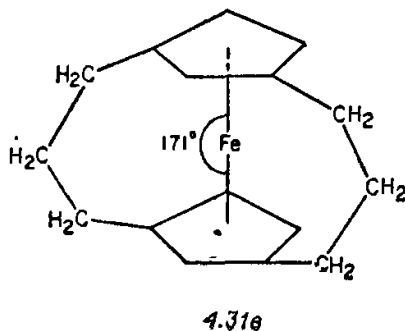
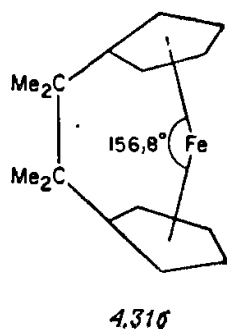
и восстановление ацилферроценов по Клемменсену [319—321].



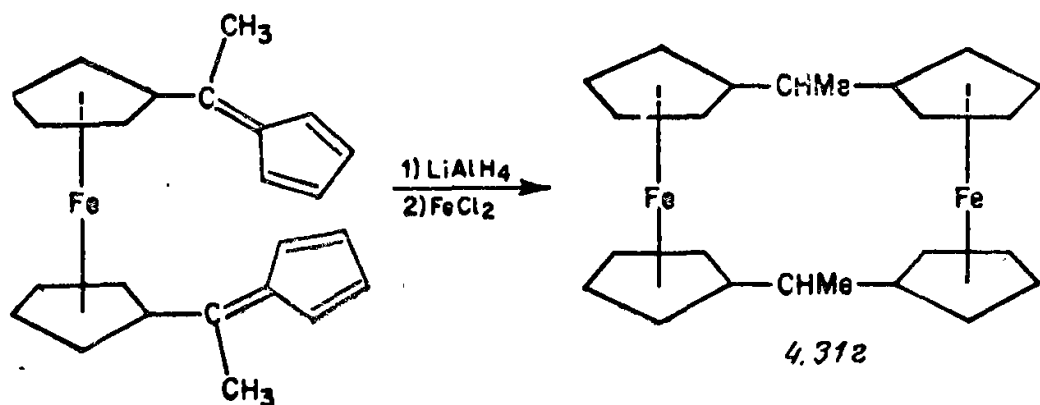
Ниже приведены наиболее интересные из подобных реакций:



Строение комплекса 4.31a установлено методом рентгеноструктурного анализа [324]. В этом соединении кольца несколько наклонены; угол наклона составляет всего $8,8^\circ$ ($0,15$ рад). Рентгеноструктурные исследования показали, что в родственных комплексах 4.31б и 4.31в кольца наклонены и даже несколько изогнуты [324a]. Следует ожидать, что несвязывающие электроны этих ферроценов с наклоненными кольцами будут обладать повышенной по сравнению с самим ферроценом склонностью к образованию связи с другими лигандами, поскольку с одной стороны молекулы они более доступны для внешней атаки.

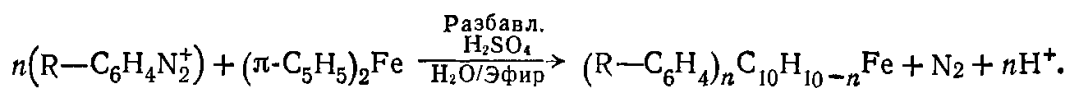


Получены двухъядерные ферроценофаны, например 1,12-диметил-[1,1']-ферроценофан 4.31g [324б]



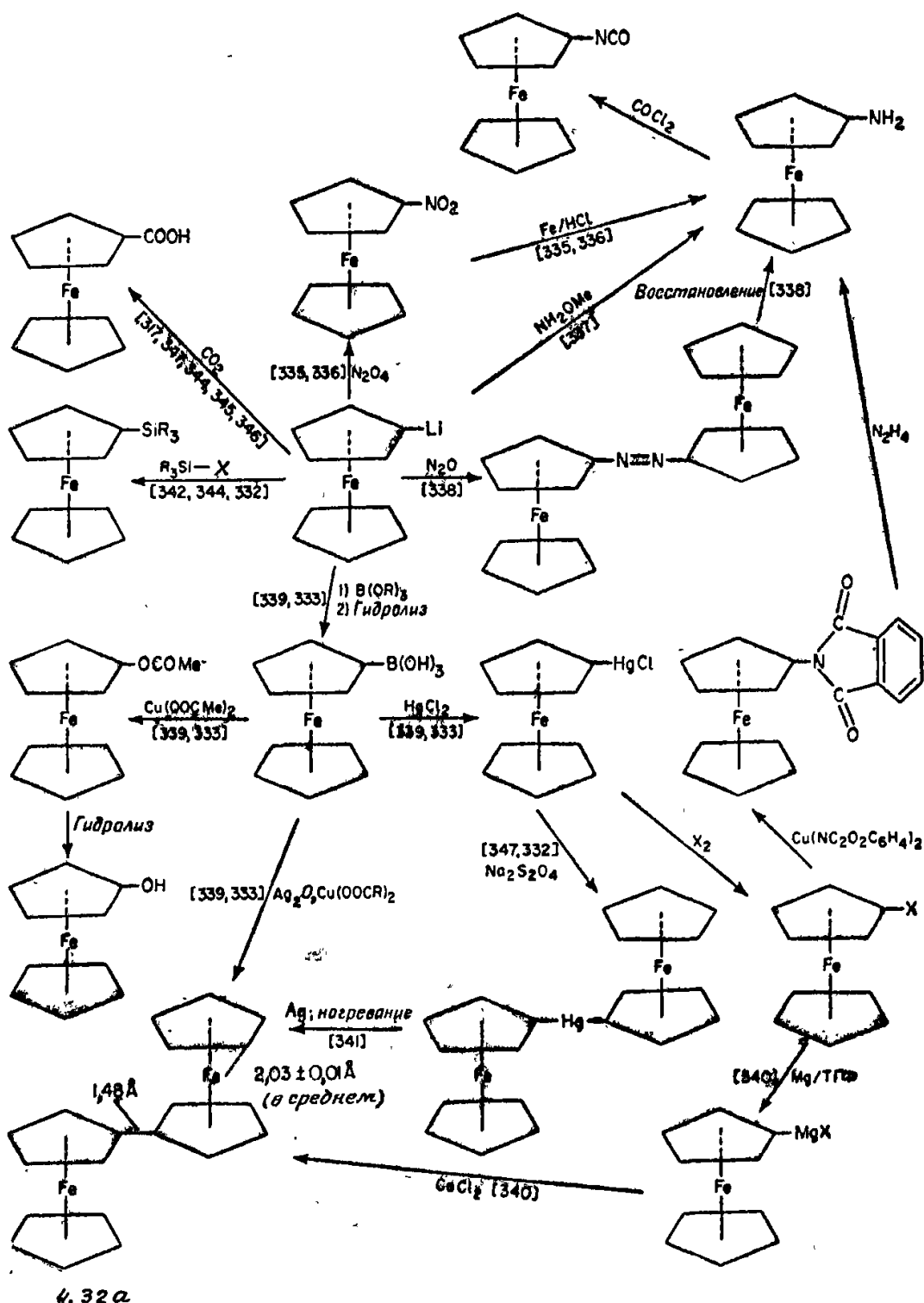
в. Арилирование

Арильные производные ферроцена получают при действии диазониевых солей [325, 326]. В общем виде реакция может быть записана следующим образом:



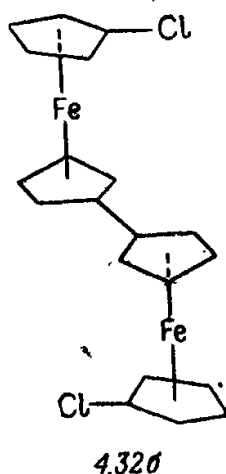
Обычно получают смесь продуктов арилирования (второй заместитель вступает в свободное кольцо), которую разделяют хроматографией на Al₂O₃. Ацилферроцены нельзя арилировать таким способом, что, очевидно, можно объяснить более высоким потенциалом окисления железа в этих комплексах.

Интересным «арильным» производным является диферроценил 4.32a (рис. 39), который получен несколькими способами [279, 280]. Особенно высокие выходы достигнуты в реакции иодферроцена с медной бронзой по Ульману [327, 328]. На рис. 39 показаны препаративные способы получения диферроценила. Методом рентгеноструктурного анализа установлена *транс*-конфигурация этой молекулы [329]. Эти исследования также показали, что симметрия пятого порядка в связанных друг с другом пятичленных кольцах несколько нарушена. Строение соединений *бис*-[1-(2'-хлорферроценила)] и *бис*-[1-(2'-этилферроценила)] аналогично структуре диферроценила; хлор и этильные группы про-



Р и с. 39. Получение производных ферроцена из ферроцениллития.

енируются на плоскости циклопентадиенильных колец, см. 4.326 [329a]

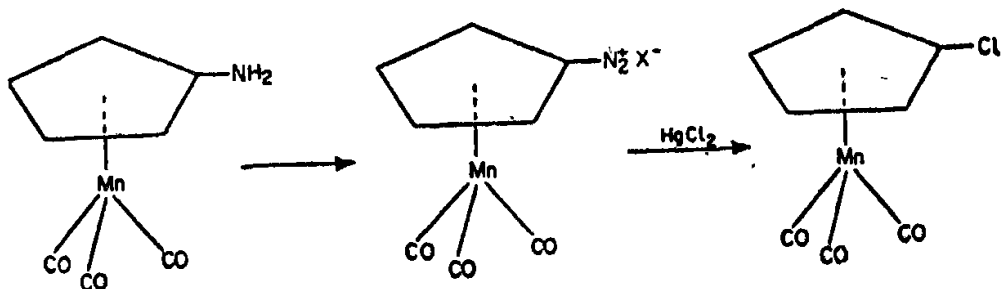


г. Галогенирование

Поскольку прямое галогенирование ферроцена приводит либо к окислению, например при действии иода или брома получаются соли $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeI}_3$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+\text{FeBr}_4^-$ [330, 331], либо к разложению молекулы, необходимо было искать не прямой путь синтеза. Взаимодействие ферроценилборной кислоты с галогенидами меди и галогенирование ртутных производных ферроцена приводит к образованию моногалогенсодержащих ферроценов [331—333]. Галогенферроцены часто используют как промежуточные соединения в синтезах; так, например, ферроценилацетилены легко получают из ацетиленидов меди (I) и иодферроцена [333б].



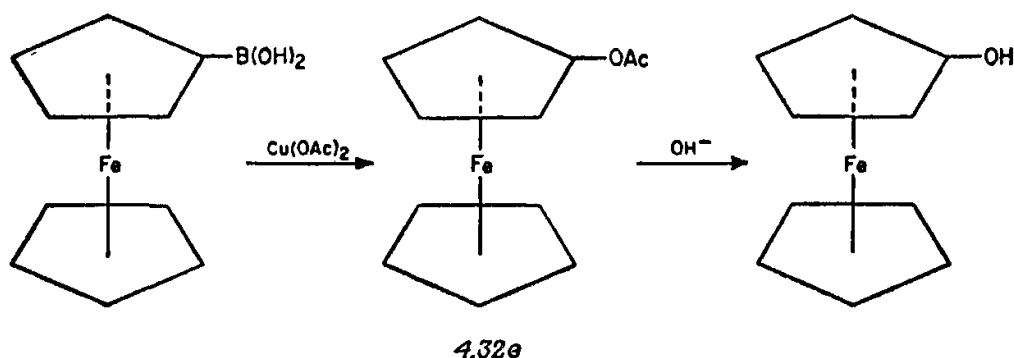
Моногалогенные производные $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{XMn}(\text{CO})_3$ обычно получают разложением диазониевых солей аминциклопентадиенилмарганецтрикарбонила [333a]



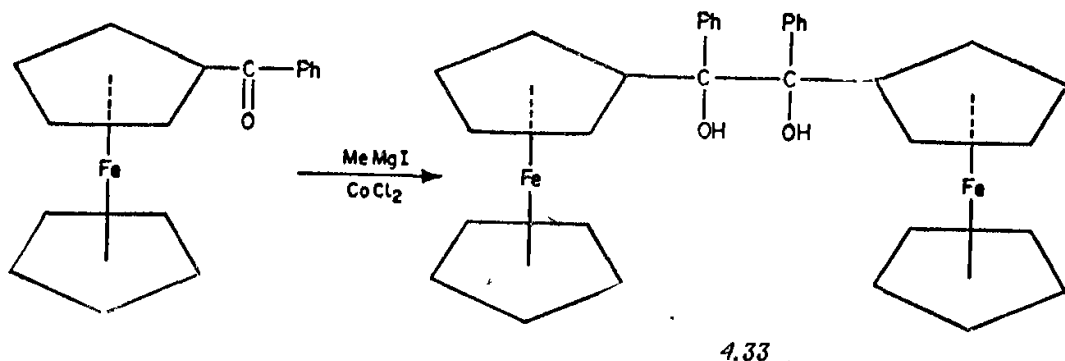
или через ртутные производные, как это было найдено для ферроцена [280].

д. Гидроксилсодержащие соединения

Оксиферроцен (ферроценол) обычно получают щелочным гидролизом ацетата 4.32в, который образуется из ферроценил-борной кислоты или галогенферроценов при действии ацетата меди [333, 334]



В отличие от большинства производных ферроцена ферроценол чувствителен к окислению. Он является более слабой кислотой ($K = 12 \cdot 10^{-10}$), чем фенол, и вступает в обычные реакции этерификации. Дикарбинол 4.33 был получен [320] по несколько необычной реакции

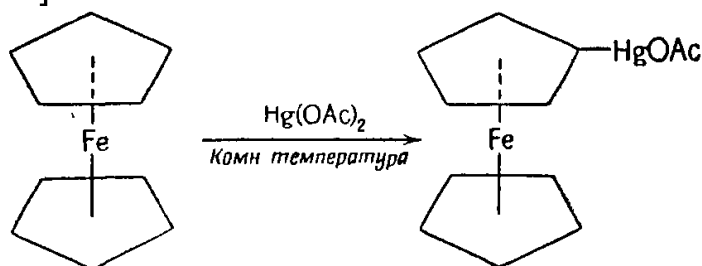


е. Исследования реакции металлирования

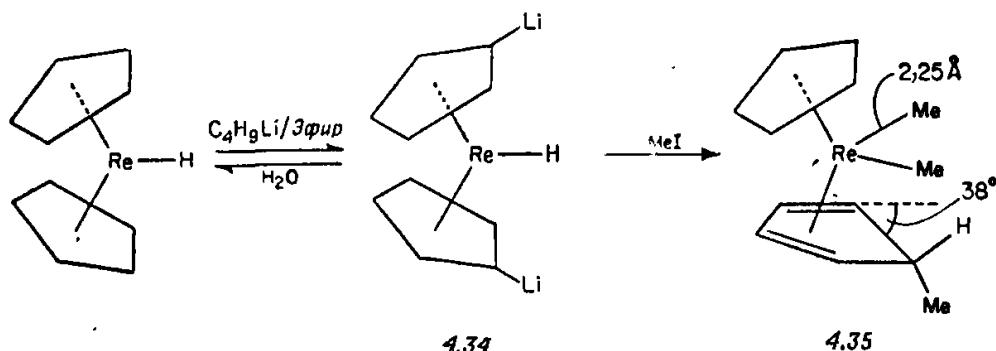
Продукты металлирования ферроцена очень важны как промежуточные соединения в дальнейших синтезах. Показано, что бутиллитий, амилнатрий или фенилнатрий металлируют ферроцен [317, 345—347]. Если не соблюдают с особой тщательностью условия эксперимента, то часто получают смесь моно- и диметаллированных продуктов. Галогенферроцены легко металлируются при действии бутиллития [346a). Металлированные производные чрезвычайно чувствительны к окислению и гидролизу, и

с ними сразу (без выделения) проводят дальнейшие реакции *). Некоторые реакции показаны на рис. 39.

Меркурирование ферроцена протекает легко и в мягких условиях [332, 347]



Гидриды $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ легко реагируют с избытком бутиллития с образованием 1,1'-дилитиевых производных [275]. Дилитиевый комплекс рения 4.34 вступает в необычную реакцию с иодистым метилом, при этом образуется диметильный комплекс 4.35 кристаллической структуры [348]. Механизм реакции неизвестен; возможно, происходит внутримолекулярный перенос метильной группы от кольца к металлу



ж. Нитрование и сульфирование

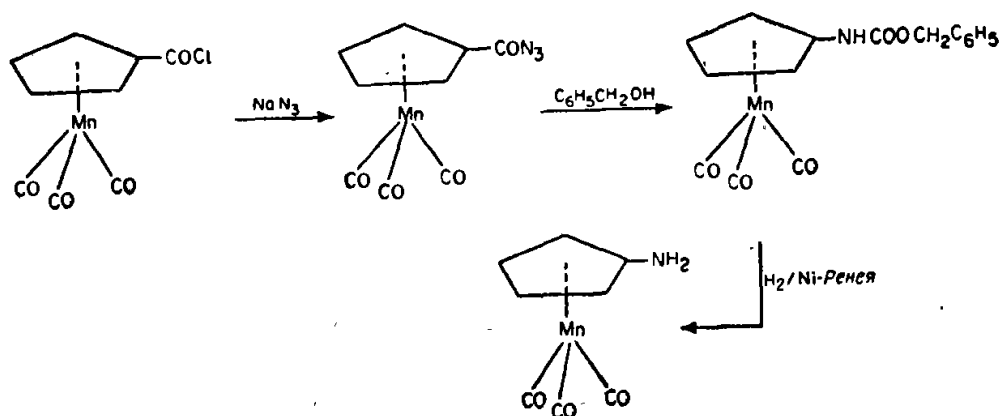
Прямое нитрование ферроцена невозможно, так как он при этом окисляется азотной кислотой. Получение нитропроизводных показано на рис. 39. Сульфирование, однако, можно провести с использованием растворов концентрированной серной кислоты в уксусном ангидриде [351] или комплекса серного ангидрида с диоксаном в дихлорэтано [349].

з. Производные, содержащие аминогруппу

Получение аминферроцена показано на рис. 39. Это соединение вступает во многие реакции, типичные для ароматических

*) В диссертационной работе Ю. В. Макарова (ИНЭОС, М., 1969) показано, что комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$, где $\text{M} = \text{Mn}$ или Re , легко металлируются *n*-бутиллитием с образованием монолитиевых производных, которые обладают реакционной способностью, близкой к реакционной способности литиевых производных ферроцена, и могут быть с успехом использованы для синтеза многочисленных производных этих комплексов [384]. — Прим. ред.

аминов, за исключением диазотирования. Аминоциклопентадиенилмарганецтрикарбонил обычно получают по реакции, приведенной ниже. Он является очень слабым основанием — в 10 раз слабее, чем анилин. Это ясно показывает, что электроноакцепторное влияние фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$ сильнее, чем влияние $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ -группы [350].



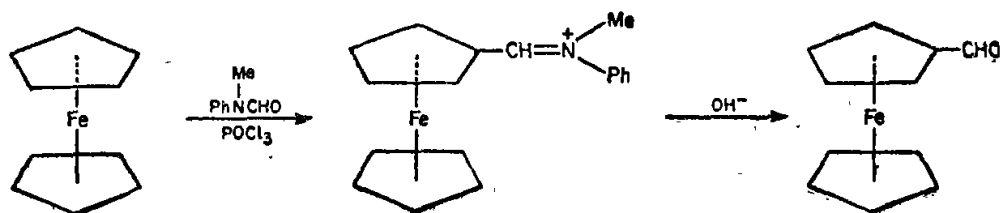
и. Производные карбоновых кислот

Ферроценкарбоновые кислоты получают взаимодействием металлизированных производных ферроцена с CO_2 или окислением ацетильной группы в ацилферроценах [352, 353]. Константы диссоциации кислот $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH}$ были определены в 38%-ном метаноле и оказались равными: при $\text{M} = \text{Fe}$ $1,89 \pm \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ и при $\text{M} = \text{Ru}$ $3,71 \pm 0,15 \cdot 10^{-6}$ [279]. Обе величины меньше константы диссоциации бензойной кислоты.

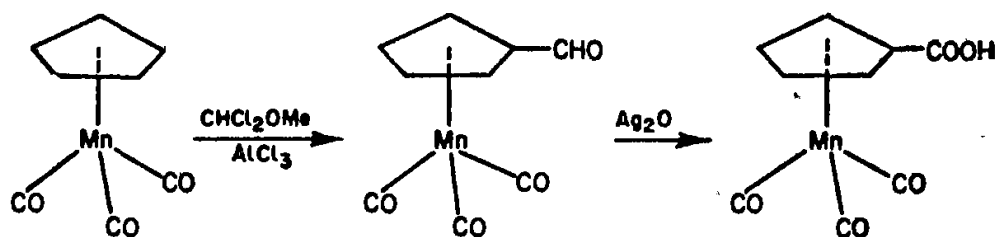
Химические свойства металлоценкарбоновых кислот обычны; например, они легко образуют хлорангидриды при действии PCl_5 [354, 355].

к. Альдегиды

Альдегид ферроценкарбоновой кислоты обычно используют как исходный продукт для синтеза других производных ферроцена. Его получают формилированием ферроцена по Вильсмейеру с использованием N-метилформанилида и POCl_3 [284, 305, 356, 357]

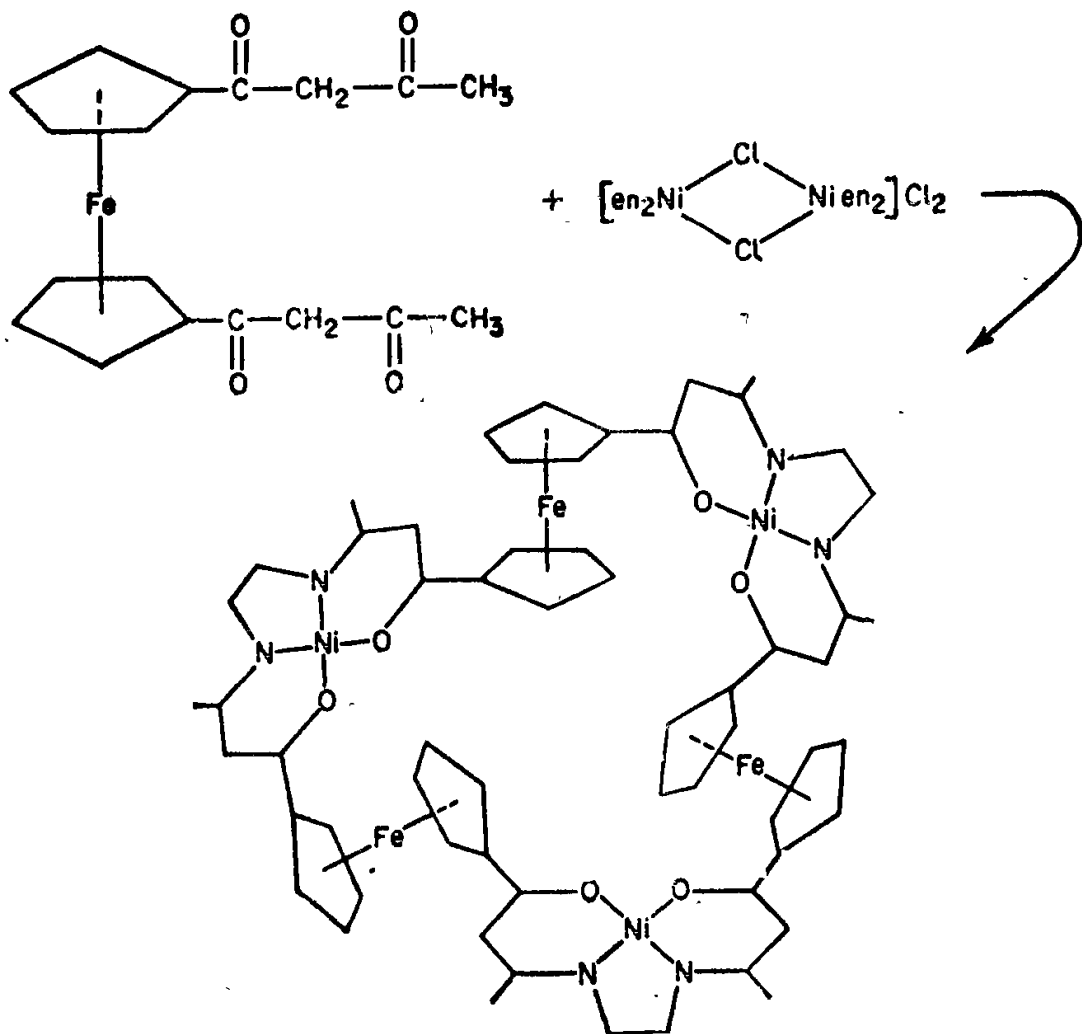


Описано формильное производное $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHOMn}(\text{CO})_3$, которое легко окисляется до соответствующей карбоновой кислоты [358a]



л. Производные смешанного типа

Некоторые производные ферроцена образуют комплексы с другими металлами, например пиридоилферроценилметил образует хелаты с $\text{Cu}(\text{II})$ [358]. Наблюдали также интересную реакцию на матрице [359]



en = этилендиамин

Комплексы, содержащие несколько металлов и металлоценсодержащие полимеры [360], интересны с точки зрения возможности проявления ими в кристаллическом состоянии полупроводниковых и других важных электрофизических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Birmingham J. M., Adv. in Organomet. Chem., 2, 365 (1964).
2. Articles in «Inorganic Syntheses».
3. King R. B., Organometallic Synthesis, vol. I, ed. Fisch J. J., King R. B., Academic Press, New York — London, 1965, p. 1.
4. Fischer E. O., Hristidu Y., Z. Naturforsch., 17b, 275 (1962).
5. Fischer E. O., Löchner A., Z. Naturforsch., 15b, 266 (1960).
6. Green M. L. H., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1958, 3916.
7. Fischer E. O., Werner H., Chem. Ber., 92, 1423 (1959).
8. Werner R. P. M., Filbey A. H., Manastyrskyj A., Inorg. Chem., 3, 298 (1964).
9. Piper T. S., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 104 (1956); 1, 165 (1955).
10. Fischer E. O., Bittler K., Z. Naturforsch., 17b, 274 (1962).
11. Palm C., Fischer E. O., Baumgärtner F., Naturwiss., 49, 279 (1962).
12. Murray J. G., J. Am. Chem. Soc., 83, 1287 (1961).
13. Reynolds L. T., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 86 (1959).
14. Samuel E., Setton R., J. Organomet. Chem., 4, 156 (1965).
15. King R. B., Bisnette M. B., Inorg. Chem., 3, 796 (1964).
16. King R. B., Bisnette M. B., Angew. Chem., 75, 642 (1963).
- 16a. Katz T. J., Schulman J., J. Am. Chem. Soc., 86, 3169 (1964).
17. Knox G. R. et al., J. Chem. Soc., 1961, 4619.
18. Knox G. R., Pauson P. L., J. Chem. Soc., 1961, 4610.
19. Barber W. A., Inorg. Synth., 6, 11 (1960); Reid A. F., Wailes P. C., Inorg. Chem., 5, 1213 (1966).
- 19a. Baumgärtner F., Fischer E. O., Kanellakopulos B., Laubereau P., Angew. Chem., 77, 866 (1965).
- 19b. Baumgärtner F., Fischer E. O., Kanellakopulos B., Laubereau P., Angew. Chem., 78, 112 (1966).
20. Reid A. F., Wailes P. C., J. Organomet. Chem., 2, 329 (1964).
21. Maitlis P. M., Efraty A., Games M. L., J. Organomet. Chem., 2, 284 (1964).
22. Tilney-Bassett J. F., Proc. Chem. Soc., 1960, 419.
23. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956).
24. Birmingham J. M., Seyferth D., Wilkinson G., J. Am. Chem. Soc., 7b, 4179 (1954); Wilkinson G., Org. Synth., 36, 31 (1956).
25. Sternberg H. W., Wender L., Proc. Internat. Conf. Coord. Chim. (London), 1959, Chem. Soc., Spec. Publ., 13, 35 (1959).
26. Davison A., Green M. L. H., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1961, 3172.
- 26a. Kochhar R. K., Pettit R., J. Organomet. Chem., 6, 272 (1966).
27. Hallam B. F., Pauson P. L., J. Chem. Soc., 1956, 3030.
28. Piper T. S., Cotton F. A., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 165 (1955).
29. Wilkinson G., J. Am. Chem. Soc., 76, 209 (1954).
30. Fischer E. O., Hafner W., Z. Naturforsch., 10b, 140 (1955).

31. Fischer E. O., Hafner W., Stahl H. O., *Z. anorg. Chem.*, **282**, 47 (1955).
32. Fischer E. O., Ulm K., *Chem. Ber.*, **94**, 2413 (1961).
- 32a. Altman J., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5654.
33. Fischer E. O., Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 149 (1956).
- 33a. Abel E. W., Singh A., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1321.
34. Clauss K., Bestian H., *Ann. Chem.*, **654**, 8 (1962); Yokokawa K., Azuma K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 859 (1965).
- 34a. Watt G. W., Baye L. J., Drummond F. O., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1138 (1966).
- 34b. King R. B., Bisnette M. B., *Inorg. Chem.*, **3**, 801 (1964).
35. Birmingham J. M., Fischer A. K., Wilkinson G., *Naturwiss.*, **42**, 96 (1955).
36. Fischer E. O., Hafner W., *Z. Naturforsch.*, **9b**, 503 (1954).
37. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Сурикова Т. П., *Изв. АН СССР, OXH*, **1962**, 1314.
38. Fischer E. O., Hafner W., *Z. Naturforsch.*, **8b**, 444 (1953).
39. Engelmann F., *Z. Naturforsch.*, **8b**, 775 (1953).
40. Fischer E. O., Kögler H. P., *Angew. Chem.*, **68**, 462 (1956).
41. Huggins D. K., Kaesz H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4474 (1961).
42. Ekemark A., Skagius K., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1136 (1962).
43. Miller S. A., Tebbboth J. A., Tremaine J. F., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
44. Fischer E. O., Pfab W., *Z. Naturforsch.*, **7b**, 377 (1952).
45. Watt G. W., Drummond F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5926 (1966).
46. Wilkinson G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6146 (1952).
47. Bublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J., *Org. Synth.*, **41**, 96 (1961).
48. Fischer E. O., Jira R., *Z. Naturforsch.*, **8b**, 217 (1953).
49. Wilkinson G., Pauson P. L., Cotton F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1970 (1954).
50. Wilkinson G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6148 (1952).
51. Fischer E. O., Jira R., *Z. Naturforsch.*, **8b**, 1 (1953).
52. Титов А. И., Лисицына Е. С., Шемтова М. Р., *ДАН СССР*, **130**, 341 (1960).
53. Fischer E. O., Jira R., *Z. Naturforsch.*, **8b**, 327 (1953).
54. Cotton F. A., Whipple R. O., Wilkinson G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3586 (1953).
55. Cordes J. F., *Chem. Ber.*, **95**, 3084 (1962).
56. Wilkinson G., Pauson P. L., Birmingham J. M., Cotton F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1011 (1953).
- 56a. Goan J. C., Berg E., Podall H. E., *J. Org. Chem.*, **29**, 975 (1964).
57. Wilkinson G., Cotton F. A., in «*Progress in Inorg. Chem.*», **1**, 1 (1959).
58. Edwards J. W., Kington G. L., Mason R., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 660 (1960).
59. Mulay L. N., Attalla A., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 702 (1963).
60. Dunitz J. D., Orgel L. E., Rich A., *Acta Cryst.*, **9**, 373 (1956).
61. Smaller G. J., Trotter J., *Canad. J. Chem.*, **42**, 1746 (1964).
62. Bohn R. K., Haaland A., *J. Organomet. Chem.*, **5**, 470 (1966).
63. Siebold E. A., Sutton L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1967 (1955).
- 63a. Hardgrove G. L., Templeton D. H., *Acta Cryst.*, **12**, 28 (1959).
64. Jellinek F., *Z. Naturforsch.*, **14b**, 737 (1959).
65. Berndt A. F., Marsh R. E., *Acta Cryst.*, **16**, 118 (1963).
66. Cox A. P., Thomas L. F., Sheridan J., *Nature*, **181**, 1157 (1958).
67. Mills O. S., *Acta Cryst.*, **11**, 620 (1958).
68. Bennett M. J., Mason R., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 273.

69. Churchill M. R., Mason R., Proc. Chem. Soc., 1963, 112.
70. Churchill M. R., Chem. Comm., 1965, 86.
71. Weiss E., Fischer E. O., Z. anorg. Chem., 278, 219 (1955).
72. Weiss E., Fischer E. O., Z. anorg. Chem., 284, 69 (1956).
73. Pfab W., Fischer E. O., Z. anorg. Chem., 274, 317 (1953).
74. In Dunitz J. D., Orgel L. E., Chem. Phys., 23, 954 (1955); references to Berndt, Hamilton and Hedberg, private communication.
75. Шусторович Е. М., Дяткина М. Е., ДАН СССР, 128, 1234 (1959); Ж. структ. химии, 7, 139 (1966).
- 75a. Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Interscience, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
76. Friedman L., Irsa A. P., Wilkinson G., J. Am. Chem. Soc., 77, 3689 (1955).
77. Brand J. C. D., Snedden W., Trans. Faraday Soc., 53, 894 (1957).
78. Баринский Р. Л., Ж. структ. химии, 1, 200 (1960).
79. Hieber W., Weiss E., Z. anorg. Chem., 287, 223 (1956).
80. Robertson R. E., McConnell H. M., J. Phys. Chem., 64, 70 (1960).
81. Шусторович Е. М., Дяткина М. Е., Ж. неорг. химии, 6, 493 (1961).
82. Schwab G. M., Fischer E. O., Voightländer J., Naturwiss., 41, 228 (1954).
83. Schwab G. M., Voightländer J., Z. physik. Chem. (Frankfurt), 3, 341 (1955).
84. Schwab G. M., Voightländer J., Bäuml A., Z. physik. Chem. (Frankfurt), 10, 343 (1957).
85. McConnell H. M., Porterfield W. W., Robertson R. E., J. Chem. Phys., 30, 442 (1959).
- 85a. Герман Е. Д., Дяткина М. Е., Ж. структ. химии, 6, 898 (1965).
- 85b. Collins R. L., J. Chem. Phys., 42, 1072 (1965).
- 85в. Rettig M. F., Drago R. S., Chem. Comm., 1966, 981.
86. Trifan D. S., Nicholas L., J. Am. Chem. Soc., 79, 2746 (1957).
87. Curphey T. J., Santer J. O., Rosenblum M., Richards J. H., J. Am. Chem. Soc., 82, 5249 (1960); Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1932.
88. Lippincott E. R., Nelson R. D., J. Am. Chem. Soc., 77, 4990 (1955).
- 88a. Blackburn R., Kabi A., Chem. Comm., 1966, 862; Collinson E., Dainton F. S., Gillis H., J. Phys. Chem., 65, 695 (1961).
89. Edwards J. W., Kington G. L., Trans. Faraday Soc., 58, 1323 (1962).
90. Wilkinson G., Pauson P. L., Cotton F. A., J. Am. Chem. Soc., 76, 1970 (1954).
91. Lippincott E. R., Nelson R. D., Spectrochim. Acta, 16, 307 (1958).
92. Fritz H. P., Schneider R., Chem. Ber., 93, 1171 (1960).
93. Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Материкова Р. Б., Геттарски Б. Ю., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 731.
94. Стукан Р. А., Юрьева Л. П., ДАН СССР, 167, 1311 (1966) и ссылки в этой статье.
95. Maitlis P. M., Brown J. D., Z. Naturforsch., 20b, 597 (1965).
- 95a. Golding R. M., Orgel L. E., J. Chem. Soc., 1962, 363.
- 95b. Smith T. D., J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 290 (1960).
96. Rosenblum M., Fish R. W., Bennett C., J. Am. Chem. Soc., 86, 5166 (1964).
- 96a. Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская Р. К., ЖОХ, 36, 397 (1966).

- 96б. Hetnarski B., Bull. Acad. Polonaise Sci. Chim., 13, 515, 523, 557, 563 (1965).
- 96в. Collins R. L., Rettit R., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 503 (1967).
- 96г. Brandon R. L., Osiecki J. H., Ottenberg A., J. Org. Chem., 31, 1214 (1966).
- 96д. Fry A. J., Liu R. S. H., Hammond G. S., J. Am. Chem. Soc., 88, 4781 (1966).
97. Page J. A., Wilkinson G., J. Am. Chem. Soc., 74, 6149 (1952).
98. Kuwana T., Bubnitz D. E., Hoh G., J. Am. Chem. Soc., 82, 5811 (1960).
99. Fischer E. O., Grubert H., Chem. Ber., 92, 2302 (1959).
100. Weiher J. F., Katz S., Voigt A. F., Inorg. Chem., 1, 504 (1962).
101. Deitrich M. W., Wahl A. C., J. Chem. Phys., 38, 1591 (1963).
102. Fischer E. O., Wawersik H., J. Organomet. Chem., 5, 559 (1966).
103. Angelici R. J., Fischer E. O., J. Am. Chem. Soc., 85, 3733 (1963).
104. Fischer E. O., Herberich G. E., Chem. Ber., 94, 1517 (1961).
105. Hoehn H. H., Pratt L., Watterson K. F., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1961, 2738.
106. Green M. L. H., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1959, 3753.
107. Fritz H. P., Keller H. J., Chem. Ber., 95, 2259 (1962), and references therein.
108. Kleiman J. P., Dubeck M., J. Am. Chem. Soc., 85, 1544 (1963).
109. Tilney-Bassett J. F., Proc. Chem., 1960, 419.
110. Dubeck M., J. Am. Chem. Soc., 82, 6193 (1960).
111. McBride D. W., Dudek E., Stone F. G. A., J. Chem. Soc., 1964, 1752; see also Boston J. L., Sharp D. W. A., Wilkinson G., *ibid.*, 1962, 3488.
112. McBride D. W., Pruett R. L., Pitcher E., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 84, 497 (1962).
113. Dubeck M., Filbey A. H., J. Am. Chem. Soc., 83, 1257 (1961).
114. Dahl L. F., Wei C. H., Inorg. Chem., 2, 713 (1963).
115. Behrens H., Meyer K., Z. Naturforsch., 21b, 489 (1966).
116. Hübel W., Merényi R., J. Organomet. Chem., 2, 213 (1964).
- 116a. Fischer E. O., Schuster-Woldan H., Chem. Ber., 100, 705 (1967).
- 116б. Reynolds L. T., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 246 (1956).
117. Wong C. H., Yen T. M., Lee T. Y., Acta Cryst., 18, 340 (1965).
- 117a. Fischer E. O., Treiber A., Z. Naturforsch., 17b, 276 (1962).
- 117б. Fischer E. O., Laubereau P., Baumgärtner F., Kanellakopoulos B., J. Organomet. Chem., 5, 583 (1966).
118. Weiss E., Fischer E. O., Z. Naturforsch., 10b, 58 (1955).
119. Lippincott E. R., Xavier J., Steele D., J. Am. Chem. Soc., 83, 2262 (1961).
120. Fischer E. O., Leipfinger H., Z. Naturforsch., 10b, 353 (1955).
121. Volländer J., Schmitschek E., Z. Electrochem., 61, 941 (1957).
122. Губин С. П., Рубежов А. З., Винч Б. Л., Несмеянов А. Н., Tetrahedron Letters, 1964, 2881.
123. Manastyrskyj S., Dubeck M., Inorg. Chem., 3, 1647 (1964).
124. Maginn R. E., Manastyrskyj S., Dubeck M., J. Am. Chem. Soc., 85, 672 (1963).
125. Birmingham J. M., Wilkinson G., J. Am. Chem. Soc., 78, 42 (1956).
126. Fischer E. O., Fischer H., Angew. Chem., 76, 52 (1964).
127. Fischer E. O., Fischer H., J. Organomet. Chem., 3, 181 (1965); see also Calderazzo F., Pappalardo R., Losi S., J. Inorg. Nucl.

- Chem., 28, 987 (1966); Tsutsui M., Takino T., Lorenz D., Z. Naturforsch., 21b, 1 (1966).
128. Manastyrskyj S., Maginn R. E., Dubeck M., Inorg. Chem., 2, 904 (1963).
- 128a. Fischer E. O., Fischer H., J. Organomet. Chem., 6, 141 (1966).
- 128b. Pappalardo R., Jørgensen C. K., J. Chem. Phys., 46, 632 (1967).
- 128в. Fischer R. D., Angew. Chem., 77, 1019 (1965).
129. Bennett M. J., Churchill M. R., Gerloch M., Mason R., Nature, 201, 1318 (1964).
- 129a. Kettle S. F. A., Inorg. Chem., 4, 1661 (1965); Ingold C. K., King G. W., J. Chem. Soc., 1953, 2702.
130. Murray J. G., J. Am. Chem. Soc., 81, 752 (1959).
131. King R. B., Stone F. G. A., Inorg. Synth., 7, 99 (1963).
132. Calderazzo F., Bacciarrelli S., Inorg. Chem., 2, 721 (1963).
133. King R. B., Z. Naturforsch., 18b, 157 (1963).
134. Fischer E. O., Hafner W., Z. Naturforsch., 10b, 140, (1955).
135. Fischer E. O., Ulm K., Z. Naturforsch., 16b, 757 (1961).
136. Piper T. S., Wilkinson G., Naturwiss., 42, 625 (1955).
137. Fischer E. O., Fichtel K., Öfele K., Chem. Ber., 95, 249 (1962).
- 137a. Baumgartner F., Fischer E. O., Zahn U., Naturwiss., 49, 156 (1962).
138. Green M. L. H., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1958, 4314.
139. Pruett R. L., Morchouse E. L., Chem. and Ind., 1958, 980.
140. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Барышников Л. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 193.
141. Hallam B. F., Mills O. S., Pauson P. L., J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 313 (1955).
142. Fischer E. O., Böttcher R., Z. Naturforsch., 10b, 600 (1955).
143. King R. B., Inorg. Chem., 1, 964 (1962).
144. Fischer E. O., Jira R., Z. Naturforsch., 10b, 355 (1955).
145. Fischer E. O., Bittler K., Z. Naturforsch., 16b, 835 (1961).
146. Fischer E. O., Bittler K., Z. Naturforsch., 16b, 225 (1961).
147. Fischer E. O., Brenner K. S., Z. Naturforsch., 17b, 77 (1962).
148. Joshi K. K., Pauson P. L., Z. Naturforsch., 17b, 565 (1962).
149. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., Chem. and Ind., 1961, 747.
150. Fischer E. O., Vigoureux S., Chem. Ber., 91, 2205 (1958).
- 150a. Wilford J. B., Whitla A., Powell H. M., J. Organomet. Chem., 8, 495 (1967).
- 150b. Baird W., Dahl L. F., Abstr. 145th National Meeting Amer. Chem. Soc., New York, N. Y., Sept., 1963, p. 27N.
151. King R. B., Inorg. Chem., 5, 2231 (1966).
151. Wilson F. C., Shoemaker D. P., J. Chem. Phys., 27, 809 (1958).
152. King R. B., Bisnette M. B., J. Am. Chem. Soc., 86, 1267 (1964).
153. Fischer E. O., Beckert E., Hafner W., Stahl H. O., Z. Naturforsch., 10b, 598 (1955).
154. Treichel P. M., Morris J. H., Stone F. G. A., J. Chem. Soc., 1963, 720.
- 154a. Green M. L. H., Lindsell W. E., J. Chem. Soc. (A), 1967, 686.
155. Fischer E. O., Moser E., J. Organomet. Chem., 2, 230 (1964).
156. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., Proc. Chem. Soc., 1961, 69.
157. Green M. L. H., Sanders J. R., Chem. Comm., 1967, 956.
158. King R. B., Bisnette M. B., Inorg. Chem., 4, 475 (1965).
- 158a. Havlin R., Knox G. R., Z. Naturforsch., 21b, 1108 (1966).
- 158b. Locke J., McCleverty J. A., Inorg. Chem., 5, 1157 (1966); see also King R. B., Bisnette M. B., *ibid.*, 6, 469 (1967).

159. Noack K., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1383 (1963).
160. Fischer E. O., Vogler A., Z. Naturforsch., **17b**, 421 (1962).
160a. Fischer R. D., Vogler A., Noack A., J. Organomet. Chem., **7**, 135 (1967); see also Cotton F. A., Yagupsky G., Inorg. Chem., **6**, 15 (1967).
161. Weiss E., Hübel W., Merényi R., Chem. Ber., **95**, 1155 (1962).
161a. Nice J. P., Mills O. S., J. Organomet. Chem., **10**, 337 (1967).
161b. Mills O. S., Paulus E. F., Chem. Comm., **1966**, 815.
162. Corey E. R., Dahl L. F., Inorg. Chem., **1**, 521 (1962).
162a. King R. B., Inorg. Chem., **5**, 2227 (1966).
163. Green M. L. H., Nagy P. L. I., J. Organomet. Chem., **1**, 58 (1963).
164. King R. B., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1918 (1963).
165. Piper T. S., Lemal D., Wilkinson G., Naturwiss., **43**, 129 (1966).
166. Seyferth D., Hofmann H. P., Burton R., Helling J. F., Inorg. Chem., **1**, 227 (1962).
167. Gorsich R. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2486 (1962).
167a. Fischer E. O., Moser E., J. Organomet. Chem., **5**, 63 (1966).
167b. Treichel P. M., Shubkin R. L., Barnett K. W., Reichard D., Inorg. Chem., **5**, 1177 (1966).
168. Fischer E. O., Moser E., J. Organomet. Chem., **3**, 16 (1965).
169. Fischer E. O., Moser E., Z. Naturforsch., **20b**, 184 (1965); Z. Anorg. Chem., **342**, 156 (1966).
169a. Несмеянов А. Н., Чаповский Ю. А., Устынюк Ю. А., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1870.
170. Coffey C. E., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 179 (1963).
171. Pauson P. L., Stubbs W. H., Angew. Chem., **74**, 466 (1962).
172. Joshi K. K., Pauson P. L., Stubbs W. H., J. Organomet. Chem., **1**, 51 (1963).
173. Joshi K. K., Mills O. S., Pauson P. L., Shaw B. L., Stubbs W. H., Chem. Comm., **1965**, 181.
174. Ahamad M., Bruce R., Knox G. R., J. Organomet. Chem., **6**, 1 (1966).
174a. Bruce R., Knox G. R., J. Organomet. Chem., **6**, 67 (1966).
174b. Schunn R. A., Fritchie C. J., Prewitt C. T., Inorg. Chem., **5**, 892 (1966).
174b. Wei C. H., Wilkes G. R., Treichel P. M., Dahl L. F., Inorg. Chem., **5**, 900 (1966).
175. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3593 (1961).
176. Heck R. F., J. Org. Chem., **28**, 604 (1963).
177. Fischer E. O., Fischer R. D., Z. Naturforsch., **16b**, 475 (1961).
178. Heck R. F., Inorg. Chem., **4**, 855 (1965).
179. King R. B., Z. Naturforsch., **19b**, 1160 (1964).
179a. King R. B., Inorg. Chem., **5**, 82 (1966).
179b. Yamazaki H., Hagihara N., Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 2212 (1965).
179b. Baird H. W., White B. M., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4744 (1966).
180. Fischer E. O., Palm C., Chem. Ber., **91**, 1725 (1958).
180a. Shaw B. W., Mills O. S., private communication.
180b. Fritz H. P., Kreiter C. G., Chem. Ber., **96**, 2008 (1963).
181. Hock A. A., Mills O. S., in «Advances in the Chemistry of Coordination Compounds», ed. Kirschner S., Macmillan, New York, 1961, 640.
181a. McBride D. W., Dudek E., Stone F. G. A., J. Chem. Soc., **1964**, 1752.
182. Tilney-Bassett J. F., J. Chem. Soc., **1961**, 577.
183. Fischer E. O., Schuster-Woldan H., Bittler K., Z. Naturforsch., **18b**, 429 (1963).

184. Strohmeier W., Hobe D., Schönpauer G., Laporte H., *Z. Naturforsch.*, **17b**, 502 (1962), and references therein.
- 184a. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Валуева З. Р., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 763.
- 184b. McEwen W. E., Manning J. A., Kleinberg J., *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2195.
185. Fischer E. O., Herberhold M., *Experientia Supplementa IX, Essays in Coordination Chemistry*, ed. Schneider W., Anderegg G., Gut R., Birkhauser, Basel and Stuttgart, 1964, p. 259, and references therein.
186. Strohmeier W., Gerlach K., *Z. Naturforsch.*, **15b**, 675 (1960).
187. Strohmeier W., Guttenberger J. F., *Z. Naturforsch.*, **18b**, 80 (1963).
188. Strohmeier W., Barbeau C., *Z. Naturforsch.*, **17b**, 848 (1962); Barbeau C., *Canad. J. Chem.*, **45**, 161 (1967).
189. Lewis J., Nyholm R. S., Osborne A. G., Sandhu S. S., Stiddard M. H. B., *Chem. and Ind.*, **1963**, 1398.
190. Kögler H. P., Fischer E. O., *Z. Naturforsch.*, **15b**, 676 (1961).
191. Fischer E. O., Kögler H. P., Kuzel P., *Chem. Ber.*, **93**, 3006 (1960).
192. Strohmeier W., Guttenberger J. F., *Z. Naturforsch.*, **18b**, 667 (1963).
193. Bennett M. J., Mason R., *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 395.
194. Fischer E. O., Vogler A., *Z. Naturforsch.*, **18b**, 771 (1963).
195. Fischer E. O., Schuster-Woldan H., *Z. Naturforsch.*, **19b**, 766 (1964).
196. Cox A. P., Thomas L. F., Sheridan J., *Nature*, **181**, 1157 (1958).
- 196a. Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A., *Chem. Comm.*, **1966**, 49.
197. King R. B., Bisnette M. B., *Inorg. Chem.*, **3**, 791 (1964).
198. King R. B., Bisnette M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2527 (1963).
- 198a. Ahmad M., Bruce R., Knox G., *Z. Naturforsch.*, **21b**, 289 (1966).
- 198b. King R. B., *Inorg. Chem.*, **6**, 30 (1967).
199. Piper T. S., Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 38 (1956).
200. Holm R. H., King R. B., Stone F. G. A., *Inorg. Chem.*, **2**, 219 (1963).
201. King R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1587 (1963).
202. King R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1584 (1963).
203. Treichel P. M., Morris J. H., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 720.
204. Hayter R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3120 (1963).
205. Hayter R. G., Williams L. F., *Inorg. Chem.*, **3**, 613 (1964).
206. Cullen W. R., Hayter R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1030 (1964).
207. Doedens R. J., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2576 (1965).
- 207a. Coleman J. M., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 542 (1967).
208. Green M. L. H., Jones D. J., *Adv. in Inorg. Radiochem.*, **7**, 115 (1965).
209. Ginsberg A. P., *Adv. in Trans. Metal Chem.*, **1**, 112, 1965.
210. Balhausen C. J., Dahl J. P., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1333 (1961).
211. Johnson M. P., Shriver D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 301 (1966).
- 211a. Fischer E. O., Schmidt M. W., *Angew. Chem.*, **79**, 99 (1967).
212. Green M. L. H., McCleverty J. A., Pratt L., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4854.
- 212a. Brunner H., Wailes P. C., Kaesz H. D., private communication.
213. Gerloch M., Mason R., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 296; see also Abrahams S. C., Ginsberg A. P., *Inorg. Chem.*, **5**, 501 (1966).
214. Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3653.
215. Fischer E. O., Hristidu Y., *Z. Naturforsch.*, **15b**, 135 (1960).

- 215a. James B. D., Nanda R. K., Wallbridge M. G. H., Chem. Comm., **1966**, 849.
- 215b. James B. D., Nanda R. K., Wallbridge M. G. H., J. Chem. Soc. (A), **1966**, 182.
216. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Giannini U., Cesca S., Angew. Chem., **71**, 205 (1959).
217. Malatesta A. J. Polymer Sci., **51** S45 (1961).
218. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Soc., **81**, 81 (1959).
219. Bartlett P. D., Seidel B., J. Am. Chem. Soc., **83**, 581 (1961).
220. Lynch M. A., Jr, Brantley J. L., англ. пат. 785760 (1957).
221. Smidt J., Jira R., Angew. Chem., **71**, 651 (1959).
222. Angelici R. J., Fischer E. O., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3733 (1963).
223. Sloan C. L., Barber W. A., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1364 (1959).
224. Nobis J. F., Moormeier L. F., Robinson R. E., Adv. Chem. Series, **23**, 63 (1959).
225. Corradini P., Porri L., Monero D., Allegra G., Chim. e Ind. (Milan), **42**, 487 (1960).
226. Sloan C. L., Barber W. A., Chim. e Ind. (Milan), **42**, 887 (1960).
227. Giannini U., Cesca S., Tetrahedron Letters, **14**, 19 (1960).
228. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Берлин А. М., ДАН СССР, **134**, 607 (1960).
229. Брайнина Е. М., Миначева М. Х., Фрейдлина Р. Х., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1716.
- 229a. Швиндлерман Г. С., Голенко Т. Г., Редкина Л. Т., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 158.
230. Samuel E., Setton R., Compt. rend., **254**, 308 (1962).
231. Bulloff J. J., пат. США 3103393 (1963).
232. Брайнина Е. М., Фрейдлина Р. Х., Несмеянов А. Н., ДАН СССР, **154**, 1113 (1964).
233. King R. B., Organometallic Synthesis, Vol. I, ed. Fisch J. J., King R. B., Academic Press, New York, London, 1965, p. 75.
- 233a. Natta G., Giannini U., Mazzanti G., Pino P., Angew. Chem., **69**, 686 (1957).
234. Natta G., Giannini U., Mazzanti G., Pino P., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2975 (1957).
235. Summers L., Uloth R. H., Holmes A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3604 (1955).
236. Giddings S. A., Inorg. Chem., **3**, 684 (1964).
237. Gorsich R. D., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4211 (1960).
238. Несмеянов А. Н., Дубовицкий В. А., Ногина О. В., Бочкарев В. Н., ДАН СССР, **165**, 125 (1965).
239. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Берлин А. М., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 804.
240. Несмеянов А. Н., Ногина О. В. и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2146.
241. Giddings S. A., Best R. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2393 (1961).
242. Алексеев Н. В., Ронова И. А., Ж. структ. химии, **7**, 327 (1966); ДАН СССР, **174**, 614 (1967); **185**, 1303 (1969); Acta Crystallogr., **21**, 7 (1966).
- 242a. Israeli Y., Bull. Soc. chim. France, **1966**, 837.
- 242b. Coutts R. S. P., Wailes P. C., Aust. J. Chem., **19**, 2069 (1966).
- 242в. Langford C. H., Aplington J. P., J. Organomet. Chem., **4**, 271 (1965).
- 242г. Chaudhari M. A., Stone F. G. A., J. Chem. Soc. (A), **1966**, 838.
- 242д. Kopf H., Schmidt M., J. Organomet. Chem., **4**, 426 (1965); Coutts R. S. P., Surtees J. M., Swan J. M., Wailes P. C., Aust. J. Chem., **19**, 1377 (1966).

243. Allegra G., Ganis P., Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis., Mat. e Nat., **33**, 303, 438 (1962).
244. Corradini P., Allegra G., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5510 (1959).
245. Nöth H., Hartwimmer R., Chem. Ber., **93**, 2246 (1960).
- 245a. Martin R. L., Winter G., J. Chem. Soc., **1965**, 4709.
246. Reid A. F., Shannon J. S., Swan J. M., Wailes P. C., J. Aust. Chem., **18**, 173 (1965); Брайнина Е. М., Фрейдлина Р. Х., Несмеянов А. Н., ДАН СССР, **154**, 1113 (1964).
247. Фрейдлина Р. Х., Брайнина Е. М., Несмеянов А. Н., ДАН СССР, **138**, 1369 (1961).
248. Thomas J. C., Chem. and Ind., **1956**, 1388.
249. Nanda R. K., Wallbridge M. G. H., Inorg. Chem., **3**, 1798 (1964).
250. Fischer E. O., Vigoureux S., Kuzel P., Chem. Ber., **93**, 701 (1960).
251. Fischer E. O., Vigoureux S., Chem. Ber., **91**, 1342 (1958).
252. De Leifde-Meijer H. J., Janssen M. J., van der Kerk G. J. M., Rec. trav. chim., **80**, 831 (1961); Chem. and Ind., **1960**, 119.
253. Wilkinson G., Birmingham J. M., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4281 (1954).
254. Fischer E. O., Ulm K., Fritz H. P., Chem. Ber., **93**, 2167 (1960).
255. Fischer E. O., Ulm K., Kuzel P., Z. Anorg. Chem., **319**, 253 (1963).
256. Cousins M., Green M. L. H., J. Chem. Soc., **1964**, 1567.
- 256a. Treichel P. M., Wilkes G. R., Dahl L. F., Inorg. Chem., **5**, 1182 (1966).
257. Cooper R. G., Green M. L. H., J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1155.
258. Fischer E. O., Fischer R. D., Angew. Chem., **72**, 919 (1960).
- 258a. Green M. L. H., Lindsell W. E., J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1455.
259. Winkhaus G., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 3807.
260. Jones D., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1962**, 4458.
- 260a. Jones D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1964**, 2479.
261. Jones D., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1961**, 1408.
262. Dauben H. J., Jr., Bertelli D. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 497 (1961).
263. Burton R., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 594.
- 263a. Hashmi M. A., Munro J. D., Pauson P. L., Williamson J. M., J. Chem. Soc. (A), **1967**, 240.
264. Mahler J. E., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3955 (1963).
265. Mahler J. E., Gibson D. H., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3959 (1963).
266. Cais M., Modiano A., Tirosh N., Eisenstadt A., Proc. 8th Internat. Conf. on Coord. Chem. Vienna, 1964 ed. Cutmann V., Springer-Verlag, Vienna, New York, 1964, p. 229.
267. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2152 (1952); Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C., *ibid.*, **74**, 3458 (1952).
268. Reimschneider R., Kassahn H. G., Chem. Ber., **92**, 3208 (1959).
269. Kozikowski J., Maginn R. E., Klove M. S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2995 (1959).
- 269a. Паушкин Ю. М., Вишнякова Т. П., Курашова И. Д., ЖОХ, **35**, 1682 (1965); Shen L. M. C., Long G. G., Moreland C. G., J. Organomet. Chem., **5**, 362 (1966).
270. Fischer E. O., Fellman W., J. Organomet. Chem., **1**, 191 (1963).
271. Calderazzo F., Rebaudo G., Ercoli R., Chim. e Ind. (Milan), **42**, 52 (1960).
272. Fischer E. O., Plesske K., Chem. Ber., **93**, 1006 (1960).
273. Reimschneider R., Gochring O., Kruger M., Monatsh. Chem., **91**, 305 (1960).
274. Fischer E. O., Plesske K., Chem. Ber., **94**, 93 (1961).

275. Cooper R. L., Green M. L. H., Moelwyn-Hughes J. T., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 261 (1965).
276. Fischer E. O., Foerster M., Kreiter C. G., Schwarzhans K. E., *J. Organomet. Chem.*, **7**, 113, (1967).
277. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. и др., *ДАН СССР*, **102**, 535 (1955).
278. Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 76 (1960).
279. Plesske K., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **1**, 312, 394 (1962).
- 280. Rosenblum M., *Chemistry of Iron Group Metallocenes, Part I*, Interscience, J. Wiley & Sons, New York, 1965.
281. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., *Ann. New York Acad. Sci.*, **125**, 67 (1965); Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., *Усп. химии*, **27**, 3 (1958); Несмеянов А. Н., *Журн. ВХО им. Менделеева*, **7**, 249 (1962).
282. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., *ДАН СССР*, **103**, 81 (1955).
283. Несмеянов А. Н., *Proc. Roy. Soc.* **246A**, 495 (1958).
- 283a. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Грандберг К. И., Козловский А. Г., *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2381.
284. Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 650.
285. Hauser C. R., Cain C. E., *J. Org. Chem.*, **23**, 2007 (1958).
286. Little W. F., Eisenthal R., **26**, 3609 (1961).
- 286a. Butter S. A., Beachell H. C., *Inorg. Chem.*, **5**, 1820 (1966).
287. Rosenblum M., Santer J. O., Howells W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1450 (1963).
288. Curphey T. J., Santer J. O., Rosenblum M., Richards J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5249 (1960).
289. Little W. F., Berry R. A., Каппан Р., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2525 (1962).
290. Pauson P. L., Morrison I. G., *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 177.
- 290a. Cais M., *Organomet. Chem. Reviews*, **I**, 435 (1966).
291. Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J., *Tetrahedron Letters*, **5**, 16 (1959).
292. Arimoto F. S., Haven A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6295 (1955).
293. Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 40 (1962).
294. Nakamura A., Kim P. J., Hagihara N., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 355 (1965).
295. Hill E. A., Richards J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3840 (1961).
296. Richards J. H., Hill E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3484 (1959).
297. Trifan D. S., Bacskai R., *Tetrahedron Letters*, **13**, 1 (1960).
- 298. Hill E. A., Richards J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4216 (1961).
- 298a. Tidwell T. T., Traylor T. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3442 (1966).
- 298b. Ware J. C., Traylor T. G., *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1295.
- 298в. Dannenberg J. J., Eisenstadt A., Levenberg M. I., Richards J. H., *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1965.
- 298г. Smalley A. W., Sullivan C. E., McEwen W. E., *Chem. Comm.*, **1967**, 5.
- 299. Trifan D. S., Bacskai R., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5010 (1960).
- 300. Rubalcava H. E., Thomson J. B., *Spectrochim. Acta*, **18**, 449 (1962).
301. Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H., *Chem. and Ind.*, **1958**, 756.
302. Hauser C. R., Lindsay J. K., *J. Org. Chem.*, **22**, 482 (1957).
303. Pauson P. L., Watts W. E., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3880.

304. Rausch M. D., in «Reactions of Coordinated Ligands», Advances in Chemistry, Series 37, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1963, p. 56.
305. Graham P. J. et al., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3416 (1957).
306. Rinehart K. L. et al., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4112 (1960).
307. Rinehart K. L., Curby R. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3290 (1957).
308. Rinehart K. L., Curby R. J. et al., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3420 (1957).
309. Hausser C. R., Cain C. E., J. Org. Chem., **23**, 1142 (1958).
310. Fischer E. O., Plesske K., Chem. Ber., **92**, 2841 (1959).
311. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., ДАН СССР, **109**, 543 (1956).
312. Rinehart K. L., Kittle P. A., Ellis A. F., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2082 (1960).
313. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 242.
314. Weinmayer V., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3009 (1955).
315. Rinehart K. L. et al., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3162 (1959); Несмеянов А. Н., Казицына Л. А., Локшин Б. В., Крицкая И. И., ДАН СССР, **117**, 433 (1957).
316. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Бейноравичуте З. А., ДАН СССР, **121**, 117 (1958).
317. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А., ДАН СССР, **112**, 439 (1957).
318. Schlögl K., Mohar A., Peterlik M., Monatsh. Chem., **92**, 921 (1961).
319. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., ДАН СССР, **107**, 262 (1956).
320. Weliky N.; Gould E. S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2742 (1957).
321. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д., ДАН СССР, **111**, 362 (1956).
322. Coffield T. H., Ihrman K. G., Burns W., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1251 (1960).
323. Coffield T. H., Ihrman K. G., Burns W., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4209 (1960).
- 323a. Applebaum M. N., Fish R. W., Rosenblum M., J. Org. Chem., **29**, 2452 (1964).
324. Jones N. D., Marsh R. E., Richards J. H., Acta Cryst., **19**, 330 (1965).
- 324a. Paul I. C., Chem. Comm., **1966**, 377.
- 324b. Watts W. E., J. Am. Chem. Soc., **88**, 855 (1966), and references therein.
325. Broadhead G. D., Pauson P. L., J. Chem. Soc., **1955**, 367; Little W. F., Lynn K. N., Williams R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3055 (1963); Schlögl K., Fried M., Monatsh., **94**, 537 (1963).
326. Rosenblum M., Howells W. G., Banerjee A. K., Bennett C., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2726 (1962).
327. Rausch M. D., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2080 (1960).
328. Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., ДАН СССР, **132**, 1093 (1960).
329. MacDonald A. C., Trotter J., Acta Cryst., **17**, 872 (1964).
- 329a. Калуски Л., Стручков Ю. Т., Ж. структ. химии, **6**, 745, 104 (1965); Калуски Л., Стручков Ю. Т., Авоян Р. Л., то же, **5**, 743 (1964).
330. Reimschneider R., Helm D., Chem. Ber., **89**, 155 (1956).
331. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., ДАН СССР, **100**, 1099 (1955).
332. Rausch M. D., Vogel M. et al., J. Org. Chem., **22**, 900 (1957).
333. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Chem. Ber., **93**, 2717 (1960).
- 333a. Cais M., Narkis N., J. Organomet. Chem., **3**, 269 (1965).

3336. Rausch M. D., Siegel A., Klemann L. P., J. Org. Chem., 31, 2703 (1966); Rosenblum M., Brown N., Papenmeier J., Applebaum N., J. Organomet. Chem., 6, 173 (1966).
334. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Tetrahedron Letters, 17, 13 (1959).
335. Grubert H., Rinehart K. L., Tetrahedron Letters, 12, 16 (1959).
336. Helling J. F., Shechter H., Chem. and Ind., 1959, 1157.
337. Acton E. M., Silverstein R. M., J. Org. Chem., 24, 1487 (1959).
338. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Tetrahedron Letters, 1, 1 (1960).
339. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., ДАН СССР, 126, 1004 (1959).
340. Shechter H., Helling J. F., J. Org. Chem., 26, 1034 (1961).
341. Rausch M. D., Inorg. Chem., 1, 414 (1962).
342. Goldberg S. I., Mayo D. W. et al., J. Org. Chem., 24, 824 (1959).
343. Наметкин Ш. С., Чернышева Т. И., Бабарэ Л. В., ЖОХ, 34, 2258 (1964).
344. Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G., J. Am. Chem. Soc., 76, 4025 (1954).
345. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А., ДАН СССР, 120, 1263 (1958).
346. Mayo D. W., Shaw P. D., Rausch M. D., Chem. and Ind., 1957, 1388.
- 346a. Rosenberg H., Barton J. M., Hollander M. M., private communication.
347. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Несмеянова О. А., ДАН СССР, 97, 459 (1954).
348. Alcock N. W., Chem. Comm., 1965, 177.
349. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С., ДАН СССР, 114, 335 (1957).
350. Cais M., Narkis N., J. Organomet. Chem., 3, 188 (1965).
351. Weinmayer V., J. Am. Chem. Soc., 77, 3009 (1955).
352. Rinehart K. L., Motz K. L. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 2749 (1957).
353. Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C., J. Am. Chem. Soc., 74, 3458 (1952).
354. Rausch M. D., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M., J. Org. Chem., 23, 505 (1958).
355. Lau H. H., Hart H., J. Org. Chem., 24, 280 (1959).
356. Rosenblum M., Chem. and Ind., 1957, 72.
357. Schlögl K., Monatsh. Chem., 88, 601 (1957).
358. Wolf L., Henning H., Z. Anorg. Chem., 341, 1 (1965).
- 358a. Tirosch N., Modiano A., Cais M., J. Organomet. Chem., 5, 357 (1966).
359. Olszewski E. J., Martin D. F., J. Organomet. Chem., 5, 203 (1966).
360. Neuse E. W., Koda K., J. Organomet. Chem., 4, 475 (1965); Schlögl K., Steyrer W., J. Organomet. Chem., 6, 399 (1966); see also Saunders L., Spier L., Polymer, 6, 635 (1965).
361. Cotton F. A., Marks T. J. J. Am. Chem. Soc., 91, 7281, 7523 (1969).
362. Siegert F. W., de Liefde-Meijer H. J., J. Organomet. Chem., 20, 141 (1969).
363. Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Кочеткова Н. С., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1334; Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Кочеткова Н. С., Леонова Е. В., ДАН СССР, 177, 131 (1967).

364. Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П., ДАН СССР, **183**, 122 (1968); Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К., Кинетика и катализ, **7**, 6, 1074 (1966).
365. Несмеянов А. Н., Лубович А. А., Юрьева Л. П., Губин С. П., Перевалова Э. Г., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 935.
366. Губин С. П., Смирнова С. А., Денисович Л. И., Лубович А. А., *J. Organomet. Chem.*, в печати.
367. Устынюк Ю. А., Воеводская Т. И., Жарикова Н. А., Устынюк Н. А., ДАН СССР, **181**, 372 (1968).
368. Губин С. П., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1551.
369. Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарикова Н. А., Губин С. П., Несмеянов А. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 832.
370. Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н., Усп. химии, **37**, 1729 (1968).
371. Нефедова М. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н., ДАН СССР, **166**, 374 (1966).
372. Pavlic I., Subrt J., Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 76 (1967).
373. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Пасынский А. А., ДАН СССР, **181**, 1142; **182**, 112 (1968); Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2814; **1969**, 100; Пасынский А. А., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Несмеянов А. Н., ДАН СССР, **185**, 610 (1969); Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Пасынский А. А., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2238; Гусев А. И., Стручков Ю. Т., Ж. структ. химии, **11**, 368 (1970).
374. Старовский О. В., Стручков Ю. Т., Кристаллохимия, Сб. статей «Итоги наук», М., 1967, стр. 104.
375. Ронova И. А., Алексеев Н. В., Ж. структ. химии, **7**, 886 (1966); Ронova И. А., Бочвар Д. А., Чистяков А. А., Стручков Ю. Т., Алексеев Н. В., *J. Organomet. Chem.*, **18**, 337 (1969).
376. Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н., ДАН СССР, **147**, 384 (1962); **155**, 897 (1964).
377. Губин С. П., Перевалова Э. Г., ДАН СССР, **143**, 135 (1962).
378. Губин С. П., Грандберг К. И., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н., ДАН СССР, **159**, 1075 (1967).
379. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г., ДАН СССР, **178**, 616 (1968).
380. Hall D. W., Hill E. A., Richards I. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4972 (1968).
381. Губин С. П., Лубович А. А. и сотр., *J. Organomet. Chem.*, в печати.
382. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Локшин Б. В., Колобова Н. Е., Макаров Ю. В., ДАН СССР, **176**, 1082 (1967).
383. Губин С. П., Хандкарова В. С., *J. Organomet. Chem.*, **22**, 449 (1970); Губин С. П., *Pure and Appl. Chem.*, **23**, 463 (1970).
384. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Макаров Ю. В., ДАН СССР, **178**, 111, 1335 (1968); Колобова Н. Е., Макаров Ю. В., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 686, 2529.
385. Wilson R. J., Warren L. F., Jr., Hawthorne M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 758 (1969).

КОМПЛЕКСЫ С ШЕСТИЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 17 приведены лиганды, дающие для связи с металлом шесть электронов. Комплексы с бензолом и замещенными бензольными лигандами (их общее название «арены») рассмотрены отдельно.

Таблица 17

Примеры шестиэлектронных лигандов

Лиганд	Металл, с которым лиганд образует комплексы	Примечания
Арен	См. табл. 18	
Циклогептатриен	Cr, Mo, W	См. гл. 5, Б
Циклооктатетраен	Mo	См. гл. 6, Г
Бутатриены	Cr	[1]
Циклооктатриен-1,3,5	Mo	[2], см. также гл. 1, Б, в
Бицикло-[4,3,0]-нона- триен	Mo	См. гл. 5, Б
Тиофен	Cr	См. гл. 5, В
Пиридин	Cr	См. гл. 5, В

А. АРЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В табл. 18 представлены известные в настоящее время ареновые комплексы переходных металлов.

а. Получение

1. *Восстановительная реакция Фриделя — Крафтса; метод Фишера.* Восстановительная реакция Фриделя — Крафтса была впервые использована Фишером и Хафнером для синтеза бис- π -бензолхрома [3, 4] и является наиболее общим и удобным методом получения бис- π -ареновых комплексов переходных металлов. Реакция состоит в восстановлении соли металла порошко-

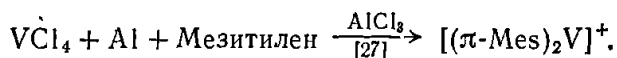
Пустая страница

Пустая страница

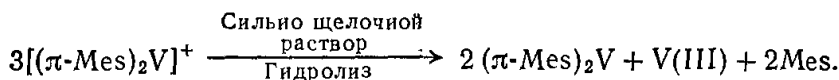
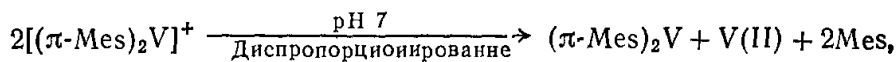
Механизм образования комплекса 5.1 неизвестен. Результаты работы [24], исключают возможность образования аддукта между AlCl_3 и нейтральным $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$. Однако было показано, что продуктом реакции *бис*- π -бензолхрома и AlCl_3 является комплекс состава $3[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+\text{AlCl}_4^- \cdot 4\text{AlCl}_3$; возможно, этот комплекс образуется в качестве промежуточного соединения в обсуждаемой реакции [23]. Показано, что *бис*- π -ареновые комплексы хрома в присутствии AlCl_3 находятся в равновесии со свободными ареновыми лигандами [25a].

Этим методом получены ареновые комплексы большинства переходных металлов; наряду с бензолом в реакцию вступают замещенные бензолы, толуол, мезитилен (Mes) и гексаметилбензол. Комплексы металлов с мезитиленом и гексаметилбензолом, как правило, получаются легче, чем с незамещенным бензолом. При использовании галогензамещенных ароматических углеводородов вследствие реакции дегалогенирования получают π -ареновые комплексы металлов [25, 26], не содержащие галогена в углеводородных лигандах [25, 26].

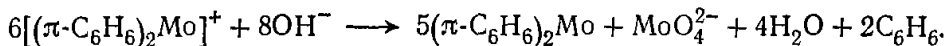
На примере комплексов хрома выше было показано, что первоначальным продуктом восстановительной реакции Фриделя — Крафта является *бис*-аренметалл-катион



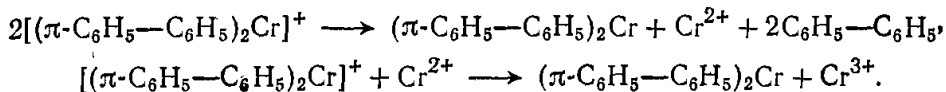
Катион *бис*- π -мезитиленванадия далее вступает в реакцию гидролитического диспропорционирования. Из приведенных уравнений видно, что степень диспропорционирования зависит от основности раствора [28]



Полагают, что диспропорционирование катиона *бис*- π -бензолмолибдена протекает по следующей схеме:

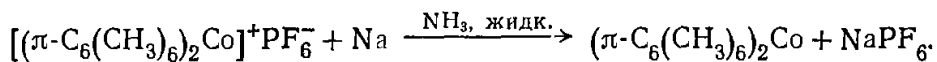


Это общая схема реакции, которая включает, вероятно, ряд элементарных стадий. Изучение [29] диспропорционирования катиона *бис*- π -дифенилхрома показало, что образующийся вначале ион хрома действует далее как восстановитель



Не все катионы *бис*- π -аренметаллов так легко диспропорционируют с образованием нейтральных сэндвичевых комплексов.

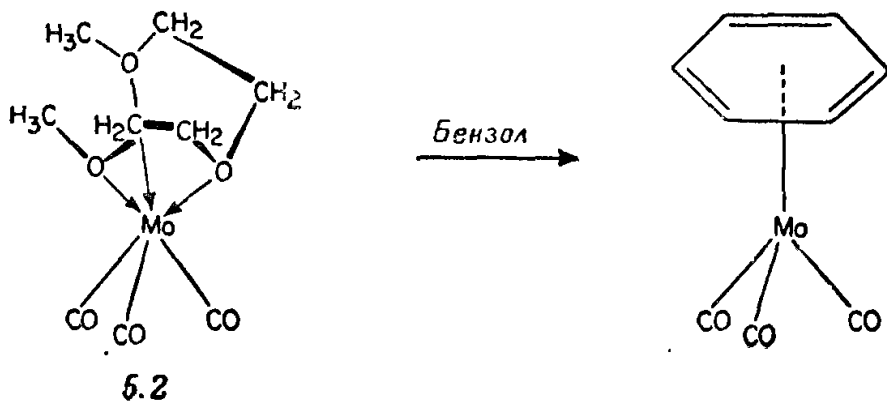
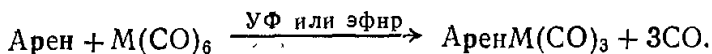
Например, катион *бис-π-бензолжелеза* легко разлагается гидролитически [30], в то время как для восстановления катионов *бис-π-аренкобальта* и *бис-π-аренродия* необходимы сильные восстановители: натрий в жидком аммиаке [31] или алюминий [32]



2. *Циклическая тримеризация дизамещенных ацетиленов.* Взаимодействие трифенильных или некоторых триалкильных комплексов хрома с дизамещенными ацетиленами приводит к полимеризации ацетилена. При этом часто ацетилены тримеризуются с образованием замещенных бензолов, которые далее дают *бис-π-ареновые* комплексы хрома. Течение реакции зависит от стехиометрии реагентов; примеры реакций и предложенные механизмы приведены на рис. 40 [33, 34]. Замещенные ацетилены также применяют для получения ареновых комплексов марганца и кобальта [35]. Вместо алкильных комплексов металлов в этих реакциях иногда используют смесь галогенида металла и триалкилалюминия [36]; естественно, в этом случае вместо замещенных ацетиленов можно использовать уже готовые арены [37].

3. *Синтез из арильных реактивов Гриньяра.* Взаимодействие безводных галогенидов хрома(III) с некоторыми реактивами Гриньяра приводит к получению *бис-ареновых* комплексов хрома. Эта реакция подробно обсуждена в гл. 7.

4. *Синтез из карбониллов металлов.* Прямое взаимодействие карбониллов металлов с аренами приводит к получению аренметаллкарбонильных комплексов [38—42]. Протеканию реакции способствует УФ-облучение [43] или использование высококипящего, координирующего растворителя, такого, как диглим [44]. Показано [44], что при взаимодействии гексакарбонила молибдена с диглимом образуется комплекс 5.2, который затем легко реагирует с ареном с образованием аренкарбонильного комплекса [44]



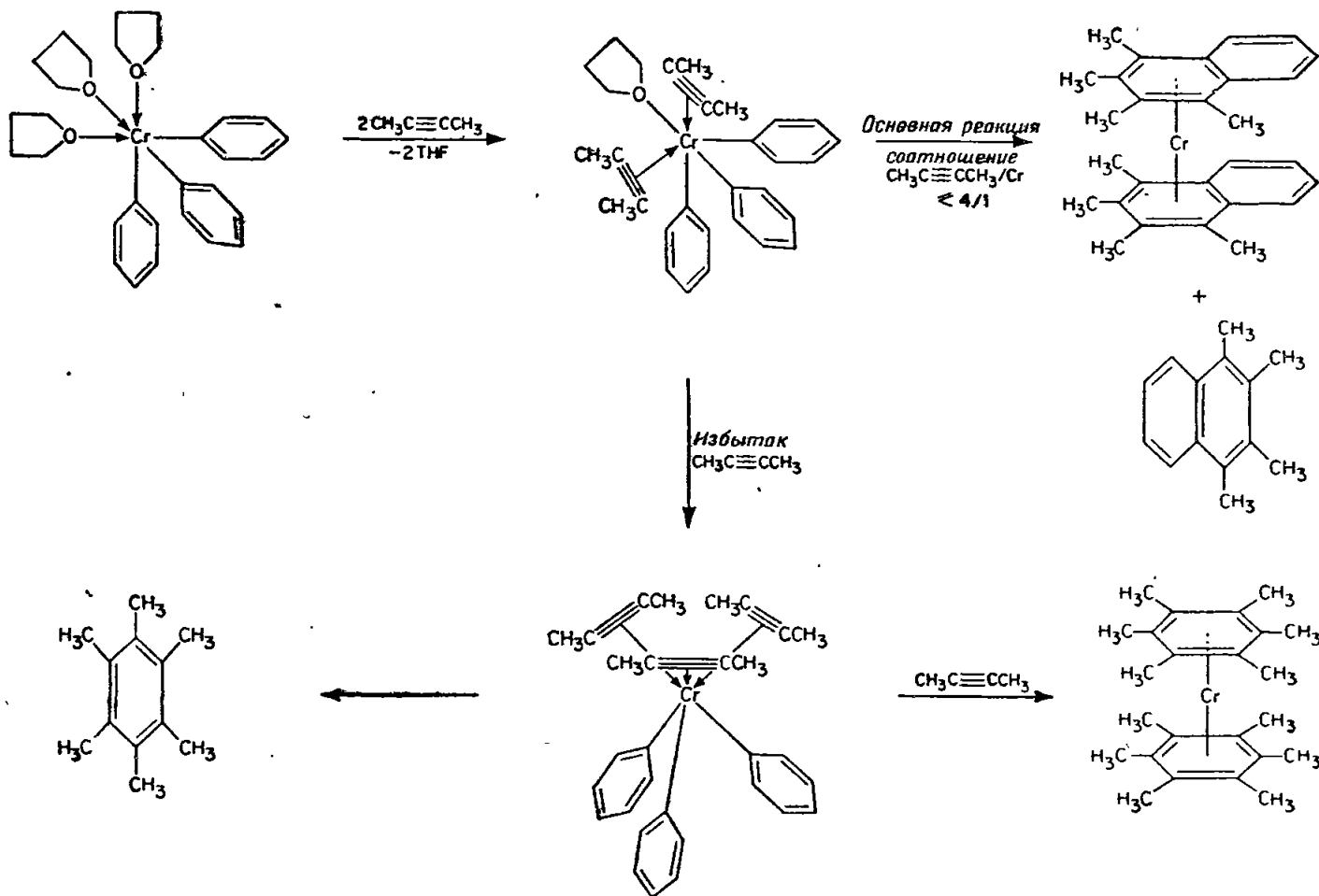
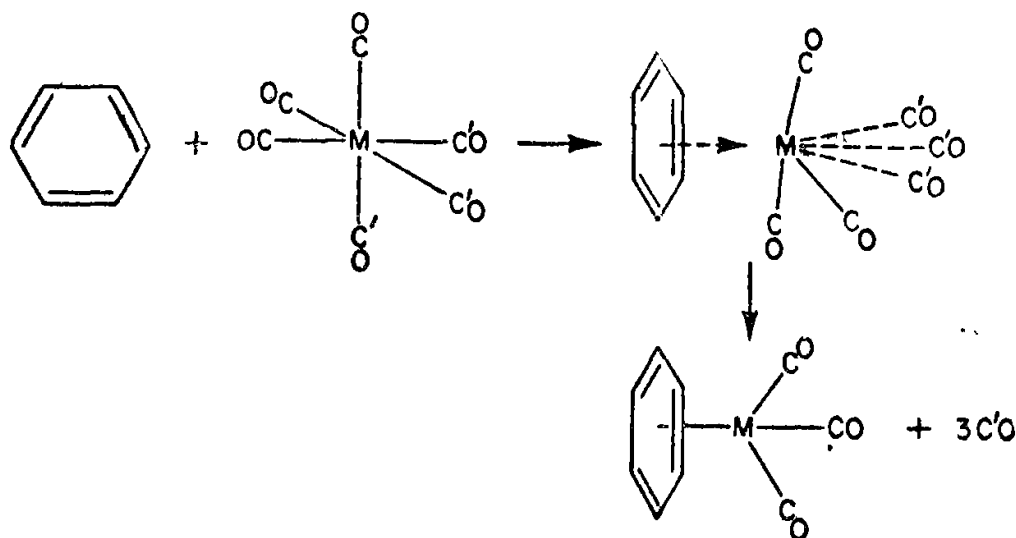


Рис. 40. Предполагаемый механизм образования производных бис- π -аренхрома из ацетиленов и σ -арильных комплексов хрома.

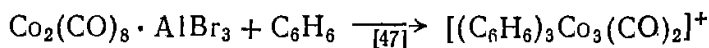
Этим способом получено большинство комплексов $\text{АренМ}(\text{CO})_3$, где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ или W ; присутствие в арене функциональных групп $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ или $-\text{CHO}$ иногда приводит к полному разрушению гексакарбонила металла [45].

Изучение скорости реакции $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с ареном показало, что реакция имеет первый порядок по карбонилу. Это согласуется со схемой реакции, где в промежуточном комплексе происходит искажение октаэдрического окружения металла [46],

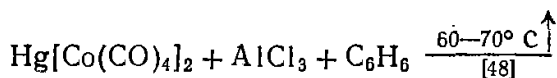


Нельзя исключить из рассмотрения ступенчатый механизм, аналогичный предложенному для реакции замещения аренового лиганда (см. стр. 232).

В некоторых случаях, в реакции карбониллов металлов с ареном необходимо использовать в качестве катализатора AlX_3 , например



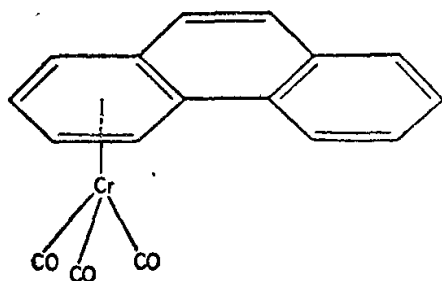
или



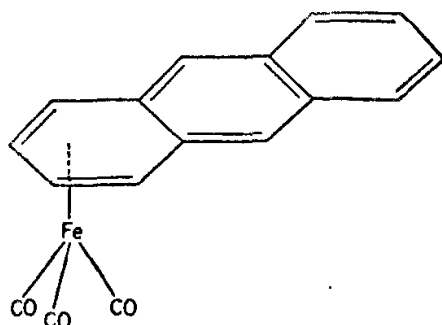
Устойчивые комплексы $\text{АренМ}(\text{CO})_3$ образуют также нафталин, фенантрен, аценафтен, пирен, хризен, инден и флуорен [49—53].

Рентгеноструктурные исследования [54] показали, что в комплексе с фенантреном $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группа связана с крайним аро-

матическим кольцом (5.3).



5.3



5.4

В комплексах Антрацен $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [55] и Антрацен $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 5.4 металл также связан с крайними кольцами. В последнем случае, по-видимому, антрацен выступает в качестве четырехэлектронного лиганда [52]. Вероятно, число возможных лигандов можно увеличивать бесконечно; получен даже Эстрон $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [56]. Бифенилен, который имеет возможность образовать связь с металлом посредством центральной четырехэлектронной «циклобутадиеновой» системы, реагирует с $\text{Mo}(\text{CO})_3$ в диглиме с образованием Бифенилен $(\text{Mo}(\text{CO})_3)_2$, в котором в качестве лигандов выступают ареновые кольца [57]. Последним наиболее ярким примером способности группы $\text{Cr}(\text{CO})_3$ «находить» ареновый лиганд и координировать с ним может служить реакция 1-метоксициклогексадиена-1,4 с $\text{Cr}(\text{CO})_3$, где с хорошим выходом получается $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ [58].

5. Синтез из замещенных карбониллов металлов. Иногда вместо гексакарбонила целесообразнее применять замещенный карбонил металла. Очень удобно использовать для синтезов производные $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$ (L — основание, например γ -пиколин), арены и BF_3 , который выступает как акцептор выделяющегося основания L. Другими словами, σ -основание Льюиса (L) удаляют из равновесной реакции с помощью σ -кислоты Льюиса (BF_3) и замещают π -кислотой (ареном). Этим путем получают моногалогензамещенные аренохромтрикарбонильные комплексы [58a].

При взаимодействии норборнадиенового комплекса $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ с анилином с низким выходом получен Анилин $\text{Mo}(\text{CO})_3$ [58б].

6. Структурные исследования

Исследование строения бис- π -бензолхрома в парах методом дифракции электронов показало, что молекула имеет сандвичевую структуру с симметрией D_{6h} (рис. 41). Все длины связей C—C равны между собой и составляют $1,423 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ($0,1423 \pm$

$\pm 0,0002$ нм), длина связи C—H $1,090 \pm 0,005$ Å ($0,1090 \pm \pm 0,0005$ нм), а расстояние Cr—C равно $2,150 \pm 0,002$ Å ($0,2150 \pm \pm 0,0002$ нм) [58в].

Кристаллическая структура бис-π-бензолхрома была установлена несколькими исследователями [59—61]. Все работы подтвердили сандвичевое строение молекулы (рис. 41); однако

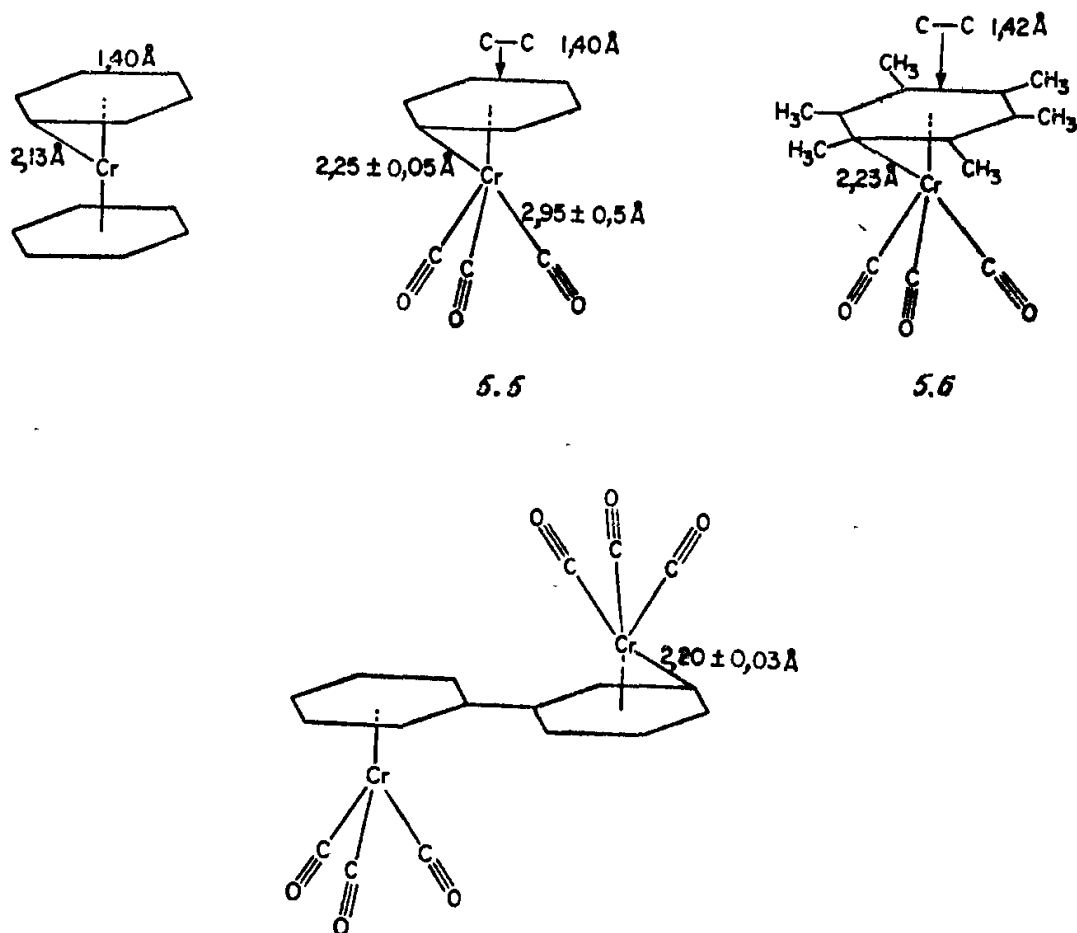


Рис. 41. Строение некоторых ареновых комплексов металлов.

вследствие некоторой ориентационной неупорядоченности в кристаллах при комнатной температуре остается не вполне ясным вопрос, одинаковы ли длины связей C—C бензольного кольца или же имеет место чередование более коротких и более длинных связей. Согласно имеющимся в настоящее время данным, молекула имеет симметрию D_{6h} с равными в пределах ошибки эксперимента расстояниями C—C [62, 62а]. Изучение спектров ПМР бис-π-бензолхрома в твердом состоянии показало, что имеется движение молекул в кристалле, которое исчезает лишь при охлаждении до -196°C [63]. Поэтому более точные рентгеноструктурные данные, вероятно, можно получить при низкотемпературных измерениях.

Рентгеноструктурный анализ показал, что *бис*- π -бензолванадий может существовать как в кубической, так и в моноклинной формах [64]. Показано также, что кристаллы соединений $(C_6Me_6)_2M$, где $M = Cr$ или Fe , изоморфны [65]. Были определены структуры Фенантрен $Cr(CO)_3$ и 9,10-Дигидрофенантрен $Cr(CO)_3$ [69a]. Они имеют сэндвичевое строение; расстояния Cr — кольцо близки к значениям, приведенным на рис. 41.

Рентгеноструктурное исследование бензолхромтрикарбонила 5.5 показало, что длины связей $C—C$ кольца в пределах ошибки опыта равны между собой [в среднем 1,40 Å (0,14 нм)] [66, 67]; в гексаметилбензолхромтрикарбониле 5.6 расстояния $C—C$ также эквивалентны [1,42 Å (0,142 нм)], а π -связанный лиганд является правильным шестиугольником [68]. В гексаметильном комплексе атомы углерода метильных групп и кольца копланарны; плоскость бензольного кольца параллельна плоскости, проведенной через три атома углерода карбонильных групп. Расстояния Cr — шестичленное кольцо в этих двух комплексах близки [2,25 и 2,23 Å (0,225 и 0,223 нм)], однако они значительно больше, чем аналогичные расстояния в *бис*- π -бензолхроме. Это означает, что связь арен — металл в *бис*- π -бензолхроме прочнее, чем в аренхромтрикарбонильных комплексах, что в свою очередь согласуется с рассчитанными значениями энергии диссоциации связи металл — кольцо, приведенными в табл. 21.

Рентгеноструктурные исследования показали также, что расстояния $Cr—CO$ в $C_6H_6Cr(CO)_3$ по сравнению с теми же расстояниями в $Cr(CO)_6$ короче приблизительно на 0,1 Å (0,01 нм). Это наблюдение подтверждает большую степень обратной подачи электронной плотности от хрома на карбонильные группы в бензолхромтрикарбониле.

Фрагмент $Cr(CO)_3$ в $C_6H_6Cr(CO)_3$ является более электроноакцепторной группой, чем система C_6H_6Cr в *бис*- π -бензолхроме (см. стр. 236). Таким образом, увеличение длины связи металл — кольцо в $C_6H_6Cr(CO)_3$ по сравнению с $(C_6H_6)_2Cr$ может быть обусловлено большим вкладом обратной подачи электронной плотности по связи металл — кольцо в $(C_6H_6)_2Cr$. Рентгеноструктурное исследование Бифенил $(Cr(CO)_3)_2$ показало, что группы $Cr(CO)_3$, как и ожидалось, находятся в *транс*-положении друг к другу (рис. 41).

в. Связь в *бис*- π -ареновых комплексах

Строение *бис*- π -бензолхрома показано на рис. 41. Молекула обладает симметрией D_{6h} и имеет центр инверсии. Шесть p_z -электронов бензола образуют шесть молекулярных орбиталей, представленных на рис. 42а. В табл. 19 даны те МО бензола и орбитали металла, которые могут взаимодействовать

Таблица 19

**Трансформационные свойства орбиталей металла и лигандов
в соответствии с группой симметрии D_{6h}**

Тип симметрии	Орбитали металла	Орбитали лиганда	Симметрия относительно оси вращения
A_{1g}	s, d_{z^2}	$\psi_0 + \psi'_0$	σ
E_{1g}	d_{xz}, d_{yz}	$\psi_{\pm 1} + \psi'_{\pm 1}$	π
E_{2g}	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\psi_{\pm 2} + \psi'_{\pm 2}$	δ
A_{2u}	p_z	$\psi_0 - \psi'_0$	σ
E_{1u}	p_x, p_y	$\psi_{\pm 1} - \psi'_{\pm 1}$	π
E_{2u}		$\psi_{\pm 2} - \psi'_{\pm 2}$	—
B_{2g}		$\psi_3 + \psi'_3$	—
B_{1u}		$\psi_3 - \psi'_3$	—

друг с другом благодаря одинаковым свойствам симметрии в группе D_{6h} .

Возможные комбинации орбиталей металла и лигандов представлены на рис. 426.

При рассмотрении относительного расположения уровней энергии в молекуле *бис-π-бензолхрома* будут также использованы результаты расчетов Шусторовича и Дяткиной [70]; построенная по их данным диаграмма энергетических уровней приведена на рис. 43. В целом этот порядок расположения и заполнения уровней энергии сходен с диаграммой энергетических уровней в ферроцене (см. стр. 137).

Однако имеется ряд различий между схемами уровней энергии ферроцена и *бис-π-бензолхрома*; они возникают главным образом вследствие того, что атомные орбитали хрома расположены выше по энергии, чем орбитали железа, в то время как МО бензола находятся ниже орбиталей циклопентадиенильного радикала. Эти различия означают, что в *бис-π-бензолхроме* донорно-акцепторное взаимодействие (a_{1g}) вносит по сравнению с ферроценом меньший вклад в образование связи, а e_{1g} -связь имеет значительные донорно-акцепторные свойства. Далее, в ферроцене электроны орбиталей e_{2g} -типа считают по существу несвязывающими, тогда как в *бис-π-бензолхроме* они принимают участие в образовании связи металл — кольцо и, следовательно, менее пригодны в качестве «неподеленных пар». Результаты расчета показывают, что на кольцах имеется отрицательный заряд

—0,75 заряда электрона, что хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной —0,55 [71].

Низкий дипольный момент смешанного комплекса $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ означает, что отрицательный конец диполя системы $\text{Cr}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ находится на кольце; это в свою очередь согласуется

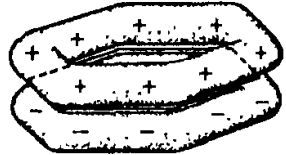
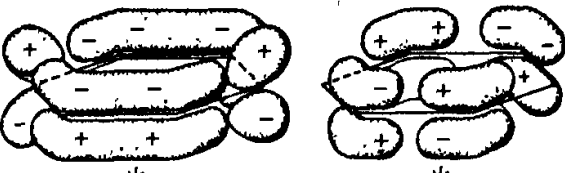
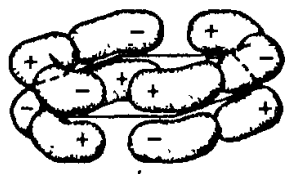
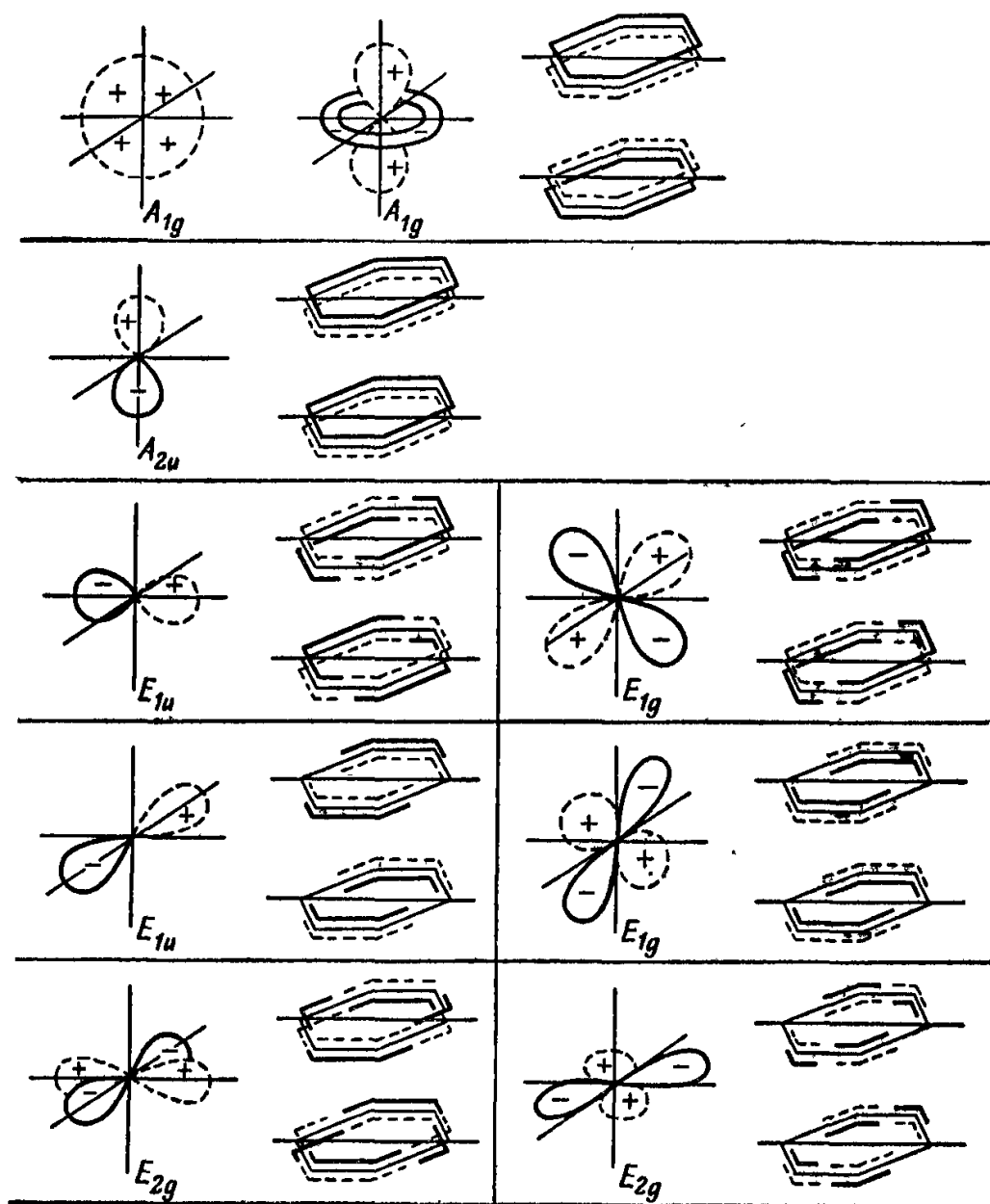
$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	 ψ_0
$\psi_{+1} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$ $\psi_{-1} = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$	 ψ_{+1} ψ_{-1}
$\psi_{+2} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$ $\psi_{-2} = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$	 ψ_{+2} ψ_{-2}
$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$	 ψ_3

Рис. 42а. Молекулярные орбитали бензола и возможные комбинации их в бис- π -бензолхроме.

с постулированным отрицательным зарядом на кольце в молекуле $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$.

Предполагают, что описание связи в других бис-ареновых комплексах будет почти таким же, как и в бис- π -бензолхроме. Как показано в табл. 20, при распределении электронов по верхним заполненным орбиталиям могут быть полезны данные о магнитных свойствах комплексов. Из анализа электронного спектра бис- π -бензолхрома видно, что полосы, относящиеся к переходам в бензольных лигандах, сдвигаются незначительно по сравнению со свободным (некоординированным) бензолом;

следовательно, бензольные лиганды в комплексе сохраняют свой индивидуальный характер [74]. В то же время при рассмотрении электронного строения $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ в рамках теории

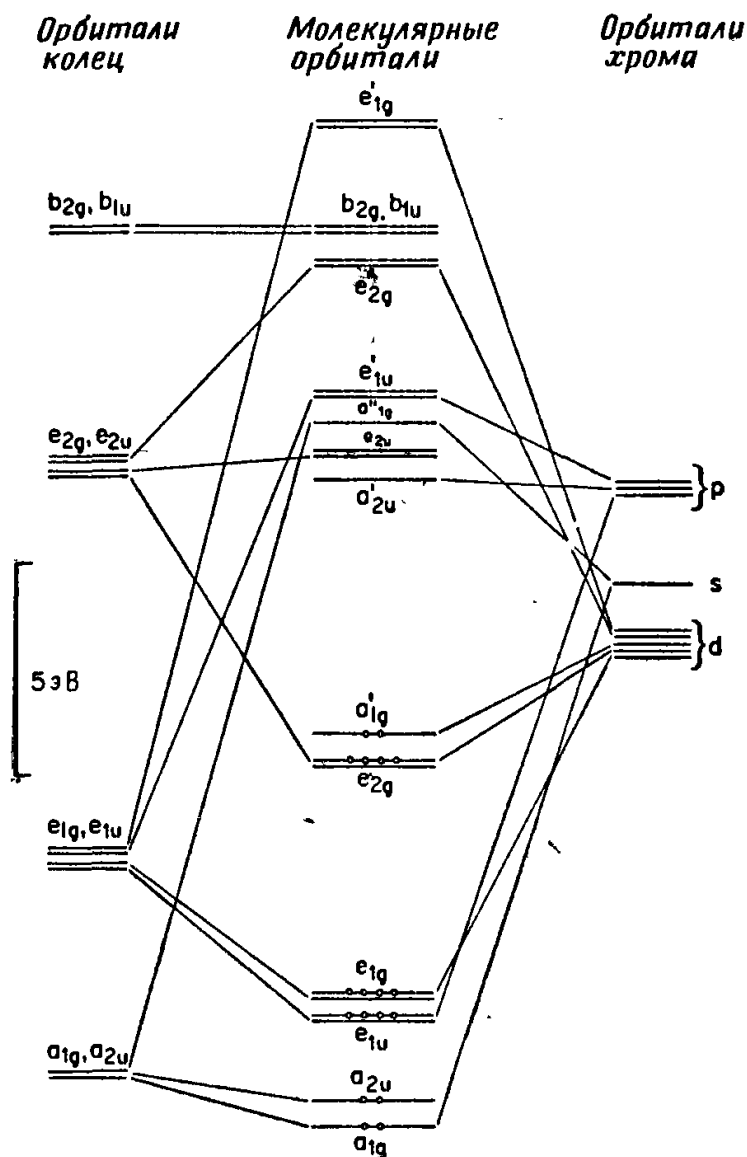


Р и с. 426. Графическое изображение молекулярных орбиталей бензола. Возможные комбинации орбиталей металла и бензола в бис- π -бензолхроме.

МО отдают предпочтение структуре с полностью делокализованной по всей молекуле π -электронной плотностью колец [73].

бис- π -Гексаметилбензолкобальт — единственное ареновое сандвичевое соединение, не удовлетворяющее приведенному

описанию связи. Оно термически неустойчиво, очень чувствительно к действию кислорода воздуха, растворимо в неполярных растворителях. Соединение имеет аномально высокий дипольный



Р и с. 43. Диаграмма энергетических уровней бис- π -бензолхрома, по данным Шусторовича и Дяткиной [70] и Коттона [72].

момент в циклогексане и бензоле [в бензоле $1,78 \pm 0,07$ Д ($5,874 \cdot 10^{-30} \pm 0,231 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)]. Магнитный момент соответствует одному неспаренному электрону, в то время как их должно быть три (формально это 21-электронный комплекс) [31]. Причины появления дипольного момента неясны. Вряд ли указанные растворители могут действовать как дополнительные лиганды, и поэтому более вероятным является предположение

Таблица 20

Магнитные свойства бис-π-ареновых комплексов

Комплекс ^a	Распределение электронов по верхним заполненным орбиталям	Число неспаренных электронов	Магнитный момент, м. В		
			рассчитанное «чисто» спинное значение	ожидаемое значение	наблюдаемое значение
Bz ₂ V ⁺	(e _{2g}) ³ (a _{1g}) ¹	2	2,83	2,83	—
Bz ₂ V	(e _{2g}) ⁴ (a _{1g}) ¹	1	1,73	1,73	1,68 ± 0,08
Bz ₂ Cr ⁺	(e _{2g}) ⁴ (a _{1g}) ¹	1	1,73	1,73	1,71
Bz ₂ Cr	(e _{2g}) ⁴ (a _{1g}) ²	0	0	0	0

^a Bz = π-C₆H₆.

об асимметрии электронной плотности в молекуле. Возможно, одно бензольное кольцо дает на образование связи не шесть, а четыре электрона (см., например, π-C₅H₅Co(CF₃)₆C₆, рис. 19). Обсуждаются также другие возможности появления дипольного момента в этой молекуле [31, 65].

г. Устойчивость бис-π-ареновых комплексов

Нейтральные бис-π-ареновые комплексы образуют правильные кристаллы, умеренно растворимые в обычных органических растворителях. Они возгоняются в вакууме при ~100° С. Термически комплексы довольно устойчивы, часто вплоть до 300° С. Из термодинамических данных были определены величины энергий диссоциации связи металл — кольцо [75]. Эти значения приведены в табл. 21.

Из данных табл. 21 видно, что связь металл — кольцо в ферроцене почти вдвое прочнее связи в бис-π-бензолхроме. В однотипных комплексах (π-C₆H₆)₂M величина энергии диссоциации связи металл — кольцо уменьшается в следующем ряду: V ≫ Mo > Cr. Возможно, орбитали ванадия ближе по энергии к МО бензола, чем орбитали хрома. Наконец, наличие алкильных заместителей мало сказывается на прочности связи металл — кольцо в бис-ареновых комплексах хрома.

Большинство нейтральных бис-ареновых комплексов металлов легко окисляется на воздухе с образованием бис-аренметалл-катионов. Как и следовало ожидать, катионы более устойчивы, чем нейтральные соединения: в слабо щелочных растворах [(π-C₆H₆)₂Cr]⁺ может существовать на воздухе без разложения в течение нескольких недель.

Таблица 21

Термодинамические характеристики бис-π-ареновых комплексов

Комплекс	$\bar{D}^a$, ккал/моль ($4,1868 \cdot 10^3$ Дж/моль)
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{V}$	$70,0 \pm 2$
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$	$40,5 \pm 8$
$(\pi\text{-Mes})_2\text{Cr}$	$41,5 \pm 2$
$(\pi\text{-}n\text{-Кумол})_2\text{Cr}$	$41,0 \pm 2$
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$	$50,7 \pm 2$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	$69,5 \pm 10$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	$56,6 \pm 10$

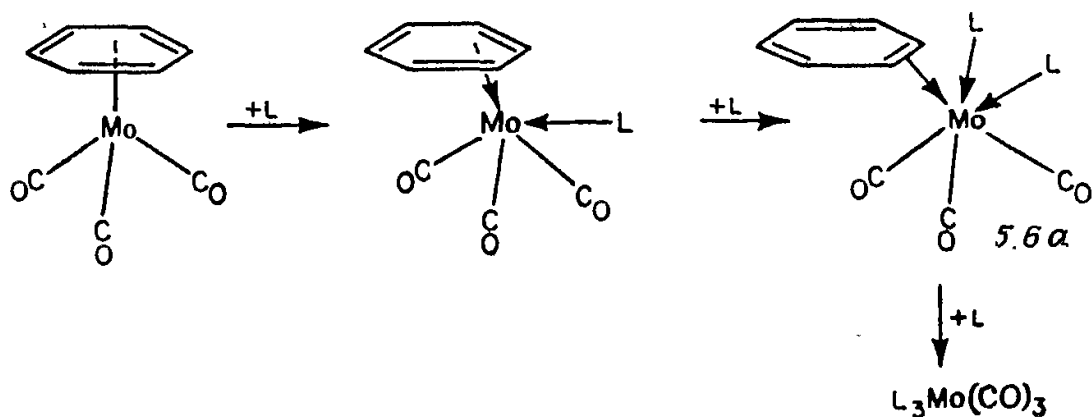
^a $\bar{D}$ — средняя энергия диссоциации связей в MR_n ;
 $\bar{D} (\text{M} - \text{R}) = \Delta H^\circ/n$ [75].

В бензольно-метанольном растворе бис-π-бензолхром вступает в реакцию одноэлектронного обратимого окисления ($E_{1/2} = -0,80$ В [76]). При введении ряда алкильных заместителей $E_{1/2}$ изменяется мало, и только в случае бис-π-дифенилхрома величина $E_{1/2}$ становится равной $-0,66$ В [77]. Способность бис-π-бензолхрома выступать в качестве донора электронов наиболее отчетливо проявляется в той легкости, с которой он образует молекулярные комплексы (в соотношении 1:1) с акцепторными молекулами, например с тетрацианэтиленом [78]. Весьма вероятно, что эти комплексы имеют солеобразное строение, например $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+\text{TCNE}^-$. В противоположность этому аренохромтрикарбонилы окисляются труднее и дают соответственно более слабые комплексы с переносом заряда, например с 1,3,5-тринитробензолом [78а, б].

Скорость реакции $\text{АренМо}(\text{CO})_3$ с лигандами L с образованием $\text{L}_3\text{Мо}(\text{CO})_3$, где L = третичные фосфины, практически нечувствительна к замене растворителя. Реакция имеет первый порядок как по лиганду L, так и по группе $\text{АренМо}(\text{CO})_3$. Полагают [78в], что замещение аренового лиганда протекает ступенчато (см. схему превращений на стр. 233) и связь бензола с молибденом в промежуточном соединении 5.6а такая же, как в комплексах серебра с бензолом (гл. 1, Е, а, 1). С помощью ИК-спектров показано существование аналогичного соединения вольфрама [78г].

Отсутствие столь ярко выраженных основных свойств у бис-π-бензолхрома по сравнению с ферроценом, очевидно, обусловлено понижением способности электронов e_{2g} -орбиталей при-

соединять другие лиганды за счет их большего участия в образовании связи с π -ареновыми лигандами. Необходимо подчеркнуть, что *бис*- π -ареновые комплексы с наклоненными кольцами в настоящее время неизвестны [например, неизвестно соединение $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{TiCl}_2$]; возможно, большие размеры шести-



членных колец оказывают пространственные препятствия образованию связи между металлом и дополнительными лигандами.

Как было показано в разд. А, а, 1, большинство *бис*-ареновых катионов вступают в реакцию гидролитического диспропорционирования; устойчивость комплексных катионов $[(\pi\text{-Арен})_2\text{M}]^+$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$, к гидролизу возрастает с увеличением атомного веса металла. При введении алкильных заместителей в бензольное кольцо устойчивость катионов $[(\text{Арен})_2\text{Cr}]^+$ к гидролизу увеличивается в следующем ряду аренов: мезйтилен $>$ $>$ ксилол $>$ толуол $>$ бензол [3]. Возрастание устойчивости в указанном ряду может быть обусловлено как небольшим увеличением силы связи металл — кольцо, так и, что более важно, стерическими факторами, влияющими на кинетику процесса.

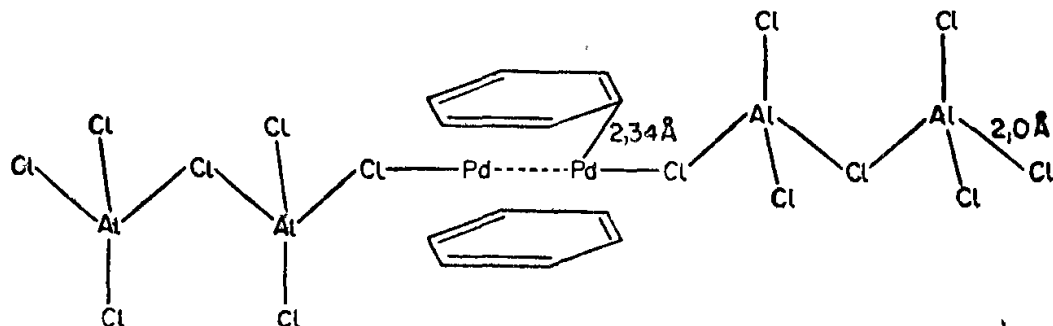
д. Химические свойства *бис*- π -ареновых комплексов

Некоторые реакции *бис*- π -ареновых комплексов хрома приведены на рис. 44. Ароматичность *бис*- π -бензолхрома выражена слабо вследствие неустойчивости молекулы в условиях большинства реакций ароматического замещения. Возможно, металлизирование амилнатрием откроет пути получения разнообразных производных *бис*- π -бензолхрома *) [108]. Реакции замещения и обмена лигандов в *бис*-ареновых комплексах других металлов изучены недостаточно; вообще в настоящее время мало

*) Показано [109], что *бис*- π -бензолхром металлируется также N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминным комплексом *n*-бутиллития. — Прим. ред.

известно о химических свойствах бис-ареновых комплексов других металлов. Это, очевидно, связано с трудностью их получения и неустойчивостью к окислению.

Недавно восстановительным методом Фриделя — Крафтса выделен необычный ареновый комплекс палладия [79].

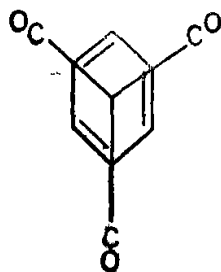


5.7

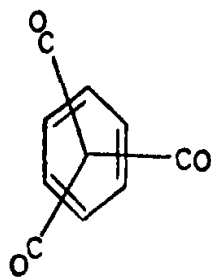
Данные о строении комплекса 5.7 получены из результатов предварительного рентгеноструктурного исследования [79]. Комплекс диамагнитен; длина связи Pd—Pd составляет $2,58 \pm 0,01$ Å ($0,258 \pm 0,001$ нм) и является наиболее короткой среди известных длин связей Pd—Pd. Показано, что атомы Cl—Pd—Pd—Cl расположены почти точно на прямой линии. По-видимому, каждое бензольное кольцо представляет собой в данном случае два связанных друг с другом π -енильных лиганда; в этом случае электронное окружение каждого атома палладия, учитывая ковалентную связь Pd—Pd, подчиняется правилу 18 электронов.

е. Стереохимия аренометаллкарбонилов

Как упоминалось в разд. А, б, бензолхромтрикарбонил и гексаметилбензолхромтрикарбонил имеют заторможенную конформацию Б. В то же время анизолхромтрикарбонил и *о*-толуидин $\text{Cr}(\text{CO})_3$ имеют заслоненную конформацию А [84а, б, 78а]

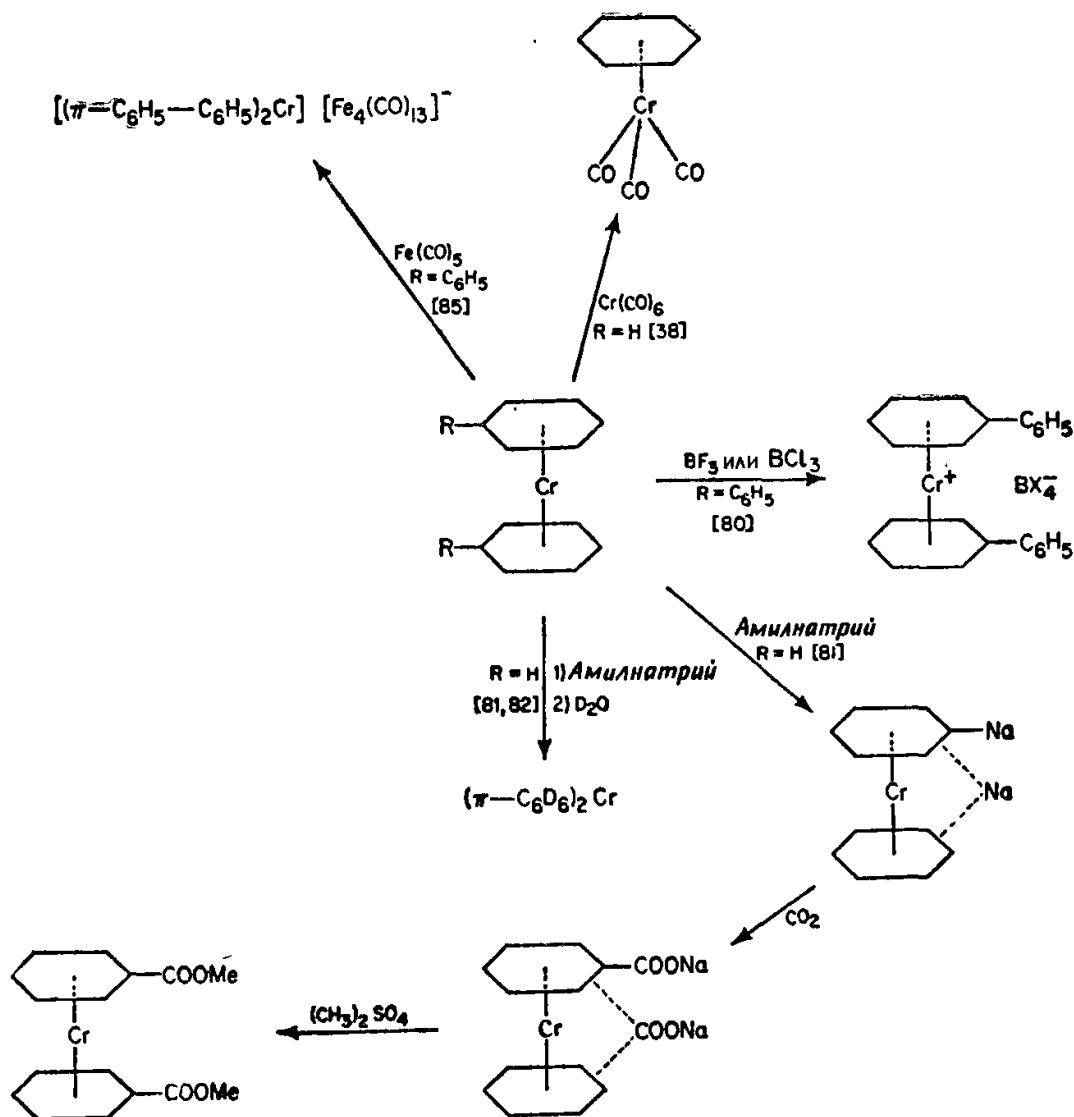


А



Б

Это означает, что заслоненная конформация становится устойчивой при наличии в кольце электронодонорных заместителей (*орто-пара-ориентантов*). Относительно высокая электронная



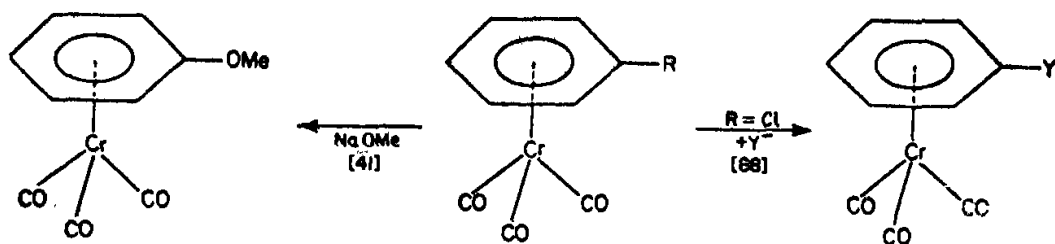
Р и с. 44. Типичные реакции бис- π -ареновых комплексов хрома.

плотность на атомах углерода кольца в *орто*- и *пара*-положениях приводит к тому, что они занимают преимущественно *транс*-положения по отношению к карбонильным группам, проявляющим свойства « π -кислот». Электронные эффекты, однако, конкурируют со стерическим отталкиванием между заместителями кольца и СО-группами металла. Это приводит к заторможенной конформации молекулы. Предположение о стерическом взаимодействии между заместителем и СО-группами может

объяснить также температурную зависимость спектров ПМР ИзопропилбензолCr(CO)₃ [84в] и соотношение *цис-транс*-изомеров, найденное в равновесных смесях комплексов (замещенный индан) Cr(CO)₃ [84г].

ж. Реакции аренметаллкарбонилов

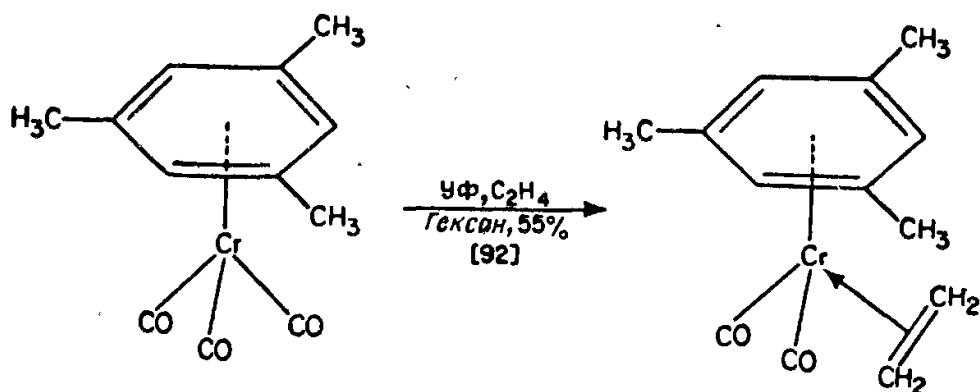
Аренкарбонилы металлов VI группы образуют желто-оранжевые кристаллические комплексы, которые довольно устойчивы к окислению и растворимы в обычных органических растворителях; термически они устойчивы до 150—250° С. В ряде исследований показано, что группа M(CO)₃ оттягивает электроны от аренового кольца. Например, свободная бензойная кислота слабее бензойной кислоты, координированной с Cr(CO)₃ (рK 4,6) [39, 41]; некоординированный анилин — более сильное основание, чем анилинхромтрикарбонил [39]. Легкость, с которой аренметаллкарбонилы вступают в реакции нуклеофильного замещения, также указывает на уменьшение электронной плотности в кольце по сравнению с некоординированным ареном [41]



В соответствии с этим ароматическое кольцо в реакциях электрофильного замещения обладает пониженной реакционной способностью по сравнению со свободным бензолом; например, ацилирование C₆H₆Cr(CO)₃ по Фриделю — Крафтсу протекает довольно трудно [83, 84]. В то же время дейтерирование C₆H₆Cr(CO)₃ в основных средах осуществляется легче, чем в бензоле [85а]. Аренметаллкарбонилы обладают большими дипольными моментами [5—6 Д (16,5·10⁻³⁰ — 19,8·10⁻³⁰ Кл·м)], карбонильные группы являются отрицательным концом диполя [86, 87]. Это, однако, не означает, что ареновое кольцо по сравнению с металлом заряжено положительно, вероятно, суммарный отрицательный заряд трех карбонильных групп больше заряда аренового кольца.

Изучение скоростей сольволиза аренхромтрикарбонильных комплексов 5.8 подтвердило, что реакция протекает через образование карбониевого иона 5.9, который, вероятно, стабилизи-

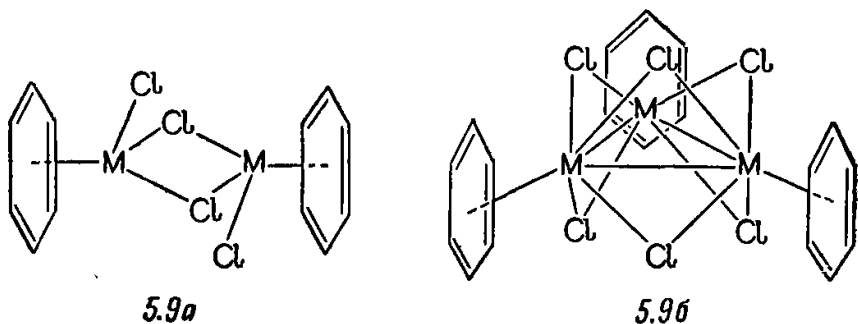
Замещение карбонильных групп лучше всего протекает при УФ-облучении



Обратимое восстановление аренметалл-катионов до π -циклогексадиенильных комплексов обсуждалось ранее (гл. 4, К, а). Интересно, что при взаимодействии гексаметилбензолвольфрама-трикарбонила со SbCl_5 в CHCl_3 образуется диамагнитный красный катион $[\text{Me}_6\text{C}_6\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$; это первый выделенный продукт окисления аренметаллтрикарбонильных комплексов [92a].

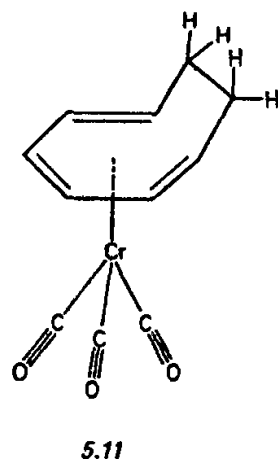
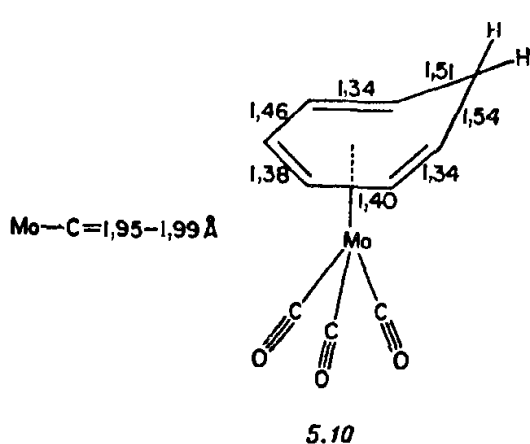
3. Полиядерные комплексы металлов IV и V групп

Из данных табл. 18 видно, что в настоящее время неизвестны бис- π -ареновые комплексы металлов IV и V групп. Установлено, однако, что гексаметилбензол реагирует с галогенидами металлов IV группы в условиях восстановительной реакции Фриделя — Крафта с образованием комплексов $[\text{Ti}_3\text{Ar}_3\text{Cl}_6]^+\text{X}^-$ (фиолетовый, парамагнитный) и $[\text{Zr}_3\text{Ar}_3\text{Cl}_6]^+\text{X}^-$ (коричневый, парамагнитный, $\text{Ar} = \text{Me}_6\text{C}_6$, $\text{X} = \text{Cl}^-$ или PF_6^-) [92б]. Этим методом были получены аналогичные диамагнитные трехъядерные комплексы ниобия и тантала, а также двухъядерный комплекс состава $[\text{Nb}_2\text{Ar}_2\text{Cl}_4]$ [92б]. Для этих комплексов предложены соответственно структуры 5.9а и 5.9б.



Б. КОМПЛЕКСЫ С ОЛЕФИНОВЫМИ ШЕСТИЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 17 показаны олефины, которые могут играть роль шестиэлектронных лигандов. Циклогептатриен может быть четырехэлектронным (гл. 4, К, б) и шестиэлектронным лигандом. Из гексакарбониллов металлов VI группы и циклогептатриена получены комплексы состава $C_7H_8M(CO)_3$ [93a]. Строение циклогептатриенмолибдентрикарбонила 5.10 установлено методом рентгеноструктурного анализа [93]

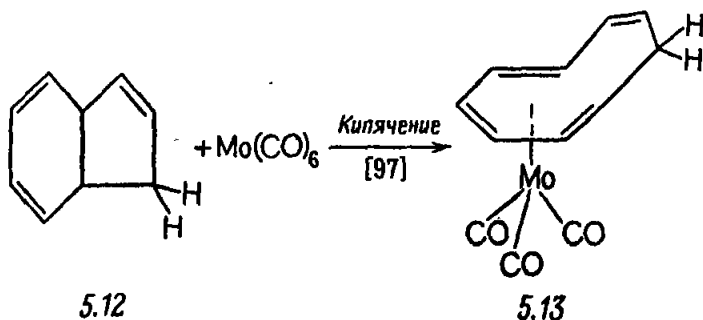


Шесть находящихся в sp^2 -гибридизации атомов углерода образуют плоскость; атом молибдена расположен под этой плоскостью приблизительно на равном расстоянии от шести атомов углерода [$\sim 2,53$ Å (0,253 нм)]. Интересно, что, как и в свободном лиганде, найденные расстояния C—C отчетливо указывают на чередование простых и двойных связей. Метиленовая группа циклогептатриенового лиганда расположена над плоскостью шести атомов углерода, что указывает на некоторый sp^3 -характер связанных с ней атомов углерода. Три карбонильные группы расположены в *транс*-положении к связям C—C; атом металла имеет приблизительно октаэдрическое окружение.

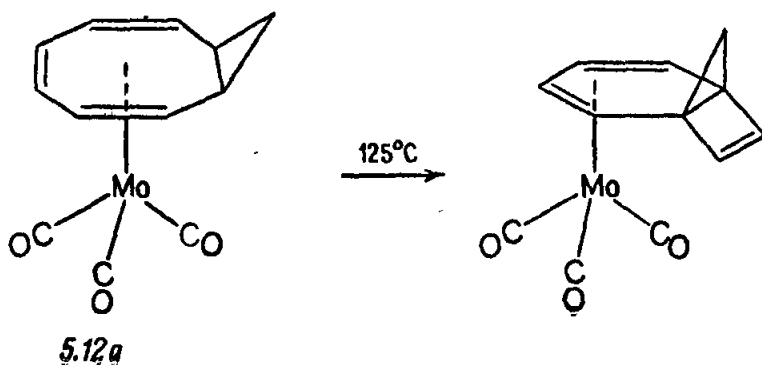
Интересно, что при взаимодействии $Mo(CO)_6$ с 1-фенилциклогептатриеном получается не ареновый комплекс, а соединение, в котором с металлом связано кольцо C_7H_7 [93a]. Следовательно, циклогептатриен, вероятно, координирует с молибденом сильнее, чем бензольный лиганд. Действительно, при взаимодействии с $C_6H_6Mo(CO)_3$ с циклогептатриеном происходит быстрое замещение бензола и образуется $C_7H_8Mo(CO)_3$. Другие реакции комплексов $C_7H_8M(CO)_3$ рассматриваются в гл. 6. Циклогептатриен действует как шестиэлектронный лиганд по отношению к атому железа в комплексе $C_7H_8FeC_7H_{10}$ [94].

Взаимодействие гексакарбонила хрома с циклооктатриеном-1,3,5 дает темно-красный комплекс состава $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ [95]. Методом рентгеноструктурного анализа для этого соединения установлена структура 5.11 [96], в которой шесть атомов углерода находятся на расстоянии 2,24—2,28 Å (0,224—0,228 нм) от атома хрома и, очевидно, связаны с ним, в то время как два оставшихся атома углерода расположены значительно дальше [$\sim 3,1$ Å (0,31 нм)], выходят из плоскости кольца в сторону от металла и не принимают участия в связи с металлом. Длины связей между шестью атомами углерода указывают на чередование простых и двойных связей. Циклооктатетраен образует комплекс состава $C_8H_8Mo(CO)_3$, который имеет такое же строение (5.13), как и уже рассмотренный комплекс циклооктатриена-1,3,5 (см. также гл. 6, Г).

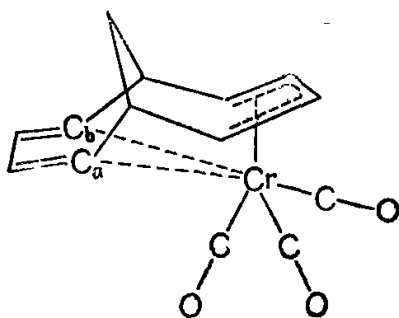
Бицикло-[4,3,0]-нонatriен 5.12 дает комплексы кирпично-красного цвета с вольфрамом и молибденом состава $C_9H_{10}M(CO)_3$ [97]; при каталитическом восстановлении эти комплексы поглощают один моль водорода на моль комплекса. Для продукта реакции восстановления предложена структура 5.13, где в качестве лиганда выступает моноциклический тетраеновый таутомер исходного олефина.



Интересно, что лиганд в комплексе *цис*-бицикло-[6,1,0]-нонatriен-2,4,6 — $Mo(CO)_3$ (5.12a) при нагревании перегруппировывается [97a] согласно следующей схеме:

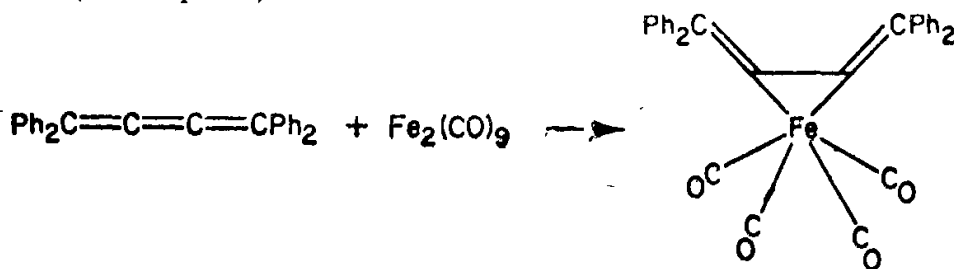


Гексакарбонил хрома реагирует с 1,6-эндометиленциклодекапентаеном с образованием комплекса 5.12б [97б], кристаллическая структура которого определена рентгеноструктурным анализом [97в]. В этой молекуле олефиновый лиганд имеет конфигурацию «шляпы клерикала», а атом хрома расположен под ее «полями», ближе к одной стороне. Чтобы атом хрома имел 18-электронную конфигурацию, необходимо предположить пусть даже слабую связь с атомами углерода C_a и C_b .



5.12б

Полагали, что тетрафенилбутатриен $Ph_2C=C=C=CPh_2$ может выступать как шестиэлектронный лиганд. В действительности оказалось, что он действует либо как двухэлектронный лиганд, например в комплексе 5.12в [97г], структура которого была установлена в работе [97д], либо как (2×3) -электронный лиганд (см. стр. 84).



5.12в

В. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ π -СВЯЗАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ

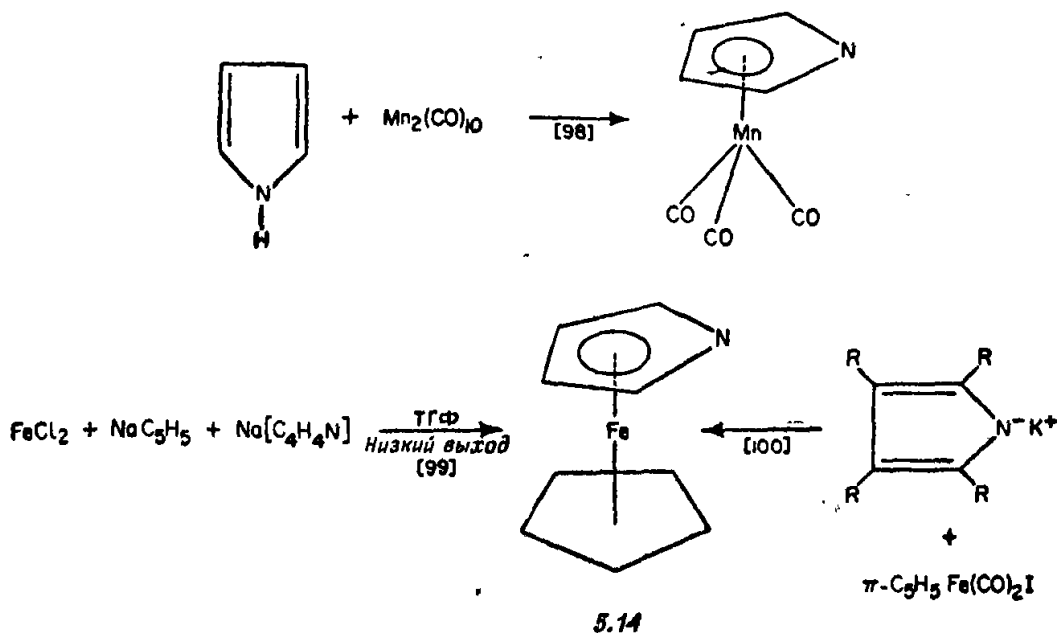
Известны гетероциклические соединения, которые могут выступать в комплексах как пяти- или шестиэлектронные лиганды. Их удобно рассмотреть в этом разделе сразу после обсуждения пяти- и шестиэлектронных углеводородных лигандов.

В настоящее время известно мало комплексов, содержащих π -связанные гетероциклические лиганды, хотя, кажется, нет

причин, по которым ненасыщенные гетероциклы не могли бы давать устойчивые π -комплексы с металлами.

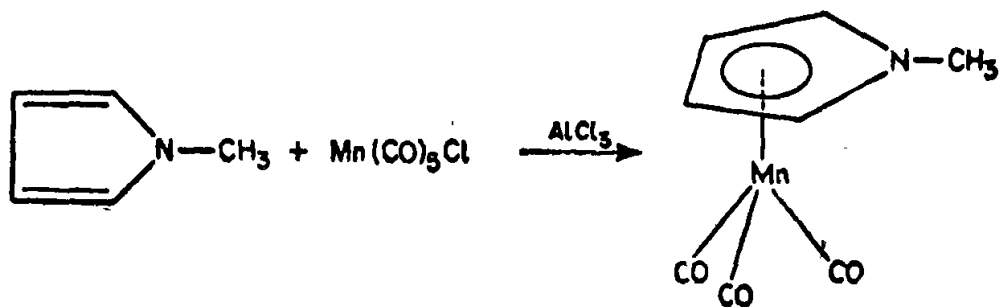
Посон и сотр. [101] получили различные π -пиррольные комплексы, которые изоэлектронны π -циклопентадиенильным соединениям. По их данным, реакция N-замещенных анионов пиррола с π - $C_5H_5Fe(CO)_2I$ протекает через промежуточное образование σ -пиррольного соединения π - $C_5H_5Fe(CO)_2-NC_4H_3R$, которое было выделено.

Незамещенные π -пиррольные комплексы менее устойчивы, чем их π -циклопентадиенильные аналоги. Азаферроцен 5.14 изоморфен с ферроценом [100] и окисляется до нестабильного катиона в разбавленной азотной кислоте

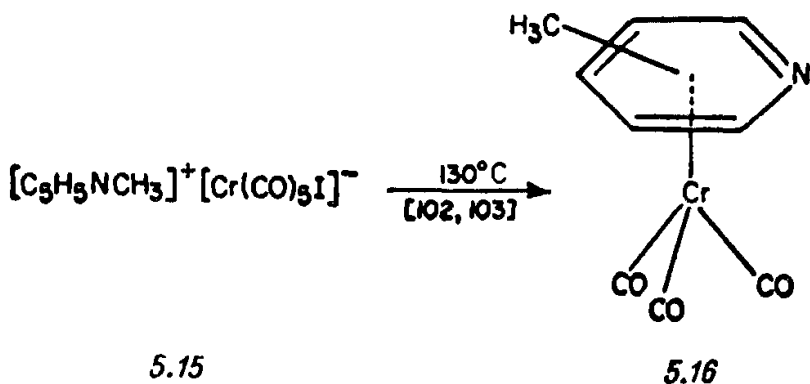


В этих комплексах π -пиррольное кольцо проявляет слабо основные свойства; атом азота протонируется с образованием сандвичевых катионов состава $[\pi-C_5H_5Fe-\pi-C_4H_4NH]^+$.

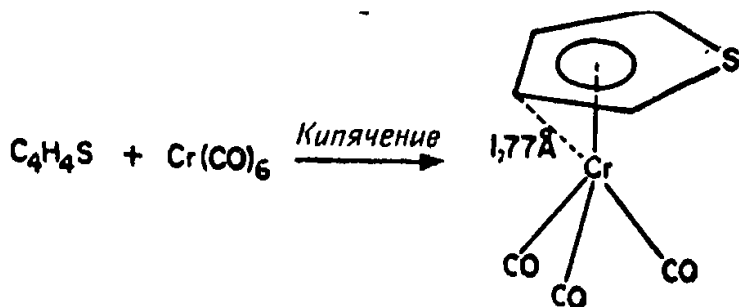
N-Метилпиррольные комплексы получают исходя из N-метилпиррола и $AlCl_3$ в качестве катализатора



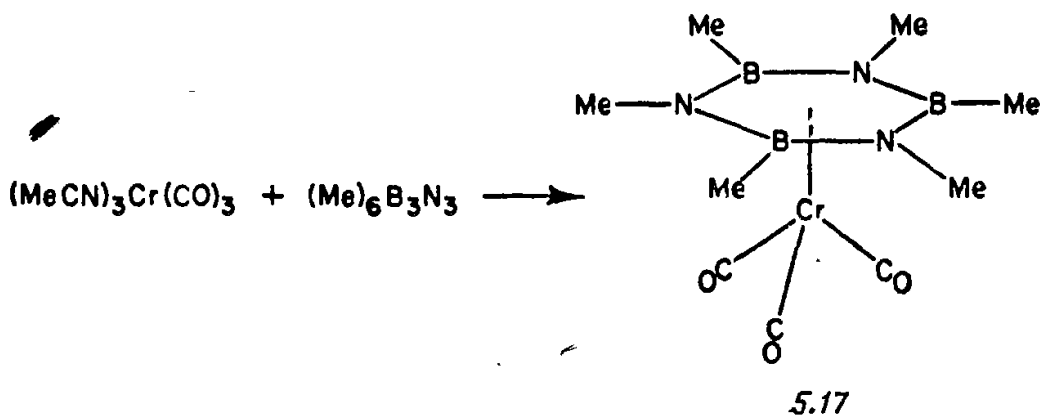
Пиролиз N-метилпиридиниевой соли 5.15 дает с низким выходом красный диамагнитный летучий комплекс π -С-метилпиридинхромтрикарбонил 5.16. Положение метильной группы в кольце неизвестно.



При нагревании тиофена с гексакарбонил хрома образуется диамагнитный кристаллический комплекс $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$ [104], который изоморфен бензолхромтрикарбонилу [105]



Тетраметилтиофен реагирует с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ в присутствии AlCl_3 с образованием желтого катиона состава $[\text{Me}_4\text{C}_4\text{SMn}(\text{CO})_3]^+$ [106]



И наконец, получен гексаметилборазольный комплекс 5.17 [107]. По-видимому, он имеет заслоненную конформацию с

«донорными» атомами азота, находящимися в *транс*-положении по отношению к «π-кислотным» карбонильным группам. Следует ожидать, что в этом комплексе связь хром — кольцо должна быть более локализованной, чем такая же связь в комплексе БензолCr(CO)₃, но не настолько, как в комплексах L₃Cr(CO)₃ где L, например, пиридин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura A., Kim P. J., Hagihara N., J. Organomet. Chem., **3**, 355 (1965).
2. Fischer E. O., Palm C., Z. Naturforsch., **14b**, 347 (1959).
3. Fischer E. O., Hafner F., Z. Naturforsch., **10b**, 665 (1955).
4. Fischer E. O., Hafner F., Z. anorg. Chem., **286**, 146 (1956).
5. Fischer E. O., Inorg. Synth., **6**, 132 (1960).
6. Fischer E. O., Kögler H. P., Chem. Ber., **90**, 250 (1957).
7. Fischer E. O., Reckziegel A., Chem. Ber., **94**, 2204 (1961).
8. Calderazzo F., Inorg. Chem., **3**, 1207 (1964).
9. Calderazzo F., Inorg. Chem., **4**, 223 (1965).
10. Zeiss H. H., Herwig W., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5959 (1956).
11. Fischer E. O., Stahl H. O., Chem. Ber., **89**, 1805 (1956).
12. Fischer E. O., Scherer F., Stahl H. O., Chem. Ber., **93**, 2065 (1960).
13. Coffield T. H., Sandel V., Closson R. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5826 (1957); Winkhaus G., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 3807.
14. Baumgärtner F., Fischer E. O., Zahn U., Chem. Ber., **94**, 2198 (1961).
15. Fischer E. O., Wirz Müller A., Chem. Ber., **90**, 1725 (1957).
16. Fischer E. O., Röhrscheid F., Z. Naturforsch., **17b**, 483 (1962).
17. Fischer E. O., Böttcher R., Z. anorg. Chem., **291**, 305 (1957).
18. Fischer E. O., Böttcher R., Diss. Tech. Hochschule München, 1957.
19. Fischer E. O., Zapf W., Diss. Tech. Hochschule München, 1958.
- 19a. Winkhaus G., Singer H., Kricke M., Z. Naturforsch., **21b**, 1109 (1966).
20. Fischer E. O., Fritz H. P., Angew. Chem., **73**, 353 (1961).
21. Tsutsui M., Zeiss H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6255 (1960).
22. Цейсс Г., в кн. «Химия металлоорганических соединений», под ред. Цейсса Г., изд-во «Мир», М., 1964, стр. 440; Fischer E. O., Fritz H. P., Angew. Chem., **73**, 353 (1961).
23. Fischer E. O., Seeholzer J., Z. anorg. Chem., **312**, 244 (1961).
24. Hein F., Kartte K., Z. anorg. Chem., **307**, 52 (1960).
25. Bush R. W., Snyder H. R., J. Org. Chem., **25**, 1240 (1960).
- 25a. Сорокин Ю. А., Перухов Г. Г., ЖОХ, **35**, 2135 (1965).
26. Hein F., Kleinwachter K., Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, **2**, 607 (1960).
27. Fischer E. O., Joos G., Meer W., Z. Naturforsch., **13b**, 456 (1958).
28. Calderazzo F., Inorg. Chem., **3**, 810 (1964).
29. Hein F., Scheel H., Z. anorg. Chem., **312**, 264 (1961).
30. Tsutsui M., Zeiss H. H., Naturwiss., **44**, 420 (1957).
31. Fischer E. O., Lindner H. H., J. Organomet. Chem., **2**, 222 (1964).
32. Fischer E. O., Lindner H. H., J. Organomet. Chem., **1**, 307 (1964).
33. Herwig W., Metlesics W., Zeiss H., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6203 (1959).

34. Zeiss H. H., Herwig W., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2913 (1958).
35. Tsutsui M., Zeiss H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 825 (1961).
36. Wilke G., Kröner M., Angew. Chem., **71**, 574 (1959).
37. Tsutsui M., Chang G., Canad. J. Chem., **41**, 1255 (1963).
38. Fischer E. O., Öfele K., Chem. Ber., **90**, 2532 (1957).
39. Fischer E. O., Öfele K. et al., Chem. Ber., **91**, 2763 (1958).
40. Natta G., Ercoli R., Calderazzo F., Chim. e Ind. (Milan), **40**, 287 (1958).
41. Nicholls B., Whiting M. C., J. Chem. Soc., **1959**, 551; Brown D. A., Raju J. R., J. Chem. Soc. (A), **1966**, 40 and references therein.
42. Nicholls B., Whiting M. C., Proc. Chem. Soc., **1958**, 152.
43. Strohmeier W., Chem. Ber., **94**, 3337 (1961).
44. Werner R. P. M., Coffield T. H., Chem. and Ind., **1960**, 936.
45. Natta G., Ercoli R., Calderazzo F., Santambrogio E., Chim. e Ind. (Milan), **40**, 1003 (1958).
46. Brown D. A., Gogan N. J., Sloan H., J. Chem. Soc., **1965**, 6873; Werner H., Prinz R., J. Organomet. Chem., **5**, 79 (1966).
47. Chini P., Ercoli R., Gazz. Chim. Ital., **88**, 1170 (1958).
48. Fischer E. O., Beckert O., Angew. Chem., **70**, 744 (1958).
49. Fischer E. O., Kriebitzsch N., Z. Naturforsch., **15b**, 465 (1960).
50. King R. B., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4557 (1960).
51. Fischer E. O., Kriebitzsch N., Fischer R. D., Chem. Ber., **92**, 3214 (1959).
52. Manuel T. A., Inorg. Chem., **3**, 1794 (1964).
53. Willeford B. R., Fischer E. O., Naturwiss., **51**, 38 (1964).
54. Deuschl V. H., Hoppe W., Acta Cryst., **17**, 800 (1964).
55. Willeford B. R., Jr., Fischer E. O., J. Organomet. Chem., **4**, 109 (1965).
56. Nakamura A., Tsutsui M., Z. Naturforsch., **18b**, 666 (1963).
57. Chatt J., Guy R. G., Watson H. R., J. Chem. Soc., **1961**, 2332.
58. Birch A. J., Cross P. E., Fitton H., Chem. Comm., **1965**, 366.
- 58a. Öfele K., Chem. Ber., **99**, 1732 (1966).
- 58b. Werner H., Prinz R., Chem. Ber., **100**, 265 (1967).
- 58v. Haaland A., Acta Chem. Scand., **19**, 41 (1965).
59. Jellinek F., Nature, **187**, 871 (1960).
60. Cotton F. A., Dollase W. A., Wood J. S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1543 (1963).
61. Weiss E., Fischer E. O., Z. anorg. Chem., **286**, 142 (1956).
62. Ibers J. A., J. Chem. Phys., **40**, 3129 (1964).
- 62a. Keulen E., Jellinek F., J. Organomet. Chem., **5**, 490 (1966).
63. Mulay L. N., Rochow E. G., Fischer E. O., J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 231 (1957).
64. Fischer E. O., Fritz H. P. et al., Chem. Ber., **96**, 1418 (1963).
65. Nicholson B. J., Longuet-Higgins H. C., Mol. Phys., **9**, 461 (1965).
66. Corradini P., Allegra G., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2271 (1959).
67. Bailey M. F., Dahl L. F., Inorg. Chem., **4**, 1314 (1965).
68. Bailey M. F., Dahl L. F., Inorg. Chem., **4**, 1298 (1965).
69. Corradini P., Allegra G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2075 (1960).
- 69a. Muir K. W., Ferguson G., Sim G. A., Chem. Comm., **1966**, 465.
70. Шусторович Е. М., Дяткина М. Е., ДАН СССР, **128**, 1234 (1959).
71. Баринский Р. П., Ж. структ. химии, **1**, 200 (1960).
72. Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Interscience, J. Wiley & Sons. Inc., New York, 1963.
73. Boer D. W., Boer P. C., Longuet-Higgins H. C., Mol. Phys., **5**, 387 (1962).

74. Scandola F., Balzani V., Carassiti V., *Inorg. Chem.*, **5**, 700 (1966).
75. Skinner H. A., *Adv. in Organomet. Chem.*, **2**, 49 (1964).
76. Furlani C., Fischer E. O., *Z. Electrochem.*, **61**, 481 (1957).
77. Коршунов И. А., Вертюлина Л. Н., Разуваев Г. А., Сорокин Ю. А., Домрачев Г. А., *ДАН СССР*, **122**, 1029 (1958).
78. Fitch J. W., Lagowski J. J., *Inorg. Chem.*, **4**, 864 (1965).
- 78a. Huttner G., Fischer E. O., Fischer R. D., Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 288 (1966).
- 78b. Fitch J. W., Lagowski J. J., *J. Organomet. Chem.*, **5**, 480 (1966).
- 78в. Zingales F., Chiesa A., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2707 (1966).
- 78г. Stolz I. W., Haas H., Sheline R. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 716 (1965).
79. Allegra G., Immirzi A., Porri L., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1394 (1965).
80. Hein F., Kartte K., *Z. anorg. Chem.*, **307**, 89 (1960).
81. Fischer E. O., Brunner H., *Z. Naturforsch.*, **16b**, 406 (1961).
82. Fischer E. O., Brunner H., *Chem. Ber.*, **95**, 999 (1962).
83. Ercoli R., Calderazzo F., Mantica E., *Chim. e Ind. (Milan)*, **41**, 404 (1959).
84. Riemschneider R., Becker O., Franz K., *Monatsh.*, **90**, 571, (1959).
- 84a. Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A., *Chem. Comm.*, **1966**, 212.
- 84б. Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A., *J. Chem. Soc., (A)*, **1967**, 228.
- 84в. Gracey D. F. F., Jackson W. R., Jennings W. B., Rensson S. C., Spratt R., *Chem. Comm.*, **1966**, 231.
- 84г. Gracey D. F. F., Henbest H. B., Jackson W. R., McMullen C. H., *Chem. Comm.*, **1965**, 566.
85. Hein F., Reinert H., *Chem. Ber.*, **93**, 2089 (1960).
- 85a. Сеткина В. Н., Баранецкая Н. К., Анисимов К. Н., Курсанов Д. Н., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1873.
86. Randall E. W., Sutton L. E., *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 93.
87. Fischer E. O., Schreiner S., *Chem. Ber.*, **92**, 938 (1959).
88. Holmes J. D., Jones D. A. K., Pettit R., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 324 (1965); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **125**, 89 (1965).
89. Strohmeier W., Hobe D., *Z. Naturforsch.*, **18b**, 981 (1963).
90. Strohmeier W., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **2**, 270 (1963).
91. Matthews C. N., Magee T. A., Wotiz J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2273 (1959).
- 91a. Kruck T., *Chem. Ber.*, **97**, 2018 (1964).
- 91б. Brown D. A., Carroll D. G., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2822.
- 91в. Strohmeier W., Hellmann H., *Chem. Ber.*, **98**, 1598 (1965).
- 91г. Strohmeier W., Popp G., Guttenberger J. F., *Chem. Ber.*, **99**, 165 (1966).
92. Fischer E. O., Kuzel P., *Z. Naturforsch.*, **16b**, 475 (1961).
- 92a. Snown M. R., Stiddard M. H. B., *Chem. Comm.*, **1965**, 580.
- 92б. Fischer E. O., Röhrscheid F., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 53 (1966).
93. Dunitz J. D., Pauling P., *Helv. Chim. Acta*, **43**, 2188 (1960).
- 93a. Abel E. W., Bennett M. A., Burton R., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4559; Bennett M. A., Pratt L., Wilkinson G., *ibid.*, **1961**, 2037.
94. Fischer E. O., Müller J., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 89 (1963).
95. Fischer E. O., Palm C., Fritz H. P., *Chem. Ber.*, **92**, 2645 (1959).
96. Armstrong V. S., Prout C. K., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3770.

97. King R. B., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4557 (1960); Chem. and Ind., **1960**, 232.
- 97a. Grimme W., Chem. Ber., **100**, 113 (1967).
- 97б. Fischer E. O., Rühle H., Vogel E., Grimme W., Angew. Chem., **78**, 548 (1966).
- 97в. Baikie P. E., Mills O. S., Chem. Comm., **1966**, 683.
- 97г. Joshi K. K., J. Chem. Soc. (A), **1966**, 594; see also Nakamura A., Kim P.-J., Hagihara N., Bull. Chem. Soc., Japan, **37**, 292 (1964); J. Organomet. Chem., **3**, 7 (1965).
- 97д. Bright D., Mills O. S., Chem. Comm., **1966**, 211.
98. Joshi K. K., Pauson P. L., Proc. Chem. Soc., **1962**, 326.
99. King R. E., Bisnette M. B., Inorg. Chem., **3**, 796 (1964).
100. Joshi K. K., Pauson P. L., Qazi A. R., Stubbs W. A., J. Organomet. Chem., **1**, 471 (1964).
101. Pauson P. L., Qazi A. R., J. Organomet. Chem., **7**, 321 (1967).
102. Fischer E. O., Öfele K., Z. Naturforsch., **14b**, 736 (1959).
103. Fischer E. O., Öfele K., Chem. Ber., **93**, 1156 (1960).
104. Fischer E. O., Öfele K., Chem. Ber., **91**, 2395 (1958).
105. Bailey M. F., Dahl L. F., Inorg. Chem., **4**, 1306 (1965).
106. Singer H., Z. Naturforsch., **21b**, 810 (1966).
107. Prinz R., Werner H., Angew. Chem., **79**, 63 (1967).
108. Fischer E. O., Brunner H., Z. Naturforsch., **16b**, 406 (1961); Chem. Ber., **95**, 1999 (1962); **98**, 175 (1965).
109. Elschenbroich C., J. Organomet. Chem., **14**, 157 (1968).

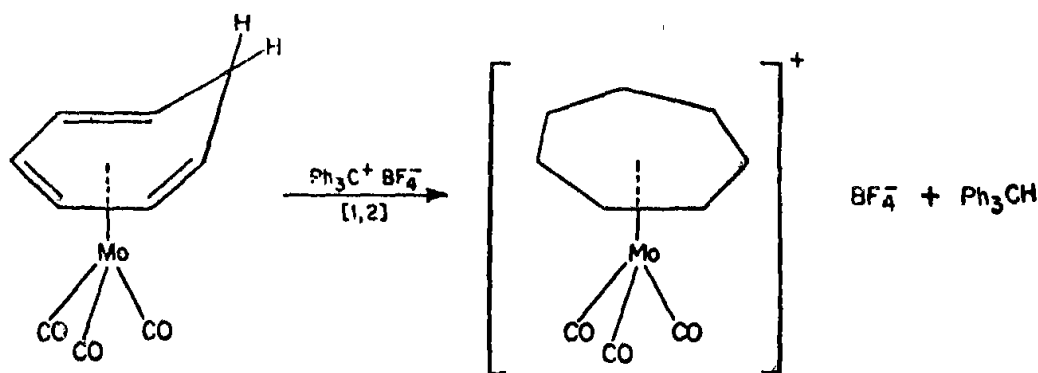
КОМПЛЕКСЫ С СЕМИЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ, СМЕШАННЫЕ САНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ, КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АЗУЛЕНА И ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА

Смешанными сандвичевыми комплексами называют такие соединения, в которых присутствуют два π -связанных ароматических кольца, содержащие различное число атомов С, например $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$, $[\pi\text{-C}_4\text{R}_4\text{Co}-\pi\text{-C}_6\text{R}_6]^+$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}-\pi\text{-C}_7\text{H}_7$. π -Циклогептатриенильная группа $\pi\text{-C}_7\text{H}_7$ — наиболее известный семиэлектронный лиганд; при получении и химических превращениях комплексов с этим лигандом часто образуются смешанные сандвичевые комплексы. Поэтому удобно рассмотреть химические свойства смешанных сандвичевых комплексов в этой главе после обсуждения химии комплексов с семиэлектронными лигандами*). Поскольку смешанные сандвичевые комплексы азулена содержат семиэлектронные лиганды, их свойства также рассмотрены здесь. И наконец, циклооктатетраен и его производные могут быть лигандами с различным числом электронов, так что химию этих комплексов разумно дать в конце этой главы, после того как уже освещены свойства двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести- и семиэлектронных лигандов.

А. СЕМИЭЛЕКТРОННЫЕ ЛИГАНДЫ

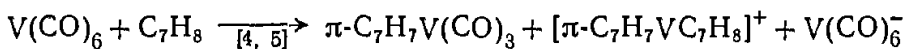
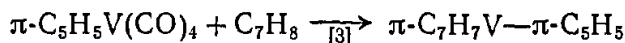
а. Получение π -циклогептатриенильных комплексов

Комплексы металлов с циклогептатриеном, в которых циклогептатриен выступает как шестиэлектронный лиганд, могут отдавать гидрид-ион, превращаясь при этом в π -циклогептатриенилметалл-катионы

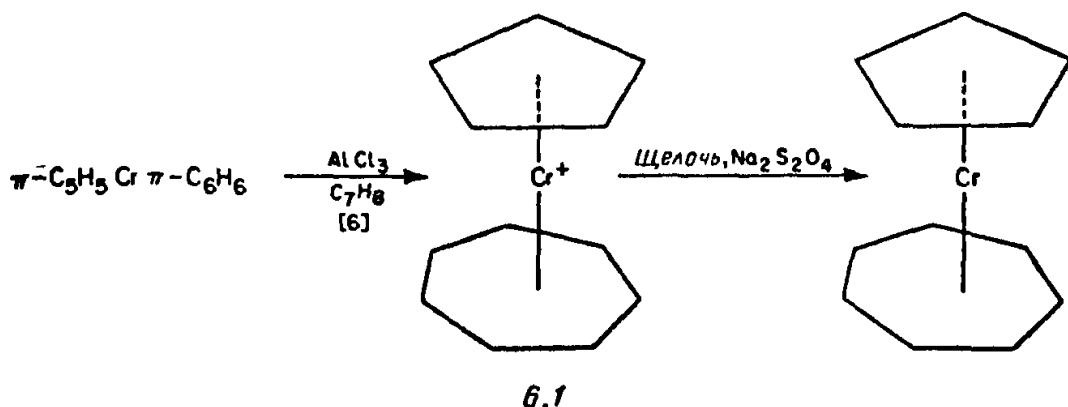


*) На эту тему опубликован обзор [1a].

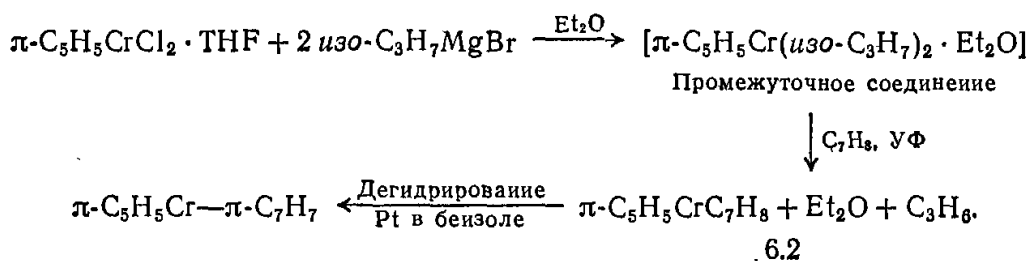
Показано, что в некоторых случаях отрыв атома водорода происходит самопроизвольно, например в процессе замещения карбонильных групп



или при замещении бензольного лиганда на циклогептатриенильный



Комплекс 6.1 можно получить также методом восстановительного присоединения олефина [7—9]



Как видно из схемы реакции, водород от циклогептатриенового комплекса 6.2 удаляется каталитически.

Получение π -циклогептатриенильных комплексов в реакции расширения кольца обсуждено в разд. А, в, 1.

б. Строение

Строение двух π -циклогептатриенильных комплексов, определенное методом рентгеноструктурного анализа, приведено на рис. 45.

В обоих комплексах имеется плоское семичленное кольцо длины связей С—С в пределах ошибки эксперимента одинаковы. В смешанном сандвичевом комплексе длина связи металл—углерод составляет: ванадий—атомы углерода семичленного

кольца 2,25 Å (0,225 нм), ванадий — атомы углерода циклопентадиенильного кольца 2,23 Å (0,223 нм). Расстояния металл — плоскость кольца сильно отличаются: ванадий — плоскость семичленного кольца 1,5 Å (0,15 нм), ванадий — плоскость пятичленного кольца 1,9 Å (0,19 нм). Оказалось, что длины связей металл — углерод предопределяют расстояния металл — плоскость кольца; например в катионе $[\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{VC}_7\text{H}_8]^+$ два кольца могут располагаться еще ближе друг к другу [$\sim 3,0$ Å (0,30 нм)]

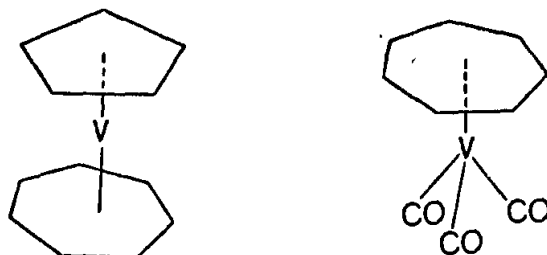


Рис. 45. Структуры π -циклопентадиенил- π -циклогептатриенилванадия [10] и π -циклогептатриенилванадийтрикарбонила [11].

В этом разделе подробно не рассмотрены типы связи в системе $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{M}$. Коротко можно отметить, что в системе $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{M}$ пять из семи наиболее низких по энергии МО, образованных π -орбитами плоской группы C_7H_7 , имеют σ -, π - или δ -симметрию относительно оси кольцо — металл. Таким образом, с точки зрения симметрии характер связи в системе $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{M}$ аналогичен уже рассмотренному в группах $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}$ и $\pi\text{-C}_6\text{H}_6\text{M}$. В табл. 2 показано, какие из орбиталей металла могут взаимодействовать с σ -, π - и δ -орбиталями $\pi\text{-C}_7\text{H}_7$ кольца.

в. Химические свойства π -циклогептатриенильных комплексов

Большинство из известных в настоящее время комплексов этого типа приведено в табл. 22. По своей термической устойчивости и способности к окислению они очень похожи на ареновые и π -циклопентадиенильные сандвичевые комплексы. Из данных табл. 22 видно, что π -циклогептатриенильные комплексы получены в основном для тех атомов металлов, которые имеют мало d -электронов. Для переходных металлов VIII группы π -циклогептатриенильные комплексы не известны. Это вполне понятно, поскольку комплексы $\pi\text{-C}_6\text{H}_6\text{Co}-\pi\text{-C}_7\text{H}_7$ или $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}-\pi\text{-C}_7\text{H}_7$ должны были бы иметь по 22 электрона и, следовательно, часть из них на разрыхляющих орбиталях.

Однако труднее ответить на вопрос, почему не известны комплексы состава $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{CoCO}$, $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{CoCl}_2$, $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{NiCl}$, $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})\text{Cl}$ или $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{FeNO}$, которые, будучи

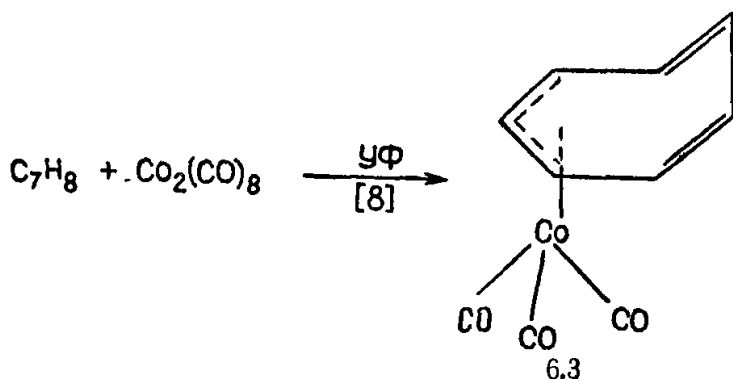
π -Циклогептатриенные и основные типы смешанных сандвичевых комплексов ^a

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}-\pi\text{-C}_7\text{H}_7$ Т. пл. 130° С с разл., пурпурный (1) [3]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ Т. пл. 227—229° С с разл., оранжевый (1) [12, 22]	$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ Т. пл. 116—118° С, рубиновый [19]	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6]^+$ Желтый [18, 19]	
$\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ Т. пл. 134—137° С с разл., темно-зеленый [4]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}-\pi\text{-C}_7\text{H}_7$ Т. пл. 225° С с разл., темно-зеленый [6—8]	$[\pi\text{-C}_7\text{H}_6\text{CH}_3\text{Mn}-\pi\text{-C}_5\text{H}_5]^+$ Розовый [17]	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}$ Т. пл. 114—115° С, красный [14]	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6]^{2+}$ Желто-зеленый [20]
	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}-\pi\text{-C}_7\text{H}_7]^+$ Желтый (1) [6, 9]			$[\pi\text{-C}_4\text{R}_4\text{Co}-\pi\text{-Mes}]^{+6}$ Желтый [15]
	$[\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ Оранжевый [2, 16]			$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6]^{2+}$ Желтый [22]
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ Т. пл. 216—218° С, красный (1) [21]			
	$[\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ Оранжевый [1]			
	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})-\pi\text{-C}_6\text{H}_6]^+$ Красный [13]			
	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})-\pi\text{-C}_6\text{H}_6]^+$ Желтый [13]			

^a В круглых скобках указано число неспаренных электронов, рассчитанных из измерений магнитной восприимчивости.
^b Другие смешанные циклобутадиеновые комплексы приведены в гл. 3, В, а.

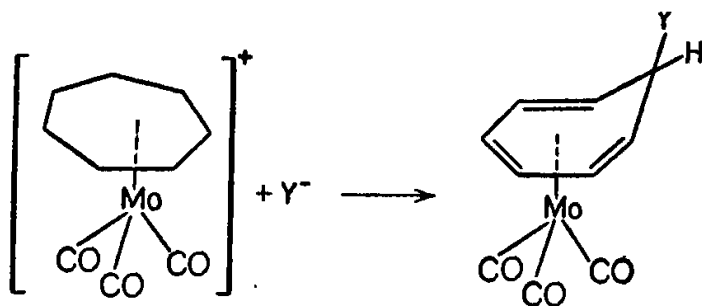
18-электронными соединениями, должны быть устойчивыми. Приходится предположить, что эти гипотетические молекулы неустойчивы, так как со стереохимической точки зрения плоское сопряженное кольцо лиганда занимает небольшой объем около атома металла по сравнению с электроноэквивалентным числом монодентатных лигандов, и, следовательно, атом металла с одной стороны более доступен, что увеличивает вероятность атаки другими лигандами.

Приведенные выше аргументы не в состоянии объяснить образование комплекса 6.3 вместо ожидаемого π - C_7H_7CoCO при взаимодействии циклогептатриена с карбонил кобальта

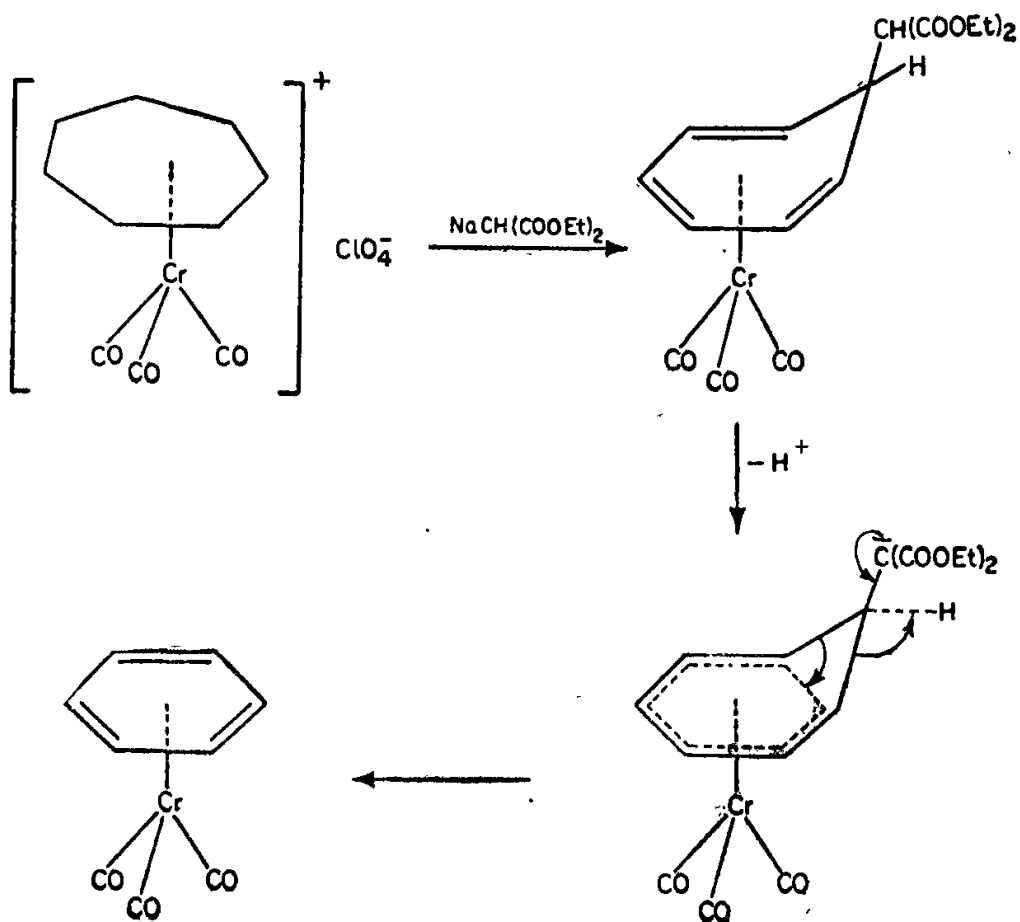


Ряд π - C_7H_7 -комплексов и некоторые смешанные сандвичевые комплексы парамагнитны (табл. 22). Интересно понять, почему сандвичевые комплексы часто бывают парамагнитными, а карбонильные или олефиновые комплексы — очень редко. Кроме того, почему в сандвичевых комплексах металл может находиться в различных состояниях окисления и, следовательно, правило 18 электронов справедливо только для одного из возможных состояний, в то время как для олефиновых и карбонильных комплексов такое положение встречается крайне редко; например, известны комплексы $(\pi-C_6H_6)_2Cr$ и $[(\pi-C_6H_6)_2Cr]^+$, но катионные формы комплексов $Cr(CO)_6$ или $\pi-C_6H_6Cr(CO)_3$ не обнаружены. Это очень сложные вопросы. По-видимому, более широкое распространение нейтральных сандвичевых комплексов и парамагнитных катионов, не подчиняющихся правилу 18 электронов, обусловлено их повышенной кинетической устойчивостью к разложению или димеризации по сравнению с олефиновыми или карбонильными комплексами. Возрастание кинетической устойчивости, возможно, происходит частично вследствие хелатирующего эффекта полидентатных сопряженных колец и делокализации заряда по всей молекуле в более сопряженных системах (по аналогии с устойчивостью сопряженных органических свободных радикалов).

1. Реакции сужения и расширения колец. Взаимодействие катиона $[\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_3]^+$ с анионами CN^- , OMe^- или C_6H_5^- приводит к образованию продуктов присоединения [2, 16]

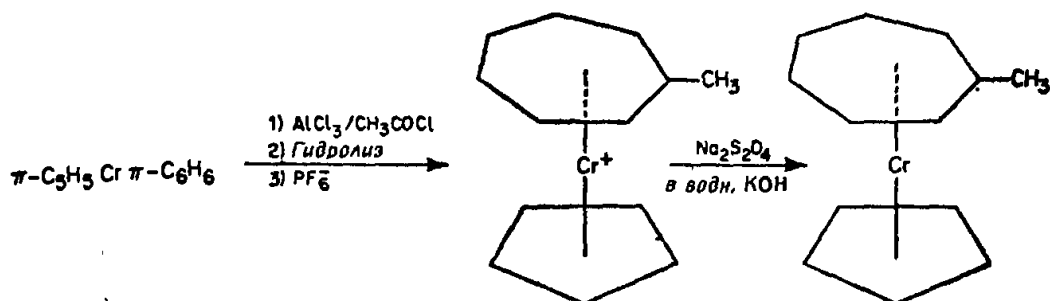


Однако когда Y^- представляет собой цикlopентадиенильный анион или анион диэтилового эфира малоновой кислоты, то происходит реакция сужения кольца и образуется нейтральный ареновый комплекс. Для этой реакции предложен следующий механизм [16]:



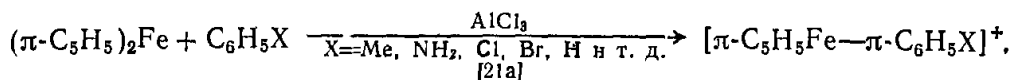
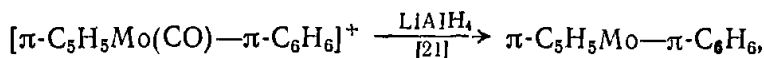
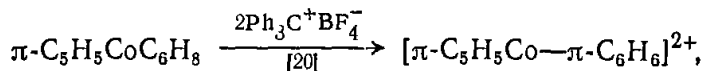
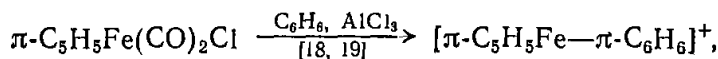
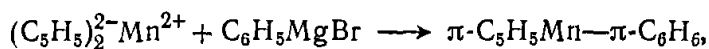
Обратная реакция — расширение кольца аренового лиганда до циклогептатриенового — была открыта при попытке ацилирования смешанных сандвичевых комплексов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ [17].

Показанная ниже реакция протекает также с ароматическими ацилгалогенидами; в случае хлористого бензоила образуется комплекс $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\pi\text{-C}_7\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_5)$ [17].



Б. СМЕШАННЫЕ САНДИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Ряд известных смешанных сандвичевых комплексов приведен в табл. 22. Эти комплексы получают различными методами, некоторые из этих методов приведены ниже:

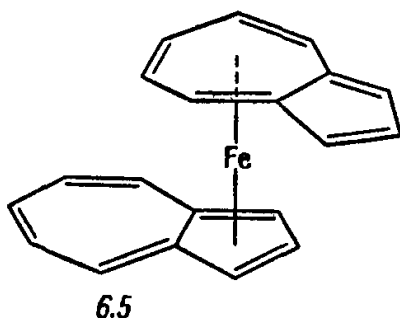
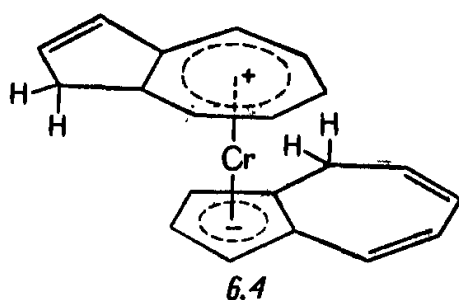


По способу выделения, растворимости, термической устойчивости и устойчивости к окислению они аналогичны ареновым и π -циклопентадиенильным сандвичевым комплексам. Эти соединения мало изучены; ИК-спектры $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ и его дейтерированного в бензольном кольце аналога согласуются с наличием в шестичленном кольце оси симметрии шестого порядка [22].

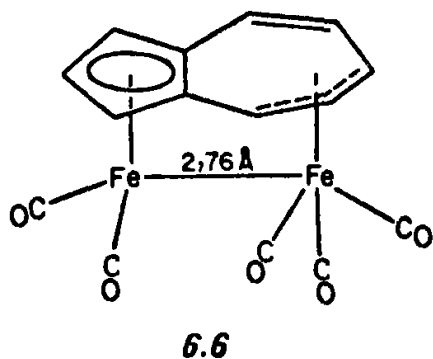
В. КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С АЗУЛЕНОМ

При взаимодействии CrCl_3 с эфирным раствором изопропилмагнийбромида и азулена с последующим метанолизом образуются темно-зеленые кристаллы состава $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cr}$ [23]. В анало-

гичных условиях с FeCl_3 получают оранжево-коричневый комплекс состава $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Fe}$. Комплекс хрома имеет дипольный момент $1,18 \pm 0,1 \text{ D}$ и вступает в реакцию каталитического гидрирования ненасыщенных колец. На основании этих данных и ИК- и ЯМР-спектров предложена структура 6.4, согласно которой вещество представляет собой производное комплекса $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Cr}-\pi\text{-C}_5\text{H}_5$. Комплекс железа не окисляется и не полярен, но он вступает в реакцию восстановления колец, не принимающих участия в связи с металлом. Для него предложена структура бисазуленового комплекса железа 6.5.

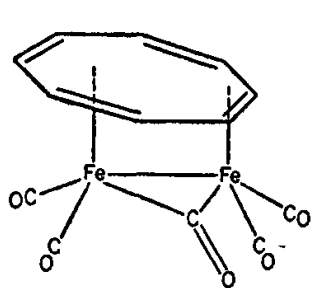


Взаимодействие карбониллов железа, молибдена и марганца с азуленом приводит к получению комплексов, для которых на основании того, что они дают азулен при термическом разложении, предложена структура с неизмененным азуленом в качестве лиганда [24, 25]. Установлена кристаллическая структура одного из этих комплексов $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (6.6) [25a]: пятичленное кольцо взаимодействует с атомом железа по π -циклопентадиенильному типу, в то время как в семичленном кольце с атомом металла связана лишь π -енильная система. Довольно большая длина связи $\text{Fe}-\text{Fe}$ свидетельствует о том, что молекула, возможно, напряжена

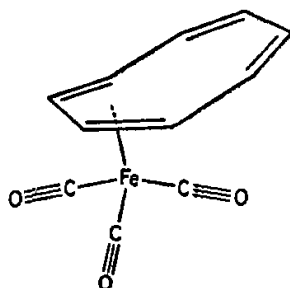


Г. КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА

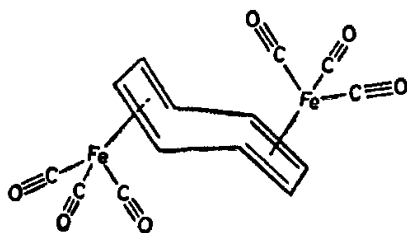
При взаимодействии карбониллов железа с циклооктатетраеном образуются комплексы $C_8H_8Fe(CO)_3$ (6.8), $C_8H_8Fe_2(CO)_5$ (6.7) и $C_8H_8(Fe(CO)_3)_2$ (6.9) [26—29]. Строение этих соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.



6.7



6.8

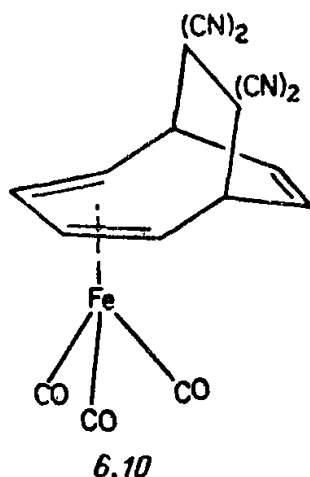


6.9

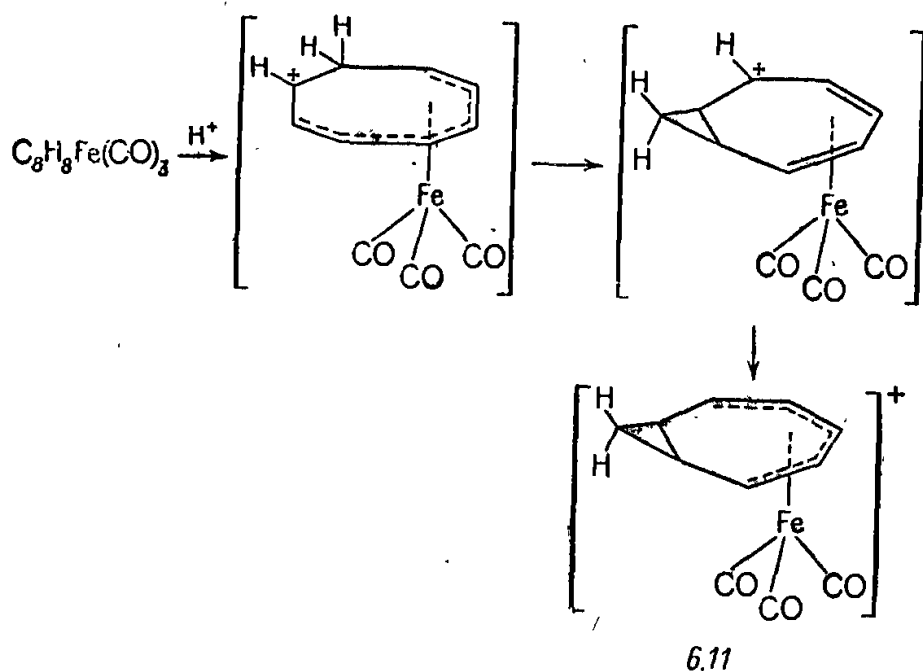
В комплексах 6.8 и 6.9 циклооктатетраен имеет конформацию кресла и выступает соответственно как четырех- или (2×4) -электронный лиганд. Интересно, что при комнатной температуре в спектре ПМР комплекса $C_8H_8Fe(CO)_3$ имеется только один острый сигнал. На этом основании для этой молекулы первоначально предложили структуру с плоским восьмичленным кольцом и делокализованными двойными связями [26, 29]; однако такая структура оказалась неправильной. Изучена температурная зависимость спектров ПМР циклооктатетраенжелезотрикарбонила [29а—в] и его метилзамещенного аналога $CH_3C_8H_7Fe(CO)_3$ [29г]. Спектры показали, что в растворе кольца циклооктатетраена связаны с металлом посредством диен-1,3-овых систем; такое же строение было установлено при исследовании кристаллической структуры [29г]. Полагают, что эквивалентность атомов водорода восьмичленного кольца обусловлена последовательным сдвигом $Fe(CO)_3$ -группы вдоль кольца, а не трансаннулярным вращением кольца вокруг оси железо — кольцо. В дальнейшем полное сходство ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния этого соединения в твердом состоянии и в растворах подтвердило диен-1,3-овую структуру комплекса $C_8H_8Fe(CO)_3$ в растворе [29д].

Химические свойства комплекса $C_8H_8Fe(CO)_3$ несколько необычны: он не вступает в реакцию каталитического гидрирования и не обесцвечивает бромную воду. Некоординированная диеновая часть восьмичленного кольца не вступает в реакцию Дильса — Альдера, хотя с тетрацианэтиленом легко образуется про-

дукт присоединения 6.10.

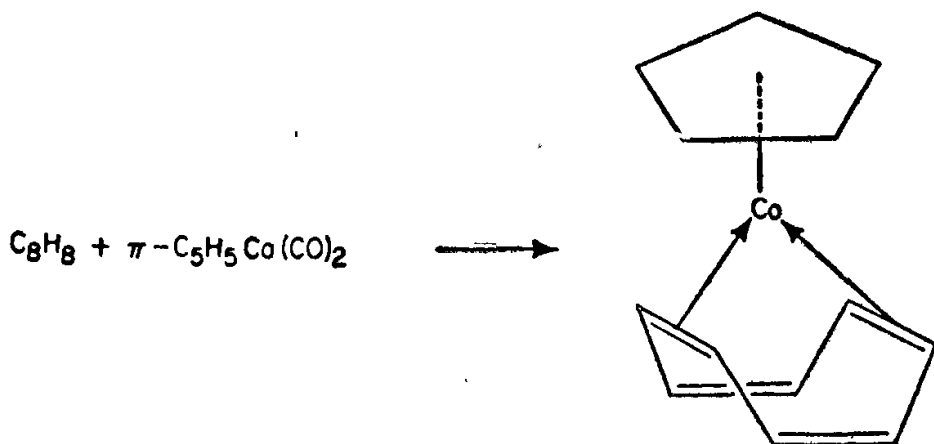


При протонировании комплекс $C_8H_8Fe(CO)_3$ перегруппировывается в катион бицикло-[5,1,0]-октадиенилжелезотрикарбонила 6.11, в котором углеводород выступает как пятиэлектронный лиганд [30—32]. Для этой реакции предложен следующий механизм:



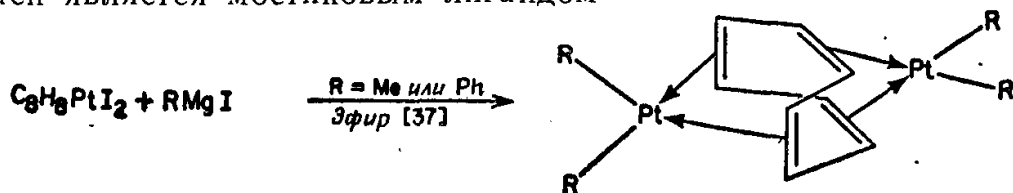
При взаимодействии $\pi-C_5H_5Co(CO)_2$ с циклооктатетраеном образуются комплексы состава $\pi-C_5H_5CoC_8H_8$ и $(\pi-C_5H_5Co)_2C_8H_8$ [33—35]. В первом комплексе восьмичленное кольцо выступает в качестве хелатирующего диена, аналогичного циклоокта-

диену-1,5 (6.12)



6.12

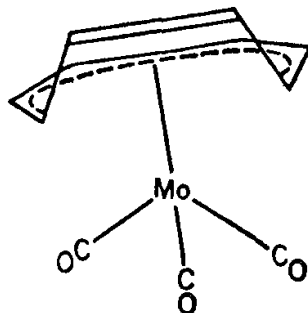
Кольцо C_8H_8 легко восстанавливается и образуется комплекс с циклооктадиеном-1,5, что служит химическим доказательством строения комплекса 6.12. Комплекс 6.12 и аналогичное соединение родия протонируются сильными кислотами с образованием неустойчивых катионов состава $[\pi-C_5H_5MC_8H_9]^+$. Перегруппировка, которая наблюдалась при протонировании комплекса $C_8H_8Fe(CO)_3$, в этих случаях не происходит, очевидно вследствие различий в типе связи C_8H_8 -лиганда с кобальтом и железом [31, 32]. Циклооктатетраен образует устойчивые олефиновые комплексы с родием, платиной и палладием, например $[C_8H_8RhCl]_2$ и $C_8H_8PtX_2$, где $X = Cl$ или I [35, 36]. Точное строение комплексов неизвестно, однако по аналогии с другими олефиновыми комплексами этих металлов для кольца, так же как и для циклооктадиена-1,5, наиболее вероятной кажется конформация ванны, в которой лиганд обладает хелатными свойствами. Оказалось, что в двухъядерных комплексах 6.13 циклооктатетраен является мостиковым лигандом



6.13

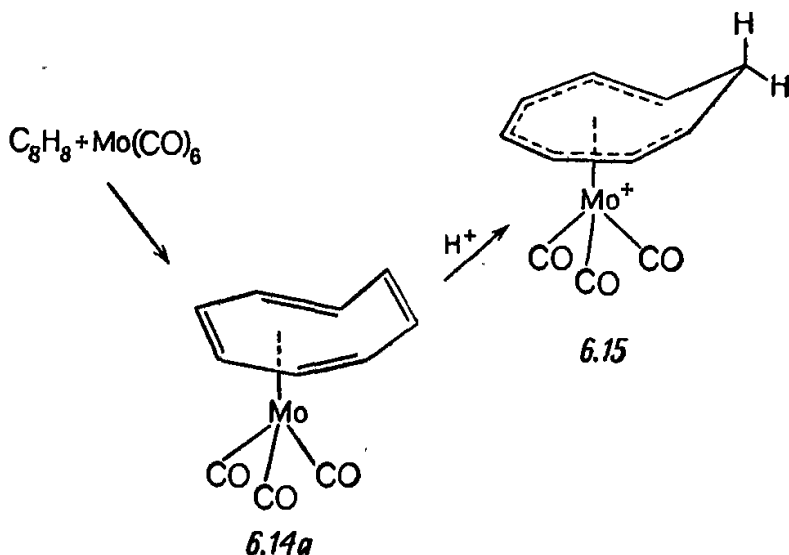
Подробное строение этих комплексов неизвестно, однако предварительные данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что в соответствии с приведенным выше уравнением и в отличие от комплекса $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ кольцо C_8H_8 принимает конформацию мостикового хелатирующего лиганда. Аналогичная мостиковая конформация C_8H_8 -кольца предложена для черного поли-

мерного комплекса состава $(C_8H_8Ni)_n$ [34a] и для комплекса кобальта $\pi-C_5H_5CoC_8H_8Co-\pi-C_5H_5$ [34б]; в спектрах ПМР этого комплекса от протонов C_8H_8 -кольца также наблюдают только один сигнал [35]. Циклооктатетраен действует в качестве шестиэлектронного лиганда в комплексах с карбонилами металлов VI группы. Кристаллическая структура $C_8H_8Mo(CO)_3$ 6.14 указывает на то, что в комплексе имеется одна двойная связь, не взаимодействующая с металлом [38]; более формальное изображение этого соединения приведено на схеме 6.14a

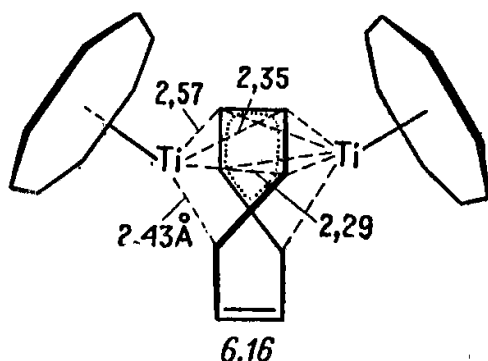


6.14

Комплекс молибдена легко присоединяет при комнатной температуре и атмосферном давлении одну молекулу окиси углерода и образует тетракарбонильный комплекс $C_8H_8Mo(CO)_4$, в котором C_8H_8 -кольцо, по-видимому, имеет форму ванны [39]. В результате протонирования $C_8H_8Mo(CO)_3$ или $C_8H_8Mo(CO)_4$ образуется гомотропилиевый молибдентрикарбонильный катион 6.15 [40]. В этом комплексе углеводород является семиэлектронным циклооктатриенильным лигандом. В растворе комплекса $C_8H_8M(CO)_3$ также наблюдают процессы внутримолекулярной миграции кольца вокруг связи кольцо — металл [41].



Ранее было показано, что циклооктатетраен выступает как четырех-, (2×4) -, (2×2) -, (4×2) - и шестизлектронный лиганд. Однако формально он может быть также восьмизлектронным лигандом; рентгеноструктурный анализ показал [42], что комплекс $(C_8H_8)_3Ti_2$ имеет строение *) 6.16. Это соединение и $Ti(C_8H_8)_2$ были получены при взаимодействии алкоксида $Ti(OC_4H_9)_4$ с циклооктатетраеном и $AlEt_3$ [43]. Двухъядерный комплекс 6.16 легко гидролизуется, что свидетельствует о некоторой ионности связи металл — кольцо. Из приведенной структуры видно, что внешние кольца C_8H_8 плоские и атомы углерода находятся на равном расстоянии от титана [$2,35 \text{ \AA}$ ($0,235 \text{ нм}$)]. Наиболее просто считать, что связь между титаном и плоскими кольцами в значительной степени ионная. В связи с этим необходимо отметить, что известен дианион циклооктатетраена $C_8H_8^{2-}$ и, очевидно, он плоский, так как имеет $(4n + 2)$ π -электрона.



ЛИТЕРАТУРА

1. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5570 (1958).
- 1a. Bennett M. A., Adv. in Organomet. Chem., **4**, 353 (1966).
2. Munro J. D., Pauson P. L., Proc. Chem. Soc., **1959**, 267.
3. King R. B., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5263 (1954).
4. Werner R. P. M., Manastyrskyj S. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2023 (1961).
5. Calderazzo F., Calvi P. L., Chimie Ind., **44**, 1217 (1962).
6. Fischer E. O., Breitschaft S., Angew. Chem., Internat. Edn., **2**, 44 (1963).
7. King R. B., Bisnette M. B., Tetrahedron Letters, **18**, 1137 (1963).
8. King R. B., Bisnette M. B., Inorg. Chem., **3**, 785 (1964).
9. Fischer E. O., Müller J., Z. Naturforsch., **18b**, 1137 (1963).
10. Engebretson G., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., **85**, 481 (1963).
11. Allegra G., Perego G., Ric. Sci. Parte II, **1A**, 362 (1961).
12. Fischer E. O., Kögler H. P., Z. Naturforsch., **13b**, 197 (1958).
13. Fischer E. O., Köhl F. J., **18b**, 504 (1963).

*) Недавно получен комплекс $(C_8H_8)_2U$; определение его строения методом рентгеноструктурного анализа показало, что он является сэндвичем, где атом урана находится между двумя плоскими углеводородными лигандами на равных расстояниях от всех атомов углерода [44]. — Прим. ред.

14. King R. B., Bisnette M. B., *Inorg. Chem.*, **3**, 796 (1964).
15. Maitlis P. M., Efraty A., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 175 (1965).
16. Munro J. D., Pauson P. L., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3475, 3479, 3484.
17. Fischer E. O., Breitschaft S., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **2**, 100 (1963); see also. *Chem. Ber.*, **99**, 2213 (1966).
18. Green M. L. H., Pratt L., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 989.
19. Coffield T. H., Sandel V., Closson R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5826 (1957).
20. Fischer E. O., Fischer R. D., *Z. Naturforsch.*, **16b**, 556 (1961).
21. Fischer E. O., Kohl F. J., *Angew. Chem.*, **76**, 98 (1964).
- 21a. Несмеянов А. Н., Волькенгау Н. А., Болесова И. Н., *ДАН СССР*, **166**, 607 (1966).
22. Fritz H. P., Manchot J., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 8 (1964).
23. Fischer E. O., Müller J., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 464 (1964).
24. Burton R., Pratt L., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4290.
25. Burton R., Wilkinson G., *Chem. and Ind.*, **1958**, 1205.
- 25a. Churchill M. R., *Inorg. Chem.*, **6**, 190 (1967).
26. Manuel T. A., Stone F. G. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 90.
27. Rausch M. D., Schrauzer G. N., *Chem. and Ind.*, **1959**, 957.
28. Nakamura A., Hagihara N., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **32**, 880 (1959).
- 28a. Fleischer E. B., Stone A. L., Dewar R. B. K., Wright J. D., Keller C. E., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3158 (1966).
29. Manuel T. A., Stone F. G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 366 (1960).
- 29a. Anet F. A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2491 (1967).
- 29b. Keller C. E., Shoulders B. A., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4670 (1966).
- 29c. Cotton F. A., Davison A., Faller W., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4507 (1966).
- 29d. Anet F. A. L., Kaesz H. D., Maasböl A., Winstein S., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2489 (1967).
- 29e. Bailey R. T., Lippincott E. R., Steele D., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5346 (1965).
30. Schrauzer G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2966 (1961).
31. Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4821.
32. Davison A., McFarlane W., Wilkinson G., *Chem. and Ind.*, **1962**, 820.
33. Nakamura A., Hagihara N., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **33**, 425 (1960).
34. Nakamura A., Hagihara N., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **34**, 452 (1961).
- 34a. Wilke G., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **2**, 105 (1963).
- 34b. Фишер Э., Вернер Г., *π-Комплексы металлов*, изд-во «Мир», М., 1968.
35. Fritz H. P., Keller H., *Chem. Ber.*, **95**, 158 (1962).
36. Jensen K. A., *Acta Chem. Scand.*, **7**, 868 (1953).
37. Kistner C. R., Hutchinson J. H., Doyle J. R., Storlie J. C., *Inorg. Chem.*, **2**, 1255 (1963).
38. McKechnie J. S., Paul I. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5927 (1966).
39. Kaesz H. D., Winstein S., Kreiter C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1319 (1966).
40. Winstein S., Kaesz H. D., Kreiter C. G., Friedrich E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3267 (1965); King R. B., *J. Organomet. Chem.*, **8**, 129 (1967).
41. Kreiter C. G., Maasböl A., Anet F. A. L., Kaesz H. D., Winstein S., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3444 (1966).
42. Dietrich H., Dierks H., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **5**, 899 (1966).
43. Breil H., Wilke G., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **5**, 898 (1966).
44. Zalkin A., Raymond K. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5667 (1969).

КОМПЛЕКСЫ С ОДНОЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Комплексы, содержащие одноэлектронные лиганды, обсуждаются после комплексов с π -связанными лигандами по нескольким причинам. Во-первых, одноэлектронные лиганды часто встречаются в комплексах, содержащих другие органические лиганды, например π - C_5H_5 -группу. Во-вторых, иногда не ясно, к какому типу отнести рассматриваемую группу: к π - или σ -связанным лигандам. Поскольку π -связь лигандов с металлом менее обычна, чем простая ковалентная σ -связь одноэлектронных лигандов, с первыми типами связи желательно ознакомиться до того, как будет рассмотрена их роль в комплексах, содержащих σ -связанные лиганды. Далее, одноэлектронные лиганды занимают в координационной сфере металла только одно координационное место и поэтому меньше влияют на химические свойства комплексов по сравнению с теми органическими лигандами, которые занимают несколько координационных мест и в образовании связи с которыми участвует большое число электронов металла. По этим причинам одноэлектронные лиганды, как показано ниже, встречаются в различных типах комплексов.

В данной главе будут рассмотрены следующие основные классы органических лигандов:

I. 1. Углеводородные алкильные или арильные комплексы $M-R_h$.

2. Углеводородные ацильные комплексы $M-COR_h$.

3. σ -Алкенильные комплексы (разд. I, 1, Ж, а и II, В).

4. σ -Циклопентадиенильные комплексы (разд. I, 3).

II. Перфторированные алкильные ($M-R_f$), арильные ($M-R_f$) и ацильные ($M-COR_f$) комплексы.

III. Ацетиленидные или алкинильные комплексы $M-C \equiv CR$.

Дальнейшие подразделения комплексов на более мелкие подтипы даны в соответствующих разделах,

1.1. КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЛКИЛЬНЫЕ И АРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В табл. 23 приведены примеры комплексов, содержащих алкильные и арильные лиганды *). Удобно и оправдано с химической точки зрения классифицировать эти комплексы в соответствии с другими лигандами, связанными с металлом.

Однако таким путем удастся выделить только те комплексы $M-R_h$, в которых все или большинство лигандов относятся к одному и тому же типу.

а. Комплексы $M-R_h$ с третичными фосфинами и родственными лигандами.

б. π -Циклопентадиенилкарбонильные комплексы.

в. бис- π -Циклопентадиенильные комплексы.

г. Металлкарбонильные комплексы.

Остальные комплексы удобно группировать по металлам.

д. «Чистые» алкильные и арильные производные и алкилгалогениды Ti, V, Nb, Ta и Мп.

е. Алкильные и арильные производные хрома.

ж. Алкильные и арильные производные кобальта(III).

з. Алкильные комплексы платины(IV).

и. Алкильные и арильные производные Cu, Ag и Au.

Детальному рассмотрению специфических свойств отдельных типов комплексов предшествует общее описание методов получения и свойств соединений, содержащих одноэлектронные органические лиганды, и подробное обсуждение природы связи металл—углерод.

А. ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для успешного получения комплексов $M-R_h$ -типа необходима тщательность проведения эксперимента, в частности почти всегда реакции необходимо проводить в инертной атмосфере. В данном разделе рассмотрены только наиболее общие способы получения и из большого числа соединений выбраны отдельные примеры для иллюстрации основных химических свойств комплексов этого типа.

а. Синтез из реактивов Гриньяра или органических производных щелочных металлов

Обычная методика синтеза состоит в действии избытка реактива Гриньяра или органического производного щелочного металла в эфире на галогенные комплексы металлов. Типичные

*) На эту тему опубликован обзор [1а].

примеры синтезов с использованием литийорганических соединений показаны на рис. 46.

Реактивы Гриньяра и производные щелочных металлов не всегда могут взаимно заменять друг друга; часто литийорганические соединения более реакционноспособны и легче дают полностью алкилированные или арилированные продукты, чем со-

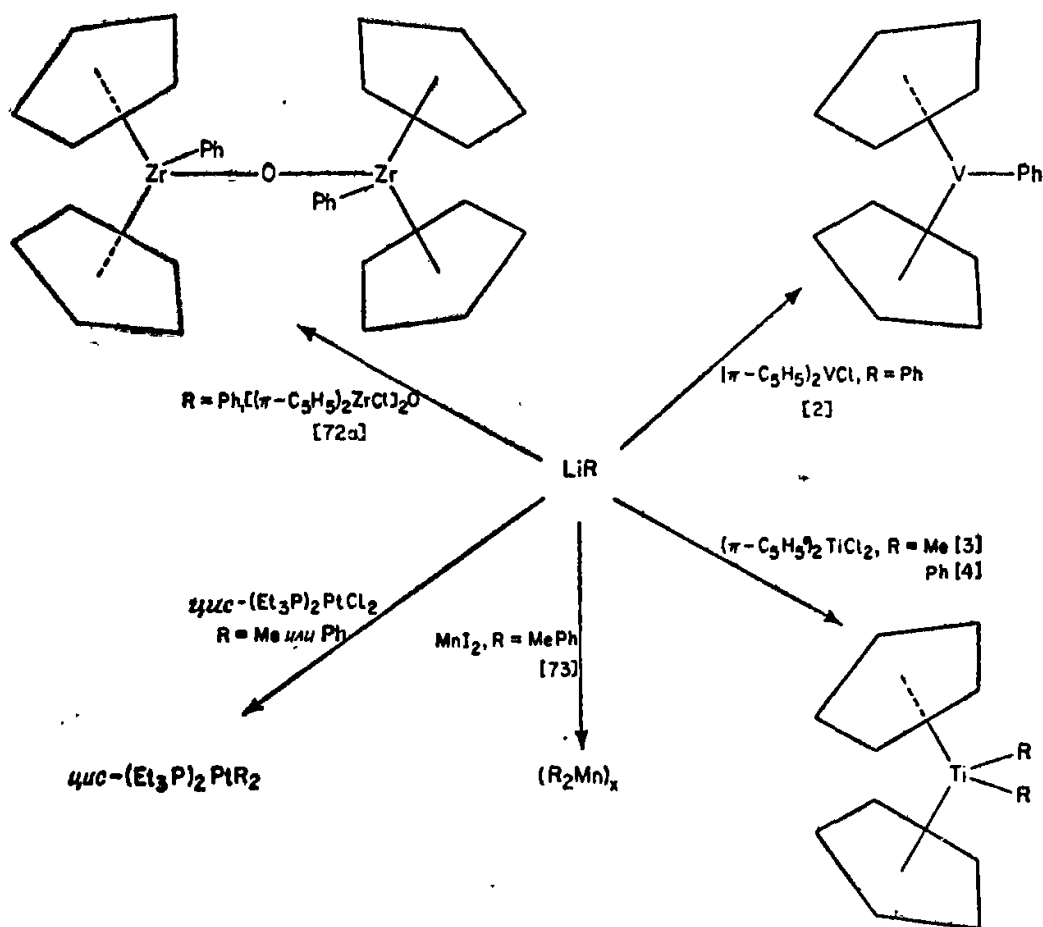
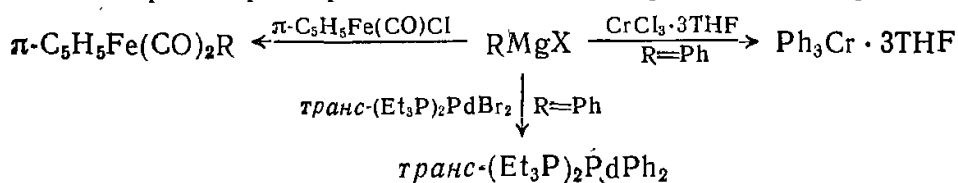


Рис. 46. Получение алкильных и арильных комплексов переходных металлов с использованием литийорганических соединений.

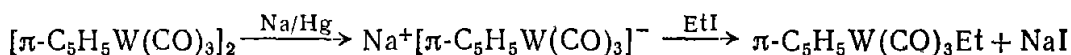
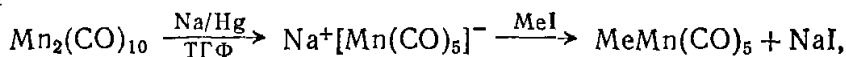
ответствующие магнийорганические соединения. На схеме показаны некоторые примеры использования реактивов Гриньяра



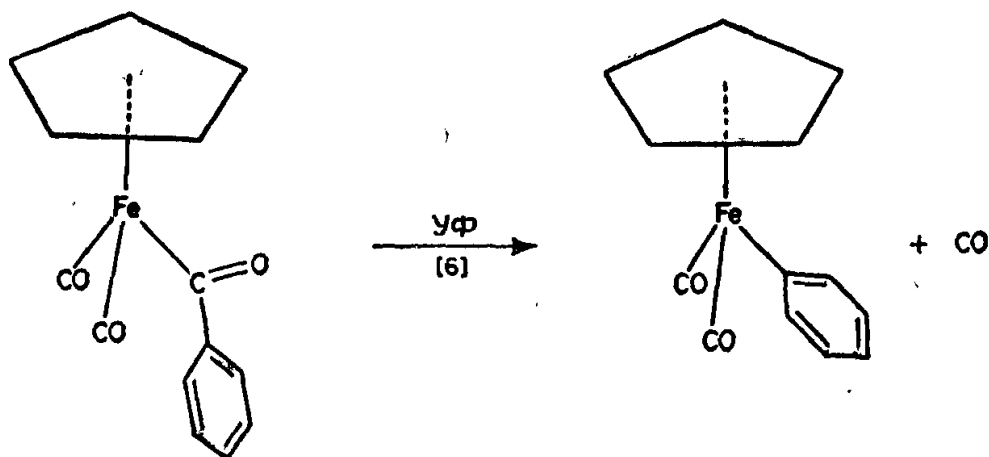
Реже в качестве алкилирующих реагентов применяют диметилцинк, тетраэтилсвинец, триметилалюминий и диалкильные соединения кадмия (разд. К, а, 1 и К, д, 1—3).

б. Синтез из анионных комплексов металлов и органических галогенпроизводных

Карбонилы переходных металлов и π -циклопентадиенилметаллкарбонилы при действии 2%-ной амальгамы натрия в ТГФ образуют устойчивые анионы. При добавлении алкил- или арилгалогенидов к свежеприготовленным металлоорганическим анионам обычно при низких температурах (ацетон — твердая CO_2) получают нейтральные σ -металлоорганические комплексы, например



Во всех перечисленных случаях комплексы типа $\text{M}-\text{R}_h$ получаются с низкими выходами из-за конкурирующих реакций и частичного разложения продуктов реакции. Кроме того, металлоорганические анионы как сильные нуклеофилы способствуют реакциям элиминирования алкилгалогенидов. Побочными продуктами реакции галогенорганических соединений с металлоорганическими анионами часто являются ацильные комплексы металлов, образующиеся по реакции внедрения (стр. 328). Специально ацильные комплексы металлов получают при взаимодействии металлоорганических анионов с ацилгалогенидами; последующее термическое или фотохимическое декарбонилирование дает комплексы $\text{M}-\text{R}_h$ -типа. Этим методом получают некоторые σ -арильные комплексы металлов, которые практически недоступны из-за низкого выхода в реакции соответствующих анионов с арилгалогенидами.



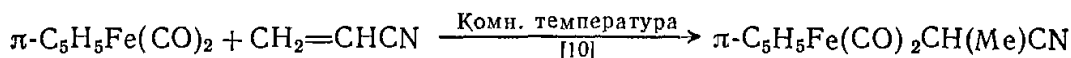
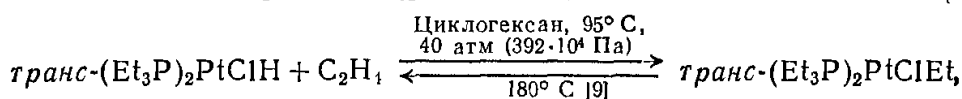
Арильные производные образуются также при взаимодействии арилдиазониевых солей с анионами карбониллов металлов; одновременно получают также арилазосоединения $\text{M}-\text{N}_2\text{Ar}$ [7, 8].

Для получения термически очень неустойчивого этилкобальттетракарбонила с успехом применяют борофторид триэтилоксиция. В некоторых случаях σ -фенильные комплексы легче получать из ониеых солей $[\text{Ph}_2\text{I}]^+[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{Ph}_2\text{S}]^+[\text{BF}_4]^-$ [6a], чем из галогенбензолов *).

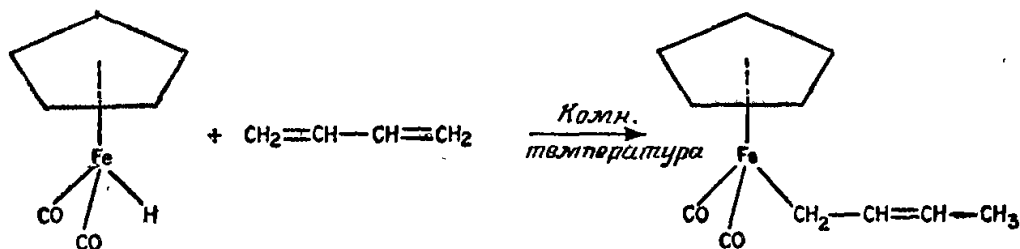
Анион пентацианокобальта(II) и близкие по строению анионы реагируют с перечисленными выше реагентами аналогично анионам карбониллов металлов (разд. К, в).

в. Синтез из гидридов металлов

Группа переходный металл — водород часто присоединяется по двойной связи олефинов с образованием комплексов типа $\text{M}-\text{R}_\text{h}$; реакция обратима (разд. К, б).



К сопряженным олефинам комплексы с $\text{M}-\text{H}$ -связями присоединяются легче, чем к этилену или алкилзамещенным этиленам. Из бутадиена получают комплекс π -циклопентадиенилжелезодикарбонил- σ -бутен-2-ил.



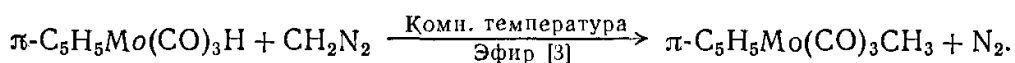
В этой реакции выделен только продукт 1,4-присоединения в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров [11].

На примере $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ показано, что направление присоединения фрагмента $\text{Co}-\text{H}$ к олефинам зависит от строения последнего. Строение продуктов присоединения гидрида к пентену-1 или пентену-2 указывает на то, что водород соединения $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ ведет себя в этой реакции как протон. В противоположность этому присоединение к $\text{CH}_2=\text{CHCOOMe}$ с последующим внедрением CO дает в качестве основного продукта

*) В последнее время в работах Несмеянова, Чаповского, Макаровой и сотр. [282] разработаны препаративные методы синтеза σ -арильных производных $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ - и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ -групп ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с использованием классических методов арилирования ониевыми и ртутноорганическими соединениями. — Прим. ред.

$\text{MeCOOCH}(\text{Me})\text{CoCo}(\text{CO})_4$ [12, 13]. В данном случае водород присоединяется к наиболее положительно заряженному атому углерода олефина, что подтверждает гидридный характер этого атома водорода.

Взаимодействие ряда гидридов металлов с диазометаном дает σ -метильные производные [14]



В аналогичных условиях с диазоуксусным эфиром образуются производные типа $\text{M}-\text{CH}_2\text{COOEt}$ [7].

г. Другие методы получения

Многие металлоорганические комплексы получают методами, описанными всего на одном или нескольких примерах. Эти методы рассматривают в соответствующих разделах по ходу изложения.

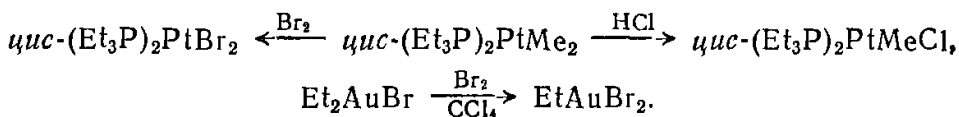
Б. ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

а. Устойчивость

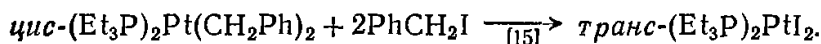
Термическая устойчивость и устойчивость к окислению алкильных или арильных комплексов переходных металлов изменяется в широком диапазоне и в значительной степени зависит от других лигандов, связанных с атомом металла. σ -Металлоорганические комплексы термически устойчивы только тогда, когда и органический лиганд и другие лиганды, связанные с металлом, термически стабильны. Как правило, устойчивы те комплексы, где металл имеет сферическое окружение; обычно это электронные конфигурации d^0 , d^3 , d^6 (низкоспиновая), а также 18 (и 16)-электронные конфигурации. Важная роль π -связанных лигандов состоит в том, что они стабилизируют низшие окисленные состояния переходных металлов и способствуют образованию 18-электронного окружения. Подробное рассмотрение факторов, которые влияют на устойчивость σ -металлоорганических комплексов, дано в разд. Д настоящей главы.

б. Реакции расщепления связи металл — углерод

Обычно связь металл — углерод легко расщепляется галогенами или галогеноводородами. В этих случаях образуются металлгалогенные комплексы, например



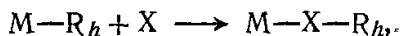
Иногда алкилгалогениды также вызывают расщепление связи C—M



Из этого следует, что при использовании избытка алкилгалогенидов указанная реакция может быть причиной низких выходов при получении σ -металлоорганических комплексов. Немногочисленные примеры присоединения алкилгалогенидов к комплексам переходных металлов см. в разд. К, г и II, А, б.

в. Реакции внедрения

Имеется большое число реакций σ -алкильных или арильных комплексов металлов, которые в общем виде можно представить следующей схемой:



где X = CO (разд. I. 2, А), SO₂ (разд. I. 2, Б), олефины, такие, как C₂F₄ (разд. II, А, в) или бутadiен. Присоединение гидридов металлов к олефинам можно также рассматривать как внедрение олефина по связи M—H.

В. ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И σ -СВЯЗАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Понятие о функциональных группах является мощным методом классификации химических свойств, применяемым обычно в органической химии. В данном изложении интересно проследить «групповые свойства» переходных металлов, входящих в π -комплексы. Обычно влияние переходного металла на химические свойства связанных с ним органических групп зависит в некоторой степени от природы других лигандов и от самого металла. Тем не менее оказалось, что имеются некоторые общие «групповые свойства», характерные для различных металлов, связанных с другими разнообразными лигандами.

а. Взаимодействие переходного металла с атомом углерода в α -положении *)

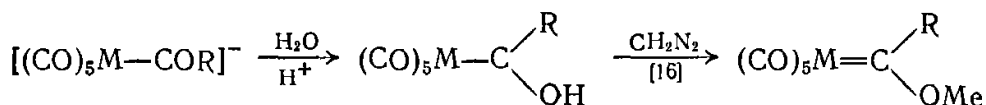
Считают, что наряду с простой ковалентной σ -связью в системах металл — арил, ацил или алкинил имеется значительное по величине π -связывание между металлом и α -атомом

*) Положения в органических заместителях, связанных с металлом, обозначают следующим образом: M—C—C—C.

$\alpha \quad \beta \quad \gamma$

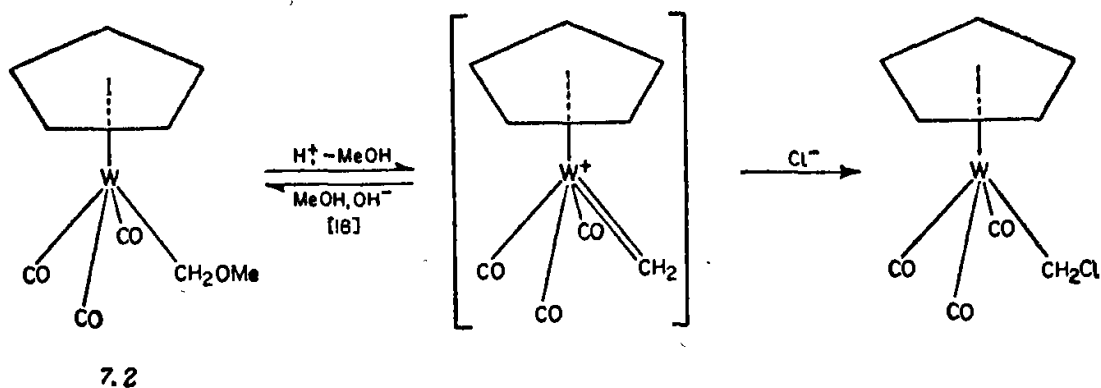
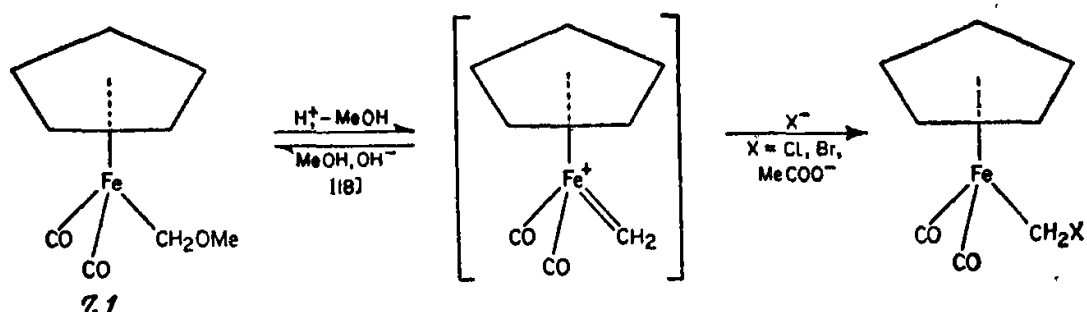
углерода заместителя (разд. III, А). Показано, что переходные металлы образуют двойные связи с карбенами ($=CR_2$).

1. *Комплексы металл — карбен.* Взаимодействие карбониллов $M(CO)_6$, где $M = Cr, Mo$ или W , с CH_3Li или $PhLi$ дает анионы состава $[M(CO)_5-COR]^-$, где $R = CH_3$ или C_6H_5 . Подкисленные водные растворы этих анионов реагируют с диазومتаном с образованием «карбеновых» комплексов



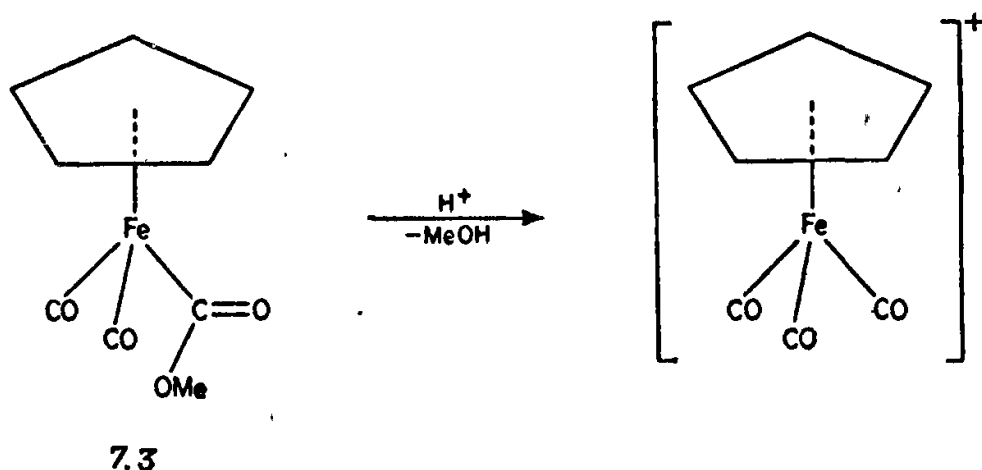
Структура комплекса $(CO)_5WPhOMe$ определена методом дифракции рентгеновских лучей [17] и ниже будет подробно обсуждена (стр. 280).

Протонирование некоторых ацильных комплексов, приводящее к образованию катионов (например, типа $Fe^+-CMeOH$), которые по существу аналогичны комплексам $(CO)_5WPhOMe$, рассмотрено на стр. 332. Дальнейшие доказательства образования карбеновых комплексов получены при изучении химических свойств комплексов 7.1 и 7.2, производных простых эфиров $M-CH_2-O-Me$. Они легко расщепляются кислотами с образованием замещенных метильных производных

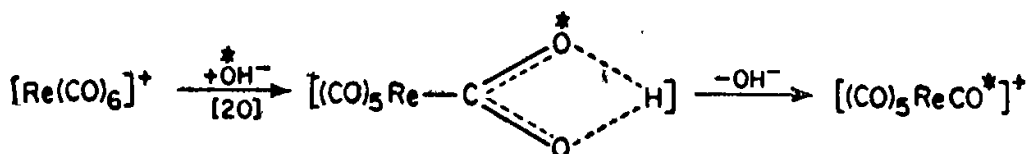


Эти реакции расщепления эфирной связи протекают очень легко, что подтверждает гипотезу о существовании короткоживущей промежуточной частицы $M=CH_2^+$.

Показано [19], что аналогичная реакция расщепления комплекса 7.3 протекает по следующей схеме:



В этой связи интересно отметить, что катион $[Re(CO)_6]^+$ в кислом растворе легко обменивает свои атомы кислорода на меченый кислород из воды. Предложенный для этой реакции механизм по существу аналогичен описанной ранее атаке R^- на карбонил вольфрама $W(CO)_6$.

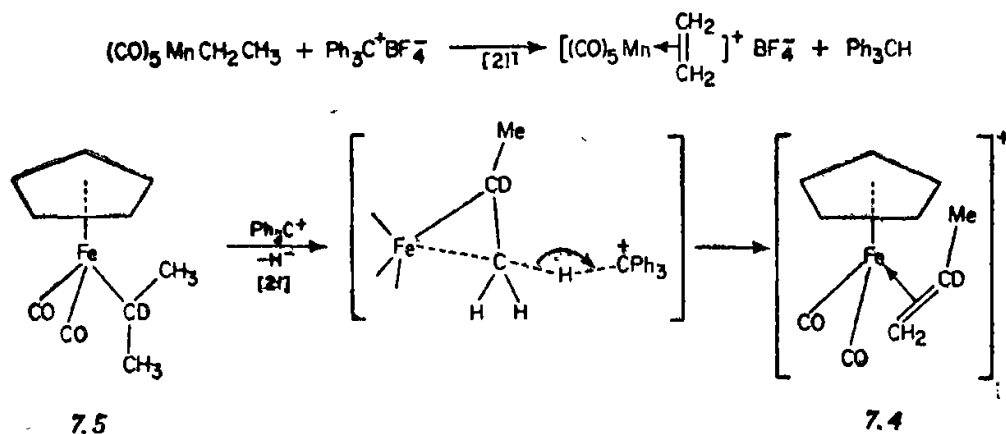


Рассмотренные химические реакции свидетельствуют о том, что общее «групповое свойство» заместителей, содержащих переходные металлы, состоит в способности давать двойные связи металл—углерод и стабилизировать лиганды с атомом углерода в sp^2 -гибридизации.

б. Взаимодействие переходного металла с атомом углерода в β -положении

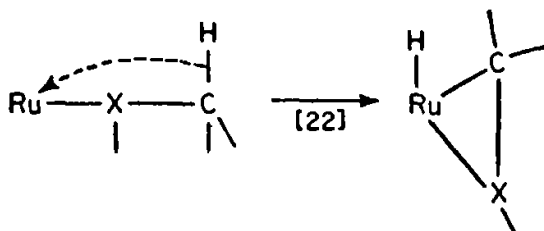
Алкильные производные (этил, *n*-пропил или изопропил) переходных металлов реагируют с трифенилметильным катионом с образованием олефинсодержащих комплексных катионов по

следующей схеме

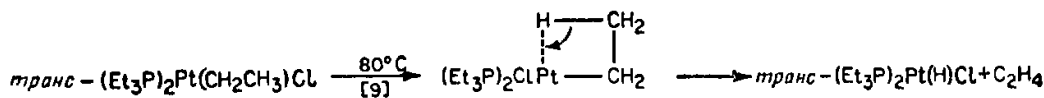


Образование из 2-дейтероизопропильного комплекса 7.5 катиона 7.4, содержащего 2-дейтеропропен, означает, что гидрид-ион действительно отщепляется от β -углеродного атома.

Обратимый обмен водорода между β -углеродом и металлом в некоторых арильных и алкильных комплексах рутения с фосфиновыми лигандами (разд. Е, в), как видно из схемы, аналогичен реакциям, рассмотренным выше.



Термическое разложение этильного комплекса *транс*-(Et_3P) $_2$ Pt(CH_2CH_3)Cl до гидрода *транс*-(Et_3P) $_2$ Pt(H)Cl и этилена также протекает, по-видимому, через промежуточное отщепление водорода от атома углерода в β -положении.

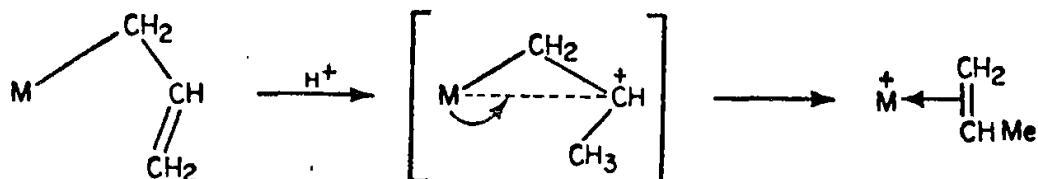


Предполагают, что во всех рассмотренных реакциях имеется некоторое прямое взаимодействие между металлом и заместителем в β -положении *).

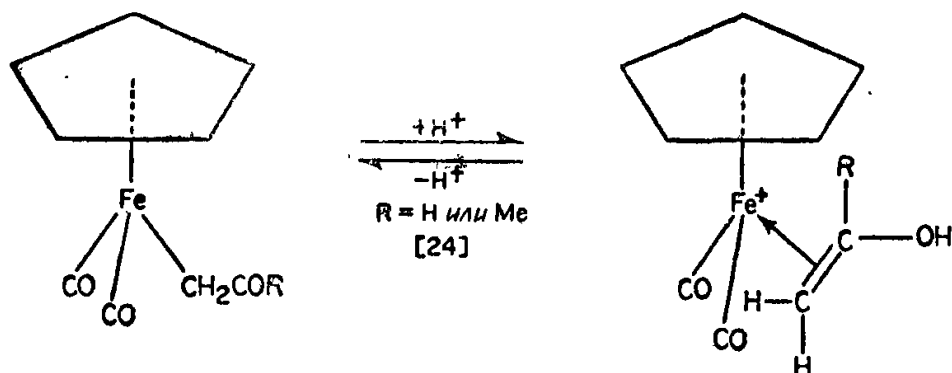
В необычную реакцию протонирования вступают многие σ -металлоорганические комплексы, в которых органический

*) По-видимому, во всех случаях речь идет о взаимодействии между металлом и реакционным центром в переходном состоянии. — Прим. ред.

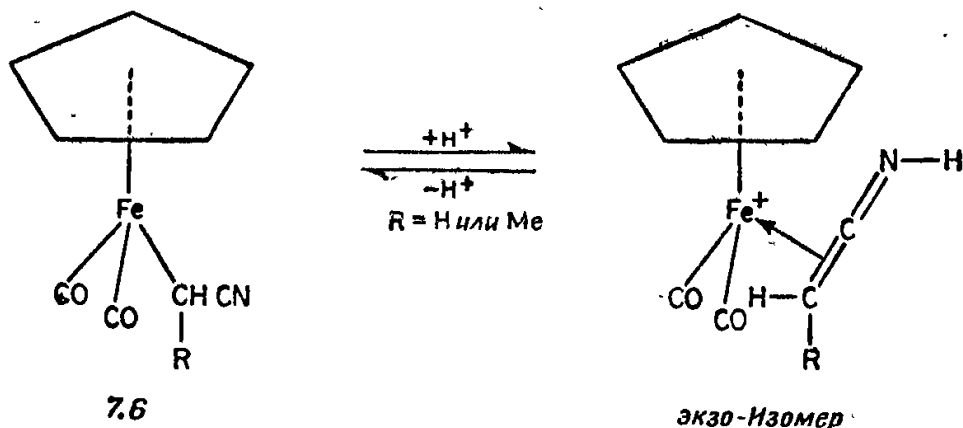
лиганд имеет ненасыщенный β -углеродный атом. Например, σ -аллильные комплексы металлов $M-CH_2-CH=CH_2$, где $M = M_{II}(CO)_5$ [21], $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2$ [11], $\pi-C_5H_5W(CO)_3$ [22a] или $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3$ [23], легко протонируются с образованием катионов, содержащих π -пропеновый лиганд.



Некоторые α -кетоалкильные комплексы также обратимо протонируются по следующей схеме:

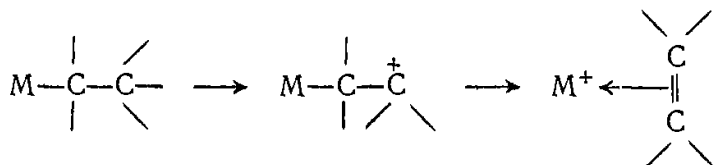


Цианалкильные комплексы 7.6 при взаимодействии с кислотами образуют катионы, для которых предложена структура с π -кетиминным лигандом [10]:

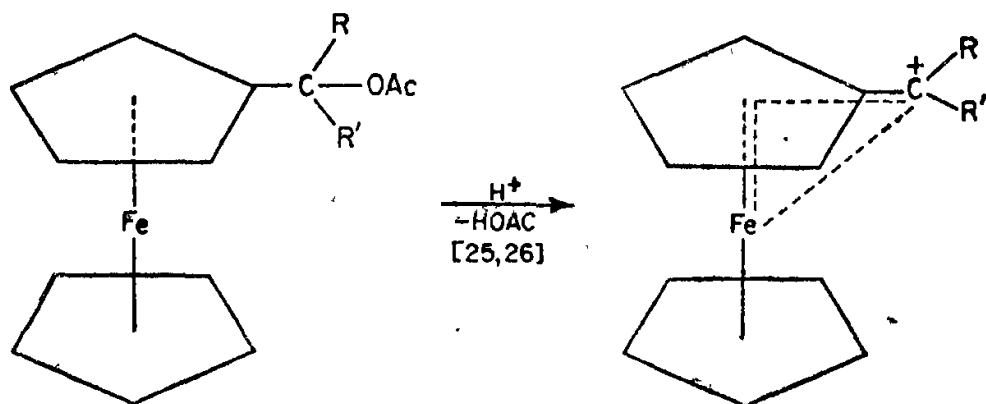


Аналогичная реакция для пропаргилового комплекса железа $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2-CH_2C\equiv CH$ обсуждена в гл. 1, Е, в. Возможно, что оба рассмотренных выше типа реакций — отрыв гидрид-иона и протонирование — протекают через одно и то же переход-

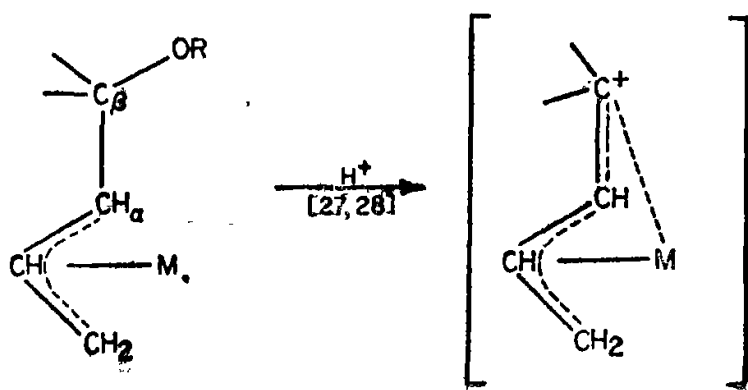
ное состояние — β -карбониевый ион, который устойчив вследствие образования связи этилен — металл и частичного окисления металла.



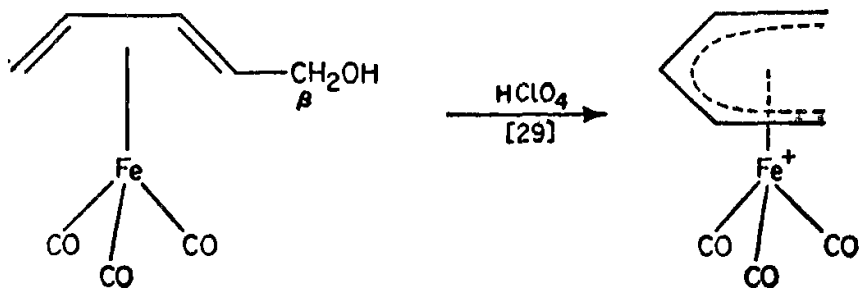
Оказалось, что стабилизация β -карбониевых ионов путем переноса некоторой части положительного заряда на атом металла и образования π -связи между металлом и органическим лигандом является характерным «групповым свойством» заместителей, содержащих переходные металлы. Кроме рассмотренных, имеется много других примеров «стабилизации» карбониевых ионов комплексами переходных металлов. Например, важную роль в химии замещенных ферроценов играют карбониевые ионы в β -положении по отношению к металлу (стр. 190—192).



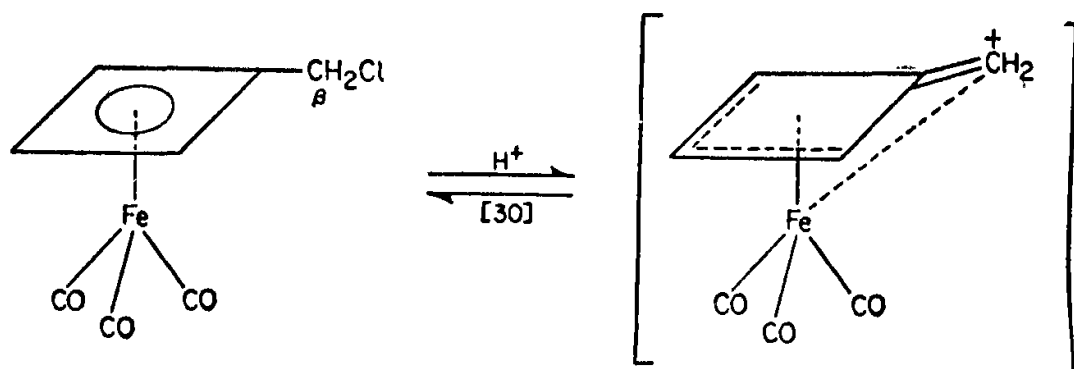
Найдены примеры такой стабилизации в химии π -енильных комплексов (гл. 2, Д, б)



комплексов металлов с диенами (гл. 4, К, в)

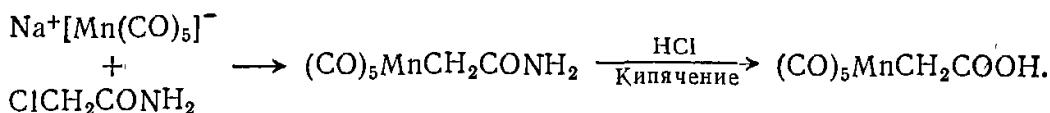


и π -циклобутадиеновых соединений (гл. 3, В, а, 2)



В приведенных примерах карбониевый ион является частью π -связанного лиганда. По этой причине механизм стабилизации такого карбониевого иона не может состоять в прямом взаимодействии металл — карбониевый ион, а должен включать делокализацию заряда через π -лиганд (гл. 4, Л, б, 2). Однако все же необходимо, чтобы переходный металл был хотя бы частично окислен положительно заряженным лигандом, и поэтому способность переходных металлов в этих реакциях выступать в качестве «резервуара» электронов, по-видимому, является одним из важных свойств, способствующих стабилизации катионных центров.

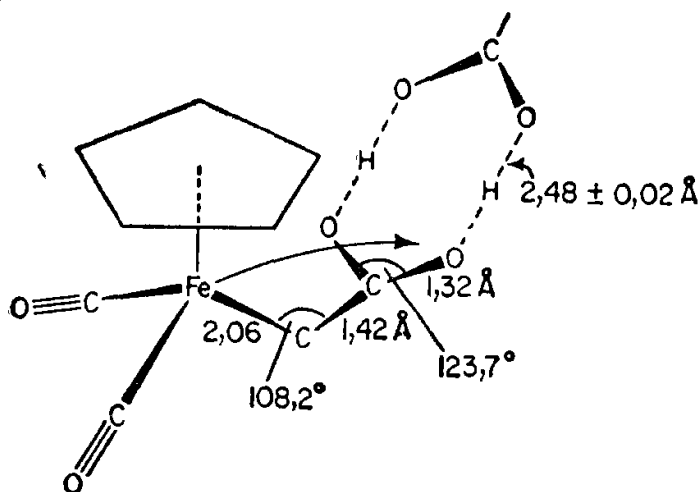
Карбоксиалкильные комплексы переходных металлов $M-CH_2COOH$ легко получают по следующей реакции:



Найдено, что эти комплексы являются наиболее слабыми из известных в настоящее время карбоновых кислот [31, 32]. Например, при $M = \pi-C_5H_5Fe(CO)_2$, $pK_a = 6,75 \pm 0,08$ в воде и $8,60 \pm 0,09$ в смеси диоксан — вода (1 : 1); при $M = Mn(CO)_5$, $pK_a = 6,05 \pm 0,08$ в воде и $7,99 \pm 0,05$ в смеси диоксан — вода (1 : 1); при $M = \pi-C_5H_5Mo(CO)_3$, $pK_a = 8,16 \pm 0,06$ в смеси ди-

оксан—вода (1:1) и при $M = \text{Co}$ (Пиридин)(Диметилглиоксим)₂, $pK_a = 6,5 \pm 0,2$ в воде [31]. Нельзя считать, что очень низкие значения кислотности обусловлены только индуктивным влиянием атома металла.

Структура соединения $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ была определена методом дифракции рентгеновских лучей [32] и показана на рис. 47. Интересно, что расстояния $\text{C}—\text{O}$ в карбоксильной группе в пределах ошибки эксперимента одинаковы и составляют $1,32 \text{ \AA}$ ($0,132 \text{ нм}$). Для большинства других карбоновых кислот найдено, что длины связей $\text{C}—\text{O}$ отличаются приблизительно на $0,05—0,10 \text{ \AA}$ ($0,005—0,010 \text{ нм}$). Кроме того, меж-



Р и с. 47. Структура димера α -(π -циклопентадиенилжелезодикарбонил)-уксусной кислоты.

молекулярные расстояния $\text{O}—\text{H}—\text{O}$ очень коротки и составляют всего $2,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ($0,248 \pm 0,002 \text{ нм}$). Интересно также, что, как показано на рис. 47, плоскость, проходящая через атомы COO карбоксильной группы, повернута в сторону атома железа. Полученные данные свидетельствуют о том, что как высокое значение pK кислоты, так и необычное расстояние, найденное для карбоксильной группы в этом соединении, обусловлены прямой подачей электронов от металла к карбоксильной группе [31].

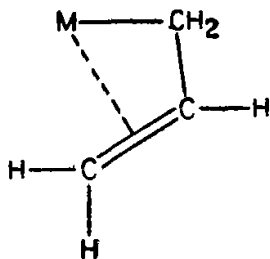
В отличие от рассмотренного соединения кристаллическая структура аналогичного комплекса $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{COOH}$ не содержит необычных длин связей; расстояния $\text{C}—\text{O}$ в карбоксильной группе не равны [$1,36$ и $1,19 \text{ \AA}$ ($0,136—0,119 \text{ нм}$)], а длина связи $\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}$ [$2,67 \text{ \AA}$ ($0,267 \text{ нм}$)] типична для большинства димеров карбоновых кислот [32].

Таким образом, хотя оба рассмотренных соединения являются слабыми кислотами, только первое имеет необычную

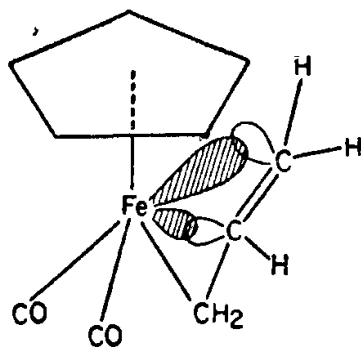
структуру. Возможно, что, поскольку $4s$ -орбитали молибдена более диффузны, чем $3d$ -орбитали железа, взаимодействие между молибденом и фрагментом COO имеет меньшую пространственную направленность. Следовательно, предположение о существовании непосредственного взаимодействия между металлом и атомом, находящимся в β -положении, по-видимому, представляет собой на данном этапе наиболее простое объяснение необычных химических свойств β -замещенных соединений. Для простоты влияние переходных металлов на атомы в β -положении принято называть β -эффектом.

в. Возможная природа β -эффекта

В комплексах типа $\text{M}-\text{CH}_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{CN}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CHO}$, ненасыщенные группы в β -положении могут располагаться очень близко к атому металла (7.7). Наряду с заполненными π -орбиталями ненасыщенные системы имеют вакантные π^* -орбитали; ясно, что всегда найдутся d -орбитали металла подходящей симметрии, которые будут способны слабо перекрываться с π -орбиталями β -заместителей; возможный характер взаимодействия показан на схеме 7.8. В группе $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ заполненными «несвязывающими» орбиталями будут орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy}



7.7



7.8

Необходимо постулировать, что заместитель в β -положении приближен к металлу и закреплен в такой конфигурации, поэтому между ними всегда имеет место рассмотренное выше взаимодействие. Только при существовании указанного постоянного взаимодействия реакция будет протекать по маршруту с низкой энергией.

Аналогично можно понять природу влияния металла на насыщенные заместители в β -положении. Имеется, например, две возможности для описания взаимодействия метильной группы в β -положении с атомом металла: либо орбитали металла ком-

бинируются с s -орбиталью водорода и sp^3 -гибридной орбиталью углерода с образованием системы $M-H-CH_2$, либо образует-

ся группировка $M-C-H$, включающая пятикоординационный атом углерода (рис. 48). В обоих случаях нет необходимости предполагать сильное взаимодействие $M-H$ или $M-C$; оно необходимо только для осуществления маршрута реакции с относительно низкой энергией активации. Интересно отметить, что

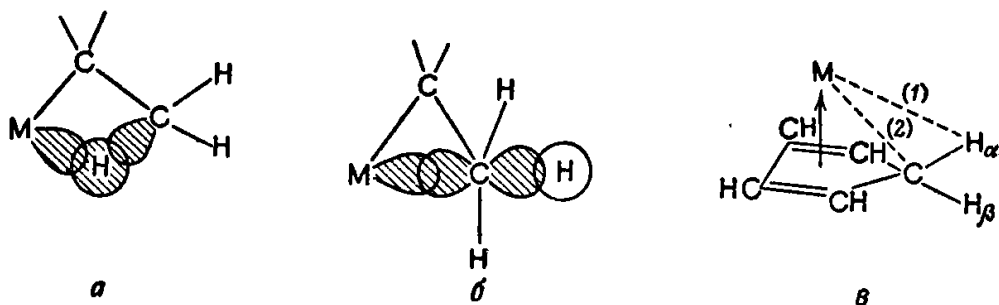
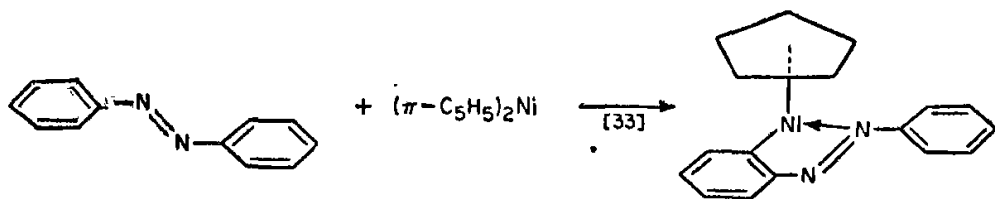


Рис. 48. Схемы возможного перекрыwania Sp -метильной группы с переходным металлом (а, б) и взаимодействия (в) металла с H_α -протоном (1) или с метиленовым атомом углерода (2) цикlopentadiенильной группы.

необычно низкую частоту $C-H$ -колебаний метиленовой группы, найденную в цикlopentadiеновых и циклогексадиенильных комплексах (стр. 111), можно одинаково хорошо объяснить любым из рассмотренных выше типов взаимодействий. В этих комплексах метиленовую группу рассматривают так, как будто она находится в β -положении по отношению к атому металла (рис. 48). Возможно, что атом металла будет взаимодействовать непосредственно с водородом, находящимся в *эндо*-положении, или с атомом углерода метиленовой группы, как показано на рис. 48, б. В первом случае следует ожидать ослабления связи $C-H_\alpha$, а во втором — связи $C-H_\beta$.

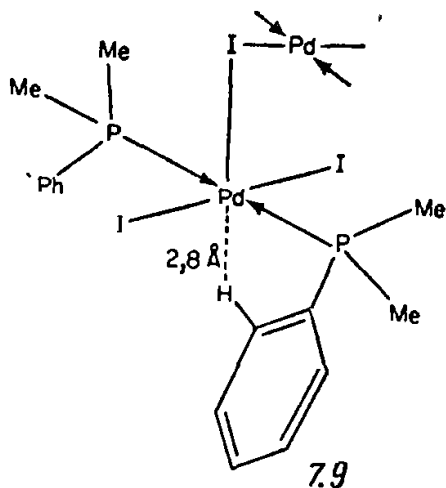
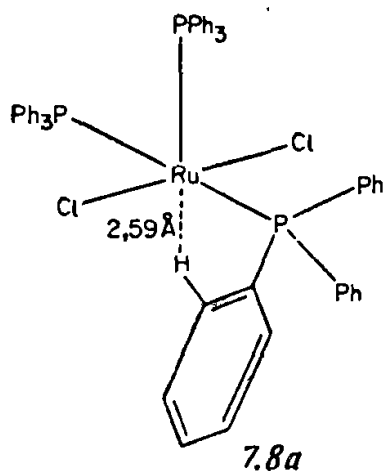
В ряде реакций ароматических соединений с переходными металлами происходит отщепление водорода из *орто*-положения *).



*) Указания реакция подробно изучена в работах Ю. А. Устынюка с сотр. [283]. — Прим. ред.

Потерю водорода в этом случае можно сравнить с известным отщеплением атома водорода в β -положении алкильных комплексов металлов.

Представляют интерес структуры комплексов $(PPh_3)_3RuCl_2$ (7.8a) [34] и *транс*- $Pd(PhMe_2P)_2I_2$ (7.9) [35], поскольку предполагается, что в них существует взаимодействие между атомами водорода фенильных ядер третичного фосфина и атомом металла.



И наконец, интересно обсудить, почему β -эффект обнаружен в основном для переходных металлов и не встречается у других элементов. Дело в том, что переходные металлы, даже когда они координационно насыщены, как в комплексах L_6M -типа, всегда имеют заполненные или незаполненные d -орбитали, обладающие подходящей энергией и положением для того, чтобы участвовать во взаимодействии между металлом и атомом углерода в β -положении. Когда переходные металлы находятся в низком окисленном состоянии, их d -орбитали простираются дальше от ядра, чем при более высоких состояниях окисления. Из этого следует, что β -эффект должен заметнее проявляться в комплексах металлов в низкой степени окисления.

Рассмотренная выше обратимая реакция σ -металлоорганическое соединение — гидрид металла и, как правило, более высокая реакционная способность обычно нелабильных органических систем в комплексах с металлами позволяют понять возможную роль переходных металлов в каталитических реакциях с органическими субстратами.

Г. ПРИРОДА СВЯЗИ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ЛИГАНДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

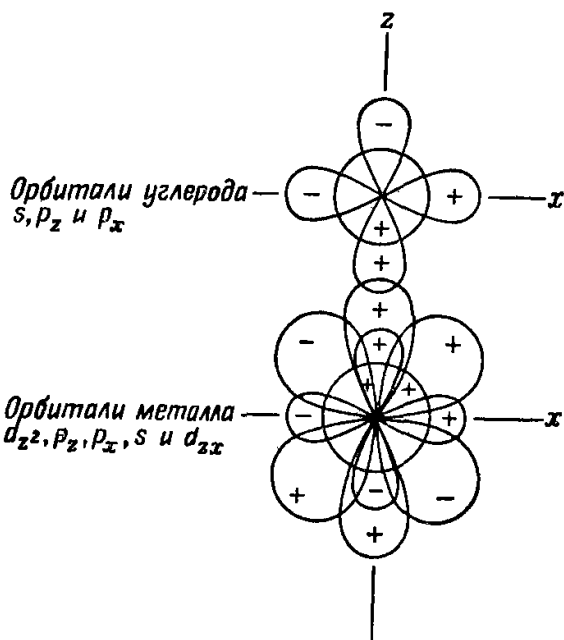
Система С—М имеет локальную симметрию $C_{\infty v}$; в этой группе симметрии орбитали металла и углерода всегда могут принимать участие в образовании как σ -, так и π -связи.

Возможные комбинации орбиталей металла и углерода показаны в табл. 24 и на рис. 49. Интересно рассмотреть относительную важность σ - и π -связей в различных типах связи металл — углерод.

а. Простые связи металл — углерод

Принято считать, что вклад π -взаимодействия в связь металл — алкил (R_h) невелик, поскольку p_x - и p_y -орбитали атома углерода в α -положении полностью заняты в связях с атомами водорода или углерода.

Джаффе рассмотрел σ -связь металл — углерод с точки зрения относительного вклада ковалентного и ионного взаимодействий [36]. Один из его выводов состоял в том, что сила связи металл — углерод должна возрастать с увеличением электроотрицательности алкильной группы. В настоящее время имеется мало данных для проверки этого предположения.



Р и с. 49. Графическое изображение перекрывания орбиталей металла и углерода в плоскости xz . Относительные размеры орбиталей неизвестны. Отрицательная доля орбитали d_{z^2} опущена.

Таблица 24

Возможные комбинации орбиталей металла и углерода в соответствии с группой симметрии $C_{\infty v}$

Тип симметрии	Орбитали металла	Орбитали лиганда	Тип связи
$A_1 (\Sigma^+)$	s, p_z, d_{z^2}	s, p_z	σ
$E_1 (\Pi)$	p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}	p_x, p_y	π
$E_2 (\Delta)$	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	—	—

Однако если эти рассуждения распространить на перфторалкильные комплексы металлов (R_f), то возрастание их устойчивости по сравнению с соответствующими соединениями $M-R_h$, содержащими водород, вероятно, вызвано увеличением силы связи $M-C$ из-за большей электроотрицательности группы R_f по сравнению с R_h . Другой вывод из представлений Джаффе состоит в том, что сила связи металл — углерод, очевидно, должна возрастать с уменьшением атомного веса металла в данной подгруппе. Эта тенденция вызвана увеличением интеграла перекрывания металл — углерод (орбитали атомов более легких металлов менее диффузны). Наблюдаемое уменьшение термической устойчивости металлалкильных комплексов с увеличением атомного номера в подгруппе Ti, Zr и Hf согласуется с этими предсказаниями.

б. Кратные связи металл — углерод

1. *Арильные комплексы металлов.* В системе металл — арил имеется принципиальная возможность подачи электронов с заполненных np -орбиталей арильного лиганда на свободные орбитали металла, а также подачи электронов металла на свободные np^* -орбитали арильного лиганда. Часто находят, что арильные комплексы переходных металлов термически более устойчивы, чем их алкильные аналоги; это может быть вызвано увеличением силы связи $M-C$ как вследствие большей электроотрицательности арильного лиганда, так и из-за некоторого вклада π -составляющей в связь металл — углерод. Имеются данные об увеличении кинетической устойчивости некоторых комплексов при введении арильного лиганда (разд. Е, а, I). π -Компонента связи $M-C$ может быть также значительной в ацильных, алкинильных и, по-видимому, в перфторалкильных комплексах металлов (разд. I. 2, В; III, А и II, В соответственно).

2. *Комплексы металлов с «карбенами».* Строение соединения $W(CO)_5-CPhOMe$ (стр. 269) было определено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 50). В этом комплексе расстояние $W-C$ [2,05 Å (0,205 нм)] фрагмента $W-CPhOMe$ больше длины связи в группе $W-CO$ [$\sim 1,89$ Å (0,189 нм)]. Окись углерода имеет по две вырожденные π - и π^* -молекулярные орбитали, которые могут принимать участие в образовании π -связи с металлом, в то время как атом углерода группы $-CPhOMe$ имеет только одну свободную p -орбиталь, которая может принимать участие в образовании π -связи. Вероятно, связь $W-C_2$ должна быть сильно полярной и ее нужно описывать в предельном случае как «илидную» связь $(CO)_5W^+-CO-MePh$. Возможно, что наряду с некоторым разделением заряда имеется значительное дополнительное связывание между d -орбиталями W и

p -орбиталями атома углерода C_2 , перпендикулярными плоскости C_1C_2O . Группа CO в *транс*-положении к атому углерода C_2 ничем не отличается от CO -групп в других комплексах, где в *транс*-положении находились лиганды, обладающие значительной долей π -связывания с металлом; это служит подтверждением постулата о значительном π -связывании в системе $W-C_2$.

Другим интересным моментом в этой структуре является то, что плоскость, проходящая через атомы C_1C_2O , не направлена

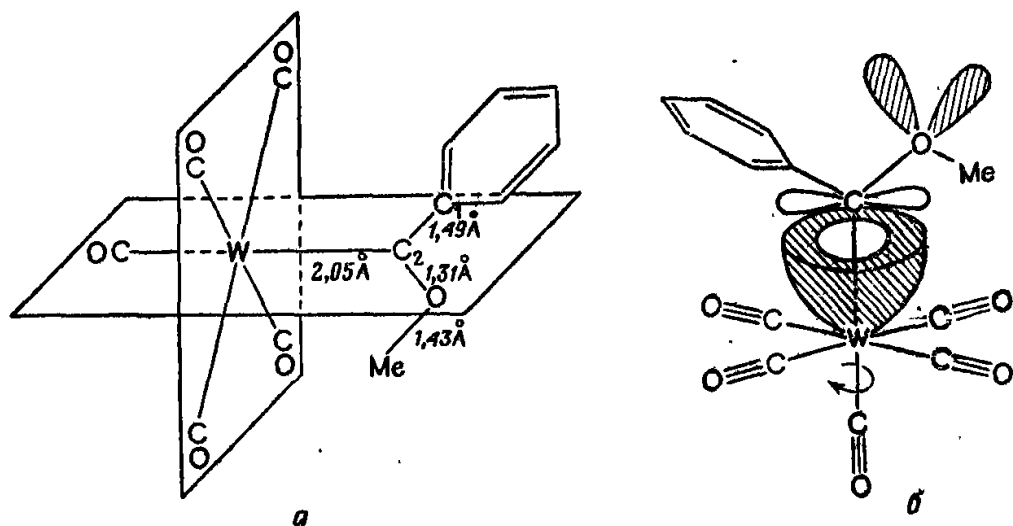


Рис. 50. Структура $PhMeOCW(CO)_5$ (а); показано, что плоскость OC_1C_2 пересекает ось, проходящую через металл — карбонильные лиганды в *цис*-положении. Графическое изображение (б) „цилиндрической“ π -связывающей орбитали. Оси x , y и z направлены вдоль связей $W-CO$.

ни вдоль оси x , ни вдоль оси y , а находится между ними приблизительно под углом 45° ($0,785$ рад) к каждой. Такое строение комплекса не является неожиданным, поскольку в группе $M(CO)_5$ все орбитали металла распределены симметрично относительно оси z и, следовательно, как d_{xy} - и d_{yz} -, так и p_x - и p_y -орбитали металла являются вырожденными. Эти орбитали металла образуют симметричную вдоль оси z цилиндрическую орбиталь, участвующую в образовании π -связи (рис. 50), в таком случае двойная связь $M=C$ допускает свободное вращение лиганда вокруг оси $M-C$. Следовательно, плоскость OC_1-C_2 будет занимать в комплексе стерически наименее затрудненное положение, что и найдено в действительности.

Показано, что строение карбенового комплекса хрома $Cr(CO)_4Ph_3P(SMeOMe)$ по существу аналогично структуре рассмотренного выше комплекса вольфрама, расстояние $Cr-C_2$ равно $2,04 \text{ \AA}$ ($0,204 \text{ нм}$) [36а].

Д. УСТОЙЧИВОСТЬ σ -МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

а. Введение

При обсуждении устойчивости соединений необходимо выяснить, какой именно тип устойчивости имеется в виду. Часто используют выражения: «термическая устойчивость», «устойчивость к окислению» и «устойчивость по отношению к гидролизу»; все эти виды устойчивости соединений зависят как от термодинамических, так и от кинетических факторов. Например, утверждение, что комплекс термически устойчив при комнатной температуре, означает, что он устойчив термодинамически (т. е. имеет отрицательную свободную энергию образования из продуктов его разложения). В таком случае комплекс никогда самопроизвольно не разложится при комнатной температуре, хотя он может при этом находиться в равновесии с некоторым количеством продуктов распада. Однако то же самое выражение используют, когда хотят сказать, что комплекс кинетически устойчив к разложению. В этом случае независимо от того, является комплекс термодинамически устойчивым или нет, имеется высокий энергетический барьер перехода в продукты разложения и, следовательно, скорость этого процесса мала. В качестве очень важных с практической точки зрения примеров можно привести соединение, которое по отношению к термическому разложению термодинамически неустойчиво, но обладает достаточной кинетической устойчивостью. Такой комплекс можно сохранить в течение нескольких лет, хотя в конце концов он обязательно разложится.

б. Термодинамическая устойчивость σ -металлоорганических соединений

Количественных данных о термодинамической устойчивости металлоорганических комплексов в настоящее время довольно мало. Низкая термическая стабильность многих комплексов означает, что они неустойчивы термодинамически; вероятно, большинство даже термически устойчивых комплексов также термодинамически неустойчиво по отношению к продуктам разложения. Подобная термодинамическая неустойчивость металлоорганических комплексов, по-видимому, является результатом относительной лабильности связи металл — углерод по сравнению со связями углерода с другими элементами, в частности с самим собой. Например, четыреххлористый титан имеет отрицательную свободную энергию образования из элементов, поскольку связь $Ti-Cl$ сильная, в то время как связь $Cl-Cl$ от-

посительно слабая. В противоположность этому тетраметилтитан разлагается при -40°C , вероятно, потому, что связь $\text{Ti}-\text{C}$ более слабая по сравнению со связями в любых возможных продуктах разложения, в том числе по сравнению с сильной $\text{C}-\text{C}$ -связью. Силовая постоянная связи $\text{Ti}-\text{C}$ в MeTiCl_3 составляет $1,85 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5$ дин/см ($1,85 \cdot 10^{-2} \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$ Н/м) [366].

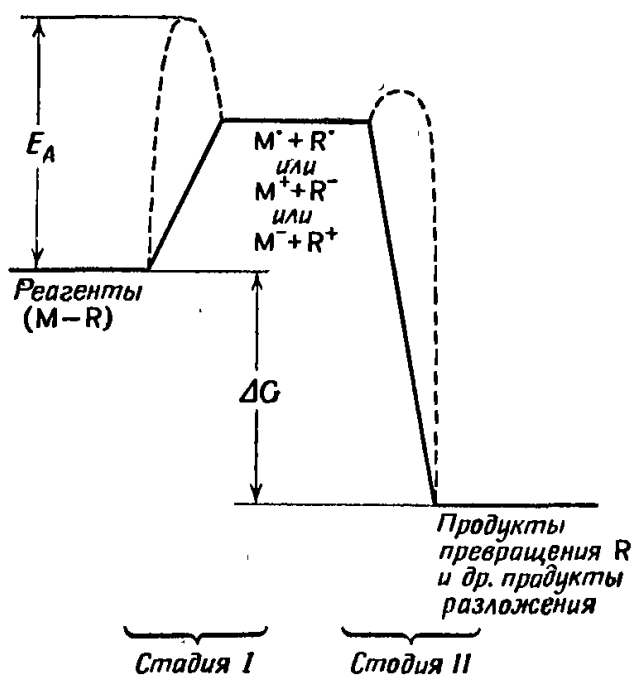


Рис. 51. Схематическое изображение термической мономолекулярной диссоциации связи $\text{M}-\text{R}$. E_A — энергия активации диссоциации, которая определяет кинетическую устойчивость комплекса; ΔG соответствует свободной энергии разложения. Если продукты имеют меньшую энергию, чем исходные реагенты, то комплекс термодинамически неустойчив.

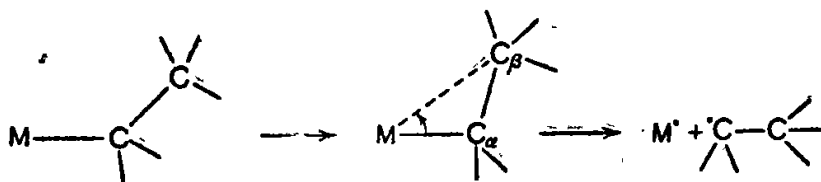
Вполне вероятно, что для многих σ -металлоорганических комплексов (обозначаемых далее $\text{M}-\text{R}$, где M — металл и связанные с ним другие лиганды) первая стадия разложения состоит в диссоциации по связи $\text{M}-\text{C}$; диссоциация может протекать гомолитически или гетеролитически с образованием соответственно радикальных или ионных углеродсодержащих частиц. В обоих случаях углеродсодержащие фрагменты обладают высокой реакционной способностью и легко образуют устойчивые продукты, например, путем димеризации или полимеризации (рис. 51). Образование более устойчивых продуктов дает энергию, необходимую для разложения вещества, и, так как продукты обычно кинетически нереакционноспособны, при обычных условиях разложение будет необратимым. В противоположность этому при диссоциации связи $\text{M}-\text{X}$ с образованием

устойчивых нейтральных лигандов CO , NH_3 или этилена или при гетеролизе с образованием устойчивых ионов C_5H_5^- или Cl^- следует ожидать, что последующее разложение отщепившихся лигандов не будет происходить и процесс станет обратимым. Следовательно, для того чтобы σ -металлоорганический комплекс был термически устойчив, он не должен легко диссоциировать с образованием реакционноспособных фрагментов, т. е. необходим высокий энергетический активационный барьер для диссоциации на реакционноспособные фрагменты. Поскольку маловероятно, чтобы какие-либо связи $\text{M}-\text{C}$ были особенно прочными, то для термической устойчивости в общем более важны факторы, определяющие кинетическую устойчивость σ -металлоорганических комплексов.

в. Кинетическая устойчивость σ -металлоорганических комплексов

Кинетическая устойчивость связана с возможными механизмами разложения, в то время как термодинамическая стабильность зависит только от природы продуктов разложения. Скорость разложения соединения зависит от температуры и снижается с ее уменьшением. В этом состоит одна из причин широкого использования низких температур для получения многих металлоорганических комплексов.

Термическая устойчивость алкильных комплексов металлов уменьшается в следующем порядке: $\text{R} = \text{Me} > \text{Et} > \text{Pr}$. Обычно метильные комплексы более устойчивы, чем комплексы с другими гомологами. Пониженная устойчивость этильных и пропильных комплексов, по-видимому, частично обусловлена возрастанием индуктивного эффекта, а также ослаблением связи $\text{M}-\text{C}$ вследствие пространственных взаимодействий. Другое объяснение, более вероятное в некоторых случаях, состоит в том, что наличие обсуждавшегося ранее β -взаимодействия приводит к реализации переходных состояний с более низкой энергией по сравнению с необходимой для самопроизвольной гомолитической диссоциации, например



1. Кинетическая устойчивость металлоорганических плоских квадратных комплексов никеля, палладия и платины. Чатт и

Шоу [37, 38] подробно рассмотрели кинетическую устойчивость комплексов L_2MR_2 и L_2MRX , где $L = \pi$ -связанный лиганд, $R =$ алкильный, арильный или этинильный лиганд, $X =$ галоген и $M = Ni, Pd, Pt$. Они предположили, что гомолитическое расщепление связи $M-C$ в этих комплексах есть скорость определяющая стадия реакции.

Полагают, что гомолитическая диссоциация протекает либо путем перемещения электрона на разрыхляющую орбиталь связи $M-C$, либо путем удаления одного электрона со связывающей орбитали связи $M-C$. Энергетический барьер гомолитической диссоциации эквивалентен разности энергий либо между связывающей орбиталью связи $M-C$ и низшей вакантной орбиталью, либо между разрыхляющей орбиталью связи $M-C$ и наивысшей заполненной орбиталью в зависимости от того, какая из двух величин меньше в каждом конкретном случае. В рядах однотипных соединений большему значению ΔE соответствует большая кинетическая устойчивость связи $M-C$ по отношению к диссоциации.

На рис. 52 схематически изображена диаграмма уровней энергии плоских квадратных комплексов. На диаграмме показана энергетическая щель (ΔE) между высшими заполненными и низшими вакантными МО.

В плоских квадратных комплексах орбитали металла d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} не принимают участия в образовании σ -связи металл — лиганд, но могут участвовать в образовании π -связей. Положения четырех «несвязывающих» d -орбиталей на диаграмме энергетических уровней МО определены применением простого приближения теории кристаллического поля, однако более полное рассмотрение в рамках метода МО дает те же самые результаты [39]. Наиболее низкой по энергии незаполненной МО является разрыхляющая орбиталь b'_{1g} , которая получается при комбинировании разрыхляющей орбитали металла $d_{x^2-y^2}$ и лиганда.

Чатт и Шоу рассмотрели несколько факторов, приводящих к увеличению ΔE и, следовательно, к повышению термической устойчивости плоских квадратных комплексов.

1) Влияние увеличения атомного номера металла в ряду Ni, Pd, Pt состоит в том, что взаимодействие орбитали $d_{x^2-y^2}$ металла и соответствующих орбиталей лиганда возрастает и энергия связывающей МО b_{1g} становится ниже. Из этого следует, что энергия разрыхляющей МО b'_{1g} возрастает и ΔE увеличивается.

Вышеприведенные рассуждения согласуются с увеличением термической устойчивости органических производных указанных металлов в следующем ряду: $Pt > Pd > Ni$.

2) Все известные в настоящее время стабильные комплексы типов L_2MRX и L_2MR_2 содержат лиганды, образующие π -связи с металлом: третичные фосфины или арсины, серусодержащие лиганды, ароматические азотсодержащие лиганды или олефины. Оказалось, что π -связанные лиганды необходимы для образования термически устойчивых органических производных этих металлов. С использованием диаграммы уровней МО роль π -связанных лигандов в стабилизации комплексов можно объяснить следующим образом. При образовании π -связи должны использоваться d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитали металла. Связывающее взаимодействие орбиталей лиганда с указанными орбиталями металла, и особенно с d_{xy} -орбиталью, приводит к образованию МО, энергии которых ниже энергии несвязывающих d -орбиталей. Таким образом, величина ΔE возрастает, и комплекс становится более устойчивым.

Следовательно, если органический лиганд может сам образовывать π -связи, то это также должно способствовать увеличению термической устойчивости комплекса. Найдено, что термическая устойчивость комплексов L_2MR_2 в зависимости от характера R изменяется в следующем порядке: $R = \text{алкинил} > \text{арил} > \text{алкил}$, что совпадает с уменьшением способности органического лиганда давать π -связи.

3) Электроотрицательность лиганда влияет на степень π -связывания между металлом и лигандом. С увеличением электроотрицательности лиганда частичный положительный заряд на атоме металла становится больше и, следовательно, притяжение d -орбиталей увеличивается, что является причиной их сжатия. Если d -орбитали металла сжимаются, то их способность к образованию π -связи становится меньше и величина ΔE уменьшается. Наоборот, уменьшение электроотрицательности органических лигандов приводит к увеличению ΔE . Сопоставление этих рассуждений с данными Джаффе показывает, что увеличение электроотрицательности органического лиганда влияет на свойства рассматриваемых комплексов в двух противоположных направлениях. С одной стороны, при этом увеличивается сила σ -связи металл — лиганд и, с другой стороны, одновременно уменьшается величина ΔE , т.е. происходит ослабление π -связи металл — лиганд.

Следует напомнить, что все приведенные рассуждения носят качественный характер. Точные величины обсуждаемых влияний неизвестны, не говоря уже о других возможных эффектах. Приведенное обсуждение следует рассматривать как пример возможного описания природы термической стабилизации комплексов с помощью кинетических факторов и роли лигандов, образующих π -связи.

Е. АЛКИЛЬНЫЕ И АРИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Примеры комплексов этого класса приведены в табл. 23.

а. Комплексы никеля, палладия и платины

Известно большое число комплексов состава $(R'_3P)_2MR_2$ и $(R'_3P)_2MRX$, где $M = Ni, Pd$ или Pt . Устойчивость этих плоских квадратных комплексов возрастает с увеличением атомного номера металла в согласии с теорией, изложенной в предыдущем разделе. Рассматриваемые комплексы обычно получают при взаимодействии *цис*- или *транс*-галогенидов $(R_3P)_2MX_2$ с реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями. В общем случае устойчивость комплексов уменьшается с увеличением длины цепи алкильных лигандов ($Me > Et > Pr$). Арильные комплексы устойчивы приблизительно так же, как метильные аналоги.

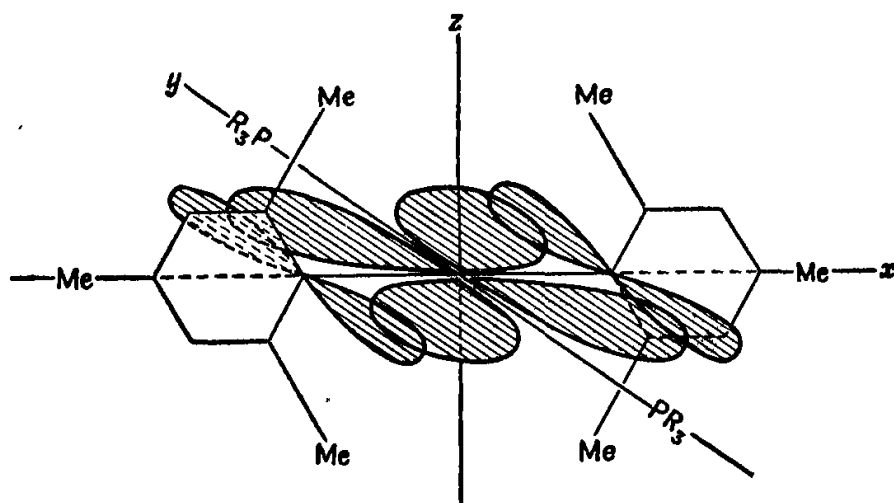
1. Комплексы никеля. Алкильные производные состава $(R'_3P)_2NiR_2$ очень неустойчивы, и попытки их выделения были безуспешны [37]. В случае фенильного аналога ($R = Ph$) получен кристаллический комплекс, однако он легко разлагается и поэтому не был выделен в чистом виде. Аналогичными свойствами обладают *мета*- и *пара*-замещенные фенильные и 2-нафтильные производные. Однако *орто*-замещенные фенилы, 1-нафтилы, 9-фенантрил и 9-антраценил дают исключительно устойчивые комплексы состава *транс*- $[(PR'_3)_2NiArX]$ и реже образуются комплексы состава $(PR_3)_2NiAr_2$ [37]. Эти комплексы окрашены в желто-коричневый цвет и плавятся в интервале 100—150°С. За некоторыми исключениями, они устойчивы в кипящих этаноле и бензоле; оказалось, что многие из них вполне устойчивы на воздухе в твердом состоянии. Комплексы с *орто*-замещенными арилами вступают в обычные реакции замещения (рис. 54), а связь $M-C$ в них разрывается типичными расщепляющими агентами.

Полагают, что повышенная устойчивость арильных комплексов с *орто*-заместителями по сравнению с их *мета*- и *пара*-замещенными аналогами является результатом совместного действия пространственных и электронных факторов.

Арильные лиганды, не содержащие заместителей в *орто*-положении, очевидно, способны вращаться вокруг связи $Ni-Ar$ и поэтому в каждый данный момент времени взаимодействуют с одной из трех орбиталей металла (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Следует ожидать, что это взаимодействие (π -связывание) будет понижать энергию уровней d -орбиталей металла и, следовательно, увели-

чивать ΔE (разд. Д, в). Очевидное увеличение устойчивости связи никель — фенил по сравнению со связью никель — метил в таком случае может быть вызвано как увеличением силы связи $M-C$ вследствие образования π -связи, так и возрастанием кинетической устойчивости, обусловленной увеличением ΔE .

Построение моделей показало, что *орто*-заместители вследствие стерических взаимодействий препятствуют свободному



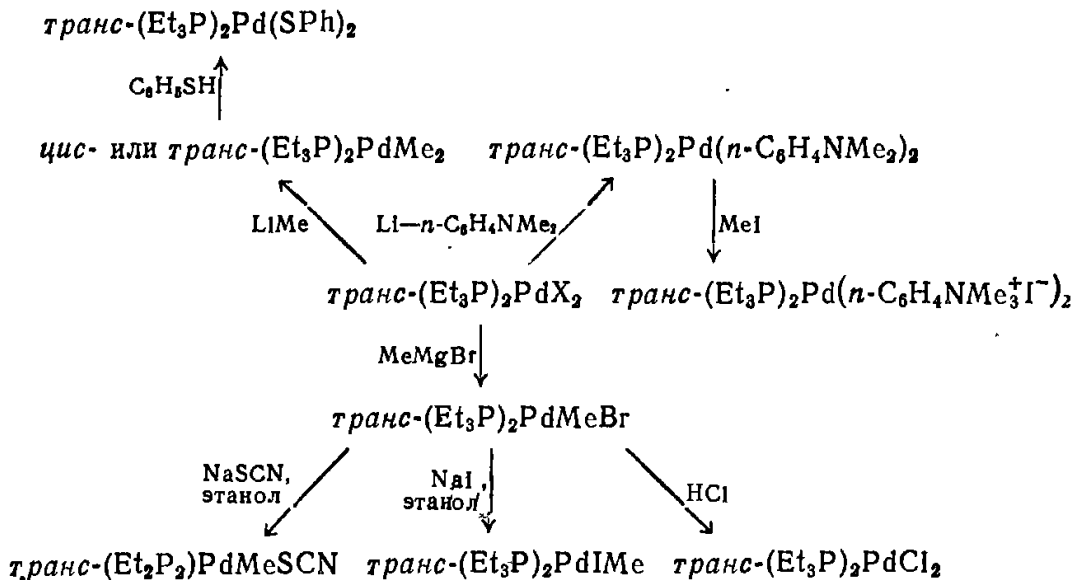
Р и с. 53. *орто*-Эффект. Фосфиновые лиганды удерживают *о*-метильные заместители мезитильных групп в плоскости xz , так что орбиталь металла d_{xy} взаимодействует с π -орбиталями мезитильной группы.

вращению арильной группы; в этой закрепленной структуре заместители располагаются над и под плоскостью xy , проходящей через атом металла (рис. 53). При такой конфигурации π^* -орбитали арильного лиганда могут взаимодействовать только с d_{xy} -орбиталью, самой важной из трех перечисленных орбиталей; это взаимодействие будет достаточно сильным и поэтому увеличение ΔE будет больше, чем если бы происходило взаимодействие также с d_{xz} - и d_{yz} -орбиталями. Кроме того, *орто*-заместители повышают устойчивость плоской квадратной конфигурации вокруг металла и препятствуют перегруппировке в тетраэдрический комплекс. Переход в тетраэдрический комплекс нежелателен, поскольку в процессе перегруппировки может произойти уменьшение величины ΔE и связь металл — лиганд станет более лабильной. Кроме того, *орто*-заместители могут оказывать пространственные препятствия атаке других лигандов на атом металла вдоль оси z .

Суммируя сказанное, можно сделать вывод, что *орто*-замещенные арильные комплексы $(R_3P)_2NiAr_2$ устойчивы в реакциях, протекающих по диссоциативному механизму, вследствие

больших значений ΔE и некоторого закрепления плоской конфигурации комплекса; они также устойчивы в реакциях бимолекулярного разложения при подходе атакующего лиганда вдоль оси октаэдра.

2. *Комплексы палладия.* Комплексы состава $(PR'_3)_2PdRX$ и $(PR'_3)_2PdR_2$ (R = алкил и арил) хорошо охарактеризованы. Хотя они более стабильны, чем аналогичные комплексы никеля, все же они медленно разлагаются при комнатной температуре. Большинство комплексов бесцветны. Арильные комплексы

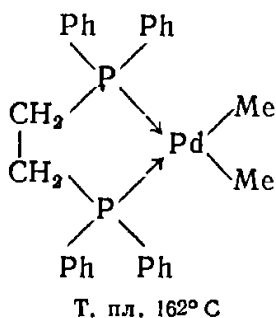


Р и с. 54. Получение и некоторые реакции комплексов палладия $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PdR}_2$ и $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{R})\text{X}$ [43, 44].

палладия, так же как и аналогичные комплексы никеля, имеют *транс*-конфигурацию. *орто*-Замещенные арилы образуют более устойчивые комплексы, чем другие арильные лиганды, но стабилизирующее влияние *орто*-заместителей в комплексах палладия менее заметно. Этого следовало ожидать, поскольку величины ΔE в комплексах палладия всегда меньше, чем в аналогичных комплексах никеля. Поэтому *орто*-заместители вызывают пропорционально меньшее изменение величины ΔE .

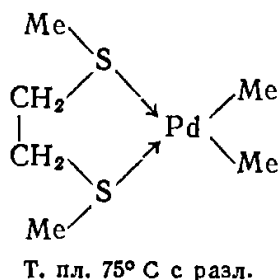
Алкильные комплексы палладия обычно получают в виде *транс*-изомеров. Однако известно также несколько относительно неустойчивых *цис*-изомеров; *цис*-конфигурация подтверждается высоким дипольным моментом комплексов [*цис*-(Me_3P) $_2\text{PdMe}_2$ 6,5 Д ($21,45 \cdot 10^{-30}$ Кл·м); *цис*-(Ph_3P) $_2\text{PdMe}_2$ 4,5 Д ($14,85 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)]. *цис*-Диметильные производные устойчивы в комплексах с хелатирующими фосфиновыми

лигандами

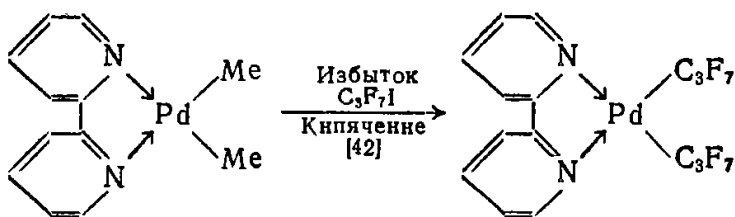


Некоторые типичные реакции σ -металлоорганических комплексов палладия с фосфиновыми лигандами показаны на рис. 54.

Кроме фосфиновых лигандов, устойчивые алкильные комплексы палладия получены также со следующими лигандами, образующими π -связи с металлом: с хелатирующими диолефинами ($C_8H_{12}PdMe_2$, очень неустойчив), α, α' -бипиридилем ($bipyPdMe_2$, т. пл. 155° С с разл.) или 1,2-дитиометилэтаном



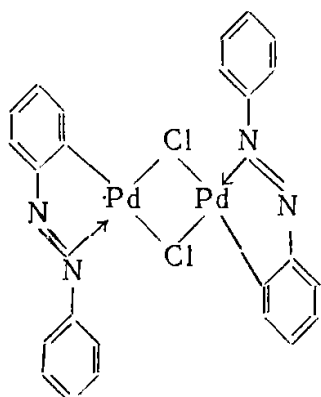
Бипиридилный комплекс имеет необычную ярко-оранжевую окраску и поразительно устойчив. С перфторгалогенидами он вступает в реакцию обмена лигандов



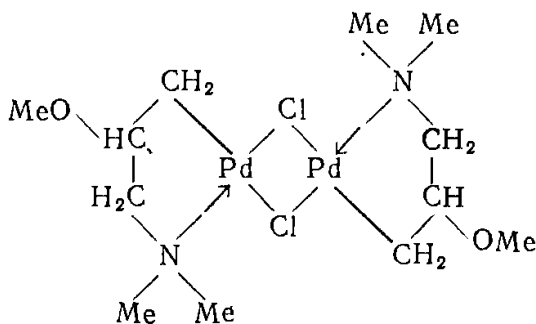
Получено также аналогичное, очень реакционноспособное, темно-зеленое соединение никеля с двумя этильными группами α, α' - $bipyNiEt_2$ [40].

Известно несколько хелатирующих лигандов, которые образуют σ -связи металл — углерод. Азобензол, например, реагирует с $PdCl_2$ в спирте и, отщепляя водород из *орто*-положения,

образует комплекс 7.9a [41]



7.9a



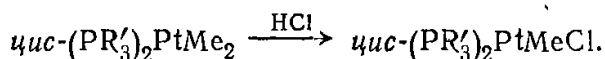
7.9b

Другой хелатирующий лиганд найден в комплексе 7.9б, который получают взаимодействием PdCl_2 с N,N-диметилаллиламином в метаноле [41a].

3. Комплексы платины. Комплексы платины этого типа являются наиболее стабильными из известных σ -металлоорганических комплексов переходных металлов как с точки зрения термической устойчивости, так и устойчивости к окислению. Получены *цис*- и *транс*-изомеры алкильных и арильных комплексов состава $(\text{PR}'_3)_2\text{PtR}_2$ и $(\text{PR}'_3)_2\text{PtRX}$. В некоторых случаях, особенно для диметильного производного, один из изомеров получается с большим трудом.

цис-Диметильные комплексы $(\text{PR}_3)_2\text{PtMe}_2$ легко получают из соответствующего *цис*-дихлорида и метиллития. Комплекс *цис*-(PEt_3) $_2\text{PtMe}_2$, т. пл. $81-82^\circ\text{C}$, легко перегоняется в вакууме без разложения. Конденсат содержит *транс*-изомер, т. пл. $76-79^\circ\text{C}$, который с трудом очищают хроматографией.

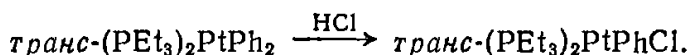
В противоположность диметильным аналогам галогенметильные комплексы $(\text{PR}'_3)_2\text{PtMeX}$ легко получают в *транс*-форме, а *цис*-изомеры образуются с трудом. *цис*-Хлорметильные комплексы обычно получают взаимодействием *цис*-диметильных соединений с HCl



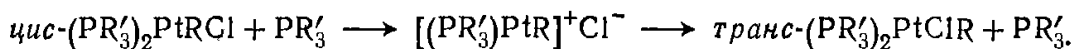
Хотя *цис*-изомер устойчив в бензоле, в присутствии следов фосфинового лиганда он быстро и нацело изомеризуется в *транс*-форму.

Диарильные комплексы получают в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров непосредственно из дигалогенидов, тогда как в случае простых алкильных комплексов обычно выделяют только *цис*-изомеры. Расщепление диариллов соляной кислотой приводит к арилхлоридным комплексам без изомеризации, на-

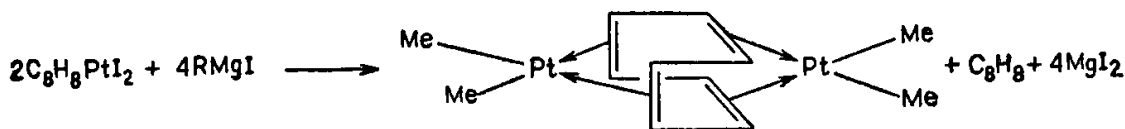
пример



Важно, что диарильные комплексы не изомеризуются при действии свободного фосфина, поскольку это подтверждает точку зрения, что изомеризация галогенсодержащих комплексов протекает через промежуточное образование ионных частиц

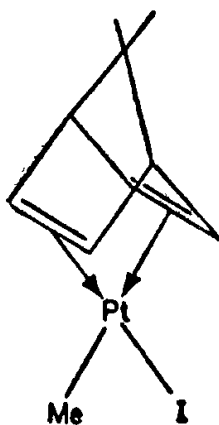


При получении *цис*-диалкильных комплексов платины, так же как и в случае палладия, используют хелатирующие лиганды: $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$, $\text{EtSCH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$ и олефины, например норборнадиен, циклооктадиен-1,5 и циклооктатетраен.

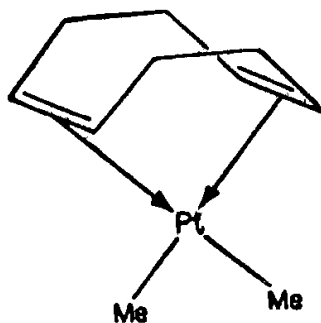


Комплексы с циклооктатетраеном являются двухъядерными; считают, что в них олефин имеет конфигурацию ванны [45, 46].

Другие примеры алкильных комплексов, содержащих олефины, — соединения 7.9в и 7.10. Олефин в этих комплексах легко замещается фосфиновыми лигандами.

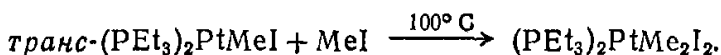


7.9в

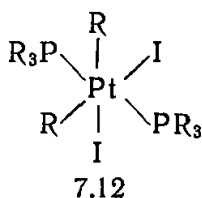
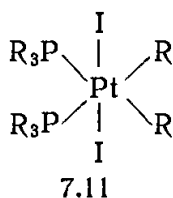


7.10

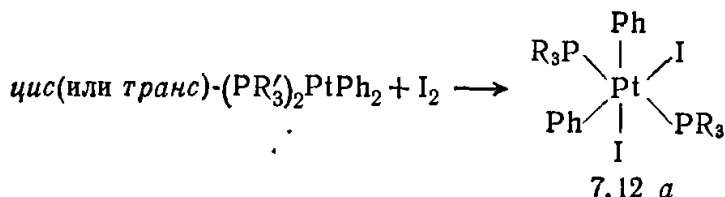
Все до сих пор рассмотренные алкильные и арильные комплексы являются производными двухвалентной платины. Примечательно, что некоторые из этих комплексов присоединяют галоген или алкилгалогенид с образованием октаэдрических комплексов четырехвалентной платины



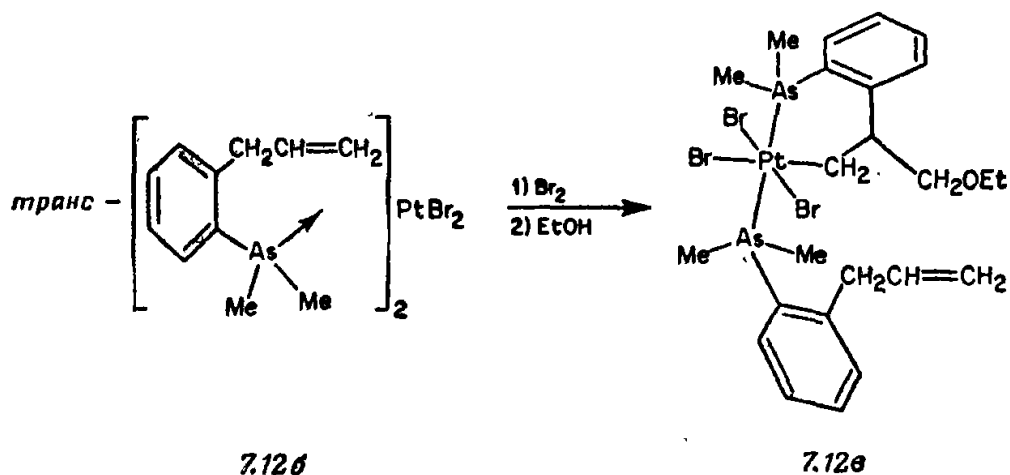
Дипольные моменты этих и близких по строению комплексов составляют примерно 5,5–6Д ($17,15 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), что исключает любые возможные структуры, кроме 7.11 и 7.12.



Следует подчеркнуть, что соединение нуль-валентной платины $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$ также реагирует с MeI с образованием $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtMeI}$ [46a]. Другим примером подобных реакций является присоединение иода к *цис*- или *транс*-диарилам (в противоположность диалкилам, от которых при этом отщепляются алкилгалогениды).

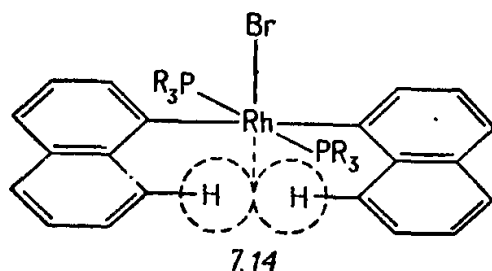


Дипольный момент комплекса Pt(IV) равен 4,95 Д ($16,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), что подтверждает конфигурацию 7.12а. Показано [46б], что комплекс 7.12в, содержащий Pt(IV) , образуется из аллиларсинового соединения 7.12б по следующей реакции:

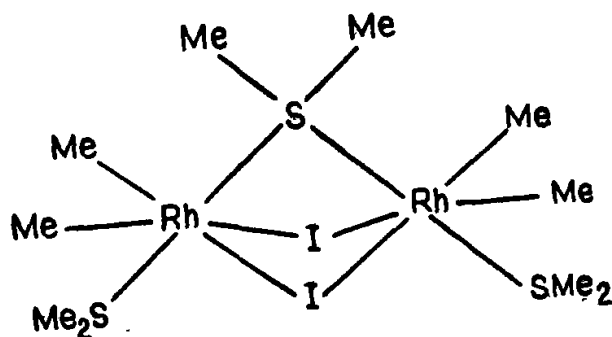


Другие алкильные комплексы Pt(IV) , не содержащие фосфиновых лигандов, рассмотрены в разд. К, г.

(1-Нафтил) $_2$ RhL $_2$ Br [48a]. Аналогичные по составу алкильные и фенильные комплексы (в том числе и *орто*-замещенные арильные производные) не удалось получить; вероятно, устойчивость нафтильного комплекса родия, как и в комплексах кобальта, связана с пространственным расположением лигандов вокруг металла. Из предложенной структуры 7.14 видно, что лиганды расположены вокруг родия очень компактно и защищают вакантное место в октаэдре от атаки другими лигандами

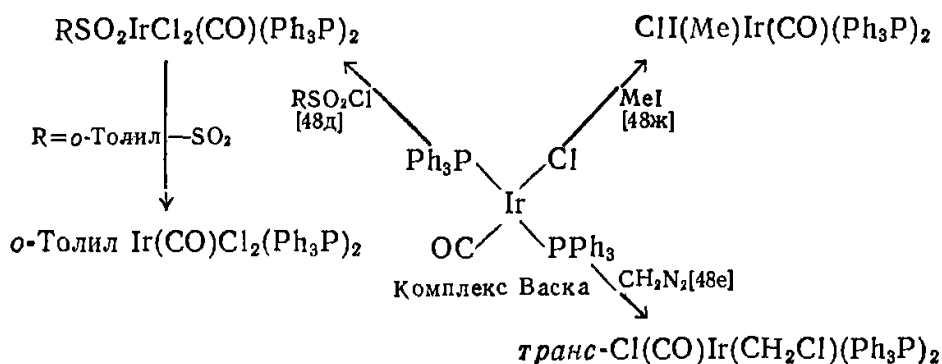


Известен ряд шестикоординационных алкильных комплексов родия. Из реакции $(\text{Me}_2\text{S})_3\text{RhCl}_3$ с MeMgI выделен красноватый тетраметильный комплекс $(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Me}_4\text{Rh}_2\text{I}_2$; для него предложена структура 7.14a



Цианалкильный комплекс состава $\text{Ru}_3\text{RhCl}_2(\text{CHMeCN})$ образуется при добавлении пиридина и акрилонитрила к RhCl_3 в этаноле [48a]. Возможно, что в этой реакции промежуточно образуется гидрид родия. Представляют интерес необычные метильные комплексы состава $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{Me})\text{ClI}(\text{MeI})$, где $\text{M} = \text{Rh}$ или Ir , поскольку считают, что они содержат MeI , связанный с металлом через атом иода. Если это действительно так, то указанный комплекс является первым примером комплексообразования алкилгалогенида как целого с переходным металлом.

Несколько алкильных и арильных комплексов иридия с третичными фосфинами получают, исходя из комплекса Васка *транс*-(Ph_3P)₂Ir(CO)Cl:



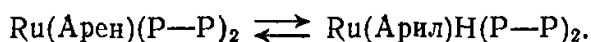
Считают, что реакция с диазометаном с образованием хлорметильного комплекса протекает через промежуточное пятикоординационное соединение с «карбеном» (Ph_3P)₂Ir(CO)Cl(=CH₂) [48е].

Комплексы *цис*-(R_3P)₃IrMe₃ получены из (R_3P)₃IrCl₃ и MeMgCl; они устойчивы на воздухе при комнатной температуре [48з].

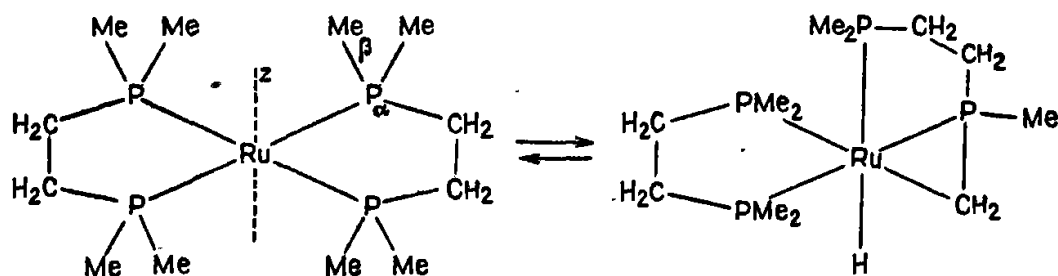
в. Комплексы железа и рутения

Единственным известным σ -железоорганическим соединением этого класса является золотисто-желтый комплекс *транс*-(Et_2PhP)₂Fe(C₆Cl₅)₂, т. пл. 135—142° С [47]. Попытки получить родственные алкильные комплексы были безуспешны, по-видимому, из-за низкой термической стабильности таких соединений. Устойчивость комплексов (PR_3)₂M(*o*-Арил)₂ заметно снижается в ряду Ni > Co > Fe.

При взаимодействии октаэдрического комплекса хлорида рутения(II) ($\text{P}-\text{P}$)₂RuCl₂, где $\text{P}-\text{P} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, с ароматическими натрийорганическими соединениями получены комплексы состава Ru(Арен)($\text{P}-\text{P}$)₂, причем арен = бензол, нафталин, антрацен и фенантрен [22]. Подробное исследование химических свойств, ИК- и ЯМР-спектров показало, что эти соединения в растворе представляют собой равновесную смесь ареновых комплексов и σ -арилгидридных соединений, причем равновесие в значительной степени сдвинуто вправо



Пиролиз Ru(Арен)($\text{P}-\text{P}$)₂ дает соединение, которое в растворе также вступает в аналогичную обратимую реакцию



Приведенные выше необычные, интересные реакции комплексов рутения представляют собой очень хороший пример, иллюстрирующий легкость, с которой переходный металл может вырывать водород, связанный с атомом углерода в β -положении (разд. В, б).

г. Смешанные комплексы

До сих пор неизвестны алкильные или арильные производные металлов IV, V и VI групп с третичными фосфинами. Тем не менее, вероятно, нет причин, по которым их нельзя было бы получить. Например, можно ожидать, что комплекс состава $(R_3P)_3CrAg_3$ будет устойчив.

Для металлов VII группы единственными соединениями этого класса являются комплексы состава $(PR_3)_3ReAg_3$, где $R_3 = Ph_3$ или $PhEt_2$, и необычный пятикоординационный нитридный комплекс $Re(N)Ag_2(PR_3)_2$ [48и].

Известен ряд арильных и алкильных комплексов переходных металлов с π -циклопентадиенильными и карбонильными лигандами, которые, кроме того, содержат третичный фосфин. Эти комплексы рассмотрены вместе с другими π -циклопентадиенильными или карбонильными σ -металлоорганическими комплексами, к которым они ближе по свойствам.

Ж. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМЕТАЛЛКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Имеется большое число σ -металлоорганических комплексов, которые содержат группы $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2$ и $\pi-C_5H_5M(CO)_3$, где $M = Cr, Mo$ или W ; обычно они более устойчивы термически и к окислению, чем соответствующие карбонильные σ -металлоорганические комплексы.

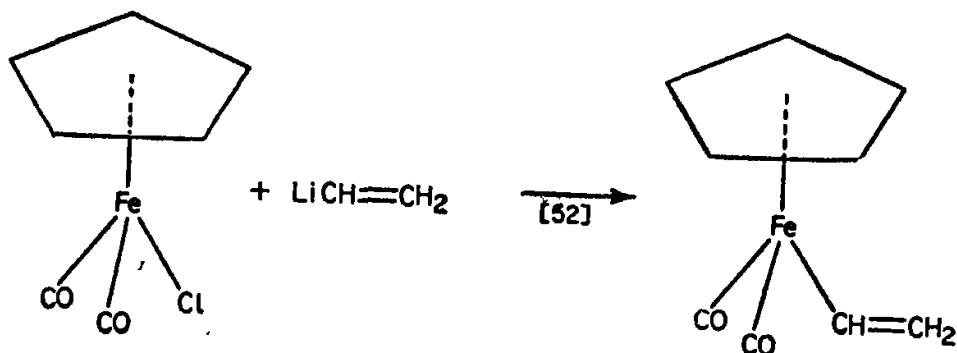
а. Производные π -циклопентадиенилжелезодикарбонила

Комплексы $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2-\sigma-R$ относительно легко получаются, и часто с ними довольно просто работать. Известно много комплексов этого типа, некоторые из них уже обсуждались в разд. В, способы получения и химические свойства других комплексов приведены на рис. 55.

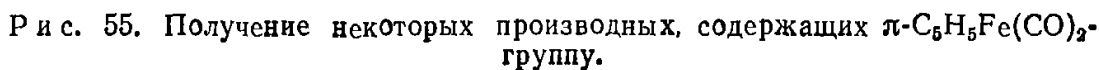
Термическая устойчивость алкильных комплексов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{—R}$ быстро уменьшается в следующем порядке: $\text{R} = \text{Me} > \text{Et} > n\text{-Pr} > \text{изо-Pr}$. Пропильные комплексы разлагаются в вакууме при 60°C , в то время как метильный аналог медленно разлагается только при $\sim 160^\circ\text{C}$. В обоих случаях основным продуктом разложения является двухъядерный комплекс $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Комплексы устойчивы к гидролизу и действию разбавленных кислот, однако связь Fe—C в них расщепляется иодом; они легко карбонируются (см. рис. 55 и разд. I, 2, Б). Желтое кристаллическое фенильное производное $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{—C}_6\text{H}_5$ (т. пл. $35\text{—}36^\circ\text{C}$) удобно получать (выход 12%) фотохимическим разложением соответствующего бензоильного производного *) [6].

Галогенметильные комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{Cl}$ или Br , обладают высокой реакционной способностью; они легко дают различные производные типа $\text{Fe—}\sigma\text{—CH}_2\text{—R}$, но это направление реакций пока мало разработано (рис. 55). Химические свойства комплексов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{—CH}_2\text{R}$, где $\text{R} = \text{CHO}$, COMe , CN , COOH , CONH_2 и COOMe , обсуждены в разд. В, б. Получены также метилизоцианатные ($\text{Fe—CH}_2\text{NCO}$) и алкоксикарбонильные (Fe—COOR) производные [55a]. Трицианметильный комплекс $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}(\text{CN})_3$ образуется при действии $\text{Ag}^+[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ на $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ [50].

Соединение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{—CH=CH}_2$ — первый хорошо охарактеризованный σ -винильный комплекс переходного металла; оно было получено с низким выходом при фотохимическом декарбонилировании производного $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{COCH=CH}_2$ [51]. Более удобный метод получения состоит в действии винилития или винилмагнийбромида на хлорид



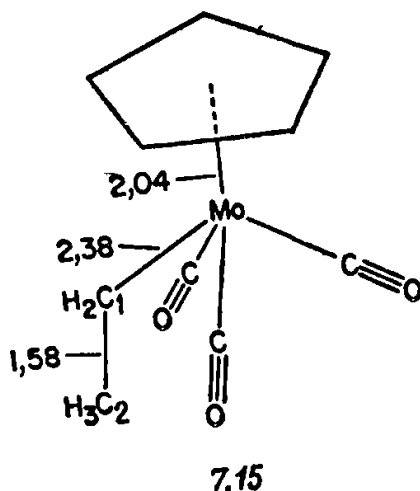
*) При арилировании $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ ароматическими соединениями ртути комплекс $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{—}\sigma\text{-C}_6\text{H}_5$ получают с выходом 52% (см. примечание на стр. 266). — *Прим. ред.*



б. π -Циклопентадиенилтрикарбонильные комплексы хрома, молибдена и вольфрама

Обычно устойчивость комплексов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{—}\sigma\text{-R}$ изменяется в следующем ряду: $\text{M} = \text{W} \ll \text{Mo} \gg \text{Cr}$. Производные хрома, содержащие алкильные группы, или неизвестны, или очень неустойчивы, в то же время комплексы молибдена по стабильности аналогичны соответствующим производным железа. Алкильные производные вольфрама несколько менее устойчивы, чем аналогичные соединения молибдена; кроме того, их трудно получать. Так, например, изопропильное производное вольфрама не удалось выделить в тех условиях, при которых аналогичное соединение молибдена $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{—изо-C}_3\text{H}_7$ получается с хорошим выходом [22a].

Структура этильного комплекса молибдена 7.15 определена методом дифракции рентгеновских лучей [56]. Установлено, что длина связи $\text{Mo—C}(\text{Этил})$ [2,38 Å (0,238 нм)] равна сумме ковалентного радиуса атома углерода в sp^3 -гибридизации и половине расстояния Mo—Mo в двухъядерном комплексе $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$. Это несколько увеличенное расстояние свидетельствует о d -электронном характере связи



При термическом разложении $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{—}\sigma\text{-R}_h$ почти всегда образуется двухъядерный комплекс $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$. Исключение составляет разложение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{—Et}$ в присутствии окиси углерода, при котором получается этилциклопентадиенильный комплекс $[\pi\text{-EtC}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ и другие продукты, типичные для свободнорадикальных реакций. Эта реакция является первым примером переноса алкильной группы от металла к связанному с ним π -циклопентадиенильному кольцу [57].

Известно много других комплексов состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{R}$, где $\text{M} = \text{Mo}$ или W , $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ [18], CH_2OMe , CH_2COOR [18],

CH_2COOH (разд. В, а), $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [7, 8], $-\text{N}_2\text{HCH}_2\text{COOEt}$ [7]. По химическим свойствам они очень похожи на аналогичные производные $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ -группы. Некоторые исключения обсуждаются в разд. В, б и гл. 9, Ж, в.

в. Комплексы кобальта, родия и никеля

Получены диметильные соединения состава



и аналогичный комплекс родия $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhMe}_2(\text{SMe}_2)$ [57а, 486]. Известна также серия алкильных и арильных комплексов никеля состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiRL}$, где L = третичный фосфин, R = углеводородный лиганд [57б]. Все эти соединения получены при действии реактивов Гриньяра на соответствующие иодиды.

3. КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЛКИЛЬНЫЕ, АРИЛЬНЫЕ ИЛИ АЦИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Получение σ -металлоорганических карбонильных комплексов рассмотрено в разд. А. Арильные и алкильные металлкарбонилы распространены примерно так же, как соответствующие карбонилгидриды. Все известные комплексы этого класса подчиняются правилу 18 электронов и обладают высокой реакционной способностью.

а. Комплексы марганца и рения

Кристаллические метильные комплексы $\text{MeM}(\text{CO})_5$, где M = Mn или Re, устойчивы при комнатной температуре [14, 58]. Этильное и *n*-пропильное производные пентакарбонила марганца гораздо менее устойчивы, чем метильный аналог [21]. Полученный из $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ комплекс марганца состава $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{CH}_2)_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ имеет особенности в спектре ЯМР, свидетельствующие о взаимодействии протона α -углеродного атома с атомом марганца [59]. При взаимодействии $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ с другими лигандами часто образуются замещенные ацильные производные $\text{MeCOMn}(\text{CO})_4\text{L}$; эти реакции рассмотрены в разд. I. 2, А.

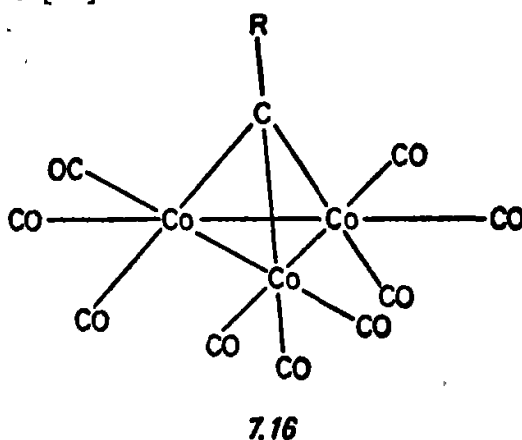
б. Комплексы кобальта

Летучий метилкобальттетракарбонил термически очень неустойчив (т. пл. -44°C , разлагается при -35°C [60]) и легко окисляется. Роль алкилкобальткарбонильных комплексов в реак-

циях ацилирования и каталитического гидроформилирования обсуждена в гл. 9.

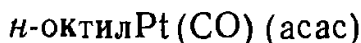
Взаимодействие аниона $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ с четыреххлористым углеродом или бромформом дает необычный трехъядерный комплекс $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$ 7.16, где $\text{R} = \text{Cl}$ или H [61]. Хлоросоединение можно также получить из CCl_4 и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [62]. Аналогичные комплексы получены из ацетиленов и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, где $\text{R} = \text{CH}_3$ или $\text{R}'\text{CH}_2$ (гл. 8, В). Структура метильного производного 7.16 ($\text{R} = \text{Me}$) установлена методом дифракции рентгеновских лучей.

Известны комплексы, аналогичные соединению 7.16, но содержащие в вершине пирамиды вместо атома углерода кремний [63] или олово [64].

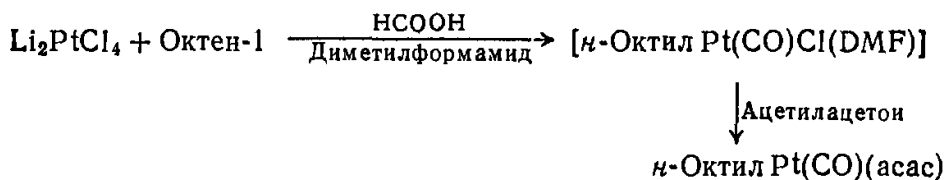


в. Комплексы платины

Комплексы платины с *n*-октилом состава



были получены несколько необычным способом [64а]:



В процессе реакции атом платины приобретает карбонильную группу муравьиной кислоты (гл. 9, Д, б).

г. Смешанные комплексы

Был получен ряд кремниевых аналогов алкилметаллкарбониллов, например $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ [65, 66] и $\text{Ph}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ [67]. Известны аналогичные оловосодержащие металлкарбонилы,

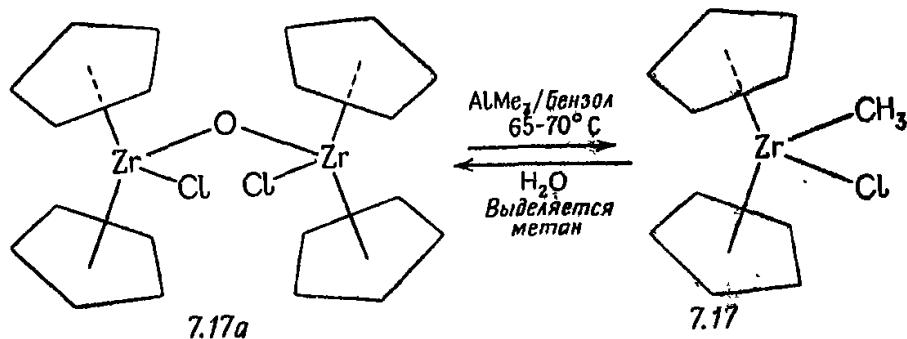
например $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ [67, 68]. Описан необычный бориновый комплекс состава $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{BH}_3]^-$ [69]. π -Циклопентадиенилкарбонильные комплексы дают также производные с элементами IV группы, например $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}_3$, где $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ или Pb ; $\text{R} =$ алкил, арил или галоген, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}$ (или W)(CO) $_3\text{ER}_3$, и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2\text{SnCl}_2^*$ [69a].

И. БИС- π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМЕТАЛЛАЛКИЛЬНЫЕ И БИС- π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМЕТАЛЛАРИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Известные комплексы этого класса представлены в табл. 23. Алкильные или арильные производные бис- π -циклопентадиенилтитана значительно более устойчивы по отношению к нагреванию, окислению и гидролизу, чем алкилтитангалогениды.

В противоположность этому моно- π -циклопентадиенилтитантриметил и моно- π -циклопентадиенилтитантрифенил очень легко окисляются и гидролизуются [70, 71]. Повышение общей устойчивости бис- π -циклопентадиенильных комплексов, вероятно, вызвано увеличением кинетической устойчивости, а не увеличением силы связи $\text{Ti}-\text{C}$.

Монометильный комплекс циркония 7.17 быстро гидролизуется, хотя термически это соединение вполне устойчиво, т. пл. $191-193^\circ\text{C}$ с разл. [72]. Двухъядерные комплексы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{R})-\text{O}-(\text{R})\text{Zr}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ или $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, получены из 7.17а и соответствующих литийорганических соединений [72а].



Полагают, что при реакции $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ с триэтилалюминием образуется неустойчивый двухъядерный комплекс состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{Cl})\text{Zr}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ [72б].

*) Обзор работ советских авторов по этому вопросу можно найти в работе [284]. — Прим. ред.

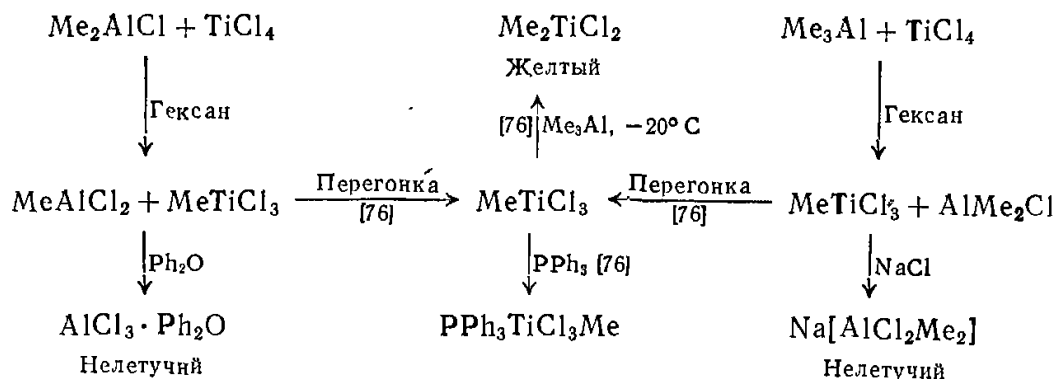
К. ОРГАНИЧЕСКИЕ σ -ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВа. «Чистые» алкильные и арильные производные
и алкилгалогениды титана, ванадия, ниобия,
таитала и марганца

Комплексы этих типов встречаются довольно редко (табл. 23) и относятся к числу наиболее реакционноспособных и неустойчивых металлоорганических соединений.

1. *Комплексы титана.* На примере тетраметилтитана удобно показать, что при получении алкильных комплексов титана необходимо соблюдать предельную осторожность и применять особые условия синтеза. Рассмотрим их более подробно.

В процессе получения этого комплекса титана [73, 74] вся аппаратура должна быть тщательно охлаждена. Как правило, раствор метиллития в эфире (1 моль) при сильном перемешивании добавляют по каплям в течение 1 ч (3600 с) при -80°C к суспензии в эфире комплекса $[\text{TiCl}_4\text{-Диэтиловый эфир}]$. Раствор вначале окрашивается в оранжево-красный цвет, а по окончании реакции — в зеленый. Смесь перемешивают еще 0,5 ч (1800 с) при -80°C , а затем в вакууме отгоняют растворитель. Когда в дистилляте появится желтая окраска, обусловленная Me_4Ti , эту фракцию собирают отдельно в приемник, охлаждаемый до -80°C . Полученное вещество концентрируют низкотемпературной вакуумной перегонкой. Чистый Me_4Ti образует при -80°C ярко-желтые кристаллы, которые очень чувствительны к окислению и начинают разлагаться термически при температуре выше -78°C [74]. Me_4Ti не реагирует с CO_2 ниже -50°C , но вступает в реакцию с альдегидами и кетонами с образованием спиртов. При реакции с диаминами получают оранжево-красные аддукты состава $(\text{Диамин})\text{TiMe}_4$. Они устойчивы при 0°C в течение 1 ч (3600 с), но легко гидролизуются и окисляются [75].

Для получения алкилтитангалогенидов используют различные алкилирующие агенты. Метилтитантрихлорид получают из метильных соединений алюминия.



Из приведенных реакций видно, что летучие соединения алюминия превращаются в нелетучие комплексы и это дает возможность выделить MeTiCl_3 из реакционной смеси перегонкой. Показаны также некоторые реакции MeTiCl_3 , например образование комплексов с донорными лигандами.

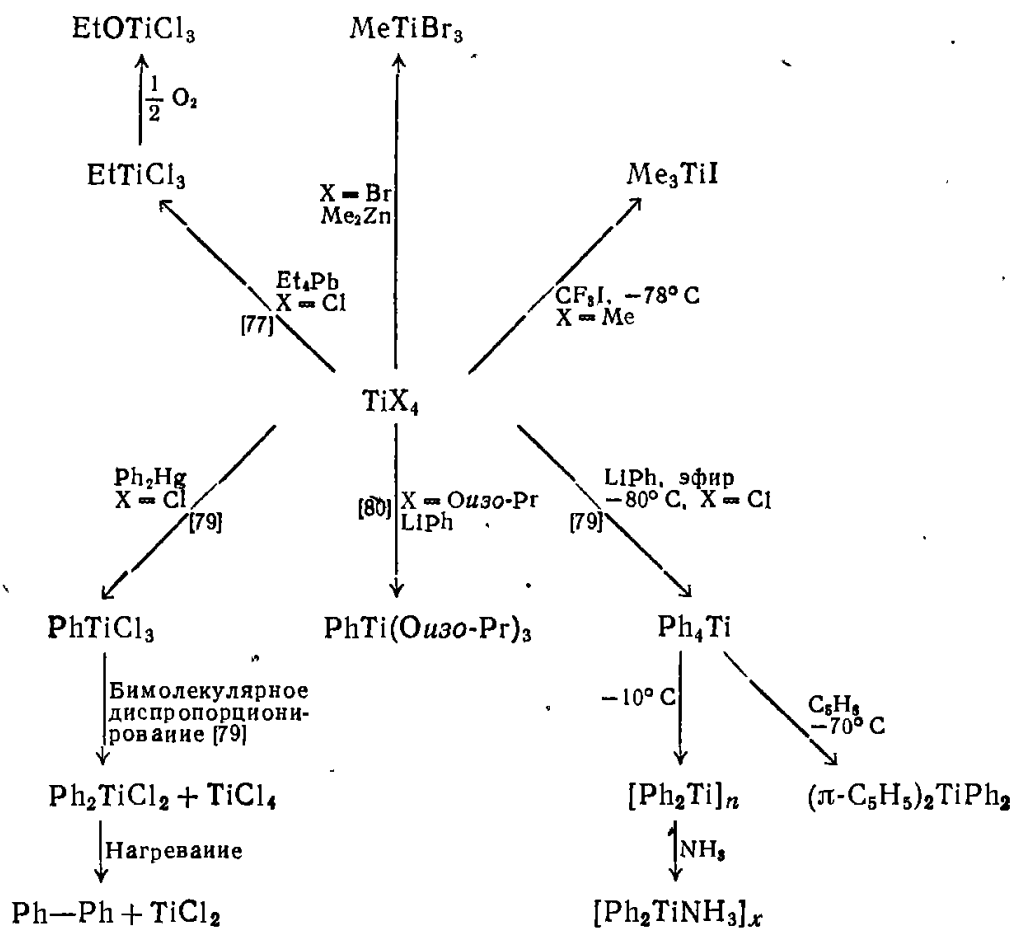


Рис. 56. Получение и реакции алкильных и арильных комплексов титана.
X = галоген или σ -связанный углеводородный лиганд.

Методы получения других алкильных и арильных комплексов титана представлены на рис. 56. Все эти комплексы очень неустойчивы по отношению к окислению, а в инертной атмосфере разлагаются уже при -10°C . Белый кристаллический три(изопропоксифенил)титан (т. пл. $88-90^\circ \text{C}$) является наиболее устойчивым комплексом и не разлагается при 10°C в течение года. Термическое разложение этого соединения протекает через образование фенильных радикалов; продуктами реакции являются бензол и бифенил. Хотя эти комплексы термически неустойчивы, с ними можно относительно легко работать при температуре -80°C при полном отсутствии воздуха. Оказалось, что термическая устойчивость комплексов

R_nTiX_{4-n} увеличивается с ростом электроотрицательности R и уменьшается с увеличением числа n [80]. Эти комплексы разлагаются либо гомолитически с образованием радикалов, либо путем бимолекулярного диспропорционирования [79, 81]. Большинство из них быстро гидролизуются водой, но не реагируют с CO_2 (ср. с реактивами Гриньяра и LiR). Как показано на рис. 56, при действии кислорода образуются алкоксипроизводные.

2. *Комплексы ванадия, ниобия и тантала.* Получены данные о существовании очень нестабильного фенильного комплекса ванадия [82], сообщалось также о парамагнитном темно-пурпурном комплексе $Li_4[VPh_6]$ [83]. Он получен при взаимодействии $VCl_3(Диоксан)_3$ с фениллитием и устойчив при комнатной температуре.

Реакция пентахлоридов ниобия или тантала с диметилцином в пентане дает золотисто-желтые кристаллы триметильных производных Me_3MCl_2 , где $M = Nb$ или Ta . Эти комплексы разлагаются при комнатной температуре и легко окисляются. Комплекс тантала термически менее устойчив, чем аналогичное соединение ниобия [84].

3. *Комплексы марганца.* Кратко описаны диметил- и дифенилмарганец [73]. Они получены из MnI_2 и метил- или фениллития. Диметилмарганец представляет собой ярко-желтый порошок, который легко взрывается и, по-видимому, имеет полимерное строение, так как нерастворим в эфире. Вещество реагирует с метиллитием с образованием растворимого, устойчивого комплекса состава $LiMnMe_3$ (т. разл. $100^\circ C$); при реакции с MnI_2 получается $MeMnI$ в виде тяжелого масла.

Дифенилмарганец представляет собой зеленое, умеренно растворимое твердое вещество, которое можно кристаллизовать из тетрагидрофурана. Строение этого соединения не известно.

6. Алкильные и арильные комплексы хрома

Образование неустойчивых хроморганических комплексов впервые наблюдали в 1903 г. [85], но только в 1919 г. при изучении реакции $PhMgBr$ с $CrCl_3$ в безводном эфире Хайну [86] удалось выделить «полифенильные комплексы хрома».

Работы Хайна с этими таинственными комплексами и их дальнейшее повторное изучение Цейссом представляют собой занимательную историю в развитии химии металлоорганических соединений *). Вначале считали, что эти «полифенильные комплексы хрома» являются катионными σ -связанными фенильными комплексами состава $[(C_6H_5)_xCr]^+$, где $x = 4, 3$ или 2 . Однако, несмотря на явные различия валентности атома металла в каждом из этих комплексов, все они были парамагнитны

*) Обзоры ранних исследований в этой области см. в работах [91] и [92].

и обладали одинаковыми магнитными моментами [87], а также имели одинаковые спектры поглощения. Для объяснения этих наблюдений предполагали, что в комплекс в качестве лигандов наряду с фенилом входят водород и бифенил. Таким образом, $[(C_6H_5)_2Cr]^+$ представили как $[(C_6H_5-C_6H_5)CrH_2]^+$, а для тетрафенильного комплекса была предложена структура $[(C_6H_5-C_6H_5)_2CrH]^+$. Но полученные вскоре данные были несовместимы с этими формулами. Например, сольволиз комплексов D_2O не дал дейтерированного дифенила. В 1954 г. предположили, что эти соединения обладают сэндвичевой структурой, а бензол и дифенил являются π -связанными ареновыми лигандами [88—90] (рис. 57). Это предположение в дальнейшем получило полное подтверждение при исследовании как физико-химических, так и химических свойств π -ареновых комплексов; подробно они были обсуждены в гл. 5.

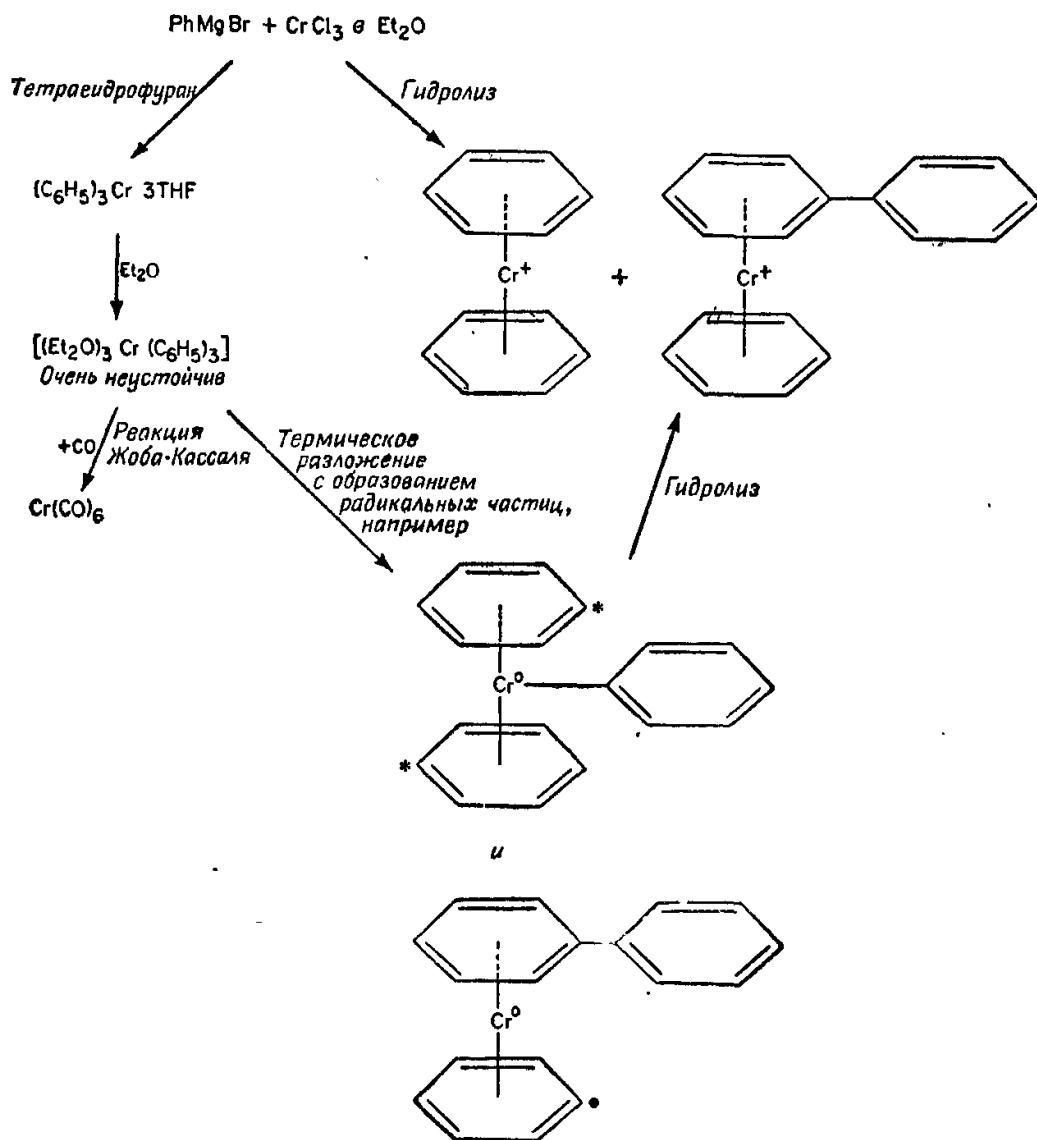
Последующие исследования Цейсса с сотрудниками показали, что образование π -ареновых комплексов протекает через первоначально получающиеся σ -арильные соединения, которые им в некоторых случаях удалось выделить.

1. *Нейтральные алкильные и арильные комплексы хрома.* Известен ряд *трис*-арильных комплексов хрома(III) Ag_3CrL_3 , где L представляет собой эфиры или азотсодержащие лиганды. Соединения парамагнитны (три неспаренных электрона) и легко окисляются. Эти комплексы, по-видимому, имеют октаэдрическую координацию лигандов вокруг атома хрома, и, как и для других комплексов хрома(III), считают, что их относительная кинетическая устойчивость связана с электронной конфигурацией d^3 .

Трифенилхром выделен в виде темно-красного *трис*-тетрагидрофураната $(C_6H_5)_3Cr(THF)_3$ при взаимодействии безводного $CrCl_3$ в тетрагидрофуране при $-20^\circ C$ с фенилмагнибромидом в точном молярном соотношении 1 : 3 [93, 94]. Присутствие σ -связанных фенильных групп доказано реакцией с $HgCl_2$, в результате которой с количественным выходом образуется фенилртутьхлорид.

При изучении свойств $(C_6H_5)_3Cr(THF)_3$ было показано, как из σ -связанных арильных соединений получают π -ареновые комплексы. Если *трис*-тетрагидрофуранат промывать эфиром, то тетрагидрофуран удаляется и образуется черный порошок. Сильный парамагнетизм полученного соединения уменьшается со временем; при гидролизе из него образуются π -ареновые комплексы хрома. Таким образом, черный порошок содержит реакционноспособные радикальные частицы, и поэтому для него была предложена [91] формула, приведенная на рис. 57. Предполагают, что образование дифенила происходит как *пара*-сочетание фенильных радикалов внутри координационной сферы атома хрома [95].

Комплекс с мезитиленом $(\text{Mes})_3\text{Cr}(\text{THF})_3$ более устойчив, чем фенильный аналог, и не перегруппировывается в π -ареновый комплекс при удалении тетрагидрофурана; в этих условиях был выделен монотетрагидрофуранат $(\text{Mes})_3\text{Cr}(\text{THF})$ [95a].

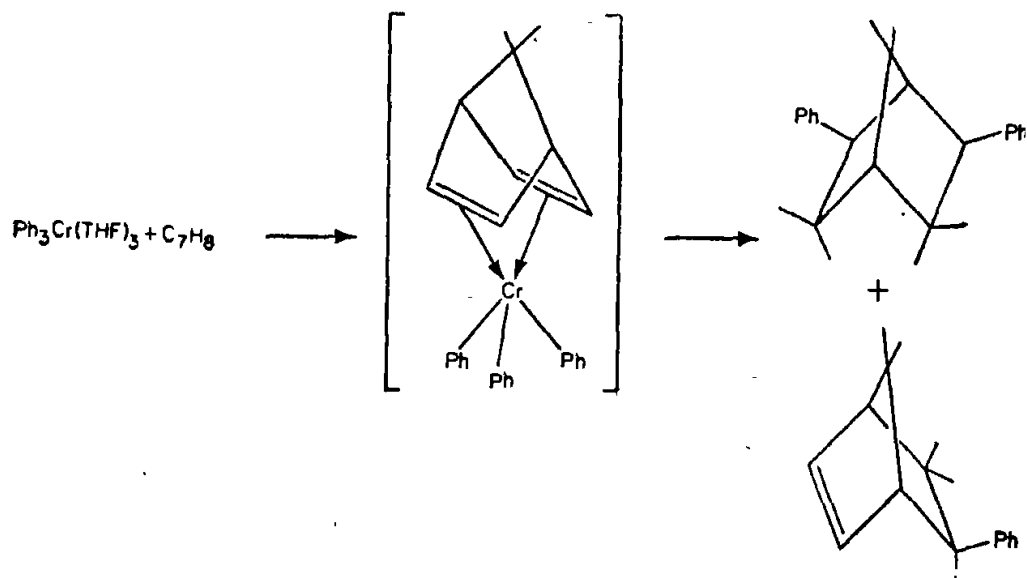


Р и с. 57. Разложение фенильных производных трехвалентного хрома с образованием π -ареновых комплексов.

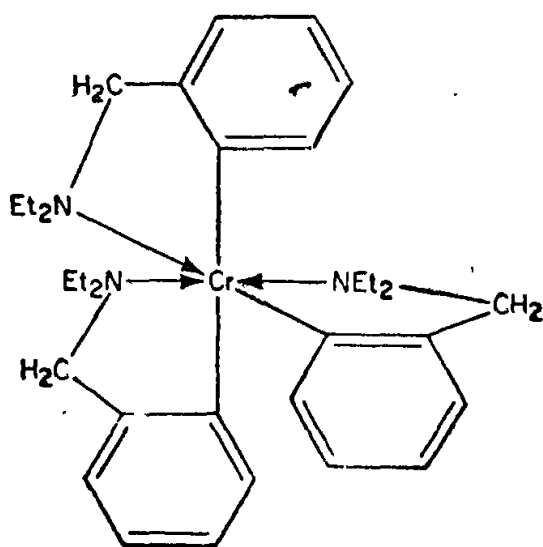
Оказалось, что при промывании *пара*-замещенных комплексов $(n\text{-RC}_6\text{H}_4)_3\text{Cr}(\text{THF})_3$ эфиром или бензолом π -ареновые комплексы получаются только в том случае, когда $\text{R}=\text{Ph}$ или CH_3 [956].

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{III})$ и $(\text{Mes})_3\text{Cr}(\text{III})$ вступают в реакции с олефинами, в результате которых происходит присоединение

арильной группы по двойной связи. На схеме наряду с постулированным промежуточным соединением, показаны продукты, образующиеся при арилировании норборнадиена [96]:

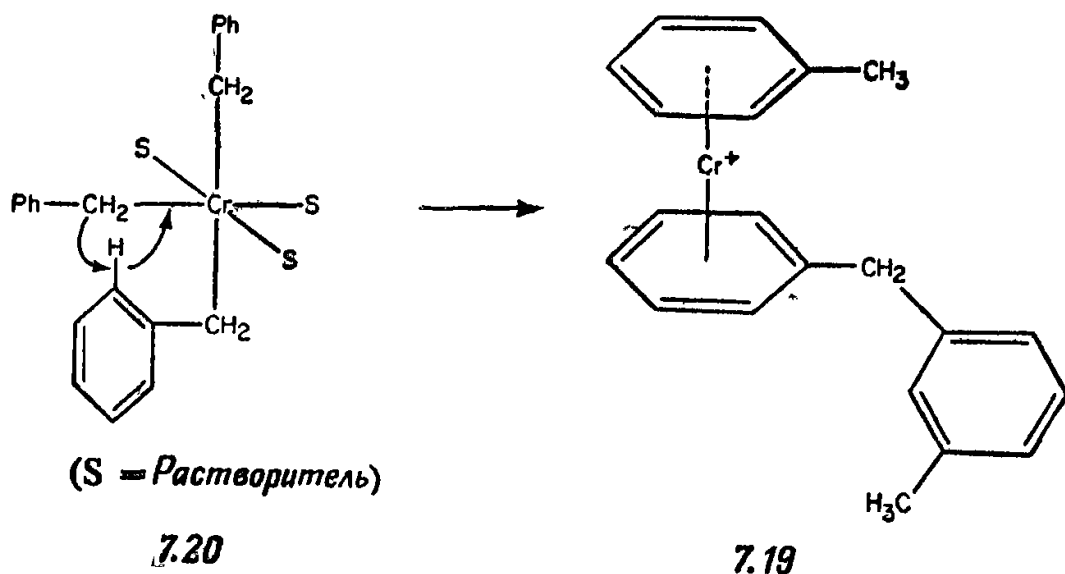


При взаимодействии безводного CrCl_3 с *o*-диметиламинобензилитием получены гранатово-красные кристаллы комплекса 7.18. Это соединение термически устойчиво при комнатной температуре, но легко окисляется и гидролизуется. Описан также близкий по строению комплекс, полученный из *o*-диметиламинофениллития [97]. В некоторых случаях происходит восстановление с образованием комплексов двухвалентного хрома.

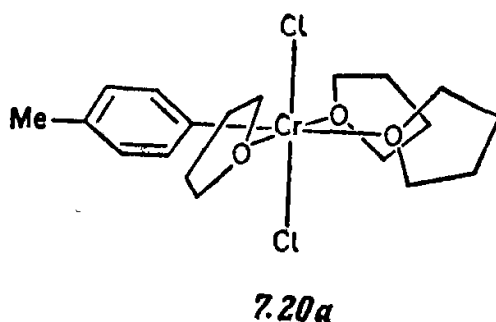


7.18

При взаимодействии CrCl_3 с бензилмагнийбромидом в эфире при -78°C образуется очень неустойчивое оранжевое вещество. Направление разложения зависит от условий реакции: растворителя, стехиометрии, температуры и порядка смешивания реагентов. Первая стадия реакции состоит в образовании сольватированных комплексов $(\text{PhCH}_2)_3\text{Cr}(\text{III})$. Продуктами разложения этих соединений являются π -ареновые комплексы (7.19) и некоординированные арены. На основании этих результатов сделано предположение о том, что оранжевое вещество, по-видимому, является σ -бензильным комплексом 7.20 [98]. Предполагают, что механизм образования одного из продуктов реакции — комплекса 7.19 — состоит в отщеплении водорода из *орто*-положения фенильного ядра [98a]:



Из реакции $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ с (*n*-Толил)MgBr выделено моноариллированное производное состава $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$. Структура этого комплекса представлена на схеме 7.20a [98b].



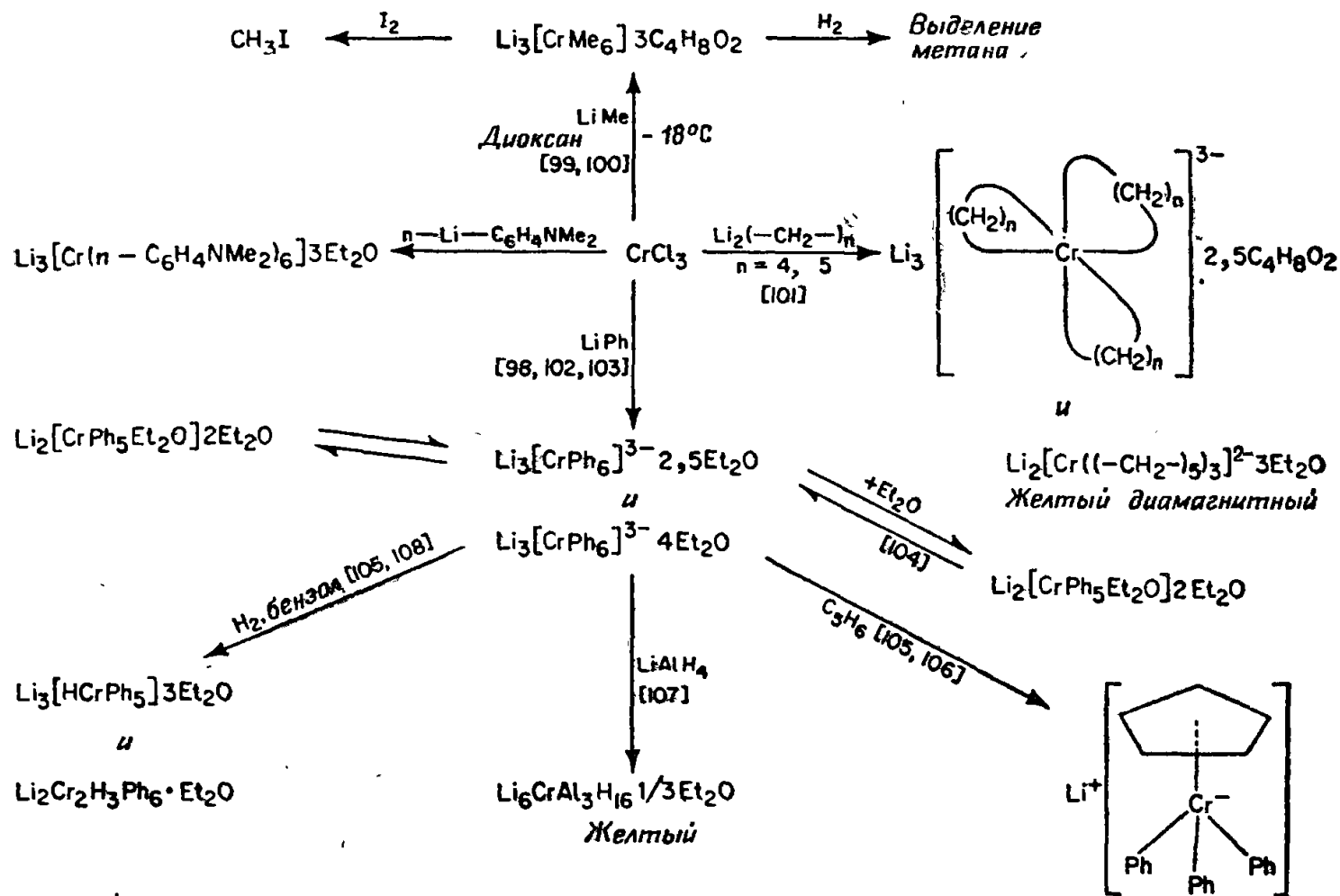
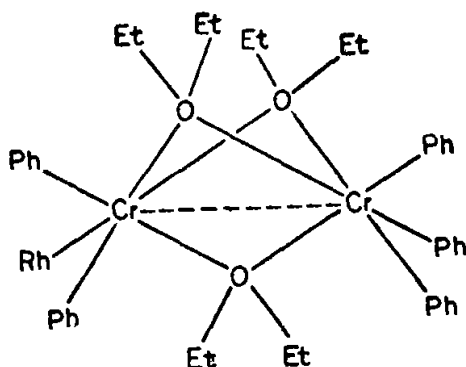


Рис. 58. Получение и реакции анионов некоторых алкильных и арильных комплексов хрома.

Получен сходный бензилпиридиновый комплекс $\text{PhCH}_2\text{Cr}(\text{Cl}_2)\text{py}_2$ [98в]. Из CrCl_3 и MeMgCl в тетрагидрофуране получен комплекс $\text{MeCrCl}_2 \cdot \text{THF}$.

2. Анионы алкильных и арильных комплексов хрома. При взаимодействии CrCl_3 с литийорганическими соединениями получают желто-красные комплексы $\text{Li}_3[\text{CrR}_6]_n \cdot \text{Эфир}$, где эфир обычно диоксан, ТГФ или диэтиловый эфир и n изменяется от 0 до 4. По-видимому, в этих комплексах молекулы эфира координированы с катионом щелочного металла. Получение и некоторые свойства комплексов показаны на рис. 58. Все соединения парамагнитны (три неспаренных электрона), легко гидролизуются и окисляются. Бромистый вольфрам(V) с фениллитием в диэтиловом эфире дает аналогичный черный, пирофорный комплекс состава $\text{Li}_2[\text{WPh}_6] \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$, который поглощает водород с образованием диамагнитного комплекса $[\text{Li}_2(\text{WHPH}_2)]_n$ [109].

Получены димерные фенильные комплексы двухвалентного хрома $\text{M}_2[\text{Cr}_2\text{Ph}_6] \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ [102]. Низкий магнитный момент указывает на значительное спаривание спинов путем образования связи $\text{Cr}-\text{Cr}$; возможная структура аниона показана на схеме 7.206.

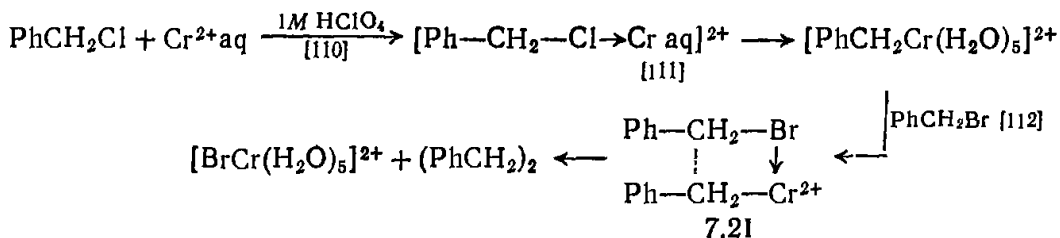


7.206

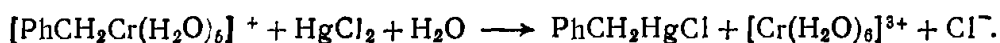
Из CrCl_2 был получен желтый тетраметильный комплекс $\{\text{Li}_2[\text{Cr}(\text{CH}_3)_4(\text{THF})_2]\}_2$ [99, 100]; он имеет магнитный момент 0,5 м. Б. И наконец, получены данные о том, что при взаимодействии $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ с винилмагнийхлоридом образуется неустойчивый винильный комплекс хрома [100а].

3. Алкильные комплексы хрома, содержащие группу пентаквохром(III). Кислые водные растворы ионов $\text{Cr}(\text{II})$ обладают значительной реакционной способностью по отношению к алкилгалогенидам. Хотя большинство σ -металлоорганических комплексов легко гидролизуются, ионы $\text{Cr}(\text{II})$ и алкилгалогениды реагируют друг с другом в воде с образованием комплексов

Cr(III) следующего состава: $[\text{RCr(III)}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Первым комплексом этого типа было соединение состава $[\text{PhCH}_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [110]; кинетические исследования подтвердили, что при его получении образуется промежуточное соединение с мостиковыми атомами хлора, которое затем отщепляет бензильные радикалы по следующей схеме:

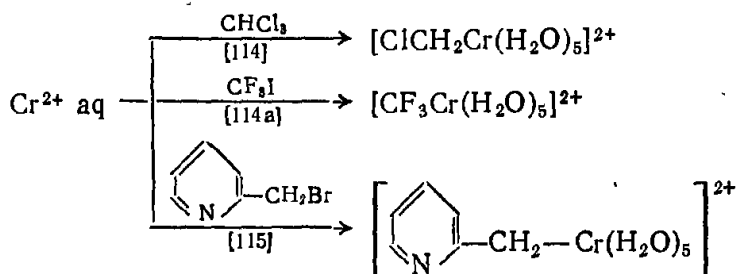


В растворе при комнатной температуре период полураспада катиона $[\text{PhCH}_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, содержащего бензильную группу, составляет приблизительно полтора дня. Реакция с HgCl_2 , протекающая без изменения pH раствора, доказывает присутствие σ -связи бензил — хром в этом комплексе:



Наличие σ -связи подтверждается также кислотным расщеплением, при котором образуется толуол и продукт разложения исходного комплекса — дибензил [112]. Дибензил получается также при взаимодействии раствора $[\text{PhCH}_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ с бромистым бензолом, вероятно, через промежуточное образование переходного комплекса состава 7.21 [112]. Аналогичная реакция с бромистым аллилом дает $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ [113].

Комплексы состава $[\text{RCr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ образуются также в следующих реакциях:

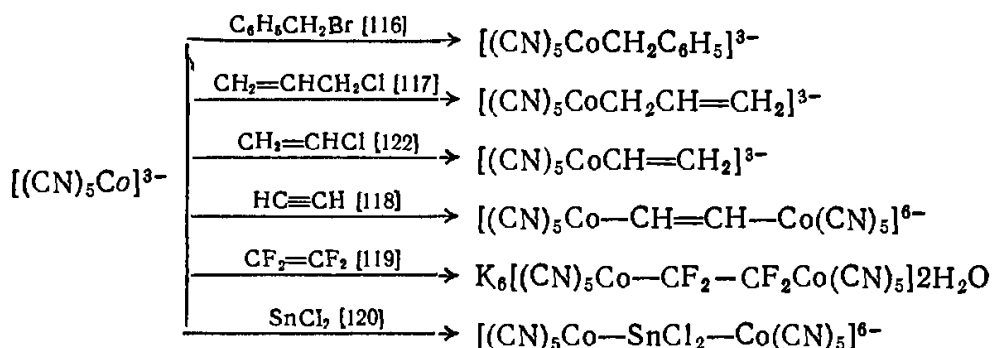


Трифторметильный комплекс устойчив в растворе при комнатной температуре в течение нескольких недель [114a]. По-видимому, аналогичные комплексы RCr^{2+} промежуточно образуются при гомогенном восстановлении алкилгалогенидов RI ионами Cr(II) в водном диоксане; продуктами реакции являются R_2 и RH [113].

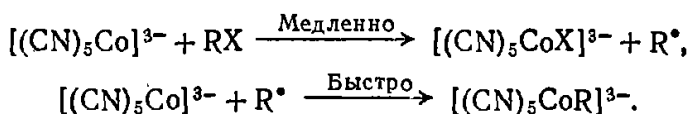
в. Комплексы кобальта(III) с σ -связанными органическими лигандами

Ион Co(III) имеет электронную конфигурацию d^6 и в низкоспиновом состоянии диамагнитен. Хорошо известно, что октаэдрические комплексы низкоспиновых d^6 -ионов металлов относительно стабильны, т. е. кинетически устойчивы по отношению к диссоциации связи металл — лиганд. Как было обсуждено ранее (см. разд. I.1, Д), кинетическая устойчивость является существенным фактором при выделении σ -металлоорганических комплексов, и с этой точки зрения не удивительно, что известен значительный ряд стабильных комплексов состава $[(\text{CN})_5\text{CoR}]^{3-}$.

Комплексы $[(\text{CN})_5\text{CoR}]^{3-}$ получают из аниона $[(\text{CN})_5\text{Co}]^{3-}$ и галогенорганических соединений *); приведенные ниже реакции можно сравнить с реакциями анионов карбониллов металлов, например $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

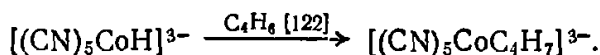


Кинетические исследования показали, что эти реакции имеют первый порядок как по $[(\text{CN})_5\text{Co}]^{3-}$, так и по алкилгалогенидам. Предложен следующий механизм реакций [121, 121a]:



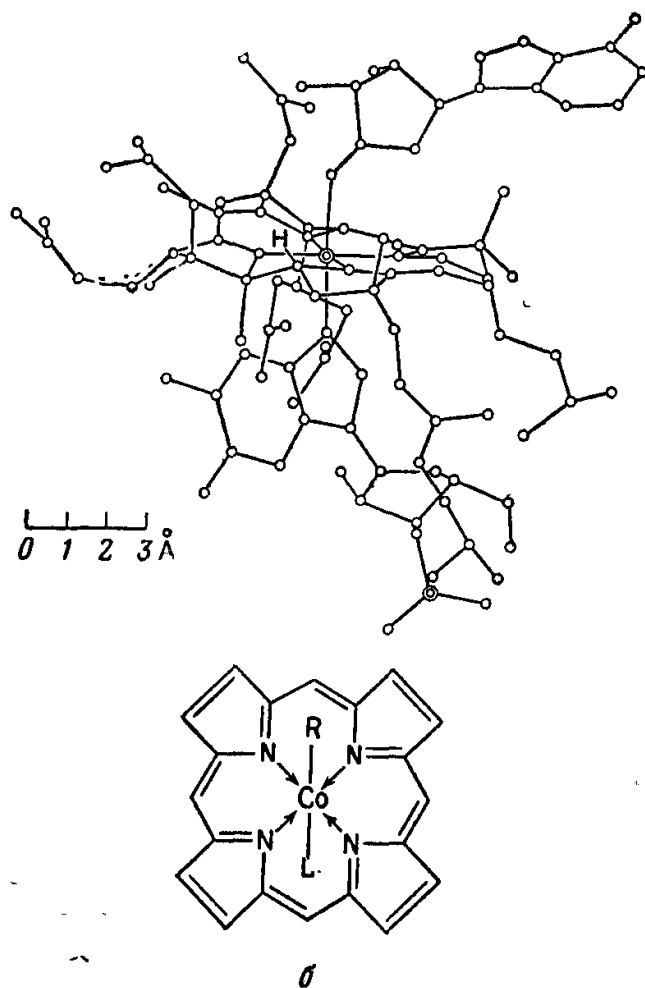
По тем же схемам протекают реакции с ацетиленом и C_2F_4 .

Аналогичные σ -металлоорганические производные можно также получить из гидрида $[(\text{CN})_5\text{CoH}]^{3-}$. Так, реакция с C_2F_4 дает анион $[(\text{CN})_5\text{CoCF}_2\text{CF}_2\text{H}]^{3-}$, структура которого определена методом дифракции рентгеновских лучей. Кроме того, гидрид вступает в типичные для гидридов металлов реакции присоединения по двойной связи



*) Вторым продуктом перечисленных реакций является $[(\text{CN})_5\text{CoX}]^{3-}$, где X = галоген. — Прим. ред.

Водные растворы комплексов $[(CN)_5CoR]^{3-}$ устойчивы при отсутствии кислорода в течение нескольких недель, но легко разлагаются кислотами. Интересна реакция образования нитрилов RCN при последовательном действии на комплексы кислот,



7.22

Рис. 59. Расположение атомов (а) в молекуле 5,6-диметилбензимидазолко-бамидкофермента, найденное во влажных кристаллах (проекция вдоль оси b) [123]. Схематическое изображение (б) молекулы витамина B_{12} .

а затем оснований. В процессе реакции предполагают миграцию группы R [117], как показано на следующей схеме:



Этот механизм аналогичен механизму карбонилирования алкильных комплексов металлов (разд. 1.2, А). Каталитические

свойства некоторых комплексов рассмотренного типа обсуждены в гл. 9.

1. *Химия металлоорганических производных витамина B₁₂*. Структура 5,6-диметилбензимидазолкобамидкофермента была определена методами рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов (рис. 59) [123, 124]. Схема 7.22 отображает строение цианокобаламина (витамина B₁₂). Кофермент витамина B₁₂ является первым примером природного продукта, содержащего σ-связь переходный металл — углерод.

Восстановление цианокобаламина борогидридом натрия или цинком в уксусной кислоте дает диамагнитный, зеленовато-серый продукт (витамин B_{12s}), который реагирует с ацил- и алкилгалогенидами и с олефинами с образованием σ-металлоорганических производных кобаламина (рис. 60) [125, 126]. Не

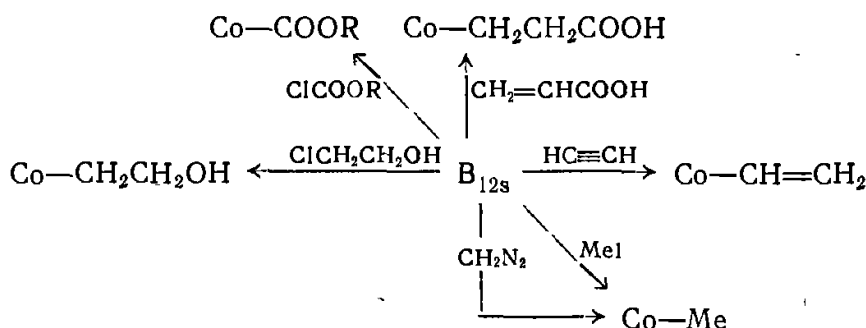


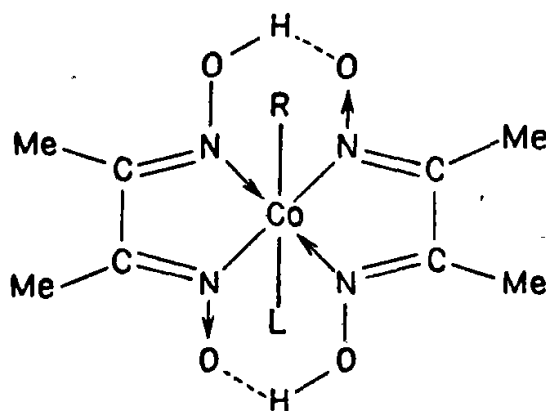
Рис. 60. Некоторые реакции витамина B_{12s}.

известно, является ли витамин B₁₂ отрицательно заряженным комплексом одновалентного кобальта или же он представляет собой гидрид кобаламина. На первый взгляд некоторые реакции, показанные на рис. 60, свидетельствуют о наличии связи Co—H, в то время как другие реакции характерны для анионных комплексов кобальта. Однако все известные реакции можно понять как с точки зрения только гидридного, так и только анионного строения комплекса. Несмотря на тщательную проверку спектров ПМР растворов витамина B_{12s}, не было обнаружено сигнала, относящегося к водороду, связанному с атомом Co. Отсутствие сигнала в спектре ЯМР не является убедительным доказательством отсутствия гидридного атома водорода, так как возможно, например, уширение сигнала вследствие какого-либо быстрого обмена.

Простые алкильные производные кобаламина вполне устойчивы к кислотному расщеплению и не замещают алкильный лиганд на CN-группу. Устойчивость по отношению к CN-уменьшается с увеличением электроотрицательности σ-связанной органической группы. Из этого следует, что с повышением

полярности связь $\text{Co}-\text{C}$ становится более чувствительной к нуклеофильной атаке [127]. Производные $\text{Co}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{Co}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ легко гидролизуются разбавленными кислотами, по-видимому, вследствие $-I$ -эффекта оксониевых катионов $\text{Co}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+\text{HR}$, образующихся на первой стадии реакции. Нет данных о существовании комплексов кобаламина с олефинами; возможно, они будут лабильными. Неустойчивость таких соединений может быть обусловлена как относительно высоким состоянием окисления кобальта(III), которое, по-видимому, понижает способность d -орбиталей к обратной подаче электронов, так и вследствие пространственных факторов. Из структуры, приведенной на рис. 59, видно, что у одного из атомов углерода имеется атом водорода, который расположен приблизительно на расстоянии $2,5 \text{ \AA}$ ($0,25 \text{ нм}$) от оси z атома кобальта и $1,5 \text{ \AA}$ ($0,15 \text{ нм}$) от плоскости xy , проходящей через атом металла. Этот водород будет препятствовать свободному вращению π -этиленовой группы вокруг оси z и тем самым ограничивать возможные ориентации связи $\text{C}=\text{C}$ по отношению к d -орбиталям атома кобальта. Возможно, что в кобаламин-алкилах β -эффект атома кобальта на алкильный лиганд понижен и, следовательно, система кобальт — алкил менее реакционноспособна и менее склонна к разложению, чем, например, связь $\text{Co}-\text{R}$ в $[(\text{CN})_5\text{CoR}]^{3-}$ или кобалоксималкилах (см. ниже).

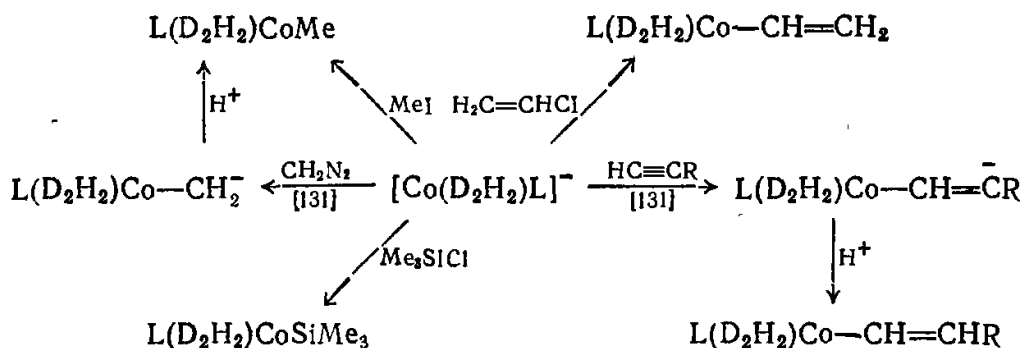
Роль кобаламиновых комплексов в каталитических реакциях обсуждается в работе [125]. Получен и исследован ряд соединений, моделирующих витамин B_{12} . Известны также метилкобальт(III)этиопорфирин I [128] и метилкобальт(III)фталоцианин [129]. Комплекс с диметилглиоксимом 7.23, где $\text{R} = \text{CN}$, $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$, пиридин или NMe_3 , очень похож на цианокобаламин



7.23

По этой причине он назван цианокобалоксимом; этот комплекс обозначают $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)(\text{CN})\text{L}$ [130]. Цианокобалоксим легко вос-

становливаются; образующийся продукт можно рассматривать в качестве аналога витамина B_{12s} . Получение σ -органических производных из восстановленной формы кобалоксима показано ниже, реакции аналогичны поведению витамина B_{12s} :



Точное строение продуктов восстановления кобалоксима в водном растворе неизвестно, однако предполагают, что гидридный и анионный комплекс находятся в равновесии [130]



Описан ряд кобалоксимных комплексов состава $[Co(D_2H_2)BR]$, где B = основание, $R = Ph_3Si, Ph_3Ge, Ph_3Sn$ и Ph_3Pb [32].

Родственный тетрадентатный лиганд *бис*-(ацетилацетон)этилендиамин $(MeCOCH_2CMe=NCH_2)_2$ (сокращенно BAE) также стабилизирует связь металл — алкил и образует пентакоординационные соединения состава $(BAE)CoR$ [132a].

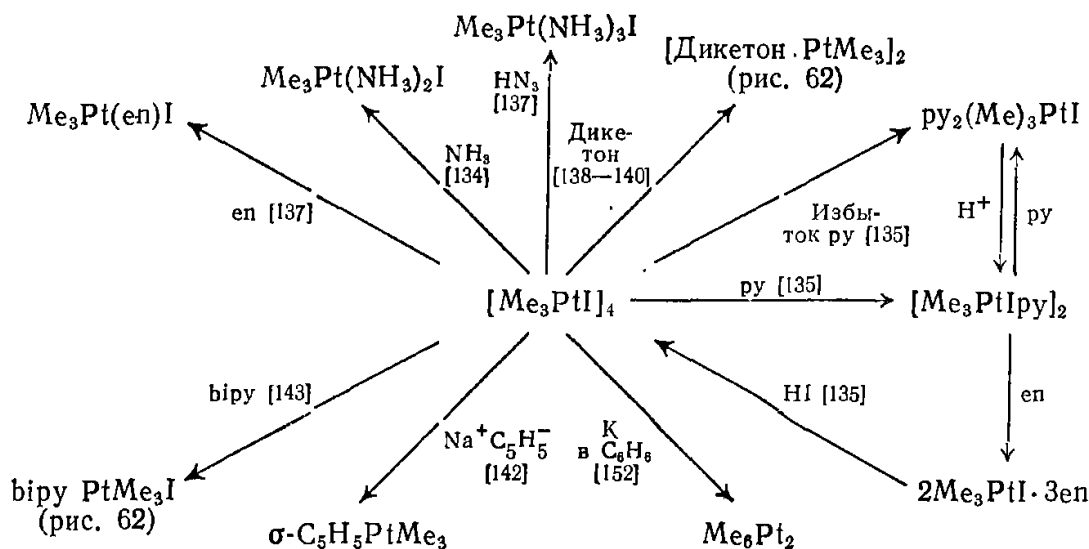
г. Алкильные комплексы платины(IV)

Алкильные комплексы платины с третичными фосфинами образуются в разд. Е, а, 3.

1. *Комплексы, содержащие группы $Me_3Pt(III)$.* Известен ряд комплексов триметилплатины(IV), в которых платина имеет октаэдрическое окружение; исключение составляет гексаметилдиплатина, структура которой неизвестна.

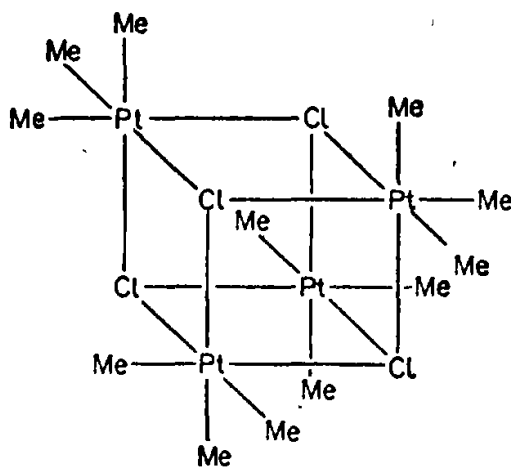
Взаимодействие $PtCl_4$ с метилмагниййодидом в бензоле дает тетрамерный оранжевый комплекс $[Me_3PtI]_4$ [133, 134]. С более высоким выходом (70%) этот комплекс получен при

взаимодействии *цис*-дипиридинтетрахлороплатины с метилмагниййодидом [135]. Как показано на рис. 61, получающийся вначале димер $[\text{pyPt}(\text{Me})_3\text{I}]_2$ реагирует затем с этилендиамином и



Р и с. 61. Реакции $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$.

иодистым водородом с образованием $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$. Все другие комплексы триметилплатины(IV) получают из иодида. Структура аналогичного комплекса с хлором $[\text{Me}_3\text{PtCl}]_4$ (7.24) определена методом рентгеноструктурного анализа [136].



7.24

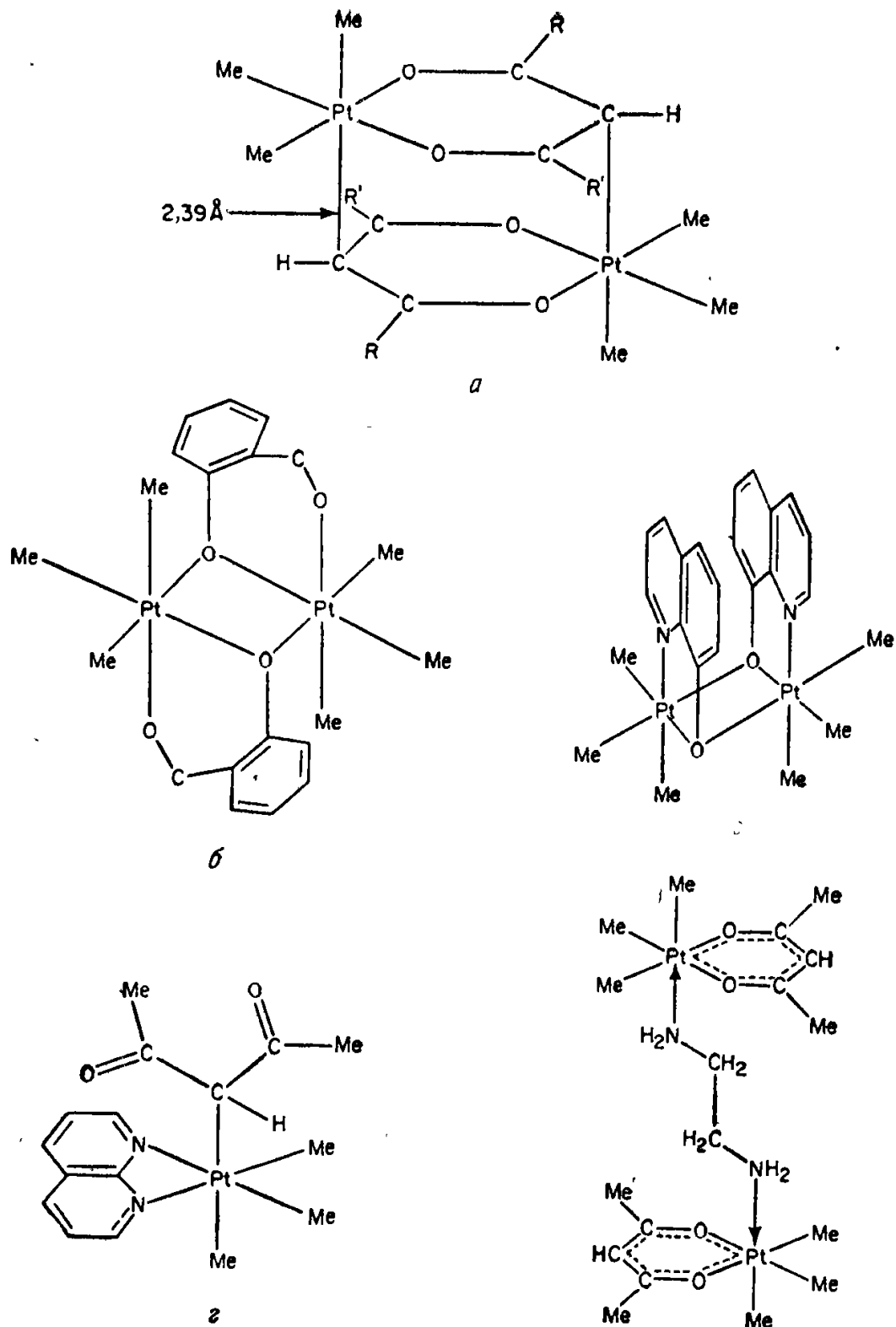
Из схемы видно, что платина в этом соединении имеет октаэдрическое окружение. Известен ряд производных $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$; методы их получения указаны на рис. 61. Исследование спектров ПМР некоторых комплексов $[\text{Me}_3\text{PtX}]_4$ показало, что в водном растворе они в значительной степени ионизированы с образованием катионов состава $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ [136a]; в бензоле тетрамеры остаются недиссоциированными [136b].

Известны комплексы Pt(IV) с diketонами [ДикетонPtMe₃] (рис. 61). На первый взгляд даже трудно понять, как в этих комплексах платина может иметь октаэдрическую конфигурацию. Однако рентгеноструктурные исследования показали, что дикетон в этом соединении является тридентатным хелатирующим лигандом (рис. 62). Вначале считали, что в комплексе триметил-(1-ацетилацетон)бипиридилплатина металл имеет координационное число семь. Однако рентгеноструктурные исследования показали, что в действительности платина имеет октаэдрическую шестикординационную конфигурацию вследствие того, что ацетилацетон стал монодентатным лигандом и связан теперь с атомом металла не через кислород, а через центральный атом углерода [147]. Строение этого комплекса показано на рис. 62. Аналогичная группа Pt—CH(COMe)₂ присутствует в комплексе $\text{K}^+[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{Cl}]^-$ [141] и, возможно, в комплексе $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{acac})_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [149, 150].

В течение ряда лет считали, что существует тетрамерный комплекс тетраметилплатины $[\text{Me}_4\text{Pt}]_4$, для которого на основании рентгеноструктурных данных предполагалось строение, аналогичное структуре $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$, но с мостиковыми метильными группами [136]. Однако в дальнейшем эти выводы не удалось подтвердить; в свете последних данных кажется более вероятным, что первоначально рентгеноструктурное исследование проводили не с комплексом тетраметилплатины, а с гидроокисью $[\text{Me}_3\text{PtOH}]_4$ [151]. Почти наверняка можно считать, что соединение состава $[\text{Me}_2\text{Pt}]_4$ до сих пор не получено, а элементарный анализ продукта, которому приписывали состав $[\text{Me}_4\text{Pt}]_4$, мог быть ошибочным вследствие присутствия следов амилового спирта в $[\text{Me}_4\text{PtOH}]_4$.

Гексаметилдиплатина хорошо растворима в бензоле, но нерастворима в неароматических углеводородах. Предварительные данные рентгеноструктурного анализа показали, что в твердом состоянии минимальным молекулярным объемом обладает частица $[\text{Me}_3\text{Pt}]_{12}$; следовательно, бензол может действовать как лиганд и деполимеризовать комплекс [152].

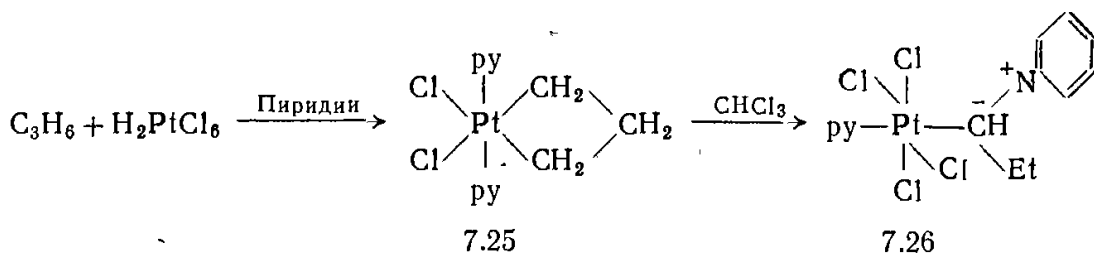
2. Комплексы платины с циклопропаном. При взаимодействии платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 с циклопропаном образуется коричневое твердое соединение состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClPt}$ [152a, 153]. С пиридином это вещество дает комплекс



Р и с. 62. Структура комплексов платины(IV).

a — комплексы триметилплатины(IV) с дикетонами; $R = R' = C_6H_7$, $Pt-Me$ в среднем 2,02 Å (0,202 нм), $Pt-C$ 2,39 Å (0,239 нм) [144]; $R' = Me$, $R = OEt$, $Pt-Me$ в среднем 2,09 Å (0,209 нм), $Pt-C$ 2,56 Å (0,256 нм) [145]; *б* — триметил(салицилат)платина [146]; *в* — триметил-(8-окс-хинолин)платина [146]; *г* — триметил-(1-ацетилацетонат)- α, α' -бипиридилплатина [147]; *д* — μ -этилендиамин-бис-[триметил(ацетилацетонат)платина] [148].

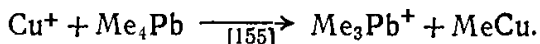
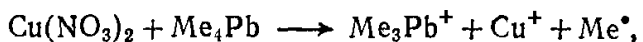
белого цвета, который имеет структуру 7.25 [153]; при действии CHCl_3 он превращается в комплекс 7.26 [154]



д. Алкильные и арильные комплексы меди, серебра и золота

Немногочисленные комплексы этих металлов, которые содержат только алкильные или арильные лиганды, плохо охарактеризованы, легко окисляются, термически неустойчивы и часто взрывчаты. При термическом разложении этих комплексов образуются сложные продукты превращений соответствующих алкильных или арильных радикалов [155, 156]. Более устойчивы алкильные и арильные комплексы этих металлов, содержащие стабилизирующие лиганды. В частности, довольно хорошо известны химические свойства устойчивых алкильных комплексов золота.

1. *Комплексы меди.* Комплексы $[\text{CuR}]_n$ получают с помощью реактивов Гриньяра [157], литийорганических соединений или свинецорганических соединений



Термическая устойчивость комплексов CuR уменьшается в следующем ряду: $\text{R} = \text{фенил} > \text{метил} > \text{этил}$ [155, 158]. При пропускании паров хлористого метила при 250°C через стеклянную трубку, содержащую медное зеркало, последнее движется вдоль внутренней поверхности стеклянной трубки. Среднее время жизни метилмеди при 250°C , определенное в этих экспериментах, составляет $3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ [158a]. При комнатной температуре метилмедь — нерастворимый в эфире ярко-желтый порошок; он очень легко детонирует и разлагается при этом на медь, метан и этан [159]. Вещество реагирует с метиллитием с образованием более устойчивой комплексной соли состава $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Cu}]^-$. ИК-спектры метилмеди сходны до некоторой степени со спектрами метилгалогенидов [160]. Фенилмедь $[\text{PhCu}]_x$ выделяют в виде серого порошка при взаимодействии CuI с фениллитием или

фенилмагнийдидом. С избытком фениллития образуется комплекс $[\text{Ph}_4\text{Cu}]\text{PhLi} \cdot 3,5\text{Et}_2\text{O}$ [161a]. Он медленно разлагается при комнатной температуре и быстро при $\sim 80^\circ\text{C}$ с образованием меди и дифенила. Комплекс нерастворим в большинстве органических растворителей, кроме пиридина; при действии воды вещество разлагается до бензола и окиси меди; с бензоилхлоридом образуется бензофенон, но в реакцию с бензонитрилом комплекс не вступает [158].

Строение комплексов CuR неизвестно. Нерастворимость этих соединений свидетельствует об их полимерной природе. Алкильные комплексы, возможно, имеют строение кластеров или, что менее вероятно, комплексных солей состава $\text{Cu}^+[\text{R}_2\text{Cu}]^-$. Алкильные группы могут быть мостиковыми, как в трехъядерных комплексах кобальта (гл. 8, В) или в Al_2Me_6 ; в фенильных комплексах возникает дополнительная возможность образования π -связи металла с шестичленным кольцом.

σ -Циклопентадиенилмедьтрифенилфосфин $(\text{Et}_3\text{P})\text{Cu}-\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ получается при взаимодействии окиси меди(I), циклопентадиена и Et_3P в легком петролейном эфире. За исключением ацетиленидов меди, это наиболее устойчивое σ -металлоорганическое производное меди. Бесцветные кристаллы комплекса (т. пл. $127-128^\circ\text{C}$) не гидролизуются водой, но легко отщепляют циклопентадиен при взаимодействии с кислотами. Наличие σ -связанного циклопентадиенильного кольца доказано главным образом на основании данных ИК-спектров *) [161].

2. *Комплексы серебра.* При добавлении спиртового раствора нитрата серебра к тетраметилсвинцу в спирте при низких температурах в осадок выпадают комплексы метилсеребра [155, 156, 162, 163]. Состав образующихся продуктов зависит от соотношения реагентов. При любом избытке нитрата серебра получается продукт, состав которого близок к $(\text{MeAg})_2\text{AgNO}_3$ [162, 164]. Метилсеребро $[\text{AgMe}]_n$ образуется при избытке тетраметилсвинца при 0°C . Метилсеребро разлагается на этан и серебро [155].

Для получения неустойчивых оранжево-желтых комплексов $(\text{ArAg})_2\text{AgNO}_3$ используют ароматические производные свинца, олова и висмута [156, 158]. Реакция спиртового раствора нитрата серебра с Et_3PbR дает неустойчивые комплексы состава $[\text{AgR}]_n$, где R = алкил или арил. Все комплексы довольно неустойчивы, причем, очевидно, устойчивость комплексов $[\text{AgR}]_n$ изменяется в обратном порядке по сравнению с устойчивостью соответ-

*) Измерения ПМР-спектров этого соединения в интервале температур $-70-0^\circ\text{C}$ подтвердили предложенную структуру и показали, что при высоких температурах атом металла мигрирует по $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольцу [285]. — Прим. ред.

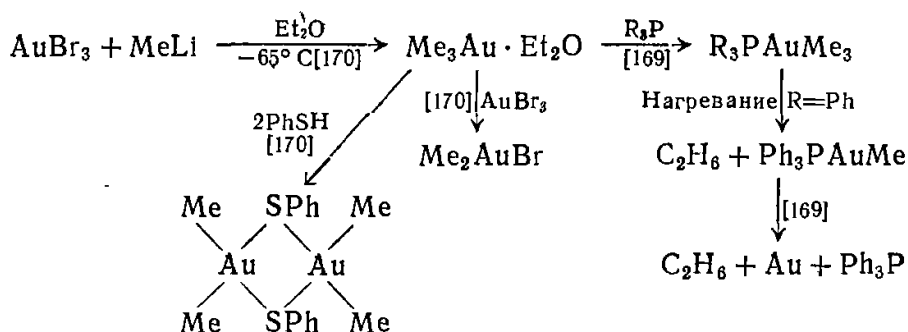
ствующих свободных радикалов $R^\cdot$. Так, фенильный радикал менее устойчив, чем бензильный; фенилсеребро разлагается при -18°C , в то время как кратковременное существование бензилсеребра зафиксировано только при -100°C [165]. Стирил- и изобутен-1-илсеребро относительно устойчивы и разлагаются при 0 и -30°C соответственно [165, 166]. Фенилсеребро было также выделено в неочищенном состоянии из реакции PhMgBr с AgCl . В сухом состоянии продукт взрывается [167].

3. *Комплексы золота.* В то время как алкильные и арильные комплексы меди и серебра известны только в состоянии окисления (I), золото образует производные как в состоянии окисления (I), так и (III).

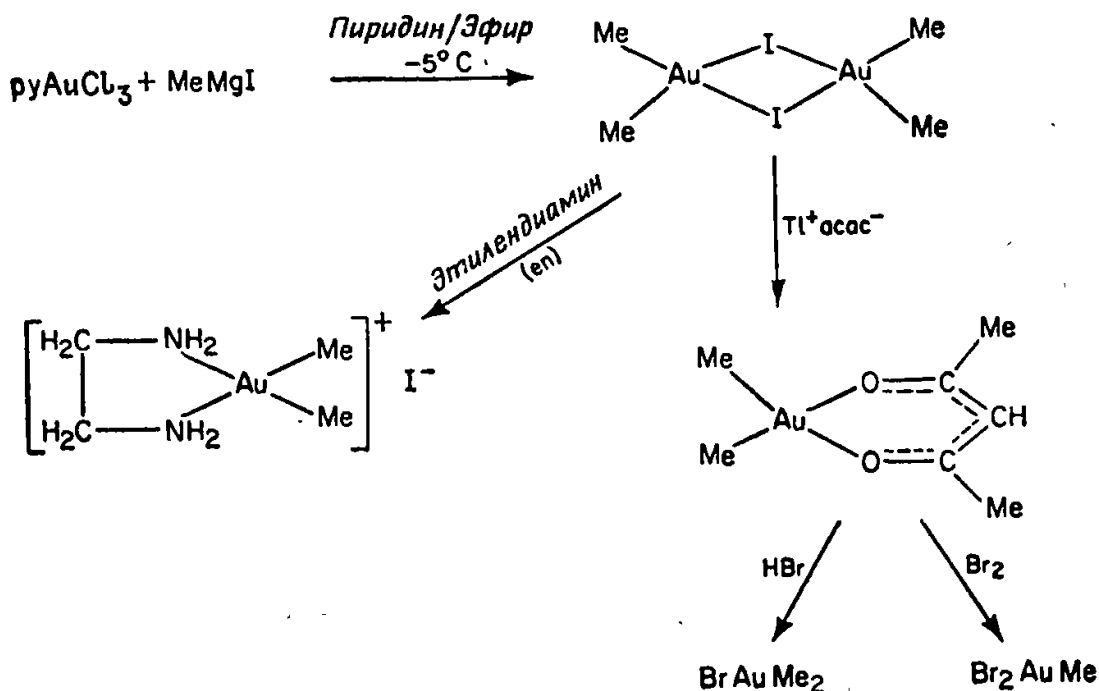
При взаимодействии комплексов RPh_3AuX с реактивами Гриньяра или лучше с литийорганическими реагентами получают бесцветные мономерные комплексы состава $\text{R}_3\text{PAuR}'$, где $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ или $\text{C}\equiv\text{CPh}$ [168]. Для одновалентного золота в этих комплексах типично координационное число два.

Из всех известных органических комплексов Au(III) менее всего исследованы алкильные производные. При взаимодействии бромида трехвалентного золота с метиллитием при -65°C образуется очень неустойчивое триметилзолото, вероятно, в виде эфира $\text{Me}_3\text{Au}\cdot 3\text{Et}_2\text{O}$. При -40°C из этой реакционной смеси на стенках сосуда выделяется металлическое золото в виде зеркала, а при более высоких температурах происходит быстрое разложение продукта с выделением этана и метана. При добавлении к эфиру триметилзолота при -80°C третичных фосфинов (Me_3P или Ph_3P) образуются устойчивые комплексы состава Me_3AuPR_3 [169].

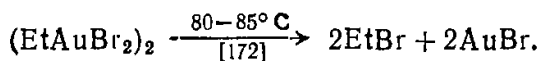
Исследование разложения $\text{Ph}_3\text{PAuMe}_3$ показало, что в газобразных продуктах обнаружен только этан и практически нет метана. Некоторые реакции комплексов триалкилзолота показаны на следующей схеме:



Химические свойства комплексов диметилзолота описаны в работе [171]; ниже приведены примеры некоторых реакций:

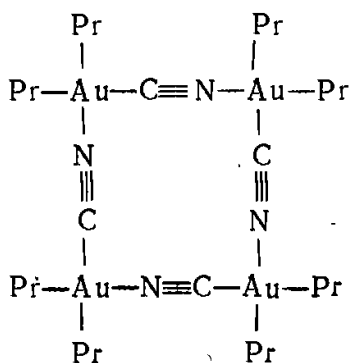


Аналогичным путем получают димер бромдиэтилзолота [172, 173]. Взаимодействие этого соединения с бромом в CCl_4 дает менее устойчивое дибромпроизводное $(\text{EtAuBr}_2)_2$ [172], которое количественно разлагается по реакции



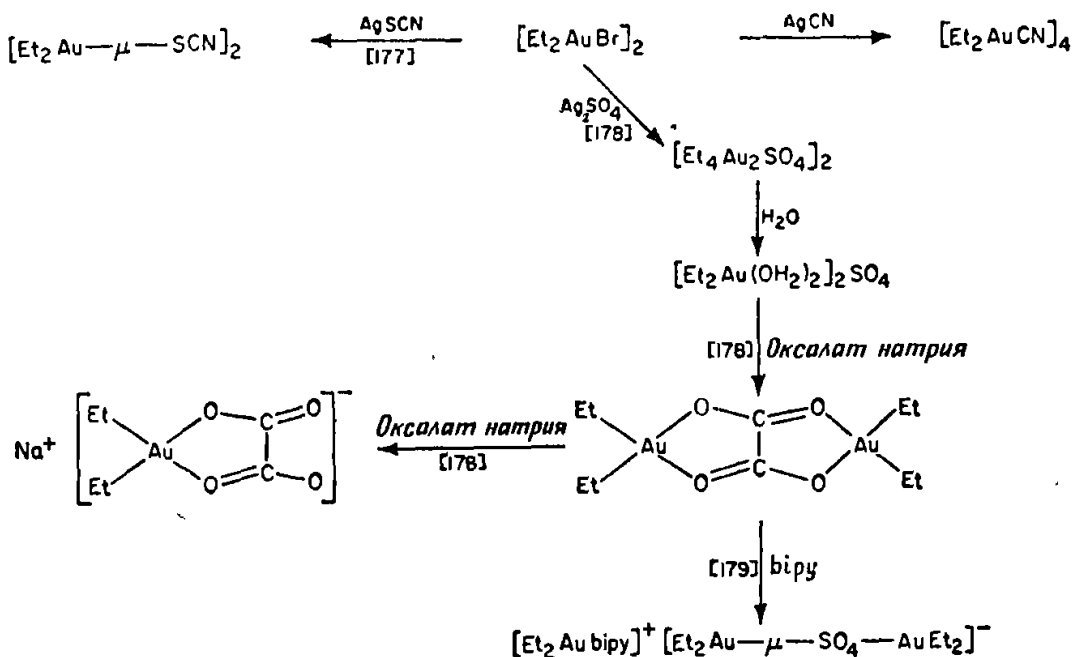
Кроме того, это соединение расщепляется этилендиамином с образованием комплексов $[\text{Au en}_2]\text{Br}_3$ и $[\text{Et}_2\text{Au en}]\text{Br}$, что, вероятно, указывает на его несимметричное строение $\text{Br}_2\text{Au}-\mu\text{-Br}_2-\text{AuEt}_2$. Подтверждением такой структуры служит также высокий дипольный момент $[5,5\text{Д} (18,15 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м})]$ аналогичного пропильного производного.

Как показали рентгеноструктурные исследования, тетрамерный комплекс циано(ди-*n*-пропил)золота имеет строение, изображенное на схеме 7.26a.



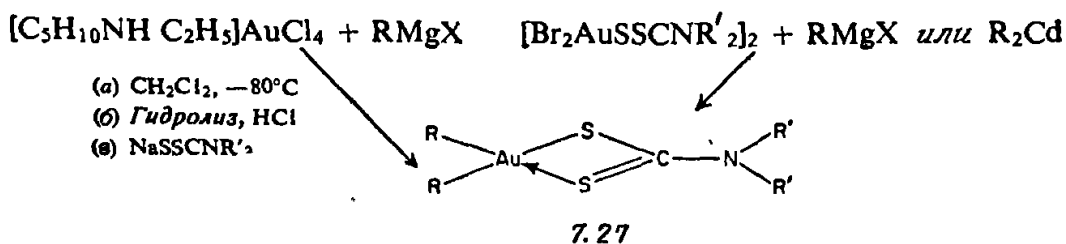
7.26a

Тетрамер циано(диэтил)золота [175], по-видимому, имеет аналогичную структуру. Известен ряд других диэтильных комплексов трехвалентного золота; их химические свойства приведены на рис. 63. Как правило, эти комплексы устойчивы при комнатной температуре, но взрываются при нагревании.



Р и с. 63. Некоторые диалкильные комплексы золота.

Получен ряд N,N-диалкилдитиокарбаматов диалкилзолота (III); найдено, что при использовании N-этилпиперидинтетрахлораурата выходы комплексов 7.27 составляет 60—80% [176]

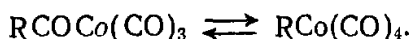


4. Комплексы арилзолота. Комплексы арилзолота (I) охарактеризованы плохо; упоминалось об очень неустойчивом соединении PhAuCl_2 [180]. Хлорное золото хлорирует бензол и восстанавливается при этом до хлорида одновалентного золота. Эта реакция замедляется при добавлении эфира или этилацетата; и если это сделано на промежуточной стадии реакции, то удастся выделить арилдихлоридзолота в виде светло-желтых кристаллов.

В воде PhAuCl_2 мало растворимо, но легко растворяется в водном растворе NaCl ; возможно, при этом образуется комплекс состава $\text{Na}^+[\text{PhAuCl}_3]^-$.

1.2. АЦИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

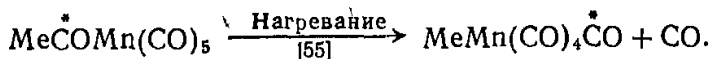
Ацильные комплексы переходных металлов $\text{M}-\text{COR}$ получают либо из ацилгалогенидов и металлоорганических анионов (ср. с алкилами, разд. I. 1, А), либо при карбонилировании некоторых карбонильных комплексов металлов, содержащих σ -связанные алкильные группы, $\text{M}-\sigma\text{-R}_h$. Реакция карбонилирования, как правило, обратима. При исследовании ИК-спектров и кинетики реакции некоторых алкильных производных тетракарбонила кобальта показано [181—183], что они находятся в равновесии с соответствующими ацилтрикарбонильными комплексами



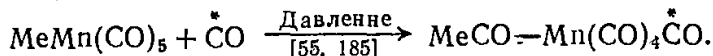
В общем случае ацильные комплексы $\text{M}-\text{COR}_h$ при $\text{R}_h = \text{аллил}$ термически более устойчивы, чем когда $\text{R}_h = \text{алкил}$.

А. КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛЬНЫХ И АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАКАРБЕНИЛА МАРГАНЦА *)

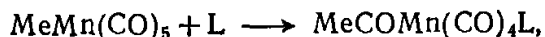
Реакции карбонилирования метилмарганецпентакарбонила и декарбонилирования ацетилмарганецпентакарбонила изучены подробно. При термическом разложении ацетилмарганецпентакарбонила, содержащего ^{14}C в CO -фрагменте ацетильной группы, газообразные продукты реакции не содержали радиоактивного углерода. Это наблюдение подтверждает следующую схему реакции:



Кроме того, ацетилмарганецпентакарбонил, полученный при взаимодействии метилмарганецпентакарбонила с ^{14}CO , не содержит меченого углерода в CO -фрагменте ацетильной группы, т. е. происходит реакция



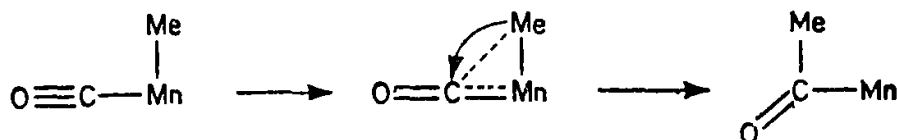
Из последнего наблюдения следует, что другие лиганды также должны вызывать внутримолекулярное карбонилирование системы $\text{Me}-\text{Mn}$. Например, изучена реакция



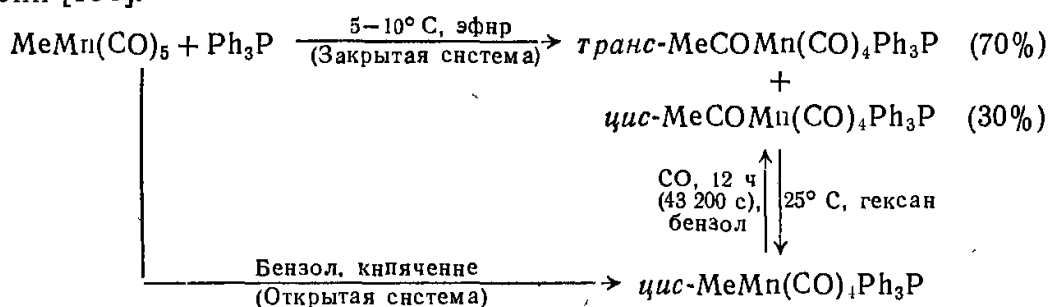
*) По реакциям координированных лигандов опубликован обзор [184].

где L = амины [186, 187] или Ph_3P [187—189]. Фосфиты $(\text{PhO})_3\text{P}$ дают и моно- и дизамещенные ацильные продукты $\text{MeCOMn}(\text{CO})_3\text{L}_2$ [189, 189a]. Присутствие в продуктах реакции карбонилирования *цис*- и *транс*-изомеров $\text{MeCOMn}(\text{CO})_4\text{L}$ показано с помощью ЯМР- и ИК-спектров. Спектры подтверждают также наличие поворотных изомеров в комплексах $\text{XCH}_2\text{COMn}(\text{CO})_5$, где $\text{X}=\text{F}$ или Cl [189б].

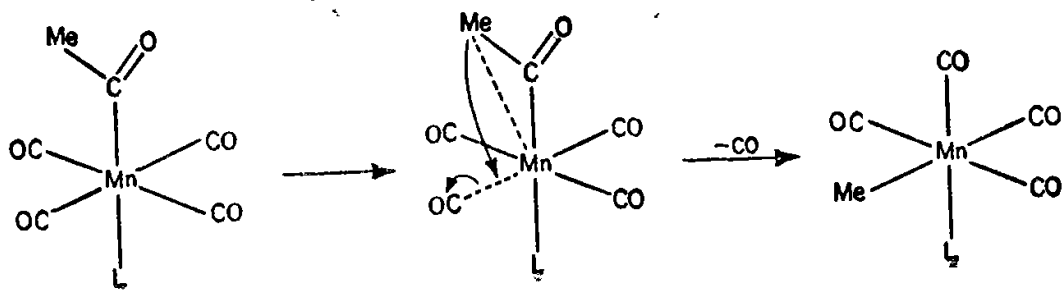
Изучение кинетики карбонилирования $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ окисью углерода [190], аминами и фосфинами [187] показало, что механизм реакции зависит от растворителя. В полярных растворителях (S) обычно образуются промежуточные частицы состава $\text{S}(\text{CO})_4\text{MnCOMe}$ [190], в то время как в неполярных растворителях имеет место ассоциативный механизм, включающий образование семикоординационных промежуточных комплексов [190]. В том и в другом случае считают, что реакция ацилирования протекает путем атаки метильной группой атома углерода карбонильного лиганда и что разрыв связи $\text{Me}-\text{Mn}$ является стадией, определяющей скорость реакции [187].



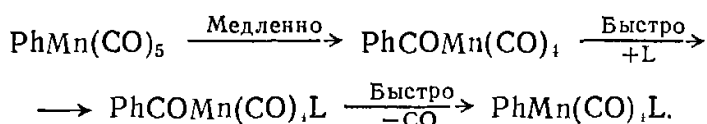
При подробном изучении реакции $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ с трифенилфосфином обнаружено существование следующих равновесий [191]:



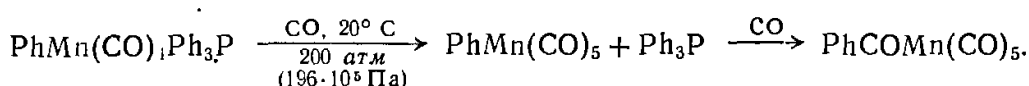
Наиболее простым механизмом образования *цис*- $\text{MeMn}(\text{CO})_4\text{Ph}_3\text{P}$ из *транс*- $\text{MeCOMn}(\text{CO})_4\text{Ph}_3\text{P}$ считают миграцию *цис*-метильной группы [188] по схеме



Хотя бензоилмарганецпентакарбонил декарбонируется легко [185], обратная реакция протекает с трудом. При взаимодействии $\text{PhMn}(\text{CO})_5$ с трифенилфосфином получается $\text{PhMn}(\text{CO})_4\text{Ph}_3\text{P}$; для этой реакции предложен механизм, включающий промежуточное образование неустойчивого бензоильного соединения [189]



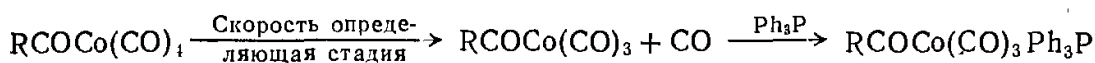
Кроме того, затрудненное карбонилирование связи Ph—Mn наблюдали при изучении следующей реакции [189]:



Комплексы $\text{RMn}(\text{CO})_4\text{Ph}_3\text{P}$ получают также из аниона $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Ph}_3\text{P}]^-$ [192]. При действии хелатных фосфинов и алкил- и арилфосфитов в $\text{PhMn}(\text{CO})_5$ происходит замещение двух карбонильных групп и образуется $\text{PhMn}(\text{CO})_3\text{L}_2$. Исследование ИК-спектров показало, что два монодентатных лиганда L находятся в комплексах в *транс*-положении.

Алкил- и арилкобальттетракарбонилы также легко реагируют с фосфинами, давая ацильные производные $\text{RCOCo}(\text{CO})_3\text{PR}$. Установлено, что фосфитные лиганды последовательно замещают карбонильные группы с образованием $\text{RCOCo}(\text{CO})_2\text{L}_2$ [193]. Как для комплексов кобальта, так и для комплексов марганца в условиях, когда фосфиновые лиганды замещают только одну группу CO , найдено замещение двух карбонильных групп на фосфитные лиганды. С увеличением числа фосфиновых лигандов ацильные и алкильные комплексы кобальта становятся более устойчивыми термически и к окислению [194].

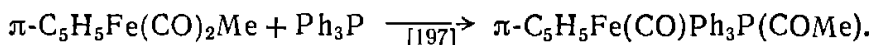
Исследование кинетики реакции замещения карбонильной группы в $\text{RCOCo}(\text{CO})_4$ на трифенилфосфин позволило предположить следующий механизм реакции [195]:



Было найдено, что скорость реакции увеличивается с повышением размера R и уменьшается с увеличением электроноакцепторных свойств R . Комплекс $\text{Me}_3\text{COCOCo}(\text{CO})_4$ легко получается из *трет*-бутилгипохлорита и $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. В этой реакции происходит внедрение окиси углерода по связи Co—C в $\text{Me}_3\text{COCOCo}(\text{CO})_4$ [196].

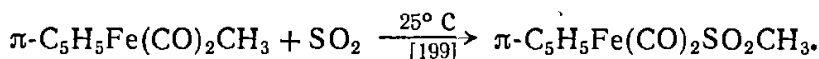
Б. РЕАКЦИИ, РОДСТВЕННЫЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЮ

Связи $M-R_h$ в π -циклопентадиенилметаллкарбонилалкилах также легко карбонилируются

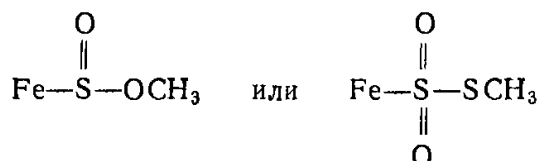


Ацильные комплексы вступают в реакцию декарбонилирования труднее, чем ацилмарганецпентакарбонил [198].

Интересно отметить, что наблюдали внедрение SO_2 по связи $Fe-R$, например

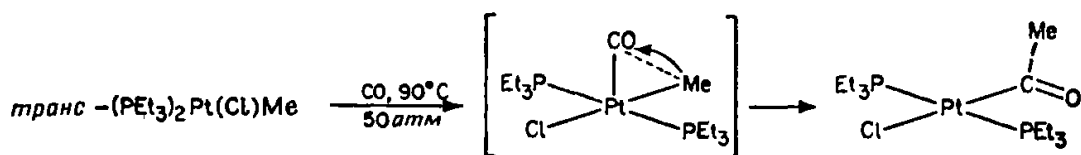


Из двух возможных структур этого соединения



на основании спектров ЯМР отдают предпочтение второй [199a].

Прямое карбонилирование окисью углерода комплексов, не содержащих карбонильных групп, показано на примере соединений $(PEt)_2M(X)R$, где $M = Pd$ или Pt , $X =$ галоген и $R =$ алкил [200]. Возможно, что реакция протекает через пятикоординационное переходное состояние

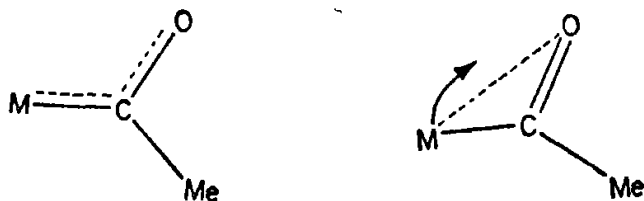


Плоские квадратные комплексы палладия менее устойчивы, чем комплексы платины; в соответствии с этим карбонилирование алкильных соединений палладия протекает легче, чем соответствующих производных платины.

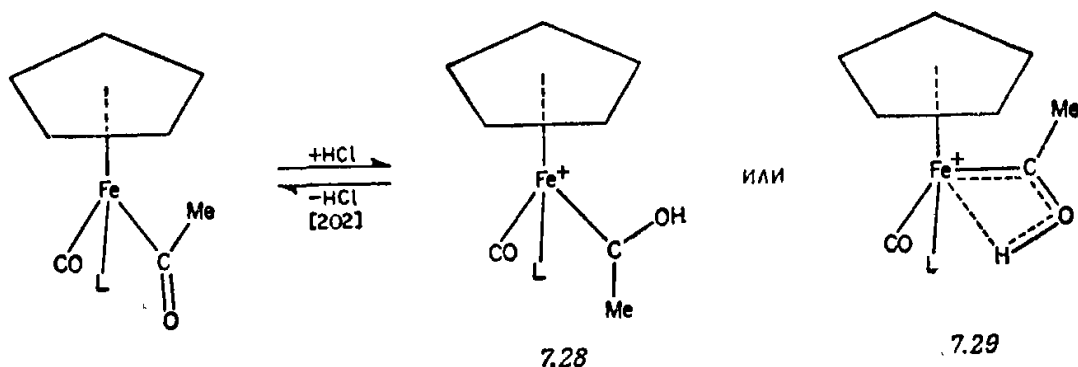
В. СВЯЗЬ МЕТАЛЛ — АЦИЛ

Частоты валентных колебаний кетонной группы $C=O$ в большинстве ацильных комплексов металлов понижены ($\sim 1650 \text{ см}^{-1}$) [53, 201] по сравнению с органическими кетонами ($\sim 1725 \text{ см}^{-1}$). Это может быть вызвано либо наличием

некоторой двоевязности между металлом и π -орбиталями группы $\text{C}=\text{O}$ или прямым взаимодействием металла с группой $\text{C}=\text{O}$

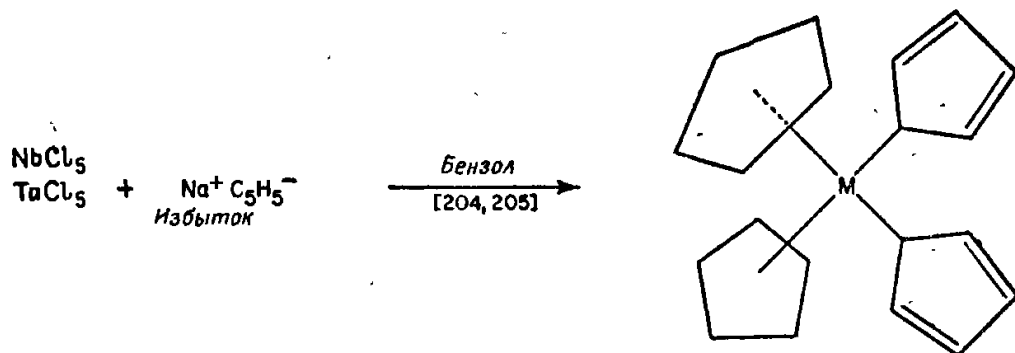


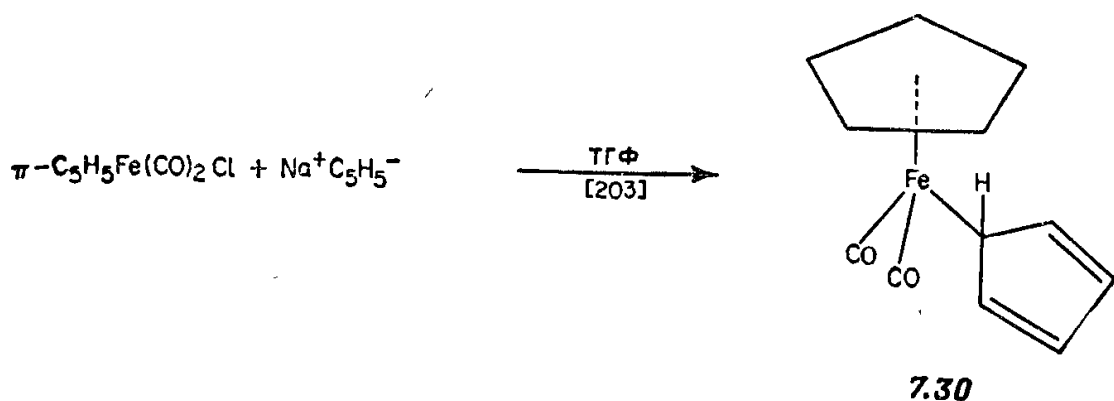
В любом случае следовало ожидать, что такая активированная карбонильная группа будет легко вступать во взаимодействие с электрофильными агентами. В соответствии с этим найдено, что комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{L})\text{COMe}$ легко протонируются HCl с образованием катионов, имеющих строение 7.28 или 7.29 [202].



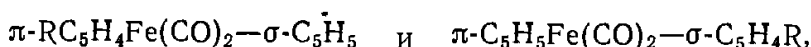
1.3. σ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

В σ -циклопентадиенильных комплексах переходных металлов циклопентадиенильный радикал выступает как одноэлектронный лиганд. σ -Циклопентадиенильные комплексы обычно получают из галогенидов металлов и циклопентадиенида натрия

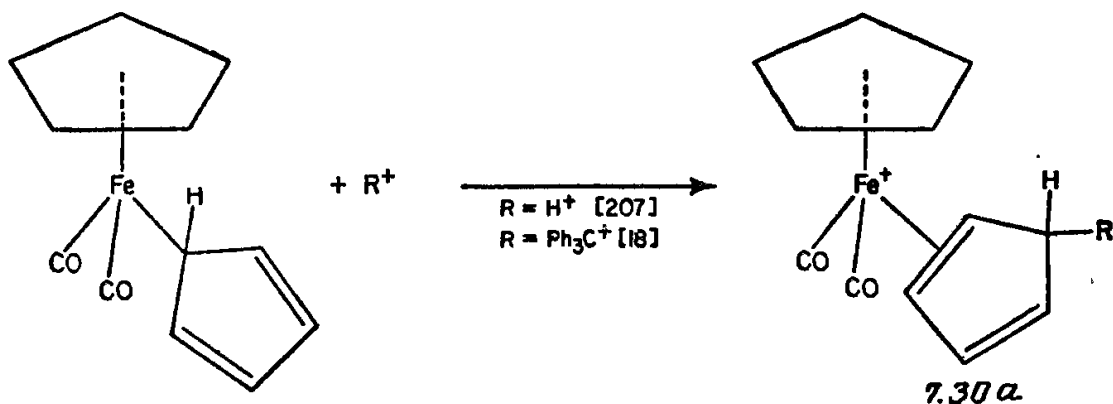




Структура комплекса 7.30 химически строго доказана выделением двух изомеров:

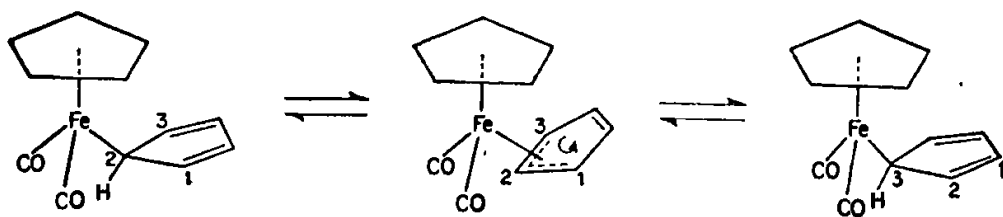


где $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [206], и образованием комплекса 7.30a при действии на него электрофильных агентов — протона или трифенилметильного катиона



Аналогичная реакция наблюдается для σ -аллильного соединения π -циклопентадиенилжелезодикарбонила. Интересная особенность этой молекулы состоит в том, что, хотя данные ИК-спектроскопии указывают на наличие σ -связанной циклопентадиенильной группы [3, 208], в ЯМР-спектре при комнатной температуре обнаружен только один сигнал от протонов σ -циклопентадиенильного лиганда. Однако ПМР-спектр этого соединения при температуре -80°C соответствует системе $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ от протонов σ -связанной C_5H_5 -группы (рис. 64). На основании этих результатов предполагают, что при комнатной температуре σ -связанное циклопентадиенильное кольцо участвует в быстром обмене с атомом металла по механизму внутримолекуляр-

ного вращения



Энергетический барьер обмена составляет 3—6 ккал/моль ($12,56 \cdot 10^3$ — $25,12 \cdot 10^3$ Дж/моль) [209, 209а]. Строение соединения 7.30 было подтверждено методом рентгеноструктурного

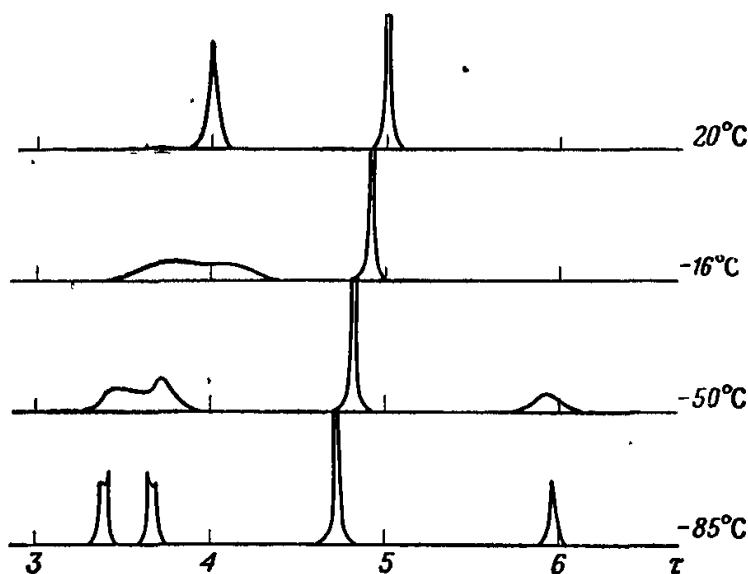


Рис. 64. Спектр ПМР $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ в эфирном растворе при различных температурах (сигналы растворителя не показаны).

анализа [209а]. Комплексы состава $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, где $\text{M} = \text{Nb}$ (фиолетово-голубой), Ta (красно-фиолетовый) или $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_3$ (красно-фиолетовый) [205], легко окисляются на воздухе. Комплексы ниобия и тантала парамагнитны (один неспаренный электрон).

II. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПЕРФТОРУГЛЕРОДНЫМИ ЛИГАНДАМИ*)

Известно большое число комплексов этого класса. Часто по своему составу они аналогичны соответствующим углеводород-

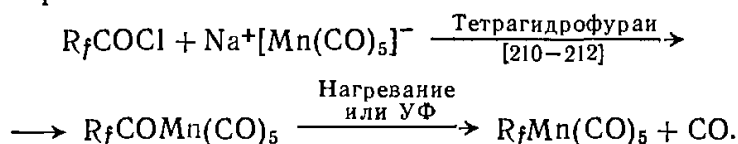
*) На эту тему опубликовав обзор [221].

ным производным, но почти всегда более устойчивы термически и к окислению. Эти комплексы, как правило, получают несколько иначе, чем соответствующие углеводородные соединения.

А. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

а. Синтез из перфторацилгалогенидов

Перфторацилгалогениды легко дают комплексы $M-COR_f$, из которых по реакции декарбонилирования получают перфторалкильные производные

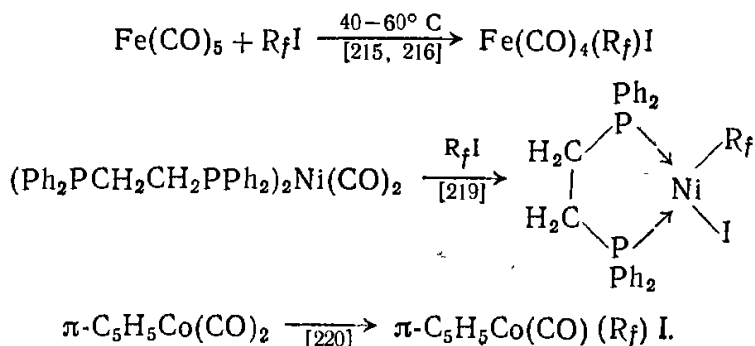


В некоторых случаях термическое декарбонилирование предпочтительнее, чем фотохимическое [51]. Этим методом были получены перфторацильные и перфторалкильные комплексы пентакарбонила марганца [210—214], пентакарбонила рения [210], карбонилы железа [51, 215, 216], карбонилы кобальта [211, 213, 217, 218] и комплексы, содержащие $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3$ -группу [51]. Перфторацильные производные получают также из ангидридов перфторкарбоновых кислот [213].

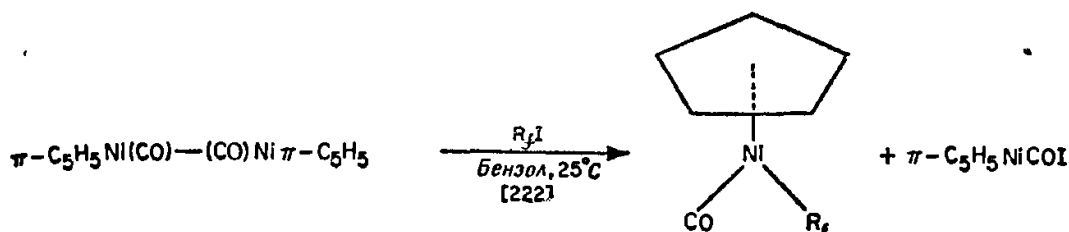
Перфторалкилгалогениды в отличие от алкилгалогенидов не дают перфторалкильных производных при взаимодействии с анионами карбонилы металлов.

б. Синтез из перфторалкилгалогенидов

Электроотрицательность перфторалкильных групп настолько велика, что перфторалкилгалогениды можно рассматривать до некоторой степени как псевдогалогенные соединения, молекулы которых содержат два различных галогена, например I и Cl. Эту аналогию в свойствах Стоун с сотрудниками продемонстрировали на примере реакции R_fX с карбонилами металлов

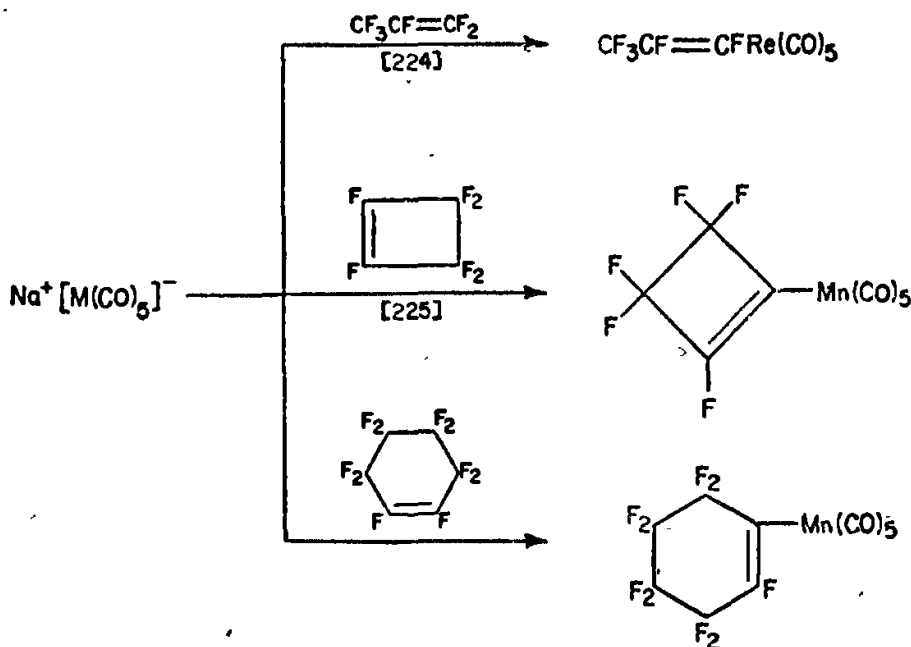
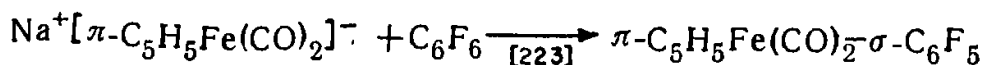


Подобно галогенам, перфторалкилгалогениды расщепляют связь металл — металл



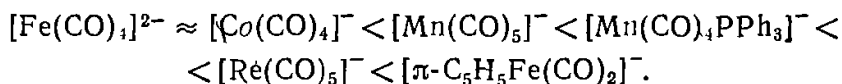
в. Синтез из перфторолефинов и родственных соединений

Перфторолефины в отличие от обычных олефинов очень чувствительны к действию нуклеофильных агентов. Природа образующихся продуктов зависит от последующих реакций карбаниона, который может либо отщепить ион фтора, либо присоединить электрофильную частицу; обычно такой частицей служит протон из растворителя. Там, где это возможно, в процессе реакции легко происходит аллильная перегруппировка. Анионы карбониллов металлов, будучи сильными нуклеофилами, реагируют с перфторолефинами (и даже с гексафторбензолом) с образованием перфторалкильных комплексов [223, 224]

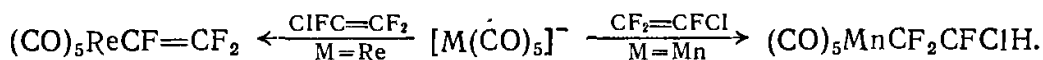


На основании относительной реакционной способности в реакции с перфторолефинами было показано [224], что

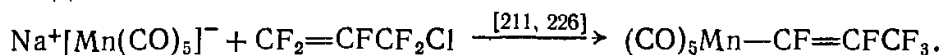
нуклеофильность анионов карбониллов металлов увеличивается в следующем ряду *):



Различие в нуклеофильности двух одинаковых по составу анионов наглядно демонстрируется их реакцией с хлортрифторэтиленом [225a]

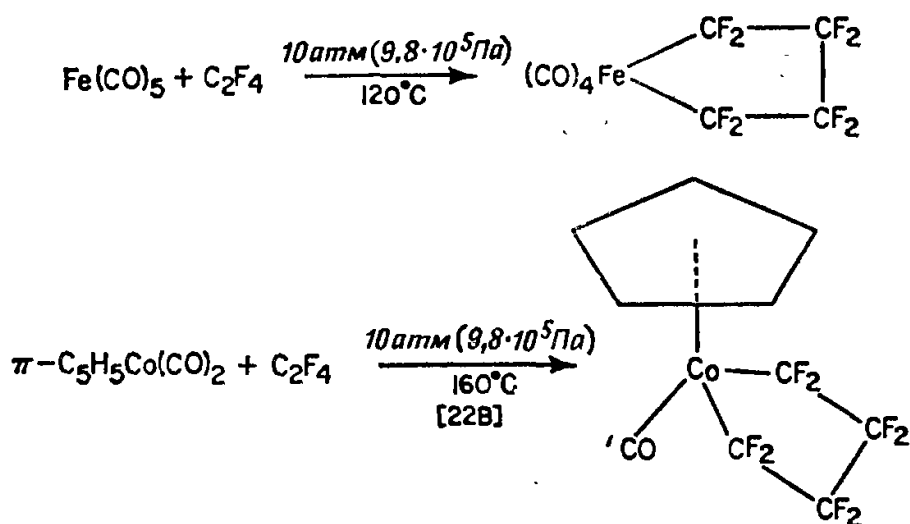


Из этой схемы хорошо видно, что в то время как анион $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ замещает ион хлора, его Mn-содержащий аналог не способен к этому и, по-видимому, присоединяется по двойной связи $\text{ClFC}=\text{CF}_2$ с промежуточным образованием карбаниона $[(\text{CO})_5\text{MnCF}_2\text{CFCI}]^-$, который далее вырывает протон из растворителя. С перфтораллилхлоридом в результате перегруппировки и потери иона хлора образуется перфторпропенильное производное

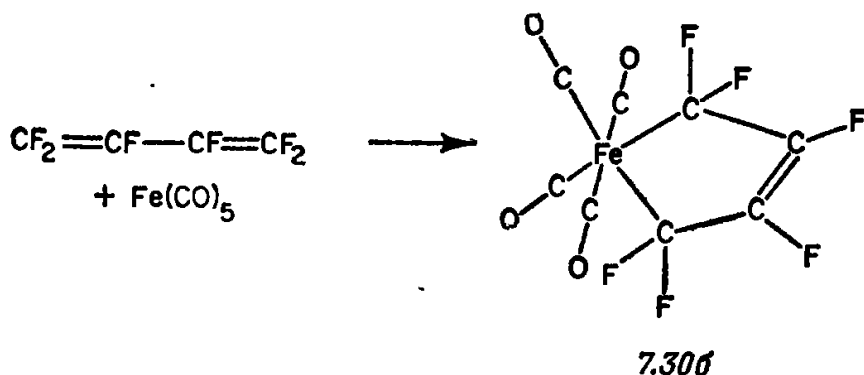


Перфторбутadiен легко реагирует с анионами $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ и $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ с образованием *цис*- и *транс*-перфторбутadiенильных комплексов $\text{M}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$: с гексафторбутином-2 анион $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ дает только уже известный комплекс с алленом $(\text{CO})_5\text{ReC}(\text{CF}_3)=\text{C}=\text{CF}_2$ [226a].

Фторолефины также реагируют с нейтральными карбонилами металлов с образованием гетероциклических систем



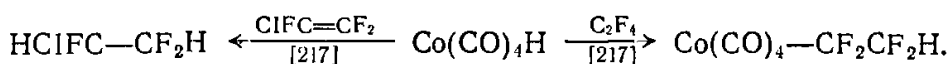
*) Количественно нуклеофильность анионов карбониллов металлов была измерена в работе Десси [286]. — Прим. ред.



Определена кристаллическая структура гетероциклического соединения 7.30б [228а].

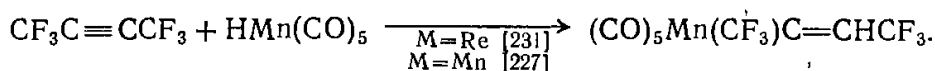
В случае карбонилгидридов переходных металлов возможно присоединение системы $\text{M}-\text{H}$ к олефину. Тетрафторэтилен дает производные $\text{M}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$; аналогично реагируют хлорфторолефины [227, 229—233].

В продуктах реакции с хлорфторолефинами обнаружены оба возможных изомера; кроме того, происходит восстановление олефина [217]



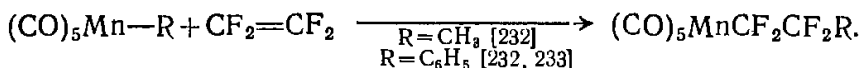
Гидрид $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ реагирует с C_2F_4 с образованием $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]^{3-}$ [234].

Наблюдали также присоединение $\text{M}-\text{H}$ -группы по тройной связи гексафторбутина-2



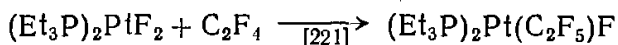
Несколько удивительно, что в этой реакции почти всегда образуется только *транс*-изомер.

Показано, что, помимо группы $\text{M}-\text{H}$, к фторолефинам присоединяются группы металл — алкил и металл — арил

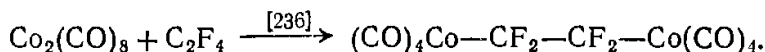


Присоединение $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ к $\text{ClFC}=\text{CF}_2$ дает один изомер — $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CFClMn}(\text{CO})_5$, а соединение $\text{CH}_3\text{CFClCF}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ не обнаружено в продуктах реакции [233].

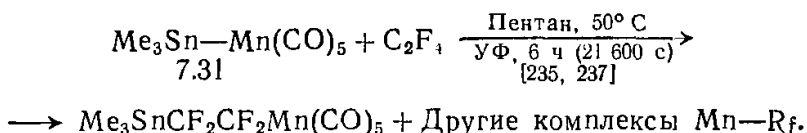
C_2F_4 присоединяется также к соединениям, содержащим связь $\text{M}-\text{F}$



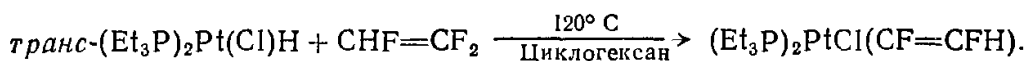
и связь металл — металл



Аналогичное присоединение по связи $\text{C}=\text{C}$ фторолефина происходит при реакции с комплексом 7.31, содержащим связь $\text{Sn}-\text{Mn}$:



Это сложная реакция; кроме основного продукта с низким выходом, получают фторалкильные соединения пентакарбонила марганца и, по-видимому, комплексы, содержащие мостиковые перфторвинильные группы $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ [237]. Необходимо подчеркнуть, что при реакции трифторэтилена с комплексом 7.31 с хорошими выходами образуются *цис*- и *транс*-изомеры 1,2-дифторвинилмарганецпентакарбонила $\text{CFH}=\text{CFMn}(\text{CO})_5$ [238]. Аналогичная реакция происходит с гидридом платины

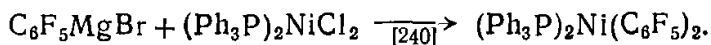


Трифторэтилен при 120°C реагирует с $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}$ с образованием перфторвинильного производного $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CF}=\text{CF}_2)$, а не продукта внедрения по связи $\text{Pt}-\text{H}$ состава $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})$; последний преимущественно образуется при проведении реакции в более мягких условиях [238a].

Перфторвинильный комплекс $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\sigma\text{-CF}=\text{CF}_2$ образуется с небольшим выходом при нагревании C_2F_4 под давлением с $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ [239]. Перфторвинильные комплексы никеля $(\text{Et}_3\text{P})\text{NiX}(\text{CF}=\text{CF}_2)$, где $\text{X} = \text{Br}$ или $\text{CF}=\text{CF}_2$, получены при взаимодействии $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ с перфторвинилмагнийбромидом [239a].

г. Синтез из перфторированных реактивов Гриньяра или соответствующих литийорганических соединений

Этот способ получения аналогичен методу, применяемому для получения σ -связанных металлуглеводородных комплексов. Примеры реакций приведены на рис. 65. Пентафторфениллитий чаще дает пентафторфенильные производные с хорошим выходом, чем пентафторфенилмагнибромид



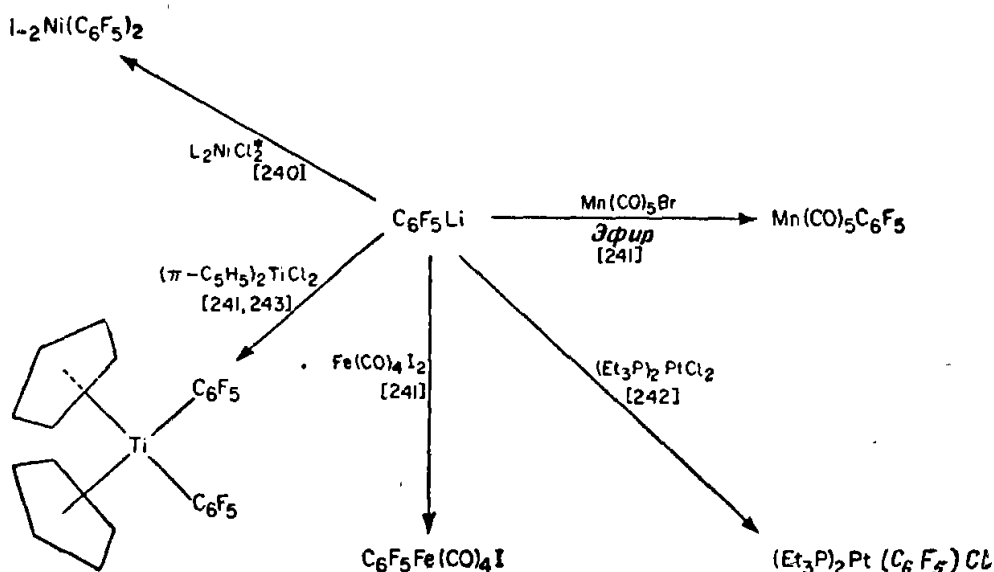


Рис. 65. Получение пентафторфенильных производных с использованием C_6F_5Li (В соединении, отмеченном звездочкой, L — третичные фосфины или бипиридил).

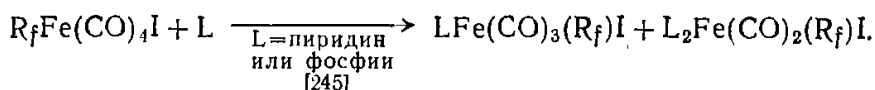
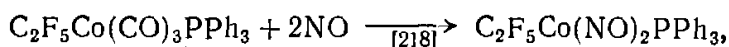
Б. СВОЙСТВА ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫХ И ПЕРФТОРАРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Наиболее поразительное свойство $M-\sigma-R_f$ -комплексов состоит в том, что они термически более устойчивы по сравнению с соответствующими углеводородными соединениями. Так, перфторалкильные и перфторарильные комплексы получены в тех случаях, когда соответствующие углеводородные соединения либо неизвестны, либо не могут быть выделены. В качестве примера относительной устойчивости этих типов комплексов можно сравнить соединения $CF_3Co(CO)_4$ и $CH_3Co(CO)_4$: перфторметильный комплекс перегоняется без разложения при $91^\circ C$, в то время как $CH_3Co(CO)_4$ устойчив только при низких температурах ($\sim -30^\circ C$). При термическом разложении перфторалкильных комплексов переходных металлов обычно образуются фторолефины, возможно также образование MF_x .

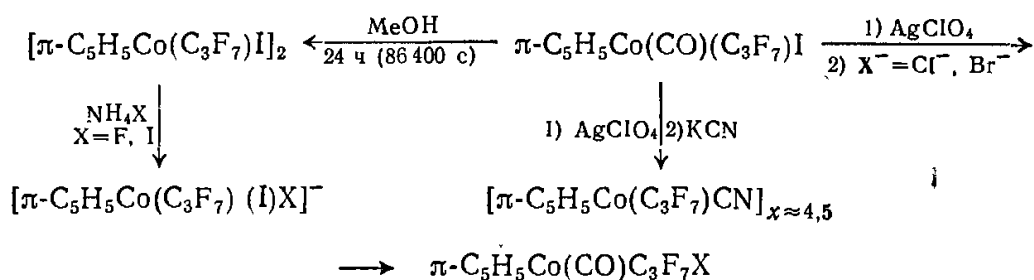
В общем случае пентафторфенильные комплексы устойчивее, чем перфторалкильные аналоги [241]. Увеличение силы связи металл — перфторарил, по-видимому, обусловлено подачей электронов металла на π^* -орбитали арильного лиганда, что приводит к повышению устойчивости перфторарильных комплексов. Это увеличение силы связи увеличивает кинетическую устойчивость соединения, поскольку при этом возрастает энергия, необходимая для диссоциации $M-R_f$ -связи.

Перфторуглеводородные σ -металлоорганические комплексы также более устойчивы по отношению к реакциям окисления, чем их углеводородные аналоги. Комплексы $M-R_f$ и $M-R_h$ различаются также устойчивостью к реакциям кислотного расщепления и летучестью — у фторуглеродных комплексов они выше.

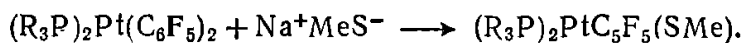
Интересно, что система металл — перфторуглерод с трудом вступает в реакции внедрения окиси углерода. Известна только одна реакция карбонилирования таких соединений; она протекает с низким выходом и в жестких условиях [244]. Инертность системы $M-R_f$ в реакции карбонилирования, возможно, обусловлена некоторой неустойчивостью R_fCO -группы. Поэтому группа R_f в значительной степени ведет себя как инертный к замещению галогенный лиганд; перфторалкилметаллкарбонилы замещают карбонильные лиганды, а не группы R_f



Как и следовало ожидать, перфторалкильные группы менее лабильны по сравнению с галогенными лигандами; примером могут служить некоторые реакции комплекса $\pi-C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)I$ [245a]



Деактивированный пентафторфенильный лиганд в этих комплексах не склонен вступать в нуклеофильные реакции по кольцу. Например, пентафторфенильные лиганды в комплексе платины 7.32 ($R = Et$) не взаимодействуют с метиллитием и метиламином. Более того, при взаимодействии аналогичного комплекса 7.32 ($R = Ph$) с анионом MeS^- происходит лишь замещение C_6F_5 -лиганда [242]



В. ПРИРОДА СВЯЗИ МЕТАЛЛ — ПЕРФТОРУГЛЕРОДНЫЙ ЛИГАНД

Комплексы переходных металлов с σ -связанными перфторуглеродными лигандами, вероятно, термодинамически неустойчивы из-за высокой энергии кристаллической решетки фторидов металлов. Возможно, относительно высокая термическая устойчивость $M-R_f$ -комплексов по сравнению с соответствующими комплексами $M-R_h$ связана с увеличением устойчивости связи $M-R_f$ к диссоциации. Относительное увеличение силы связи $M-R_f$, вероятно, обусловлено как увеличением прочности σ -связи, так и возможным появлением π -составляющей связи $M-R_f$ [246—248].

Относительно высокая электроотрицательность группы R_f вызывает увеличение силы связи $M-R_f$ по сравнению с $M-R_h$ по следующим причинам. Во-первых, это будет приводить к большему вкладу ионной структуры в связь $M-R_f$ и, как обсуждалось на стр. 279, увеличивать силу связи. Во-вторых, высокая электроотрицательность группы R_f по сравнению с R_h является причиной появления относительно более высокого положительного заряда на атоме металла в $M-R_f$ -соединениях. Следовательно, в этих комплексах d -орбитали испытывают некоторое сжатие, что приводит к уменьшению отталкивания между металлом и заместителями, связанными с α -углеродным атомом. Наконец, σ -орбитали металла, участвующие в образовании связи металл — углерод, будут несколько менее диффузны и вследствие этого приближены к размерам орбиталей углерода; это также должно приводить к увеличению устойчивости системы $M-R_f$. Однако имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно для того, чтобы показать относительное усиление σ - и π -составляющих при переходе от групп $M-R_h$ к $M-R_f$ -группам.

Кристаллические структуры комплексов $\pi-C_5H_5RhCO(C_2F_5)I$ [249], $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3CF_2CF_2CF_3$ [249a], $Fe(CO)_4(CF_2CF_2H)_2$ [249b], $[(CN)_5CoCF_2CF_2H]^{3-}$ [250], *цис*-($CFH=CF$) $Mn(CO)_5$ [250a], $CoPh_3P(CO)_3CF_2CF_3$ [250b] и $Fe(CO)_4(-CF_2CF=CF-CF_2-)$ были определены методом дифракции рентгеновских лучей; некоторые из них приведены на рис. 66. Имеются данные, которые указывают, что связь $M-R_f$ короче связи $M-R_h$ [249]. Структуры, изображенные на рис. 66, показывают также, что углы между связями $M-C-F$ и $M-C-C$ несколько больше обычных тетраэдрических углов.

Угол $Mo-C_1C_2$ в $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3CH_2CH_3$ также слишком большой [120° (2,094 рад)] [56] (см. 7.15). Это увеличение угла по сравнению с тетраэдрическим, очевидно, вызвано стерическим отталкиванием между заместителями у атома углерода C_1 и ор-

биталиями металла (β -эффект). Вероятно, в вышеприведенных $M-R_f$ -комплексах увеличение угла также вызвано отталкиванием групп CF_3 или CF_2H электронами, которые принимают участие в образовании π -связи $M-C_1$ [249]. Если это действительно

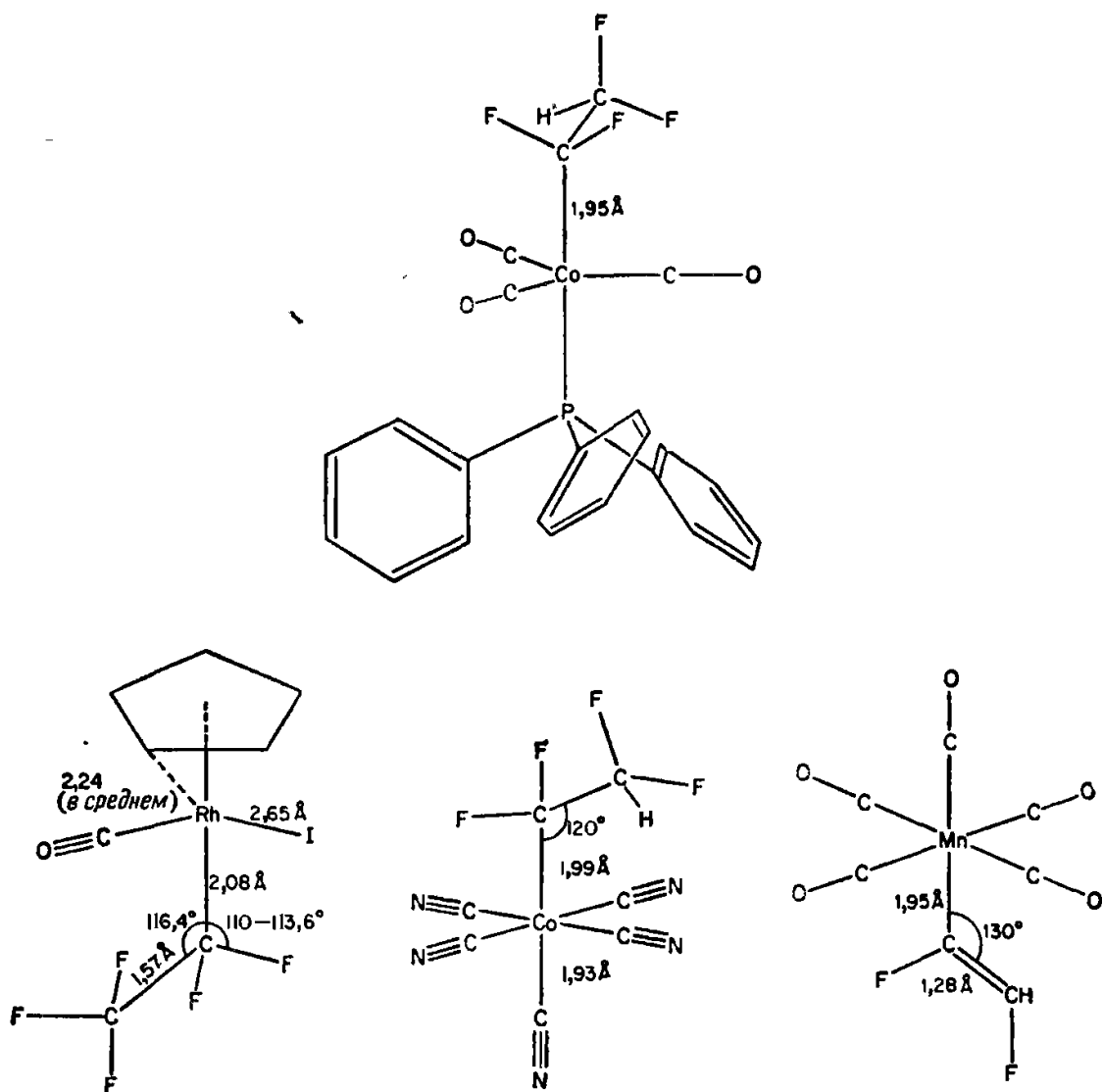


Рис. 66. Структуры комплексов с перфторуглеродными лигандами.

так, то углы $M-C_1C_2$ в комплексах $M-R_f$ должны быть больше, чем в аналогичных соединениях $M-R_h$ -типа. Расстояния и углы, найденные в соединении *цис*-($CFH=CF$) $Mn(CO)_5$ (рис. 66), не дают четких указаний на существование π -связи между атомом марганца и системой $CF=CFH$ [250a].

Исследование ИК-спектров $M-R_f$ -комплексов, например $(CO)_5MnCF_3$, показало, что частоты колебаний $C-F$ ниже приблизительно на 100 см^{-1} по сравнению с частотами этих групп в

CF_3X , где $\text{X}=\text{Cl}$ или I [246]. Эти данные согласуются с предположением авторов о некоторой двоевязности $\text{M}-\text{R}_f$; однако только при наличии сильной и укороченной $\sigma\text{-M}-\text{R}_f$ -связи могут быть ослаблены связи $\text{C}-\text{F}$ вследствие отталкивания атомов фтора заполненными d -орбиталями металла π -симметрии, и тогда для объяснения наблюдаемых особенностей нет необходимости привлекать постулат о π -связи $\text{M}-\text{R}_f$. Понижение частоты $\text{C}-\text{H}$ -колебаний приблизительно на 60 см^{-1} обнаружено также в ИК-спектрах метильных комплексов металлов [251]. И наконец, считают, что в комплексах $\text{R}_f\text{Mn}(\text{CO})_5$ лиганд CO , находящийся в *транс*-положении по отношению к группе R_f , имеет более высокую кратность связи, чем можно было ожидать [247]. Из этих данных можно сделать вывод, что увеличение кратности связи означает уменьшение обратной подачи электронов от металла к карбонильному лиганду вследствие увеличения π -связывания с группой $\text{M}-\text{R}_f$.

Все рассмотренные доказательства устойчивости $\text{M}-\text{R}_f$ -комплексов являются предположительными, и в них пренебрегают такими важными характеристиками, как, например, относительные свободные энергии фторуглеродных и углеводородных радикалов. Следует подчеркнуть, что вообще мало известно об относительной важности отдельных факторов, влияющих на устойчивость комплексов переходных металлов, и что очень небольшие изменения в энергиях связи могут оказывать сильное влияние на термическую устойчивость.

III. АЦЕТИЛЕНИДНЫЕ И АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*)

Ацетиленидными или алкинильными называют такие комплексы, которые содержат σ -связанную с атомом металла группу $\text{C}\equiv\text{CR}$. Классификация этих комплексов проведена в соответствии с другими лигандами, связанными с металлом.

1) «Чистыми» ацетиленидами металлов называют те комплексы, которые содержат только металл и ацетиленидный или алкинильный лиганд, например $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{CR}$.

2) Комплексными ацетиленидами, например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CR})_6]$, называют соединения, в которых ацетиленидный или алкинильный лиганд является частью комплексного аниона переходного металла.

*) Различие между употреблением названия «ацетилениды» или «алкинилы» для лиганда $\text{C}\equiv\text{CR}$ неясно. Исторически ацетиленидами называли комплексы, которые, подобно мононатрийацетилениду NaC_2H , легко гидролизуются и, вероятно, «солеобразны». В противоположность этому название алкинилы было дано комплексам, содержащим σ -связанный лиганд $-\text{C}\equiv\text{CR}$, которые более похожи на алкильные комплексы металлов.

3) И наконец, к алкинильным относятся комплексы, в которых с атомом металла связаны также другие лиганды: третичные фосфины, π -циклопентадиенильный лиганд и т. п.

А. КОМПЛЕКСНЫЕ АЦЕТИЛЕНИДЫ

Примеры комплексов этого типа приведены в табл. 25 *). Из данных таблицы видно, что эти соединения по распространенности, окраске и магнитным свойствам очень похожи на соответствующие цианидные комплексы. Подобная близость свойств обусловлена тем, что цианидные и ацетиленидные анионы изоэлектронны и, по-видимому, связаны с металлом одинаковым

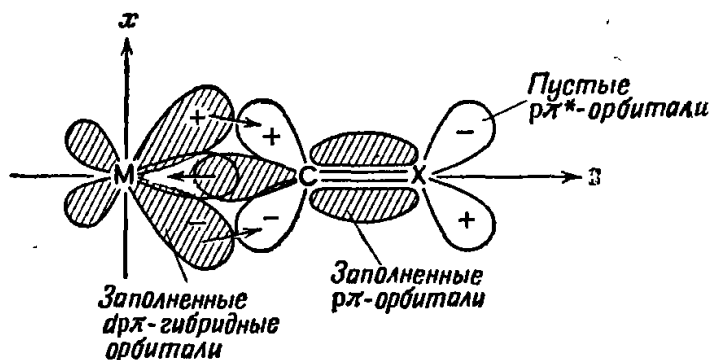


Рис. 67. Условное изображение связи в системах $M-C\equiv X$, где $X=O$, N или CR. Показана только π -связь в плоскости xz . Аналогичное перекрытие имеется в плоскости yz . Ср. с описанием связи M —Этилен (рис. 4).

способом. Как и следовало ожидать, оба лиганда обладают акцепторными свойствами так же, как и нейтральная молекула окиси углерода, с которой они изоэлектронны. Схематическое изображение связи в системах $M-C\equiv X$, где $X=O$, N или CR, представлено на рис. 67.

Различия в химическом поведении цианидных и ацетиленидных комплексов возникают из-за неустойчивости ацетиленидного лиганда к гидролизу. Алкинильные анионы — сильные основания; для получения большинства комплексов необходимо использовать неводные растворители, например жидкий аммиак. Тиоцианаты, нитраты металлов или комплексные цианиды растворимы в жидком аммиаке, однако при взаимодействии с ацетилендами щелочных металлов или комплексными ацетилендами они часто дают нерастворимые продукты, которые в ходе реакции выпадают в осадок.

Большинство комплексных ацетиленидов взрывчато и, как и следовало ожидать, более лабильно, а некоторые легко гидролизуются. Комплексы серебра и золота обычно чувствительны к

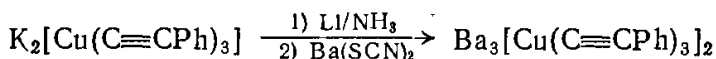
*) Опубликовано обзор работ по ацетиленидным комплексам [257].

Примеры анионных ацетиленидных комплексов ^а

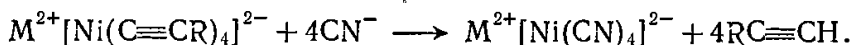
$K_3[Cr(C\equiv CH)_6]$ Оранжевый [252]	$M_2[Mn(C\equiv CR)_4]^b$ Розовый [253]	$M_4[Fe(C\equiv CR)_6]^b$ Желтый, диа- магнитный [254]	$M_4[Co(C\equiv CR)_6]^b$ Зеленый [255]	$M_2[Ni(C\equiv CR)_4]^b$ Желтый [256, 263]	$Ba_3[Cu(C\equiv CPh)_3]_2$ Коричневый [260]
	$K_3[Mn(C\equiv CH)_6]$ Темно-коричне- вый [253]	$K_3[Fe(C\equiv CH)_6]$ Коричнево-фиоле- товый, взрывается выше $-30^\circ C$ [254]	$M_3[Co(C\equiv CR)_6]^b$ Желтый [255]	$K_4[Ni(C\equiv CH)_4]$ Желтый [256]	$M_2[Cu(C\equiv CR)_2]$ Бесцветный [261]
					$M_2[Cu(C\equiv CR)_3]^b$ Бесцветный [261]
				$K_2[Pd(C\equiv CR)_2]^b$ Желтый [258]	$K[Ag(C\equiv CR)_2]^b$ Бесцветный [268]
				$K_2[Pt(C\equiv CR)_4]^b$ Бесцветный [259]	$K[Au(C\equiv CPh)_2]$ Бесцветный [269]
				$K_2[Pt(C\equiv CR)_2]^b$ Желтый [259]	$K_2[HC\equiv CAu-C\equiv C-AuC\equiv CH]$ Бесцветный [269]

^а $M = Na$ или K .^б $R = H$, Me или Ph .^в $R = H$ или Me .

действию света. Соединения вступают в реакции восстановления



и реакции замещения лигандов

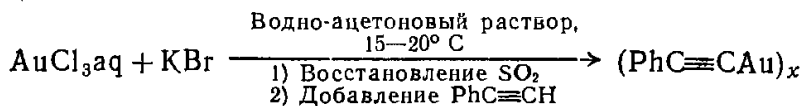


В отличие от цианидного ацетиленидный лиганд образует комплекс с кобальтом состава $M_4[Co(C\equiv CR)_6]$ и тетракоординированный комплексный анион с марганцем(II) состава $[Mn(C\equiv CR)_4]^{2-}$. Далее, в то время как известны комплексные цианиды меди состава $[Cu(CN)_x]^{(x-1)-}$ ($x=2, 3$ или 4), соответствующий ацетиленидный комплекс ($x=4$) неизвестен.

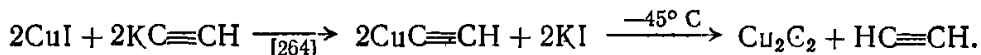
В большинстве случаев устойчивость комплексных ацетиленидов изменяется в зависимости от лиганда и уменьшается в следующем ряду: $R=Ph > H > Alk$. Большая устойчивость фенилэтинильных комплексов связана с увеличением силы связи $M-C$ как вследствие большей электроотрицательности фенила по сравнению с $-H$ или алкильной группой, так и вследствие большей возможности для делокализации отрицательного заряда фенильной группой. Таким образом, обратная подача электронов от металла на $p\pi$ -орбитали ацетиленидного лиганда выше, если R представляет собой Ph , чем если $R=H$ или алкил, где делокализация заряда затруднена. При взаимодействии $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ с $KC\equiv CR$ в жидком аммиаке по реакции диспропорционирования образуется соединение состава $K_2[Ni(C\equiv CR)_4]$ [257a].

Б. «ЧИСТЫЕ» АЦЕТИЛЕНИДЫ И АЛКИНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТАЛЛОВ

Ацетилениды M_2C_2 , где $M=Cu, Ag$ или Au , известны давно; все они взрываются. Сухой ацетиленид серебра особенно чувствителен к детонации. Соединения с алкинильными лигандами обычно более устойчивы и в некоторых случаях образуют дискретные молекулы. Известные комплексы этого типа приведены в табл. 26. Обычно комплексы получают прямым взаимодействием ацетилена с солью металла

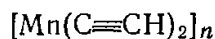


или используют соли щелочных металлов

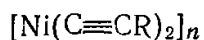


Большинство комплексов нерастворимо и не гидролизуются водой. Нерастворимость алкинилов металлов свидетельствует об

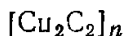
«Чистые» алкинильные и ацетиленидные комплексы металлов



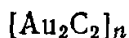
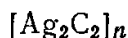
Черный [262]



Черный [263, 266]



Оранжевый [264]



[265, 269]



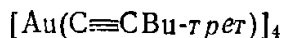
Черный [263]

Оранжево-желтый
[264, 267]

[268]



Желтый [269, 270]

Оранжево-красный
[271, 272]

Светло-желтый [270]

их полимерной природе. Строение фенилэтинилмеди определено методом рентгеноструктурного анализа [273] (рис. 68). Структура представляет собой бесконечную прямоугольную «трубку»

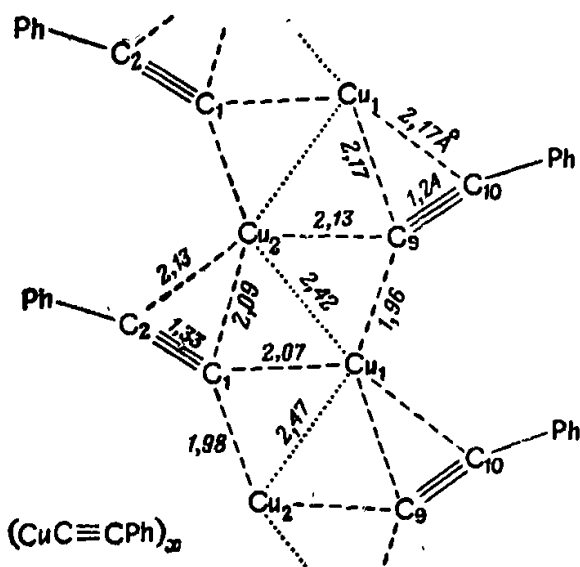


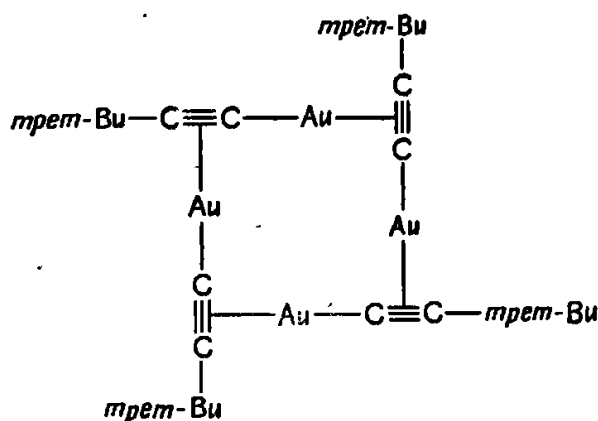
Рис. 68. Структура фенилэтинилмеди.

из атомов меди, находящихся на расстояниях связи металл—металл друг от друга и связанных с внешней стороны «трубки» с группами $\text{PhC}\equiv\text{C}-$. Каждая группа $\text{C}\equiv\text{CPh}$ образует σ -связь с одним атомом меди, симметрично π -связана с другим и несимметрично π -связана с третьим атомом меди. Для простоты на рис. 68 изображена только половина прямоугольной «трубки».

Комплексы $(\text{MC}\equiv\text{CR})_x$, где $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$ или Au , реагируют с аммиаком и третичными фосфинами. Эти

лиганды деполимеризуют указанные комплексы путем замещения межмолекулярных π -связей и образуют комплексы состава $\text{R}_3\text{PAuC}\equiv\text{CR}$ (разд. В, б). Аммиачные комплексы металлов легко теряют аммиак [262, 263, 267]. Фенилэтинильные комплексы золота с большинством лигандов реагируют легче, чем медные и серебряные аналоги, что свидетельствует о меньшей степени полимеризации. Найдено, что комплекс меди состава $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CВu-трет})]_n$ в бензоле октамерен ($n=8$) [271], в то время как для золота известен только тетрамерный трет-бутильный комплекс [270]. Для него предложена структура 7.33.

Кроме того, этот комплекс может быть также в нерастворимой полимерной форме

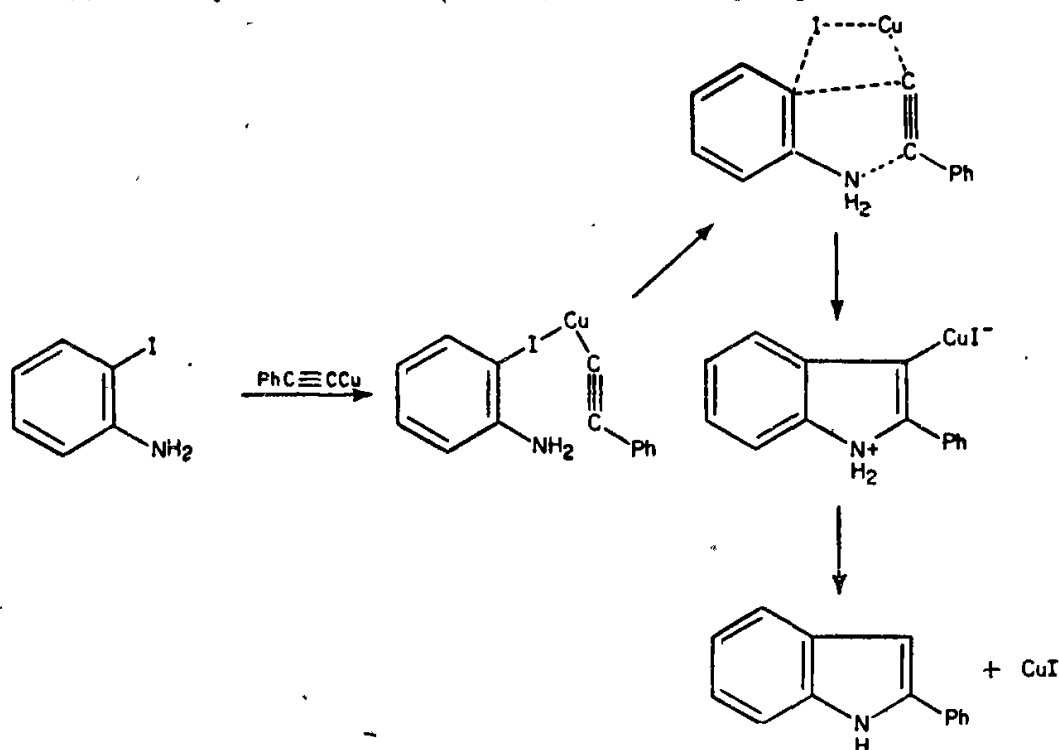


7.33

Объемистые *трет*-бутильные группы препятствуют высокой степени координации вокруг данного металла, и первоначально образующиеся олигомеры кинетически устойчивы по отношению к дальнейшей полимеризации, с чем связана, по-видимому, более низкая степень полимеризации *трет*-бутилэтинильных комплексов.

Относительная легкость деполимеризации алкинильных комплексов золота, очевидно, вызвана трудностью повышения координационного числа одновалентного золота выше двух [270].

Реакция фенилацетиленида Cu(I) с $n\text{-IC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ дает CuI и $n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh}$. Однако с *орто*-замещенными аминами происходит следующая необычная циклизация [274]:

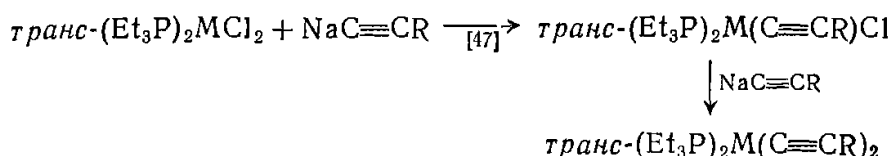


В. АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ И АНАЛОГИЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

С комплексами этого типа часто легче работать, чем с полимерными «чистыми» алкинильными комплексами; они легче растворимы и менее реакционноспособны.

а. Комплексы никеля, палладия и платины

Известен ряд алкинильных комплексов состава $(PR'_3)_2MR_2$ и $(PR'_3)_2MRX$, где $M = Ni, Pd$ или Pt , которые аналогичны алкильным и арильным комплексам соответствующих металлов, рассмотренным выше (разд. I. 1, Е). Их получают из соответствующих галогенидов и ацетиленидов щелочных металлов



При использовании алкинильных реактивов Гриньяра не удается добиться таких хороших выходов, как с производными щелочных металлов. Кроме того, реакция соединений нуль-валентных металлов $(Ph_3P)_4Pt$ с $BrC \equiv CPh$ также дает моноалкильные комплексы $(Ph_3P)_2Pt(C \equiv CPh)Br$ [46a].

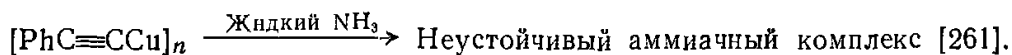
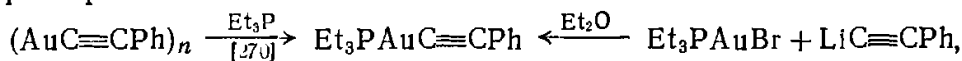
Алкинильные комплексы $M-C \equiv CR$ устойчивее соответствующих алкильных и арильных соединений; установлено, что устойчивость изменяется в следующем ряду: алкил < фенил < орто-замещенный фенил $\approx$ алкинил [37]. Примерами могут служить комплексы никеля, которые плавятся без разложения $(Et_3P)_2Ni(C \equiv CR)_2$, ($R = H$, т. пл. $36-36,5^\circ$ или $R = Ph$, т. пл. $149-151^\circ C$), и комплекс палладия $(Et_3P)_2Pd(C \equiv CPh)_2$ (т. пл. $162-164^\circ C$ с разл.), более устойчивый, чем соответствующий дифенильный комплекс. Фенилэтинильный комплекс $(Et_2PhP)_2Ni(C \equiv CPh)_2$ необычен тем, что присоединяет еще одну молекулу фосфина и образует красный кристаллический комплекс состава $(PEt_2Ph)_3Ni(C \equiv CPh)_2$.

Для комплексов платины $(Et_3P)_2Pt(C \equiv CR)_2$ найден следующий порядок увеличения устойчивости: $R = H < Me < Ph$ [15]. Частоты колебаний связи $C \equiv C$ во всех этих комплексах несколько ниже ($\sim 2100 \text{ см}^{-1}$), чем для дизамещенных ацетиленов ($2260-2190 \text{ см}^{-1}$) [275].

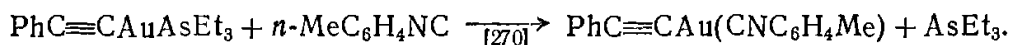
б. Комплексы меди, серебра и золота

Известно большое число комплексов состава $(LMC \equiv CR)_n$, где $M = Cu, Ag$ или Au ; L = донорные лиганды, такие, как третичные фосфины или амины. Эти комплексы получают либо при

взаимодействии с соответствующим лигандом «чистых» полимерных алкинилов металлов, или используют ацетиленид лития, например



Препаративным методом синтеза является также замещение одного донорного лиганда на другой



Измерения молекулярных весов криоскопическим методом указывают на различную степень ассоциации этих комплексов. Например, комплекс эмпирической формулы $\text{R}'_3\text{PCuC}\equiv\text{CR}$ димерен

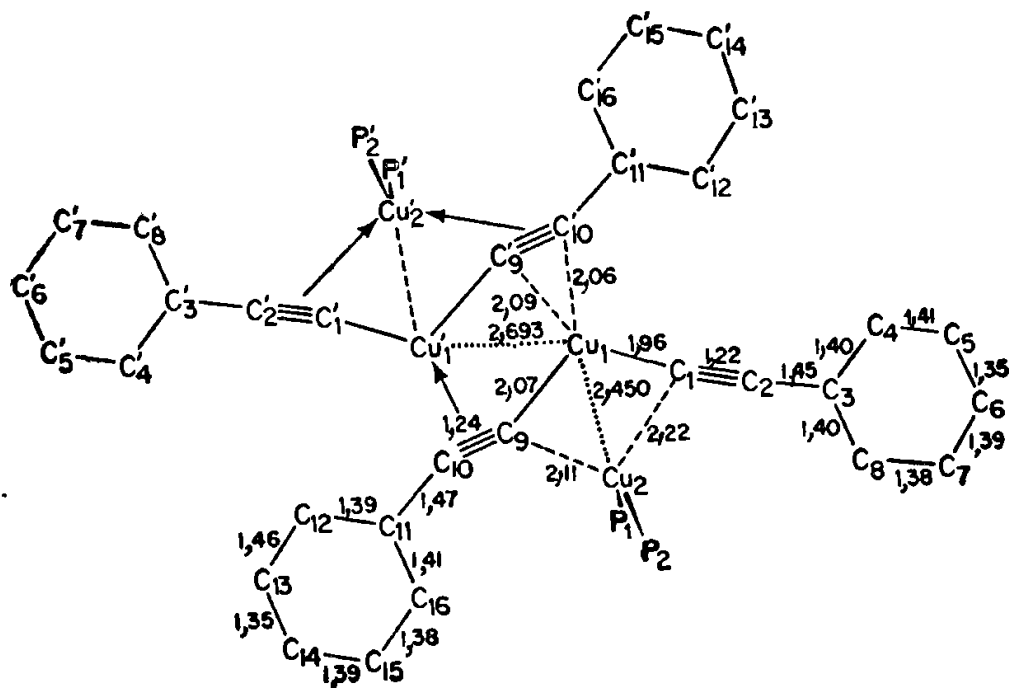


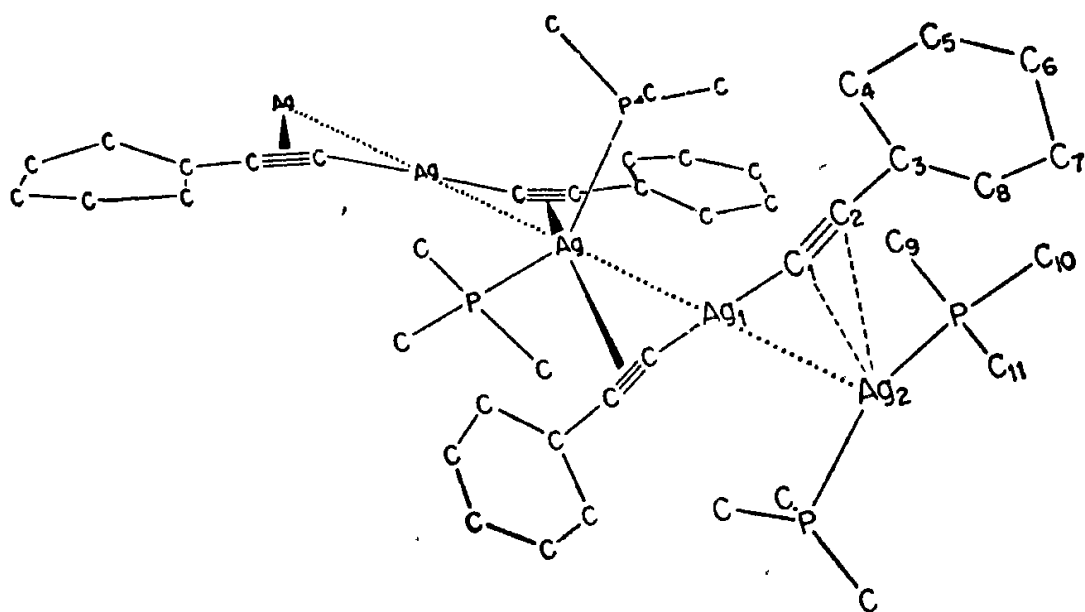
Рис. 69. Структура тетрамерного комплекса $(\text{PhC}\equiv\text{CCuPMe}_3)_4$.

в нитробензоле и гораздо в большей степени ассоциирован в бензоле; исключение составляет $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCuPPh}_3$, этот комплекс димерен в бензоле и мономерен в нитрометане [272]. Некоторые комплексы меди присоединяют еще одну молекулу третичного фосфина. Продукты реакции мономерны, например $\text{трет-Бу-C}\equiv\text{CCu}(\text{PMe}_3)_2$, и легко теряют дополнительную молекулу фосфина.

Структура тетрамерного комплекса $(\text{PhC}\equiv\text{CCuPMe}_3)_4$ определена методом дифракции рентгеновских лучей. Как видно из рис. 69, атомы меди имеют два различных окружения. За

исключением фосфиновых групп, которые лежат выше и ниже плоскости бумаги, структура почти плоская [276]. Измерения молекулярного веса (криоскопический метод) показали, что в растворе этот комплекс наряду с тетрамером содержит менее ассоциированные частицы [272].

Тетрамер имеет центр симметрии, лежащий между атомами Cu'_1 и Cu_1 . Нет оснований предполагать, что между атомами Cu'_1 и Cu_1 имеется химическая связь. Окружение атомов меди



Р и с. 70. Структура комплекса $(\text{PhC}\equiv\text{CAgPMe}_3)_x$.

в этом комплексе напоминает (за исключением концевых фосфиновых групп) строение полимерного комплекса состава $(\text{PhC}\equiv\text{CCu})_x$ (рис. 68). Если предположить, что между атомами Cu_1 и Cu_2 нет связи, то Cu_1 должен быть заряжен отрицательно и иметь треугольное расположение лигандов (C_1 , C_9 и $\text{C}'_9\equiv\text{C}'_{10}$); атом Cu_2 должен быть заряжен положительно и иметь тетраэдрическое расположение лигандов: P_1 , P_2 и две этинильные группы. В таком случае Cu_1 имеет 16-электронное окружение, а Cu_2 — 18-электронное. Однако если между Cu_2 и Cu_1 имеется координация за счет $3d_{xz}$ - или $3d_{yz}$ -орбиталей (показана точечной линией), то вакантная $4p_z$ -орбиталь атома Cu_1 становится занятой и молекулу в целом можно рассматривать как 18-электронный комплекс. Вероятно, $4p_z$ -орбиталь атома Cu_1 делокализована по всей плоской *тетракис*-фенилэтинильной системе. Следует подчеркнуть, что образующий две π -связи этинильный фрагмент $-\text{C}_9\equiv\text{C}_{10}-$ нелинеен; отклонение составляет 26° (0,455 рад).

Этильные комплексы серебра с третичными фосфинами более чувствительны к свету и действию воздуха, чем аналогичные соединения меди. В бензоле фенилэтинил(триметилфосфин)серебро димерно, но полимерно в кристаллическом состоянии (рис. 70). Структура этого полимера во многом аналогично структуре тетрамера $(\text{PhC}\equiv\text{SCuPMe}_3)_4$; например, можно различить анионный $(\text{PhC}\equiv\text{CAgC}\equiv\text{CPh})$ и катионный фрагменты (подобно атому Cu_2 на рис. 69): атом серебра координирован с

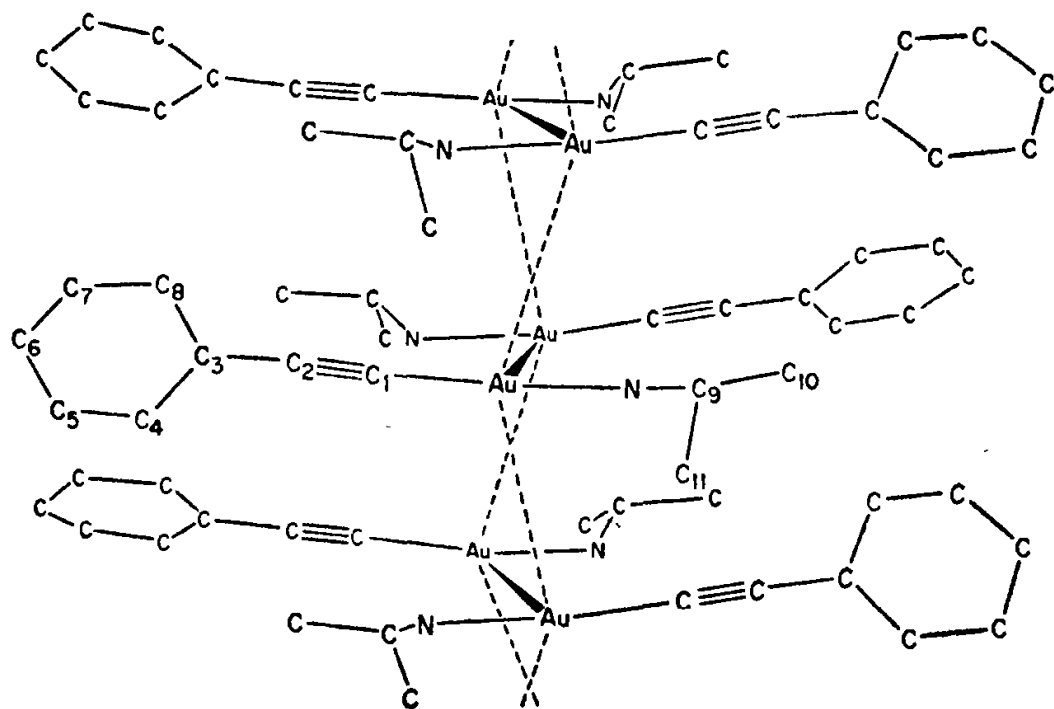


Рис. 71. Структура изопропиламинного комплекса фенилацетиленда золота.

двумя атомами фосфора и двумя этильными группами [277]; поэтому Ag_1 имеет 14-электронное окружение, а Ag_2 — 18-электронное. Довольно значительная степень связывания металл — металл ($\leftarrow\text{Ag}_2\rightarrow\text{Ag}_1\leftarrow\text{Ag}_2\rightarrow$) приводит к тому, что в итоге все атомы серебра подчиняются правилу инертного газа. Длина связи металл — металл [3,03 Å (0,303 нм)] сравнима с расстоянием между атомами в металлическом серебре [2,89 Å (0,289 нм)]; таким образом, взаимодействие металл — металл в данном случае, по-видимому, меньше, чем между Cu_1 и Cu_2 (рис. 69), где расстояние между атомами меди [2,45 Å (0,245 нм)] заметно короче, чем в металлической меди [2,56 Å (0,256 нм)].

Исследование реакции замещения лигандов в комплексах $(\text{RC}\equiv\text{CAuL})_n$ показало, что сила связи лигандов с металлом уменьшается в следующем ряду: $\text{L}=\text{PEt}_3>\text{P}(\text{OPh})_3>>n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC}>\text{AsEt}_3>\text{SbEt}_3>\text{NH}_3$, первичные и вторичные ами-

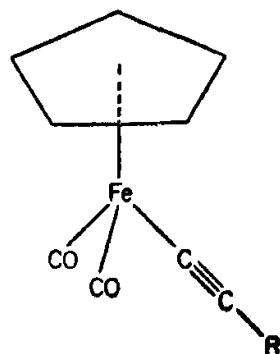
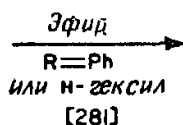
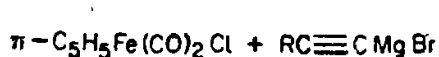
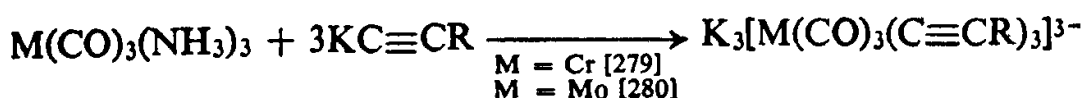
ны > третичные амины. Было найдено, что комплексы с серусодержащими лигандами очень неустойчивы [270]. Все комплексы состава $(RC\equiv CAuL)_n$ имеют в ИК-спектре частоты колебаний $C\equiv C$ -связи в узком интервале $2107\text{--}2135\text{ см}^{-1}$. Эти частоты повышены по сравнению со свободным лигандом, что свидетельствует о слабой π -связи золота с системой $C\equiv C$; все комплексы, за исключением аминных, в бензоле мономерны.

Комплексы $PhC\equiv CAu(\text{Амин})$, как правило, неустойчивы и диссоциируют с потерей амина. Они умеренно растворимы; при определении молекулярных весов *n*-октиламинных комплексов была отмечена некоторая ассоциация молекул (в пределах 2,6—4,1) в бензольных растворах [270].

Структура изопропиламинного комплекса, определенная методом рентгеноструктурного анализа, показана на рис. 71. Расстояния металл — металл [3,27 и 3,72 Å (0,327 и 0,372 нм)] значительно больше, чем в металлическом золоте [2,88 Å (0,288 нм)], и, таким образом, нет причин считать, что металл образует больше двух ковалентных связей. Ассоциация в кристалле не может быть вызвана только дипольным взаимодействием, так как все комплексы, за исключением азотсодержащих, мономерны в растворе; по-видимому, она обусловлена наличием водородных связей между NH_2 -группой одного мономера и этинильной группой другого. Обсуждаются другие возможности образования связи [278].

в. Смешанные комплексы

Алкильная группа образует устойчивые комплексы с рядом π -циклопентадиенильных и карбонильных соединений.



π -Циклопентадиенильные комплексы термически устойчивы приблизительно до 120°C . Они медленно окисляются на воздухе; связь $Fe\text{—}C$ расщепляется при действии HCl с образованием соответствующего хлорида и ацетилена [281].

ЛИТЕРАТУРА

1. Крицкая И. И., Усп. химии, **35**, 393 (1966).
- 1a. Sinn H., Oppermann G., *Angew. Chem.*, **78**, 986 (1966).
2. De Liefde-Meijer H. J., Janssen M. J., *Chem. and Ind.*, **1960**, 119; de Liefde-Meijer H. J., Janssen M. J., Van der Kerk G. J. M., *Rec. trav. chim.*, **80**, 831 (1961).
3. Piper T. S., Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956).
4. Summers L., Uloth R. H., Holmes A., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3604 (1955); **76**, 2278 (1954).
5. Altman J., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5654.
6. King R. B., Bisnette M. B., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 15 (1964).
- 6a. Несмеянов А. Н., Чаповский Ю. А., Половянюк И. В., Макарова Л. Г., *J. Organomet. Chem.*, **7**, 329 (1967).
7. Green M. L. H., Sanders J. R., *Z. Naturforsch.*, in press.
8. King R. B., Bisnette M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5694 (1964).
9. Chatt J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5075.
10. Ariyaratne J. K., Green M. L. H., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2976.
11. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 189.
12. Heck R. F., Breslow D. S., in «*Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*», ed. S. Kirschner, Macmillan, New York, 1961, p. 281.
13. Heck R. F., Breslow D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4023 (1961).
14. Hieber W., Wagner G., *Z. Naturforsch.*, **12b**, 478 (1957).
15. Chatt J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 4020.
16. Fischer E. O., Maasböl A., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **3**, 380 (1964).
17. Mills O. S., Redhouse A. D., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **4**, 1082 (1965).
18. Green M. L. H., Ishaq M., *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1508, see also Jolly P. W., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5044 (1966).
19. King R. B., Bisnette M. B., Fronzaglia A., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 256 (1965).
20. Muetterties E. L., *Inorg. Chem.*, **4**, 1841 (1965).
21. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 58 (1963).
22. Chatt J., Davidson J. M., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 843.
- 22a. Green M. L. H., Stear A. N., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 230 (1963).
23. Cousins M., Green M. L. H., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 889.
24. Ariyaratne J. K. P., Green M. L. H., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1.
25. Hill E. A., Richards J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3840 (1961).
26. Rosenblum M., *Chemistry of the Iron group Metallocenes: Part I*, Interscience, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1965.
27. Robinson S. D., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4806.
28. Robinson S. D., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5002.
29. Mahler J. E., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3955 (1963).
30. Jones D. A. K., Pettit R., communication in *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **125**, 89 (1965).
31. Ariyaratne J. K. P., Green M. L. H., Ishaq M., Swanwick M. G., unpublished observations.
32. Green M. L. H., Ariyaratne J. K. P., Bierrum A. M., Ishaq M., Prout C. K., *Chem. Comm.*, **1967**, 430.
33. Kleiman J. P., Dubeck M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1544 (1963).
34. La Placa S. J., Ibers J. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 778 (1965).
35. Bailey N. A., Jenkins J. M., Mason R., Shaw B. L., *Chem. Comm.*, **1965**, 237.
36. Jaffe H. H., Doak G. O., *J. Chem. Phys.*, **21**, 196, 1118 (1953); Jaffe H. H., *ibid.*, **22**, 1462 (1954), and references therein.
- 36a. Mills O. S., Redhouse A. D., *Chem. Comm.*, **1966**, 814.

366. Lau C. Lu., *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **84**, 429 (1965).
37. Chatt J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1718.
38. Chatt J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 705.
39. Gray H. B., Ballhausen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
40. Saito T., Uchida Y., Misono A., Yamamoto A., Morifuji K., Ikeda S., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5198 (1966); Wilke G., Herrmann G., *Angew. Chem.*, **78**, 591 (1966); *Internat. Edn.*, **5**, 581 (1966).
41. Cope A. C., Siekman R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3272 (1965).
- 41a. Cope A. C., Kliegman J. M., Friedrich E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 287 (1967).
42. Maitlis P. M., Stone F. G. A., *Chem. and Ind.*, **1962**, 1865.
43. Calvin G., Coates G. E., *Chem. and Ind.*, **1958**, 160.
44. Calvin G., Coates G. E., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2008.
45. Doyle J. R., Hutchinson J. H., Baenziger N. C., Tresselt L. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2768 (1961).
46. Kistner C. R., Hutchinson J. H., Doyle J. R., Storlie J. C., *Inorg. Chem.*, **2**, 1255 (1963).
- 46a. Ugo R., Cariati F., Monica G. L., *Chem. Comm.*, **1966**, 868; Cook C. D., Bennet M. A. et al., **1965**, 395.
466. Jauhal G. S., *Canad. Chem. Soc.*, **45**, 301 (1967).
47. Chatt J., Shaw B. L., *Chem. and Ind.*, **1959**, 675; *J. Chem. Soc.*, **1961**, 285.
48. Owston P. G., Rowe J. M., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 8411.
- 48a. Chatt J., Underhill A. E., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2088.
486. Fritz H. P., Schwarzhans K. E., *J. Organomet. Chem.*, **5**, 283 (1966).
- 48в. Dewhirst K. C., *Inorg. Chem.*, **6**, 319 (1966).
- 48г. Baird M. C., Lawson D. N., M'ague J. T., Osborn J. A., Wilkinson G., *Chem. Comm.*, **1966**, 129; Bennett M. A., Milner D. L., *ibid.*, **1967**, 581.
- 48д. Collman J. P., Roper W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 180 (1966).
- 48e. Mango F. D., Dvoretzky I., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1654 (1966).
- 48ж. Chock P. B., Halpern J., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3511 (1966).
- 48з. Chatt J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1836.
- 48и. Chatt J., Garforth J. D., Rowe G. A., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1834.
49. King R. B., Bisnette M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1267 (1964).
50. Beck W., Nitzschmann R. E., Neumair G., *Angew. Chem.*, **76**, 346 (1964).
51. King R. B., Bisnette M. B., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 15 (1964).
52. Green M. L. H., Ishaq M., Mole T., *Z. Naturforsch.*, **20b**, 598 (1965).
53. King R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1918 (1963).
54. King R. B., *Inorg. Chem.*, **2**, 531 (1963).
55. Coffield T. H., Kozikowski J., Closson R. D., *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.*, **13**, 126 (1959).
- 55a. King R. B., Bisnette M. B., *Inorg. Chem.*, **5**, 306 (1966); King R. B., Bisnette M. B., Fronzaglia A., *J. Organomet. Chem.*, **5**, 341 (1966).
56. Bennett M. J., Mason R., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 273.
57. McCleverty J. A., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4096.
- 57a. King R. B., *Inorg. Chem.*, **5**, 82 (1966); Yamazaki H., Hagihara N., *Bull. Soc. Chem. (Japan)*, **38**, 2212 (1965).
576. Yamazaki H., Nishido T., Matsumoto Y., Sumida S., Hagihara N., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 86 (1966).
58. Hieber W., Braun G., *Z. Naturforsch.*, **14b**, 132 (1959).
59. King R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1922 (1963).
60. Hieber W., Vohler O., Braun G., *Z. Naturforsch.*, **13b**, 192 (1958).
61. Bor G., Markó L., Markó B., *Chem. Ber.*, **95**, 333 (1962).

62. Dent W. T., Duncanson L. A., Guy R. R. G., Reed H. W. B., Shaw B. L., Proc. Chem. Soc., 1961, 169.
63. Kettle S. F. A., Khan I. A., Proc. Chem. Soc., 1962, 82.
64. Ibekwe S. D., Newlands M. J., Chem. Comm., 1965, 114.
- 64a. Wright D., Chem. Comm., 1966, 197.
65. Aylett B. J., Campbell J. M., Chem. Comm., 1965, 217.
66. Chalk A. J., Harrod J. F., J. Am. Chem. Soc., 87, 1133 (1965).
67. Gorsich R. D., J. Am. Chem. Soc., 84, 2486 (1962).
68. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Хандожко В. Н., ДАН СССР, 156, 383 (1964).
69. Parshall G. W., J. Am. Chem. Soc., 86, 361 (1964).
- 69a. Patil H. R. H., Graham W. A. G., Inorg. Chem., 5, 1401 (1965); Cardin D. J., Lappert M. F., Chem. Comm., 1966, 506; Patmore D. J., Graham W. A. G., Inorg. Chem., 5, 1405 (1966); Bush M. A., Woodward P., Chem. Comm., 1967, 166.
70. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И., Вышинский Н. Н., ДАН СССР, 156, 1121 (1964).
71. Giannini U., Cesca S., Tetrahedron Letters, 14, 19 (1960).
72. Surtess J. R., Chem. Comm., 1965, 567.
- 72a. Брайнина Е. М., Дворянцева Г. Г., Фрейдлина Р. Х., ДАН СССР, 156, 1375 (1964).
- 72b. Sinn H., Kolk E., J. Organomet. Chem., 6, 373 (1966).
73. Beerman C., Clauss K., Angew. Chem., 71, 627 (1959).
74. Berthold H. J., Groh G., Z. anorg. Chem., 319, 230 (1963).
75. Thiele K. H., Müller J., Z. Chem., 4, 273 (1964).
76. Beerman C., Bestian H., Angew. Chem., 71, 618 (1959).
77. Bawn C. E. H., Gladstone J., Proc. Chem. Soc., 1959, 227.
78. Berthold H. J., Groh G., Angew. Chem., 75, 576 (1963).
79. Латяева В. Н., Разуваев Г. А., Малышева А. В., Клиякова Г. А., J. Organomet. Chem., 2, 388 (1964).
80. Herman D. F., Nelson W. K., J. Am. Chem. Soc., 75, 3877, 3882 (1953).
81. De Vries H., Rec. trav. chim., 80, 866 (1961).
82. Carrick W. L., Chasar A. G., Smith J. J., J. Am. Chem. Soc., 82, 5319 (1960).
83. Kurras E., Angew. Chem., 72, 635 (1960).
84. Juvinall G. L., J. Am. Chem. Soc., 86, 4202 (1964).
85. Sand J., Singer F., Annalen, 329, 190 (1903).
86. Hein F., Chem. Ber., 52, 195 (1919).
87. Klemm W., Neuber A., Z. anorg. Chem., 227, 261 (1936).
88. Zeiss H. H., Tsutsui M., J. Am. Chem. Soc., 79, 3062 (1957).
89. Zeiss H. H., Herwig W., J. Am. Chem. Soc., 78, 5959 (1956).
90. Fischer E. O., Seus H., Chem. Ber., 89, 1816 (1956).
91. Цейсс Г., в кн.: «Химия металлоорганических соединений», под ред. Цейсса Г., изд-во «Мир», М., 1964, стр. 440.
92. Cotton F. A., Chem. Ber., 55, 551 (1955).
93. Herwig W., Zeiss H. H., J. Am. Chem. Soc., 79, 6561 (1957).
94. Herwig W., Zeiss H. H., J. Am. Chem. Soc., 81, 4798 (1959); J. Org. Chem., 23, 1404 (1958).
95. Sneed R. P. A., Zeiss H. H., J. Organomet. Chem., 4, 355 (1965).
- 95a. Stolze G., J. Organomet. Chem., 6, 383 (1966); Stolze G., Hähle J., J. Organomet. Chem., 7, 301 (1967).
- 95b. Stolze G., Hähle J., J. Organomet. Chem., 5, 545 (1966).
96. Metlesics W., Wheatley P. J., Zeiss H., J. Am. Chem. Soc., 84, 2327 (1962).
97. Hein F., Tille D., Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin, 4, 414 (1962).

98. Glockling F., Sneedeen R. P. A., Zeiss H., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 109 (1964).
- 98a. Sneedeen R. P. A., Glockling F., Zeiss H. et al., **6**, 149 (1966).
- 98b. Daly J. J., Sneedeen R. P. A., Zeiss H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4287 (1966).
99. Kurras E., Otto J., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 114 (1965).
100. Kurras E., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin*, **5**, 705 (1963); **6**, 267 (1964); Kurras E., Zimmermann K., *J. Organomet. Chem.*, **7**, 348 (1967).
- 100a. Throndsen H. P., Metlesics W., Zeiss H., *J. Organomet. Chem.*, **5**, 176 (1966).
101. Kurras E., Otto J., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 479 (1965).
102. Hein F., Schmiedeknecht K., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 45 (1966).
103. Hein F., Weiss R., *Z. anorg. Chem.*, **295**, 145 (1958).
104. Hein F., Heyn B., Schmiedeknecht K., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin*, **2**, 552 (1960).
105. Hein F., Heyn B., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin*, **4**, 223 (1962).
106. Hein F., Heyn B., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin*, **4**, 220 (1962).
107. Hein F., Brink E., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin*, **4**, 209 (1962).
108. Hein F., Weiss R., *Naturwiss.*, **46**, 321 (1959).
109. Sarry B., Dettke M., Grossman, *Z. anorg. Chem.*, **329**, 218 (1964).
110. Anet F. A. L., Leblanc E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2649 (1957).
111. Kochi J. K., Davis D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5264 (1964).
112. Kochi J. K., Buchanan D., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 853 (1965).
113. Slauch L. H., Raley J. H., *Tetrahedron*, **20**, 1005 (1964).
114. Anet F. A. L., *Canad. J. Chem.*, **37**, 58 (1959).
- 114a. Green M. L. H., Mays M. J., Sladdin I., unpublished observations.
115. Coombes R. G. et al., *Chem. Comm.*, **1965**, 251; Coombes R. G., Johnson M. D., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 177, 1805.
116. Halpern J., Maher J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2311 (1964).
117. Kwiatek J., Seyler J. K., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 433 (1965).
118. Griffith W. P., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1629; Kimball M. E., Martella J. P., Kaska W. C., *Inorg. Chem.*, **6**, 414 (1967).
119. Mays M. J., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6629.
120. Vlček A. A., Basolo F., *Inorg. Chem.*, **5**, 156 (1966).
121. Halpern J., Maher J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5361 (1965).
- 121a. Johnson M. D., Tobe M. L., Wong L.-Y., *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 491.
122. Kwiatek J., Seyler J. K., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 421 (1965).
123. Lenhert P. G., Hodgkin D. C., 2nd European Symposium on Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor, 1961, 105, publ. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1962.
124. Hodgkin D. C., Moore F. H., private communication.
125. Bonhett R., *Chem. Reviews*, **63**, 573 (1963); Lester Smith E., Vitamin B₁₂, Methuen, London, 3rd edn, 1965.
126. Articles in *Ann. New York Acad. Sci.*, ed. Wipple H. E., **112**, 547—921 (1964).
127. Hogenkamp H. P. C., Rush J. E., Swenson C. A., *J. Biol. Chem.*, **240**, 3641 (1965).
128. Dolphin D., Johnson A. W., *Chem. Comm.*, **1965**, 494; Clarke D. A., Grigg R., Johnson A. W., *Chem. Comm.*, **1966**, 208.
129. Day P., Hill H. A. O., Price M. G., private communication.

130. Schrauzer G. N., Kohle J., Chem. Ber., **97**, 3056 (1964); Schrauzer G. N., Windgassen R., J. Am. Chem. Soc., **88**, 3738 (1966); **89**, 1999 (1967).
131. Schrauzer G. N., Windgassen R. J., Kohle J., Chem. Ber., **98**, 3324 (1965).
132. Schrauzer G. N., Kratel G., Angew. Chem., Internat. Edn., **4**, 146 (1965).
- 132a. Costa G., Mestroni G., Tatzher G., Stefani L., J. Organomet. Chem., **6**, 181 (1966).
133. Pope W. J., Peachey S. J., Proc. Chem. Soc., **23**, 86 (1907).
134. Pope W. J., Peachey S. J., J. Chem. Soc., **1909**, 571.
135. Foss M. E., Gibson C. S., J. Chem. Soc., **1951**, 299.
136. Rundle R. E., Sturdivant J. H., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1561 (1947).
- 136a. Kite K., Smith J. A. S., Wilkins E. J., J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1744.
1366. Morgan G. J., Rennick R. D., Soong C. C., Inorg. Chem., **5**, 372 (1966).
137. Гельман А. Д., Горюшкина Е. А., ДАН СССР, **57**, 259 (1947).
138. Menzies R. C., Wiltshire E. R., J. Chem. Soc., **1933**, 21.
139. Menzies R. C., Overton H., J. Chem. Soc., **1933**, 1290.
140. Chatterjee A. K., Menzies R. C., Steel J. R., Youdale F. N., J. Chem. Soc., **1958**, 1706.
141. Figgis B. N., Lewis J. et al., Nature, **195**, 1278 (1962); see also Gibson D., Lewis J., Oldham C., J. Chem. Soc., (A), **1967**, 72.
142. Robinson S. D., Shaw B. L., Z. Naturforsch., **18b**, 507 (1963); Fritz H. P., Schwarzhans E., Angew. Chem., Internat. Edn., **4**, 700 (1965).
143. Lile W. J., Menzies R. C., J. Chem. Soc., **1949**, 1168.
144. Swallow A. G., Truter M. R., Proc. Roy. Soc., **254A**, 205 (1960).
145. Hazell A. C., Truter M. R., Proc. Roy. Soc., **254A**, 218 (1960).
146. Lydon J. E., Truter M. R., Watling R. C., Proc. Chem. Soc., **1964**, 193.
147. Swallow A. G., Truter M. R., Proc. Chem. Soc., **1961**, 166.
148. Robson A., Truter M. R., J. Chem. Soc., **1965**, 360.
149. Wentworth R. A. D., Brubaker C. H., Inorg. Chem., **3**, 1472 (1964).
150. Werner A., Ber., **34**, 2584 (1901).
151. Hoechstetter M. N., Brubaker C. H., private communication.
152. Illuminati G., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3575 (1949).
- 152a. Tipper C. F. H., J. Chem. Soc., **1955**, 2045.
153. Adams D. M., Chatt J., Guy R. G., Sheppard N., J. Chem. Soc., **1961**, 738.
154. Bailey N. A., Gillard R. D., Keeton M., Mason R., Russell D. R., Chem. Comm., **1966**, 396.
155. Bawn C. E. H., Whiby F. J., Disc. Faraday Soc., **2**, 228 (1947).
156. Semerano G., Riccoboni L., Chem. Ber., **74**, 1089 (1941).
157. Reich R., Compt. rend., **177**, 322 (1923).
158. Gilman H., Straley J. M., Rec. trav. chim., **55**, 821 (1936).
- 158a. Hurd D. T., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1057 (1945).
159. Gilman H., Jones R. G., Woods L. A., J. Org. Chem., **17**, 1630 (1952).
160. Costa G., de Alti G., Gazz. Chim. Ital., **87**, 1273 (1957).
161. Piper T. S., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 38 (1956).
- 161a. Costa G., Camus A., Gatti L., Marsich N., J. Organomet. Chem., **5**, 568 (1966).
162. Costa G., Camus A. M., Gazz. Chim. Ital., **86**, 77 (1956).
163. Theile H., Z. Electrochem., **49**, 426 (1943).

164. Costa G., Camus A. M., Pauluzzi E., *Gazz. Chim. Ital.*, **86**, 997 (1956).
165. Glockling F., Kingston D., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3001.
166. Glockling F., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 716, 3640.
167. Krause E., Wendt B., *Chem. Ber.*, **56**, 2064 (1923).
168. Calvin G., Coates G. E., Dixon P. S., *Chem. and Ind.*, **1959**, 1628.
169. Coates G. E., Parkin C., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 421.
170. Gilman H., Woods L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 550 (1948).
171. Brain F. H., Gibson C. S., *J. Chem. Soc.*, **1939**, 762.
172. Burawoy A., Gibson C. S., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 860.
173. Burawoy A., Gibson C. S., Hampson G. C., Powell H. M., *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1690.
174. Phillips R. F., Powell H. M., *Proc. Roy. Soc.*, **173A**, 147 (1939).
175. Burawoy A., Gibson C. S., Holt S., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1024.
176. Blaauw H. J. A., Nivard R. J. F., Van der Kerk G. J. M., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 236 (1964).
177. Gent W. L. G., Gibson C. S., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1835.
178. Gibson C. S., Weller W. T., *J. Chem. Soc.*, **1941**, 102.
179. Foss M. E., Gibson C. S., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3063.
180. Kharasch M. S., Isbell H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3053 (1931).
181. Heck R. F., *J. Chem. Soc.*, **85**, 657 (1963).
182. Heck R. F., Breslow D. S., *J. Chem. Soc.*, **83**, 4023 (1961).
183. Heck R. F., Breslow D. S., *Chem. and Ind.*, **1960**, 467.
184. Collman J. P., *Trans. Metal Chem.*, **2**, 1 (1966).
185. Closson R. D., Kozikowski J., Coffield T. H., *J. Org. Chem.*, **22**, 598 (1957).
186. Kelby K. A., Filbey A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4204 (1960).
187. Mawby R. J., Basolo F., Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3994 (1964).
188. Mawby R. J., Basolo F., Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5043 (1964).
189. Bannister W. D., Green M., Hazeldine R. N., *Chem. Comm.*, **1965**, 54.
- 189a. Green M., Wood D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4106 (1966).
- 189b. Calderazzo F., Noack K., Schaerer U., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 265 (1966), and references therein.
190. Calderazzo F., Cotton F. A., *Inorg. Chem.*, **1**, 30 (1962).
191. Kraihanzel C. S., Maples P. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5267 (1965).
192. Hieber W., Faulhaber G., Theubert F., *Z. anorg. Chem.*, **314**, 125 (1962).
193. Heck R. F., Breslow D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4438 (1960).
194. Heck R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1220 (1963).
195. Heck R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 651 (1963).
196. Heck R. F., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 195 (1964).
197. Bibler J. P., Wojcicki A., *Inorg. Chem.*, **5**, 889 (1966).
198. King R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1918 (1963).
199. Bibler J. P., Wojcicki A., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5051 (1964).
- 199a. Bibler J. P., Wojcicki A., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4862 (1966).
200. Booth G., Chatt J., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 67; *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 634.
201. Adams D. M., Booth G., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1112.
202. Green M. L. H., Hurley R. W., *J. Organomet. Chem.*, **10**, 188 (1967).
203. Hallam B. F., Pauson P. L., *Chem. and Ind.*, **1955**, 653.
204. Fischer E. O., Treiber A., *Chem. Ber.*, **94**, 2193 (1961).
205. Fischer E. O., Hristidu Y., *Chem. Ber.*, **95**, 253 (1962).
206. Hallam B. F., Pauson P. L., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3030.

207. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *Z. Naturforsch.*, **18b**, 162 (1963).
208. Piper T. S., Wilkinson G., *Chem. and Ind.*, 1955, 1296.
209. Green J. C., Green M. L. H., Ishaq M., *Abs. Proc. 2nd Internat. Conf. Organomet. Chem., Madison, 1965*, p. 91.
- 209a. Bennett M. J., Cotton F. A., Davison A., Faller J. W., Lip-pard S. J., Morehouse S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4371 (1966).
210. Kaesz H. D., King R. B., Stone F. G. A., *Z. Naturforsch.*, **15b**, 763 (1960).
211. McClellan W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1598 (1961).
212. King R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1922 (1963).
213. Hieber W., Beck W., Linder E., *Z. Naturforsch.*, **16b**, 229 (1962).
214. Beck W., Hieber W., Tengler H., *Chem. Ber.*, **94**, 862 (1961).
215. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 69.
216. King R. B., Stafford S. L., Treichel P. M., Stone F. G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3604 (1961).
217. Wilford J. B., Forster A., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6519.
218. Hieber W., Linder E., *Chem. Ber.*, **95**, 2042 (1962).
219. McBride D. W., Stafford S. L., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 723.
220. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3593 (1961).
221. Treichel P. M., Stone F. G. A., *Adv. in Organomet. Chem.*, **1**, 143 (1964).
222. McBride D. W., Dudek E., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1752.
223. King R. B., Bisnette M. B., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 38 (1964).
224. Jolly P. W., Bruce M. I., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5830.
225. Jolly P. W., Stone F. G. A., *Chem. Comm.*, **1965**, 85.
- 225a. Bruce M. I., Jolly P. W., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1602.
226. Pitcher E., Stone F. G. A., *Spectrochim. Acta.*, **17**, 1244 (1961).
- 226a. Green M., Mayne N., Stone F. G. A., *Chem. Comm.*, **1966**, 755.
227. Treichel P. M., Pitcher E., Stone F. G. A., *Inorg. Chem.*, **1**, 511 (1962).
228. Coyle T. D. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 172 (1961).
- 228a. Hitchcock P. B., Mason R., *Chem. Comm.*, **1967**, 242.
229. Treichel P. M., Morris J. H., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 720.
230. Schrauzer G. N., Thyret H., *Theoret. Chim. Acta*, **1**, 172 (1963).
231. Wilford J. B., Stone F. G. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 93 (1965).
232. Wilford J. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 218.
233. Wilford J. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 119 (1964).
234. Mays M. J., Wilkinson G., *Nature*, **203**, 1167 (1964).
235. Clarke H. C., Tsai J. H., *Inorg. Chem.*, **5**, 1407 (1966).
236. Hoehn H. H., Pratt L., Watterson K. F., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2738.
237. Clark H. C., Tsai J. H., *Chem. Comm.*, **1965**, 111.
238. Clark H. C., Tsai J. H., Tsang W. S., *Chem. Comm.*, **1965**, 171.
- 238a. Clark H. C., Tsang W. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 579, 533 (1967).
239. Green M. L. H., Stear A. N., *Z. Naturforsch.*, **20b**, 812 (1965).
- 239a. Rest A. J., Rosevear D. T., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 66.

240. Phillips J. R., Rosevear D. T., Stone F. G. A., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 455 (1964).
241. Treichel P. M., Chaudhari M. A., Stone F. G. A., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 98 (1963).
242. Rosevear D. T., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5275.
243. Chaudhari M. A., Treichel P. M., Stone F. G. A., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 206 (1964); see also Tamborski C., Soloski E. J., Dec S. M., *ibid.*, **4**, 446 (1965); Chaudhari M. A., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 838.
244. Wilford J. B., private communication.
245. Plowman R. A., Stone F. G. A., *Inorg. Chem.*, **1**, 518 (1962).
- 245a. Treichel P. M., Werber G. P., *J. Organomet. Chem.*, **7**, 157 (1967).
246. Cotton F. A., McCleverty J. A., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 490 (1965).
247. Wilford J. B., Stone F. G. A., *Inorg. Chem.*, **4**, 389 (1965).
248. King R. B., Bisnette M. B., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 34 (1964).
249. Churchill M. R., *Chem. Comm.*, **1965**, 86.
- 249a. Churchill M. R., Fennessey J. P., *Chem. Comm.*, **1966**, 695.
- 249b. Churchill M. R., *Inorg. Chem.*, **6**, 185 (1967).
250. Mason R., Russell D. R., *Inorg. Chem.*, **1965**, 182.
- 250a. Einstein F. W. B., Luth H., Trotter J., *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 89.
- 250b. Wilford J. B., Powell H. M., *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 2092.
251. Adams D. M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1220.
252. Nast R., Sirtl E., *Chem. Ber.*, **88**, 1723 (1955).
253. Nast R., Griesshammer H., *Chem. Ber.*, **90**, 1315 (1957).
254. Nast R., Urban F., *Z. anorg. Chem.*, **287**, 17 (1956).
255. Nast R., Lewinsky H., *Z. anorg. Chem.*, **282**, 210 (1955).
256. Nast R., Vester K., *Z. anorg. Chem.*, **279**, 146 (1955).
257. Nast R., *Abs. Internat. Conf. Coord. Chem. London*, *Chem. Soc. (London)*, *Spec. Publ.*, **13**, 103 (1959).
- 257a. Nast R., Moerler H. D., *Chem. Ber.*, **99**, 3787 (1966).
258. Nast R., Hörl W., *Chem. Ber.*, **95**, 1470 (1962).
259. Nast R., Heinz W. D., *Chem. Ber.*, **95**, 1478 (1962).
260. Nast R., Kirst P. G., Beck G., Gremm J., *Chem. Ber.*, **96**, 3302 (1963).
261. Nast R., Pfab W., *Chem. Ber.*, **89**, 415 (1956).
262. Nast R., Griesshammer H., *Z. anorg. Chem.*, **293**, 322 (1958).
263. Nast R., Kasperl H., *Z. anorg. Chem.*, **295**, 227 (1958).
264. Nast R., Pfab W., *Chem. Ber.*, **292**, 287 (1957).
265. Sidgwick N. V., *The Chemical Elements and their Compounds*, vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 113.
266. Nast R., Vester K., Griesshammer H., *Chem. Ber.*, **90**, 2678 (1954).
267. Nast R., Schultze C., *Z. anorg. Chem.*, **307**, 15 (1960).
268. Nast R., Schindel H., *Z. anorg. Chem.*, **326**, 201 (1963).
269. Nast R., Kirner U., *Chem. Ber.*, **330**, 311 (1964).
270. Coates G. E., Parkin C., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3220.
271. Фаворский Л., Морев А., *ЖФХ*, **50**, 571 (1920).
272. Coates G. E., Parkin C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 59 (1961).
273. Corfield P. W. R., Shearer H. M. M., private communication.
274. Castro C. E., Stephens R. D., *J. Org. Chem.*, **28**, 2163 (1963).
275. Беллами Л., *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, М., 1963.
276. Corfield P. W. R., Shearer H. M. M., *Acta Cryst.*, **21**, 957 (1966).
277. Corfield P. W. R., Shearer H. M. M., *Acta Cryst.*, **20**, 502 (1966).
278. West R., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1614 (1959).
279. Nast R., Köhl H., *Z. anorg. Chem.*, **320**, 135 (1963).

280. Nast R., Köhl H., Chem. Ber., **97**, 207 (1964).
281. Green M. L. H., Mole T., J. Organomet. Chem., 1967, submitted.
282. Несмеянов А. Н., Половянюк И. В., Локшин Б. В., Чаповский Ю. А., Макарова Л. Г., ЖОХ, **37**, 2015 (1967); Несмеянов А. Н., Чаповский Ю. А., Локшин Б. В., Кисин А. В., Макарова Л. Г., ДАН СССР, **171**, 637 (1966); Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Устынюк Н. А., J. Organomet. Chem., **23**, 517 (1970).
283. Устынюк Ю. А., Баринов И. В., J. Organomet. Chem., **23**, 551 (1970).
284. Колобова Н. Е., Антонова А. В., Анисимов К. Н., Усп. химии, **38**, 1802 (1969).
285. Whitesides G. M., Fleming J. S., J. Am. Chem. Soc., **89**, 2855 (1967).
286. Dessy R. E., Pohl R. L., King R. B., J. Am. Chem. Soc., **88**, 5121 (1966).

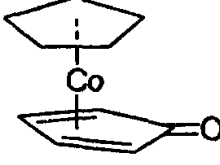
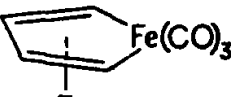
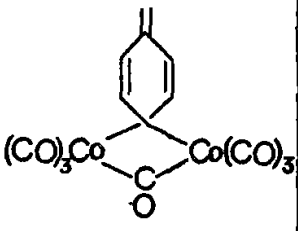
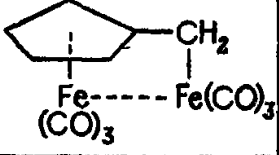
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
АЦЕТИЛЕНОВ И КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

Коричневая смола, которая получается в результате реакции ацетиленов с карбонилами металлов, является источником поразительного многообразия комплексов, в том числе и наиболее экзотических металлоорганических соединений переходных металлов. Природа образующихся комплексов и их выходы в значительной степени зависят от условий реакции, в особенности от природы используемого растворителя и температуры. В то же время характер получающихся продуктов сильно меняется при переходе от одного ацетилена к другому или при изменении соотношения реагентов. Так, например, набор комплексов, которые можно синтезировать исходя из $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, шире, чем при использовании $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Иногда обычная реакция дает такое множество разнообразных металлоорганических комплексов, что нельзя сказать, какой из них является главным продуктом реакции.

Большинство комплексов, образующихся в этих реакциях, можно было бы отнести к уже рассмотренным типам, содержащим соответствующие *n*-электронные лиганды. Однако они рассматриваются все вместе в отдельной главе, поскольку именно при таком совместном рассмотрении их химических свойств можно до некоторой степени проникнуть в сущность процесса их образования.

Комплексы рассматриваются в порядке увеличения числа молекул ацетилена, из которых образовался лиганд, присутствующий в комплексе. Дальнейшее подразделение соединений с данным числом ацетиленовых групп в лиганде проводят в зависимости от количества атомов металла в молекуле. Так, вначале рассматривают моноацетиленовые моноядерные соединения [например, $\text{RC}\equiv\text{CRPt}(\text{Ph}_3\text{P})_2$], за ними идут двух- и трех-ядерные моноацетиленовые комплексы.

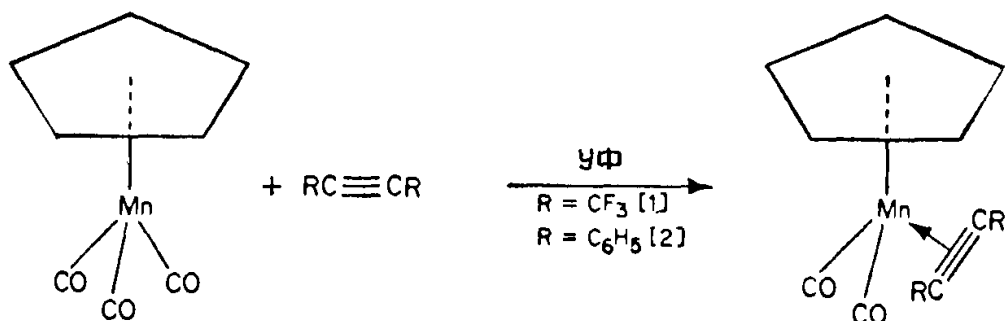
В табл. 27 приведены основные типы комплексов, которые чаще всего получают в реакциях димеризации и тримеризации ацетиленов. В таблице также показана классификация комплексов, принятая в данной главе.

		Число карбонильных групп в лиганде		
		0	1	2
Моноядерные комплексы	Число ацетиленовых фрагментов			
2		 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Циклобутadiен	 $\text{Fe}(\text{CO})_3$	 $\text{Fe}(\text{CO})_3$
		 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Бутадиен	 Циклопентadiенон	Хинон
3		 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ Арен	 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Тропон	
Двухъядерные комплексы	2	 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Циклоферрадиен		
	3	 		

А. МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫЕ МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: АЦЕТИЛЕНЫ КАК ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ ЛИГАНДЫ

В гл. 1 при описании связи этилен — металл были рассмотрены две граничные структуры; в одной из них этилен сравнивали с карбонильным лигандом, в другой — с двумя σ -алкильными группами. В первом случае этилен выступает по существу как монодентатный лиганд, а в последнем — как бидентатный лиганд. Ацетилены в качестве π -лигандов по своему поведению в комплексах очень похожи на этилен.

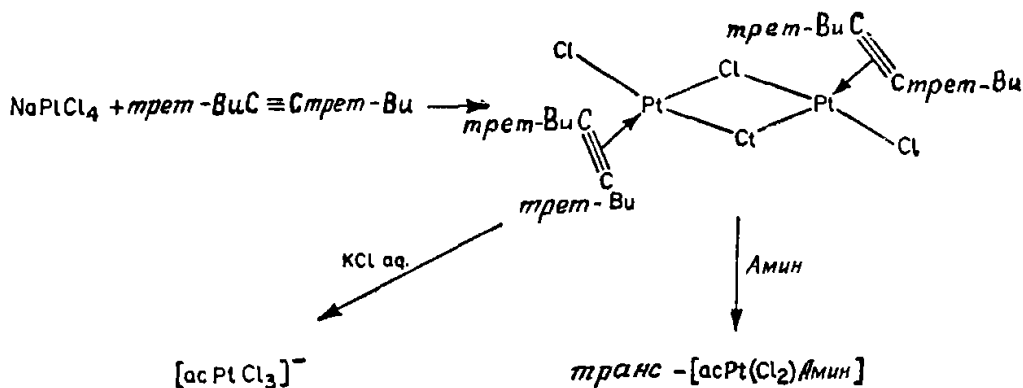
При взаимодействии π - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ с ацетиленами при УФ-облучении образуются моноацетиленовые комплексы 8.1. Предполагают, что характер связи ацетилен — металл в них такой же, как в аналогичных комплексах с этиленом.



8.1

Таким образом, ацетилен, который имеет две ортогональные π -связи, использует одну заполненную π -орбиталь для образования донорной связи с атомом марганца, а обратная подача электронов от металла осуществляется на соответствующую разрыхляющую π^* -орбиталь ацетилена. Известен ряд комплексов ацетилена с платиной, где связь ацетилен — металл, вероятно, аналогична связи в комплексах платины с этиленом.

Чатт и сотр. [3] показали, что устойчивые ацетиленовые ком-



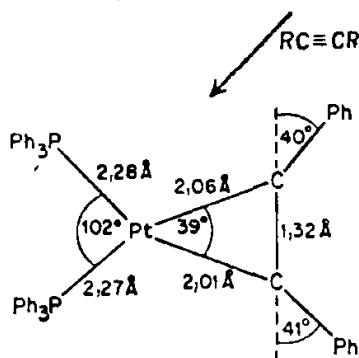
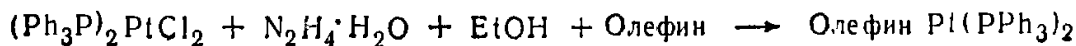
плексы платины типа $[\text{асPtCl}_2]_2$ и $[\text{асPtCl}_3]^-$ (ас = ацетилен) получаются только в том случае, когда ацетилен содержит по крайней мере один заместитель с третичным атомом углерода [3] или когда при третичном атоме С заместителей имеются ОН-группы: *транс*- $[(\text{НО}(\text{R})_2\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{R})_2\text{ОН})\text{Pt}(\text{Cl})_2\text{Амин}]$ и $[\text{НО}(\text{R})_2\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{R})_2\text{ОНPtCl}_3]^-$ [4—7]. Увеличение устойчивости этих комплексов, которое делает возможным их выделение в чистом виде, обусловлено рядом причин. Объемистые *трет*-бутильные заместители увеличивают кинетическую устойчивость, поскольку они препятствуют подходу атакующих лигандов к плоским квадратным комплексам в направлении псевдооктаэдрической оси. (Тем не менее мостиковые связи, как показано на схеме, расщепляются легко.) Кроме того, такие замещенные ацетилены более устойчивы к полимеризации и последующим реакциям в комплексах. В противоположность этому ацетилены, которые содержат водород у атома углерода в положении 2 по отношению к металлу (например, в комплексах диметилацетилена), могут в дальнейшем терять водород и реагировать так, как это было найдено при образования π -аллильных комплексов из моноолефиновых производных (гл. 2, А, в) и при разложении этильных комплексов некоторых металлов (гл. 7, В, б).

Наконец, высокая поляризуемость (+*I*-эффект) *трет*-бутильной группы увеличивает донорную способность $\text{C}\equiv\text{C}$ -системы, что приводит к повышению силы связи $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}$. В гидроксилсодержащих ацетиленах группы ОН образуют слабые водородные связи с металлом (частоты колебаний $\text{O}-\text{H}$ -групп ниже приблизительно на 150 см^{-1}), следовательно, такие ацетилены являются полидентатными лигандами. Кроме того, ОН-группа может стерически препятствовать подходу атакующих лигандов вдоль псевдооктаэдрической оси [гл. 7, Е, а, 1]. В настоящее время нет данных, которые позволили бы оценить относительные вклады каждого из постулированных эффектов в общее связывание.

В соответствии с приведенными аргументами арилзамещенные ацетилены, как правило, не дают комплексов аналогичных типов; исключение составляет анион $[(\text{PhC}\equiv\text{CPh})\text{PtCl}_3]^-$, который выделяют в виде соли с большими катионами, что свидетельствует об определенном вкладе энергии решетки в стабильность этого аниона [8].

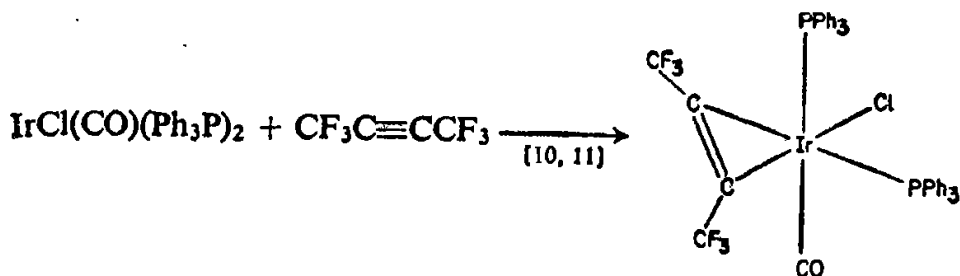
Арилзамещенные ацетилены образуют ряд устойчивых комплексов состава $\text{асPt}(\text{PPh}_3)_2$ [1, 9]. Частоты $\text{C}\equiv\text{C}$ -колебаний в этих соединениях понижены до 1750 см^{-1} ; предполагают, что в этих плоских квадратных комплексах ацетилен является бидентатным лигандом, образующим по существу две σ -связи с

металлом



Плоское строение комплексов ($\text{R}=\text{Ph}$) подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [9a]. Длина связи $\text{C}-\text{C}$ в координированном ацетилене равна 1,32 Å (0,132 нм); фенильные группы отклонены от оси связи $\text{C}-\text{C}$ на 40° (0,698 рад).

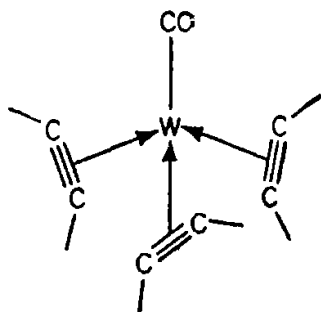
Исследование реакций замещения лигандов показало, что устойчивость ацетиленовых лигандов в этих комплексах изменяется в следующем порядке: $\text{C}_2\text{H}_2 < \text{алкилацетилены} < \text{арилацетилены} < \text{нитроарилацетилены}$. Таким образом, в соответствии с предполагаемой природой связи ацетилен — металл наиболее устойчивые комплексы образуются из ацетиленов с электроноакцепторными заместителями (ср. с комплексами платины с C_2F_4 и $\text{C}_2(\text{CN})_4$; гл. 1, Г). Аналогичные комплексы палладия получают из $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ и $\text{RC}\equiv\text{CR}$, где R — сильный электроноакцепторный заместитель, например CF_3 или COOMe [96]. Предполагают, что такой же тип связи ацетилен — металл имеется в комплексах иридия, где частоты колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ наблюдают приблизительно при 1770 см^{-1} .



Довольно необычно, что реакция обратима даже в том случае, когда комплексы находятся в твердом состоянии.

Имеется несколько ацетиленовых производных металлов неизвестной структуры, в которых металл связан с отдельными молекулами ацетилена как лигандами. При взаимодействии ацетонитрильных комплексов вольфрама с дизамещенными ацетиленами (гексином-3 или дифенилацетиленом) образуются н-

вые комплексы состава $(RC\equiv CR)_3CO$, для которых предложена структура 8.2 [12].



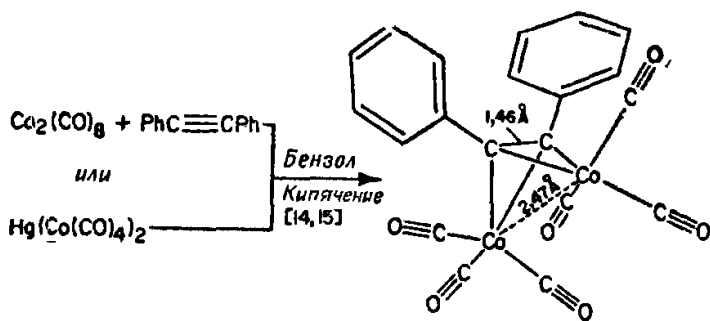
8.2

Попытки получить этим же методом аналогичные соединения хрома и молибдена привели к гексазамещенным бензолам и тетразамещенным циклопентадиенонам, ацетиленовые комплексы не были получены. Реакция $ReCl_3$ с фенилацетиленом дает комплекс состава $[ReCl(PhC\equiv CH)_2]_2$ [13].

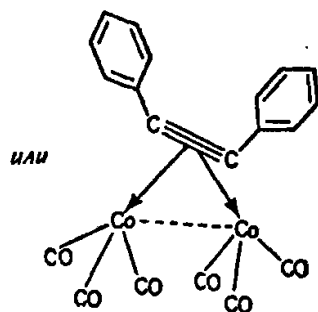
Получены следующие комплексы, в которых ацетилены являются двухэлектронными лигандами: $\pi-C_5H_5CoPPh_3(PhC\equiv CPh)$ [13a], $Ir(Cl)(CO)(Ph_3P)_2(PhC\equiv CCO_2Et)$ [13б] и, по-видимому, $\pi-C_5H_5V(PhC\equiv CPh)(CO)_2$ [13в].

Б. МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫЕ ДВУХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: АЦЕТИЛЕНЫ КАК ЧЕТЫРЕХЭЛЕКТРОННЫЕ ЛИГАНДЫ

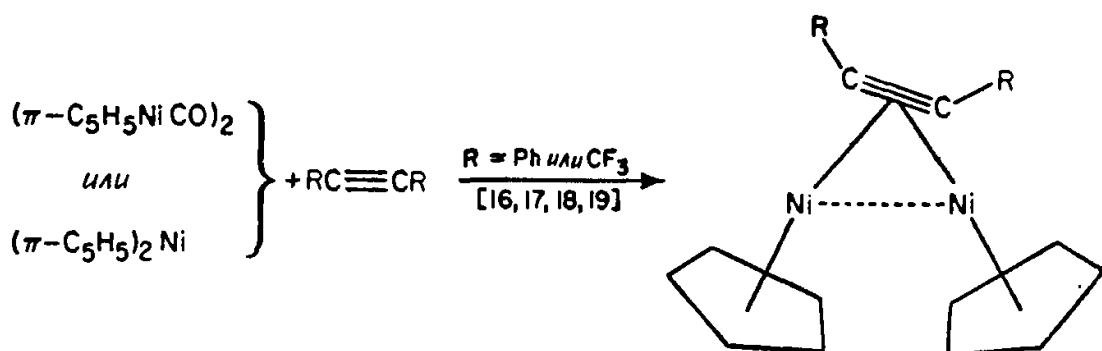
При взаимодействии $Co_2(CO)_8$ или $(\pi-C_5H_5NiCO)_2$ (последний имеет две мостиковые карбонильные группы) с ацетиленами происходит замещение мостиковых карбонильных групп и образуются комплексы с мостиковыми ацетиленовыми лигандами.



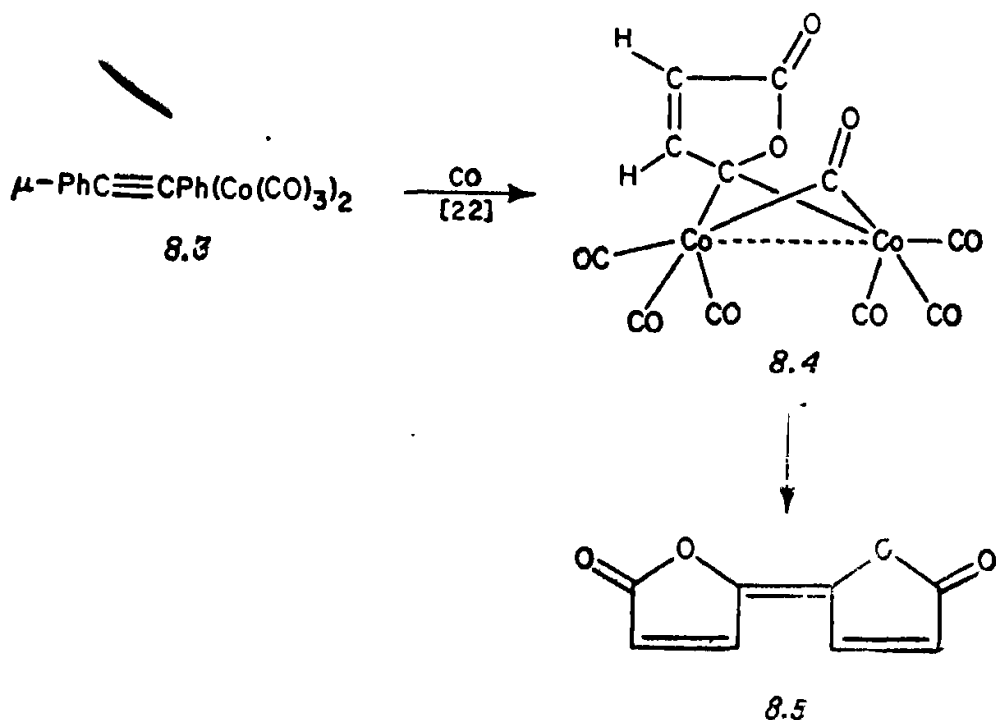
8.3



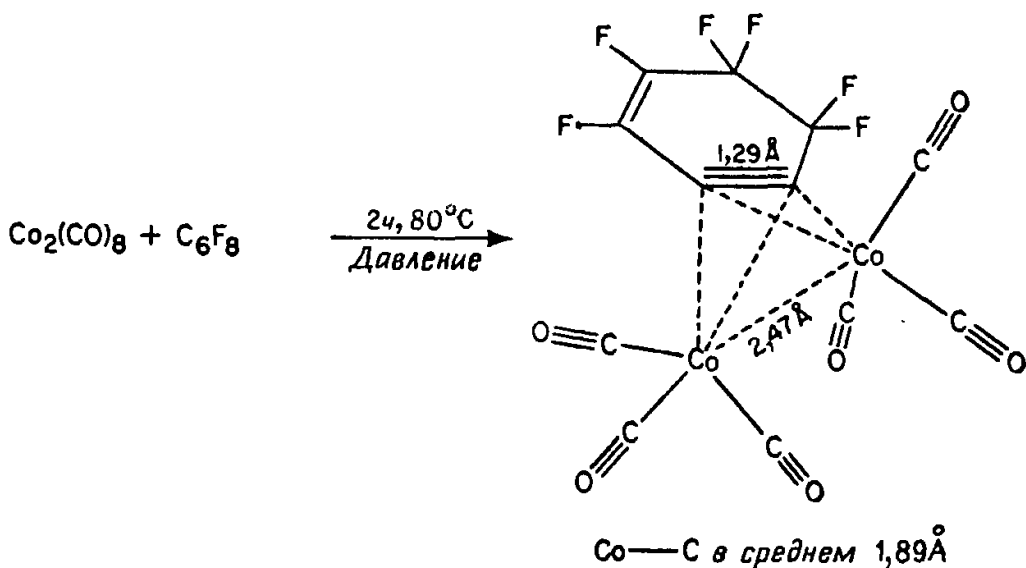
8.3a



Рентгеноструктурное исследование комплекса кобальта 8.3 показало [20], что атомы углерода ацетиленовой группы находятся между двумя атомами металла, так что каждая из двух ортогональных π -связей ацетилена взаимодействует с одним атомом кобальта. Таким образом, можно считать, что ацетилен образует по одной π -этиленовой связи с каждым из двух атомов кобальта или что атомы углерода ацетилена принимают по существу sp^3 -гибридизацию и связаны с атомами металла простыми σ -связями; оба возможных способа связи изображены на схемах 8.3 и 8.3а. При реакции с окисью углерода под давлением комплекс кобальта 8.3 дает производное лактона 8.4 [21]. При разложении комплекса 8.4 образуется дилактон 8.5 [23], что хорошо согласуется с его строением, установленным методом рентгеноструктурного анализа [22]:



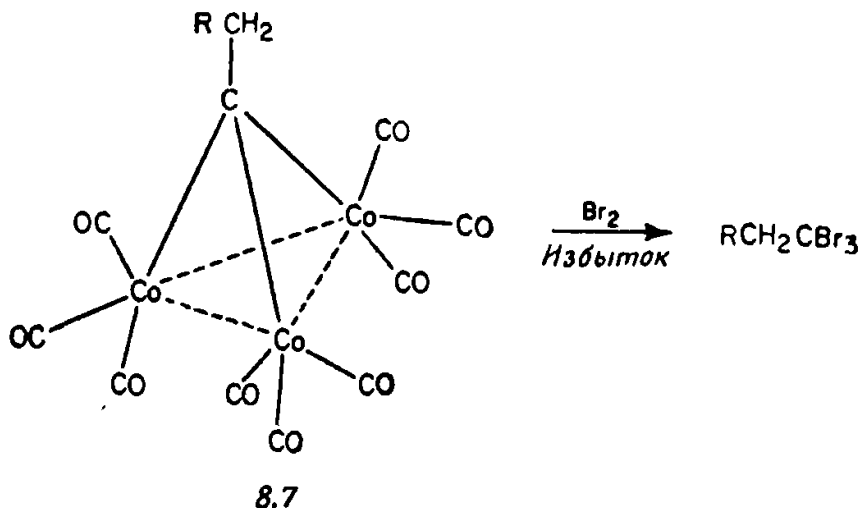
Из диацетилена получается смешанное биметаллическое производное $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_2\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}(\text{Co}(\text{CO})_3)_2$, близкое по строению к описанным выше комплексам [18]. При реакции $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с перфторциклогексадиеном-1,3 образуется комплекс 8.6, строение которого также определено методом рентгеноструктурного анализа [24, 25].



8.6

В. МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

При взаимодействии мостиковых ацетиленовых комплексов $\text{RC}\equiv\text{CH}(\text{Co}(\text{CO})_3)_2$ с HCl в метаноле образуются соединения состава $\text{RC}_2\text{H}_2\text{Co}_3(\text{CO})_9$ [26, 27]. При бромировании этих комплексов получается несимметричный трибромид $\text{RCH}_2-\text{CBr}_3$ [29]. Как данные спектральных исследований, так и это наблюдение согласуются со строением комплекса, представленным на схеме 8.7.



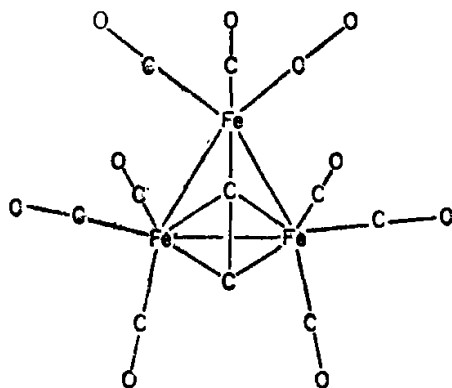
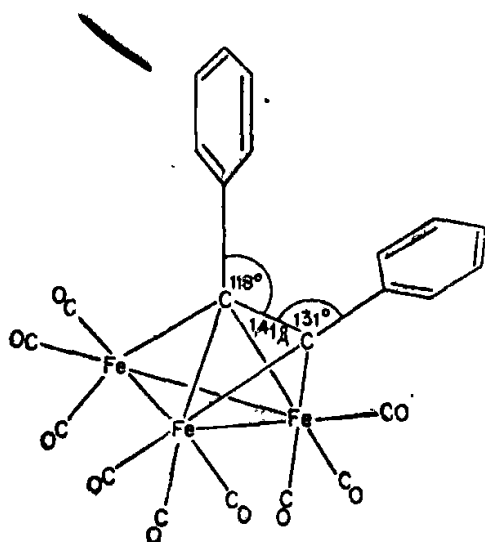
Из структуры видно, что причина образования комплексов такого состава только из монозамещенных ацетиленов состоит в том, что при их получении из дизамещенных ацетиленов должна была бы происходить миграция заместителя от одного из атомов углерода ацетилена к другому, что, как правило, затруднено, а атомы водорода в молекуле ацетилена легко подвижны. Кристаллическая структура комплекса $\text{MeCCO}_3(\text{CO})_9$ показана на схеме 8.7 ($\text{R}=\text{H}$) [27a].

При нагревании комплекса $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CBr}$ до 90°C в безводном толуоле одним из продуктов реакции является двухъядерный комплекс состава $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{C}=\text{CO}-\text{CCO}_3(\text{CO})_9$ [276], в котором два кластерных фрагмента связаны мостиковой карбонильной группой.

n-Бутилоловотрихлорид и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ дают близкое по составу соединение $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Sn}-n\text{-C}_4\text{H}_9$ [28].

При взаимодействии дифенилацетилена с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в мягких условиях образуется комплекс 8.7a, его строение определено методом рентгеноструктурного анализа [28a]. Подобно большинству других соединений, рассматриваемых в этой главе, характер связи в комплексе 8.7a не удается описать исходя из обычных представлений о типах связи. Можно считать, что он является продуктом присоединения одной молекулы дифенилацетилена к $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (см. также рис. 79).

Оба комплекса — 8.7 и 8.7a — содержат треугольный фрагмент $\text{M}_3(\text{CO})_9$; оказалось, что такой «металлический кластер» обладает особой устойчивостью. Металлические кластеры в виде тетраэдра M_4 и октаэдра M_6 например в $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ и

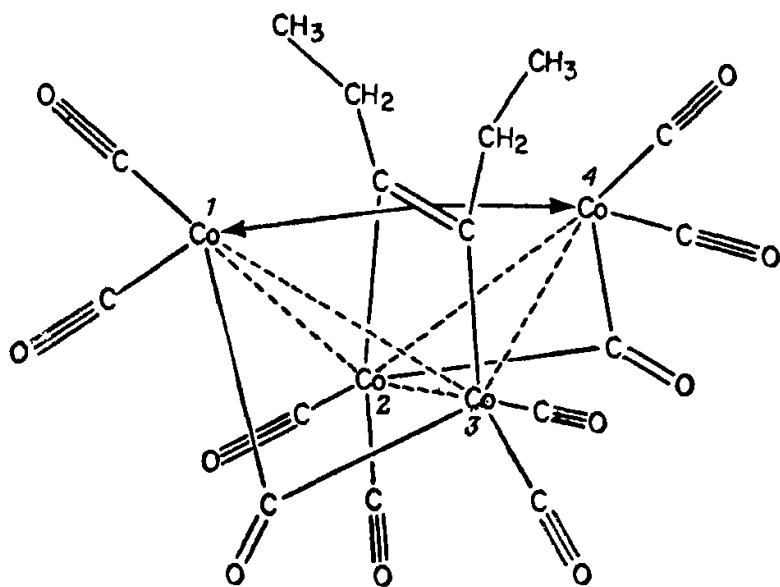


Проекция на плоскость Fe—Fe—Fe
(фенильные группы не приведены)

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{12}$, также относительно устойчивы. Понятно, что тенденция к образованию сильных связей металл — металл возрастает в тех случаях, когда атомы металла находятся в низких состояниях окисления; максимальные возможности для реализации прочных связей металл — металл возникают при компактном пространственном расположении этих групп.

Г. МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

При взаимодействии $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ с гексином-3 в бензоле образуются устойчивые голубые кристаллы состава $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{C}_6\text{H}_{10}$ [29]. Было установлено, что комплекс имеет структуру 8.8 [30]. Считают [30], что в этой молекуле ацетилен является четырех-электронным лигандом и дает две π -связи плюс две σ -связи за счет образования мостиковой этиленовой системы *)



8.8

Д. БИС-АЦЕТИЛЕНОВЫЕ МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ**)

а. Комплексы металлов с цикlopентадиенонами и хинонами

1. Получение. Комплексы с цикlopентадиенонами или хинонами получают либо непосредственно из соответствующих

*) Это утверждение ошибочно. В оригинальной работе сказано следующее: «Ацетиленовый фрагмент образует σ -связи с двумя атомами кобальта (Co_2 и Co_3) и изогнутую четырехцентровую связь μ -типа с двумя другими атомами кобальта (Co_1 и Co_4) и, следовательно, в целом является четырех-электронным лигандом». — Прим. ред.

**) На эту тему опубликован подробный обзор [30а].

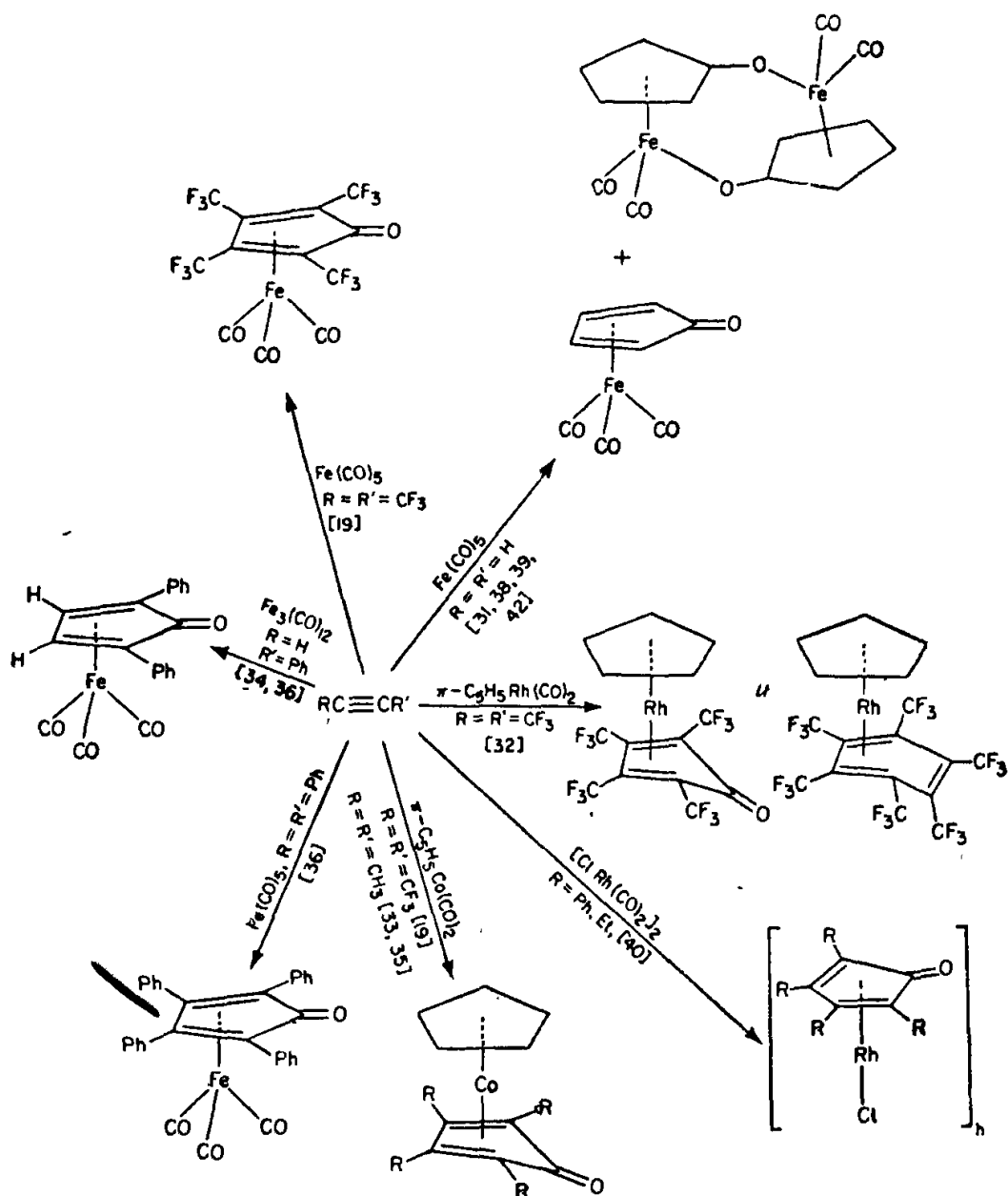


Рис. 72. Получение комплексов металлов с цикlopentadiеноном исходя из ацетиленов.

При реакции $RC\equiv CR'$ с $Fe_3(CO)_{12}$ получен также 3,4-дифенильный изомер [52a].

свободных лигандов, либо при взаимодействии карбонильных комплексов металлов с ацетиленами (рис. 72, 73). Часто наиболее удобен первый путь, за исключением тех случаев, когда исходные диеноны неустойчивы или неизвестны; например, цикlopentadiенон в свободном состоянии неустойчив.

2. Свойства комплексов металлов с цикlopentadiенонами. Цикlopentadiеноны, как правило, образуют устойчивые ком-

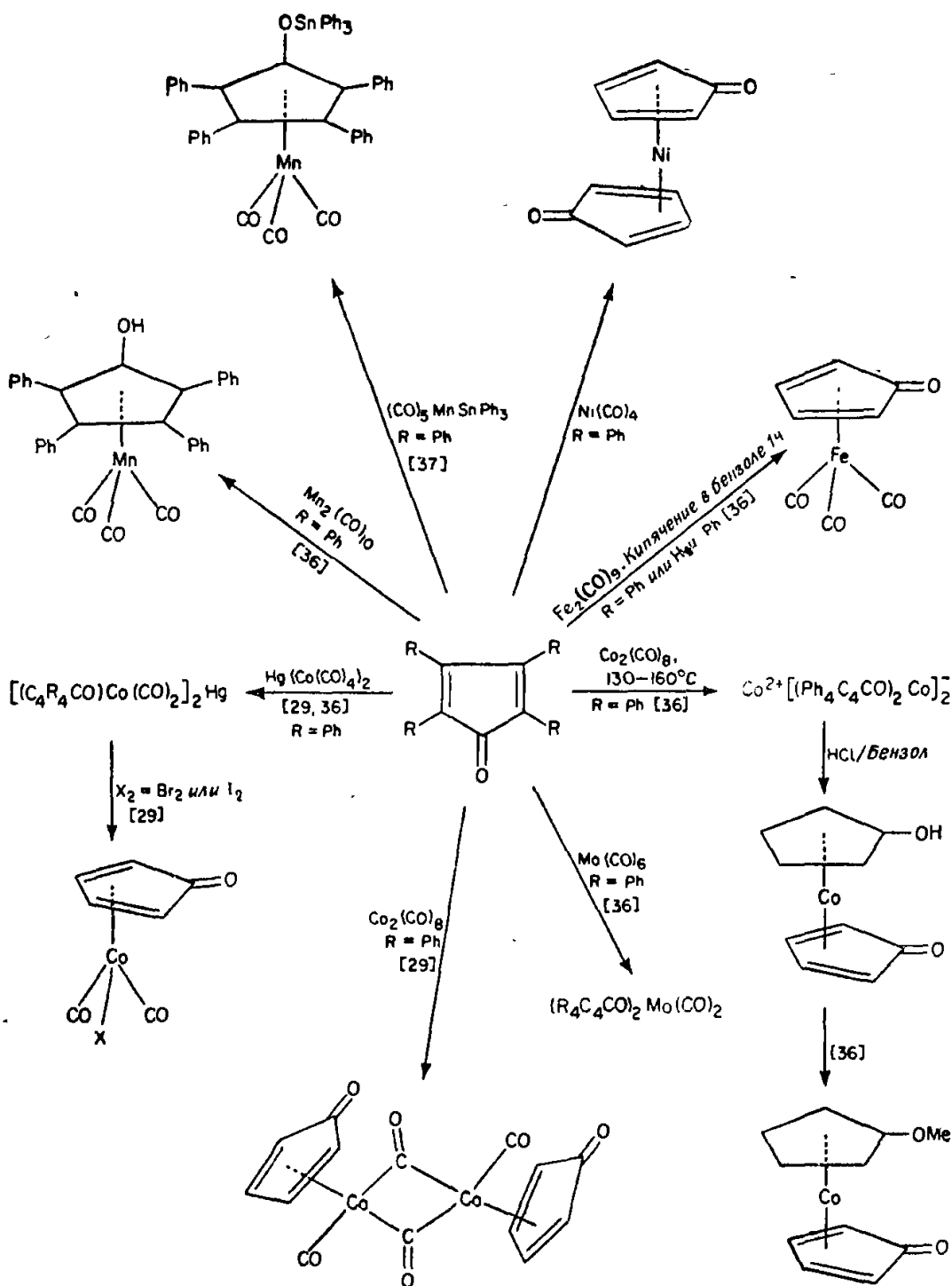
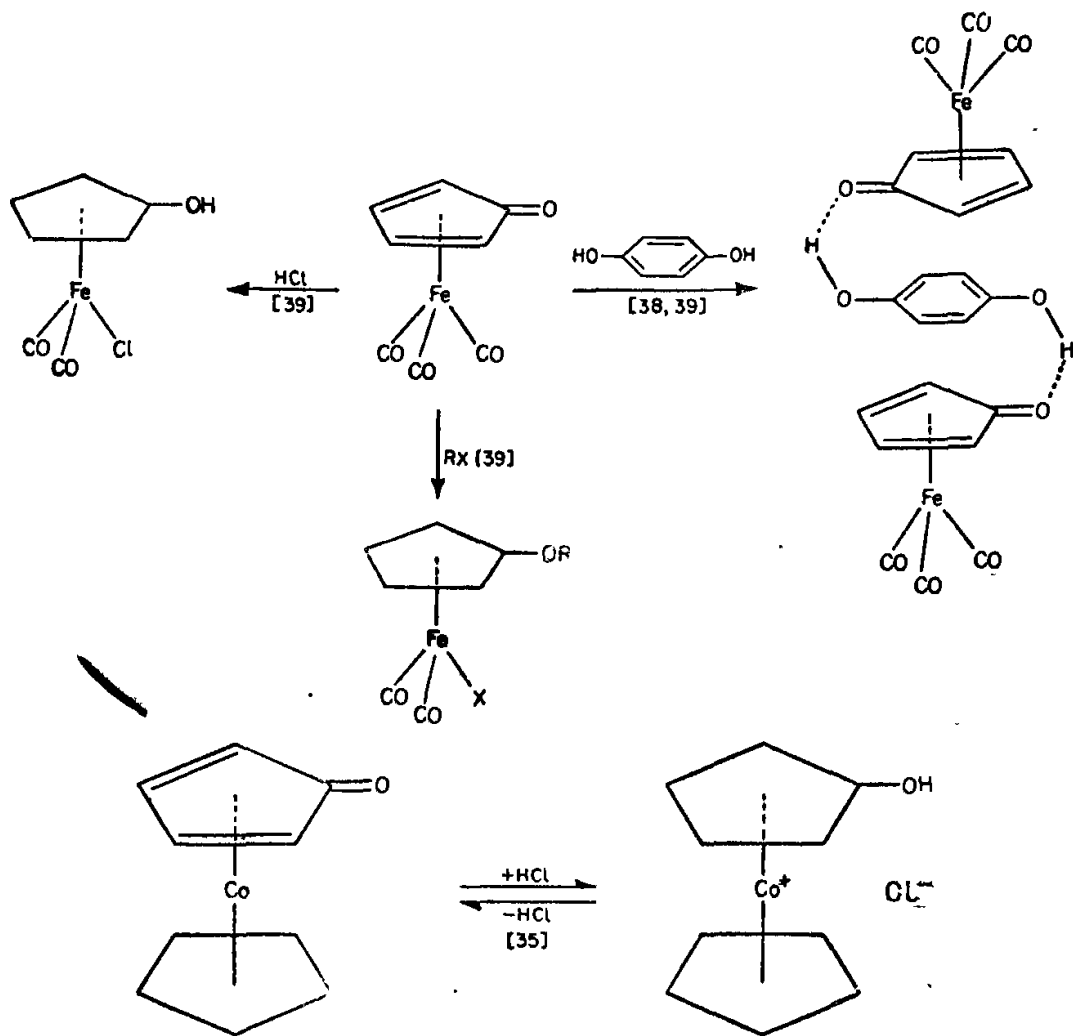


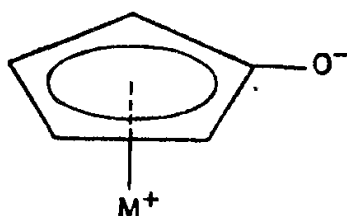
Рис. 73. Получение комплексов металлов с цикlopentadiеноном исходя из цикlopentadiенонов; в тех случаях, когда заместители в кольцах не изменяются в процессе реакции, они на схеме не приведены.

плексы с металлами; например, комплексы железа состава $(R_4C_4CO)Fe(CO)_3$ являются диамагнитными, желтыми, устойчивыми на воздухе кристаллическими соединениями, которые разлагаются в интервале $150-250^\circ C$. Частоты валентных колебаний кетонной группы CO циклопентадиенона в комплексах ниже на $100-150\text{ см}^{-1}$, чем в некоординированном лиганде. Это свидетельствует о понижении кратности связи $C=O$ и, следовательно, об увеличении отрицательного заряда на атоме кислорода. В соответствии с этим комплексы с циклопентадиенонами легко протонируются по атому кислорода



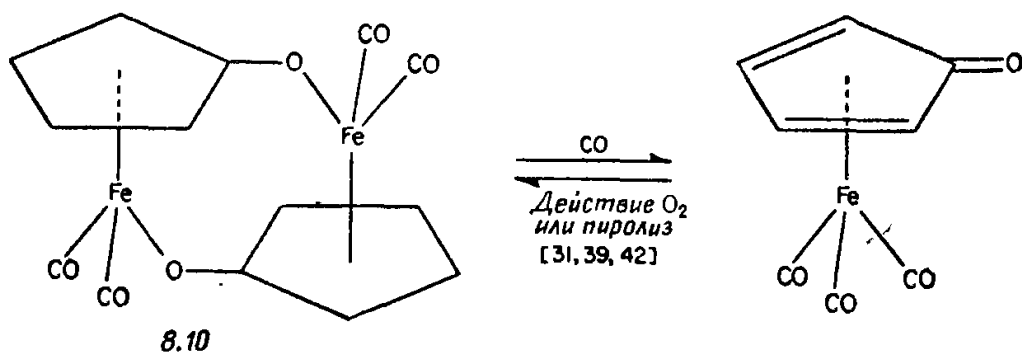
Как видно из схемы, группа $C=O$ дает водородные связи с гидрохиноном и другими фенолами [38, 39]. Перечисленные реакции указывают на легкость перехода циклопентадиенонов в π-циклопентадиенильные системы. Предполагают, что в некоторых из этих комплексов система циклопентадиенон — металл на са-

мом деле имеет мезо-ионный характер связи, как показано на схеме 8.9:

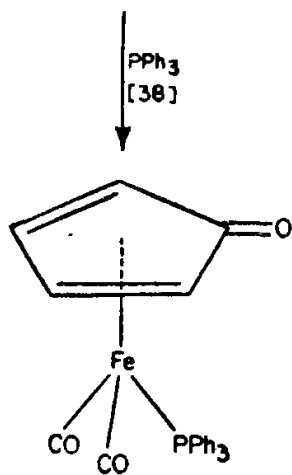


8.9

Однако результаты определения кристаллических структур ряда цикlopentadiеноновых комплексов (рис. 19) не согласуются с этим предположением, поскольку кетонная группа кольца отклонена в сторону от металла; пятичленное кольцо неплоское, что препятствует делокализации электронов в указанной системе. Комплекс $[(C_4H_4CO)Fe(CO)_2]_2$ имеет структуру 8.10 [41], в которой кислород кетонной группы образует слабые мостиковые связи с атомом железа другой молекулы. Ниже на схеме показаны реакции этого комплекса



8.10



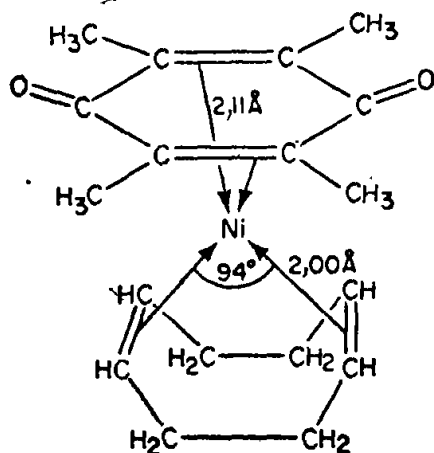
8.11

В более полярных растворителях комплекс, по-видимому, имеет мономерное строение [38, 39, 42]. Очевидно, растворитель выступает в качестве лиганда и дает комплексы, подобные 8.11.

б. π -Комплексы металлов с хинонами

При получении π -комплексов металлов с хинонами обычно исходят либо из ацетиленов, либо из самих хинонов (рис. 74). Большинство хинонов при взаимодействии с тетракарбонил никеля образует солеобразные комплексы, которые лучше всего представить как продукты окисления никеля хинонами $Ni^{2+}(Хинон)_2^{2-}$ [43, 44]. Эти соединения парамагнитны, нерастворимы, гигроскопичны и не проявляют свойств, присущих комплексам никеля с π -связанными хинонами. Тетраметилхинон (дурохинон) более слабый окислитель, чем хинон, и поэтому легко реагирует с тетракарбонил никеля с образованием диамагнитного красного бис-дурохинонникеля 8.12 (т. пл. $205^\circ C$) [48].

бис-Дурохинонникель при нагревании или в реакциях замещения олефинами — циклооктадиеном-1,5, циклооктатетраеном или норборнадиеном — легко теряет один дуροхиноновый лиганд (рис. 75) [44, 48]. Олефиновые комплексы довольно устойчивы и разлагаются только в интервале $120-200^\circ C$. Аналогичные комплексы получены при взаимодействии тетракарбонила никеля с 2,5- и 2,6-диметилхинонами (также более слабыми окислителями, чем хинон) и циклооктадиеном-1,5 [44].



8.13

Структура дуροхинонникельциклооктадиена-1,5 (8.13) определена методом дифракции рентгеновских лучей [49].

Интересно, что группы $C=O$ дуροхинона выведены из плоскости кольца в сторону от атома никеля (так же как в комплексах циклопентадиенона), а метильные группы несколько

отклонены к атому никеля. Частота колебаний $C=O$ ниже на 133 см^{-1} по сравнению с некоординированным хиноном*). Поскольку в данном случае понижение частоты больше, чем для бис-дуроксинонникеля (52 см^{-1}), то считают, что циклооктадиен-1,5 как π -лиганд — лучший донор электронов, чем дуроксинон. Несмотря на заметное понижение частоты колебаний карбонильной группы, расстояние $C=O$ в комплексе 8.13 не намного больше, чем в свободном лиганде. С другой стороны, длина связи $C=C$ координированного дуроксинона [$1,40 \pm 0,01\text{ \AA}$ ($0,140 \pm 0,001\text{ нм}$)] увеличена по сравнению со свободным лигандом [$1,322 \pm 0,008\text{ \AA}$ ($0,132 \pm 0,0008\text{ нм}$)].

Структурные исследования также показали, что циклооктадиен-1,5 очень мало искажается при координации и что расстояние от атома никеля до двойных связей циклопентадиена-1,5 меньше, чем до двойных связей дуроксинона. В отличие от дуроксинона олефиновый лиганд в этом комплексе легко замещается на другие лиганды. Можно было ожидать, что дуроксинон — более сильный лиганд и должен иметь более короткие расстояния между атомами углерода $C=C$ -связей и атомом никеля. Однако не следует считать, что в связи дуроксинона с никелем принимают участие только две изолированные двойные связи хинона, поскольку показано, что никель взаимодействует с молекулярными орбиталями хинона, охватывающими все шесть атомов углерода (и в меньшей степени также два атома кислорода). Возможно, что дуроксинон кинетически замещается труднее, однако вполне вероятно, что он более прочно связан, чем циклооктадиен-1,5. В ИК-спектрах комплексов $\pi-C_5H_5M$ (Дуроксинон), где $M = Co, Rh$ или Ir , колебания кетонных групп наблюдаются в виде дублета; это означает, что группы $C=O$ не лежат в одной плоскости (плоскости кольца), по-видимому, они отклонены в сторону от металла, так же как в комплексе никеля 8.13.

Выше уже было указано, что во всех комплексах с хинонами частоты колебаний кетонных $C=O$ -групп ниже, чем в свободных лигандах. Это означает, что в комплексе происходит подача электронной плотности от металла на хиноновый лиганд**), что согласуется с относительной легкостью восстановления и электроакцепторными свойствами хинонов. Хиноны являются сильными акцепторами и легко образуют комплексы с переносом заряда. Шрауцер изучил электронные спектры ряда комплексов

*) Эта величина ошибочна: в дальнейших своих работах Шрауцер [80] указывает снижение частоты колебаний в комплексе, равное 76 см^{-1} . — Прим. ред.

**) Количественно перенос заряда от металла к дуроксиноновому лиганду в комплексах $\pi-C_5H_5M$ (Дуроксинон), где $M = Rh, Ir$, оценен в работе [81]; показано, что энергия низшей вакантной орбитали дуроксинона повышается в результате координации примерно на 1 эВ ($1,60210 \cdot 10^{-19}\text{ Дж}$). — Прим. ред.

хинонов с металлами и показал, что связь в них можно интерпретировать в терминах теории МО [47, 51, 52]. π -Электроны молекулы duroхинона образуют восемь молекулярных орбиталей, три из которых, вносящие наибольший вклад в образование связи металл — хинон, показаны на рис. 76. В свободном хиноне МО *A* и *B* заполнены, а МО *B* является вакантной. Последняя орбиталь обладает акцепторными свойствами в комплексах хинона с металлом. Поскольку МО *A* и *B* имеют узлы между атомами углерода и кислорода кетонных групп $C=O$, то, очевидно,

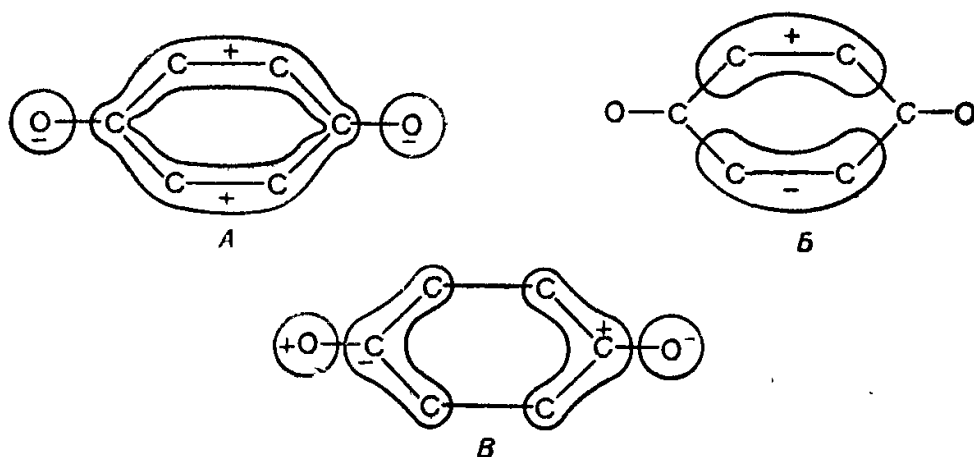


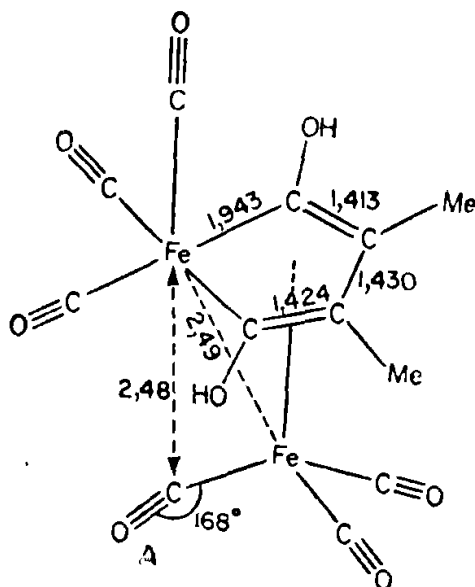
Рис. 76. Схематическое изображение двух высших связывающих (*A* и *B*) и нижней разрыхляющей (*B*) молекулярных орбиталей хинона.

взаимодействие этих МО с металлом обуславливает большее отталкивание кислорода от металла по сравнению с атомом углерода [47]. Таким образом, взаимодействие МО *A* и *B* хинона с металлом может быть причиной отклонения атома кислорода группы $C=O$ от металла.

в. π -Комплексы феррациклопентадиена с металлами

Получение некоторых феррациклопентадиеновых комплексов показано на рис. 77. Эти комплексы, полученные из ацетиленов и водных растворов $NaHFe(CO)_4$, содержат гидроксильные группы в положениях 2 и 5 диена, которые обладают заметной кислотностью [57], и их можно бензоилировать [56] и ацетилировать. Строение комплекса 8.14, полученного из бутина-2, определено методом рентгеноструктурного анализа [59]. Длина связи $Fe-Fe$ [2,49 Å (0,249 нм)] в этом комплексе аналогична найденной в $Fe_2(CO)_9$ [2,48 Å (0,248 нм)] или в $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ [2,49 Å (0,249 нм)]. Это означает, что в комплексе 8.14 имеется ковалентная связь $Fe-Fe$. Из структуры также видно, что имеется некоторое взаимодействие между карбонильным лигандом *A* и

находящимся над ним атомом железа.



8.14

Изучение замещенных, оптически активных аналогов комплекса 8.15 показало, что при нагревании вещество быстро изомеризуется. Весьма вероятно, что изомеризация происходит как

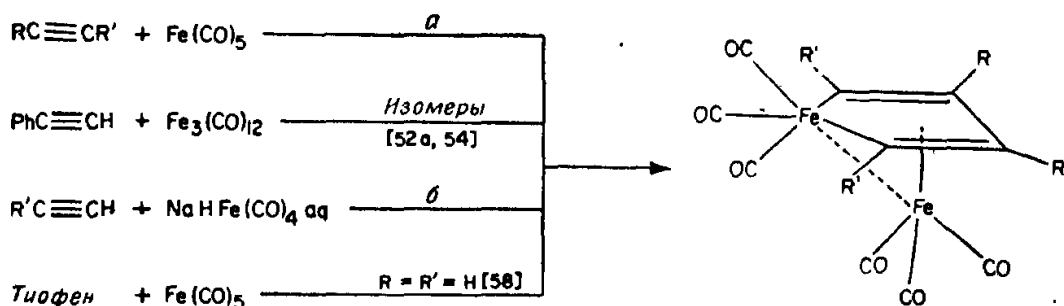
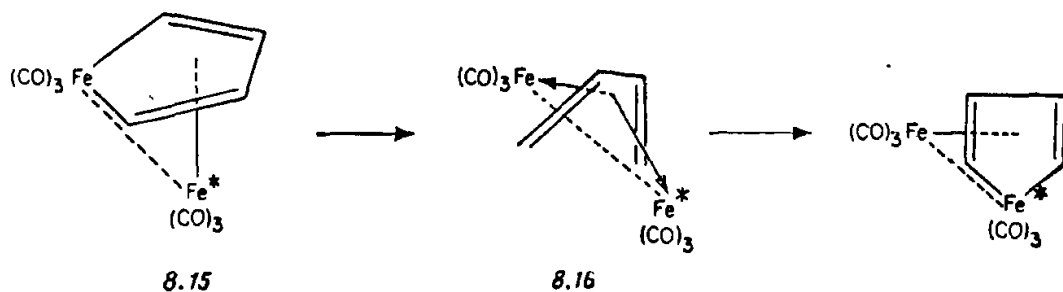


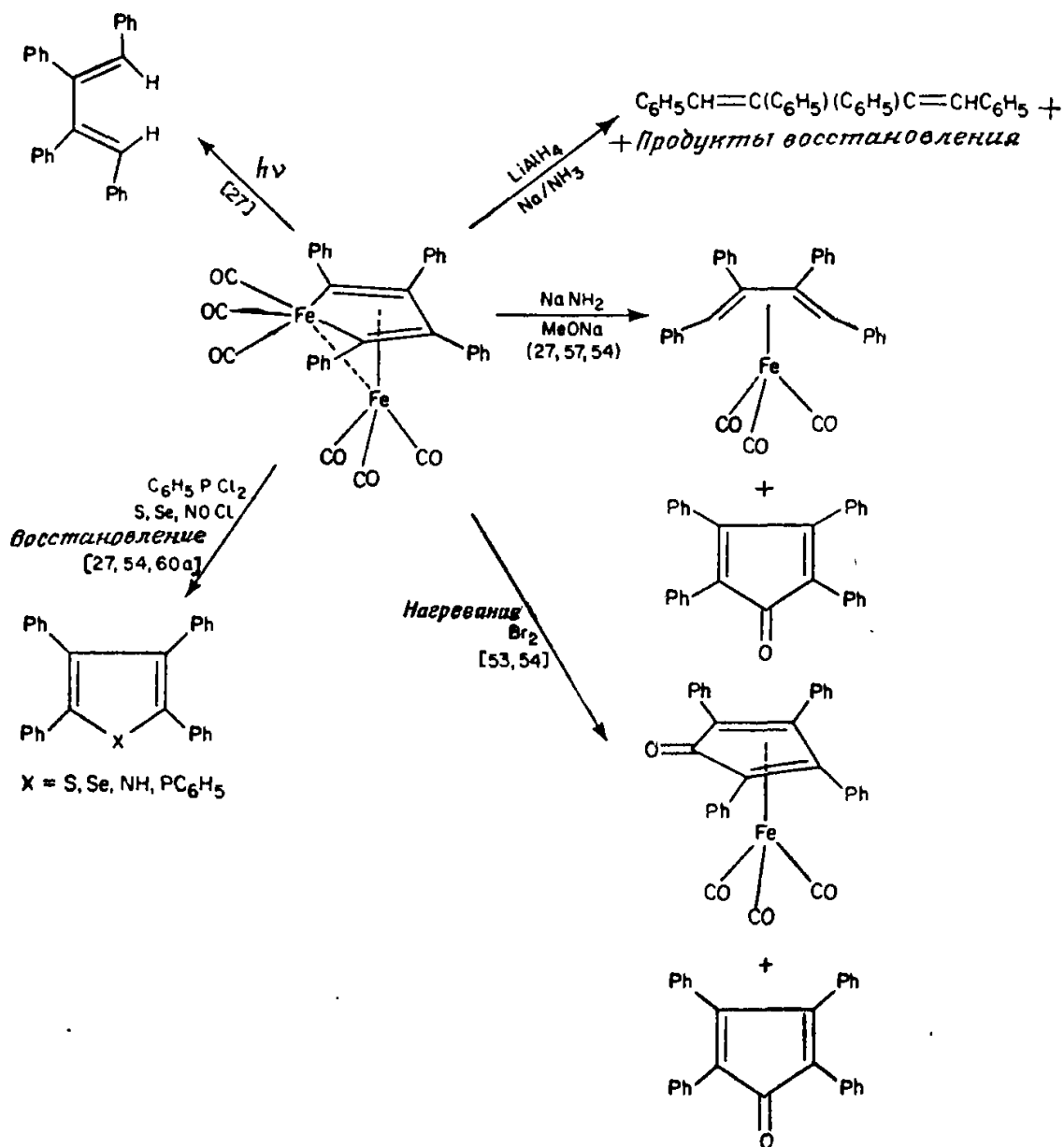
Рис. 77. Получение феррациклопентадиеновых комплексов из ацетиленов и тиафена.

a) $R = R' = H$ [31]; $R = R' = Ph$ [53]; $R = R' = H$ или Ph [55]; б) $R = H$, $R' = OH$ [56]; $R = CH_3$, $R' = OH$ [57, 58].

внутримолекулярный обмен «ролями» атомов железа через образование промежуточного соединения типа 8.16 [60].



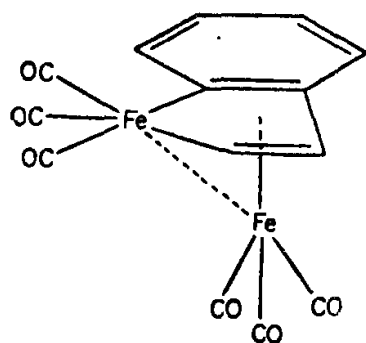
Энергия активации этого процесса довольно низка и составляет приблизительно 12 ккал (50,24 Дж). Другие реакции этих комплексов приведены на рис. 78.



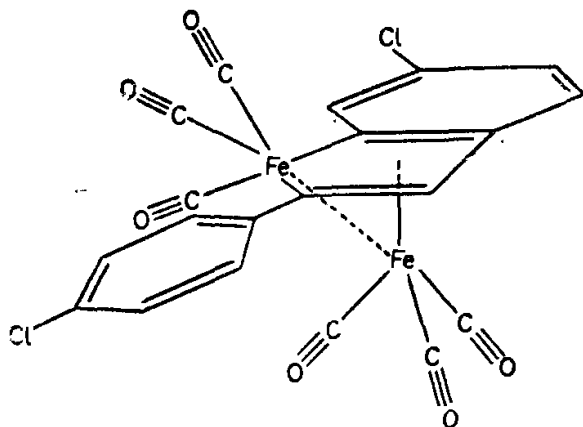
Р и с. 78. Некоторые реакции 1,1,1-трикарбонил-2,3,4,5-тетрафенилферрациклопентадиенжелезотрикарбонила.

В реакции бифенилацетилена с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ образуется также комплекс 8.17 [54], строение которого определено методом рентгеноструктурного анализа [61]. В этом комплексе в некоординированной части бензольного кольца имеется чередование про-

СТЫХ И ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ.

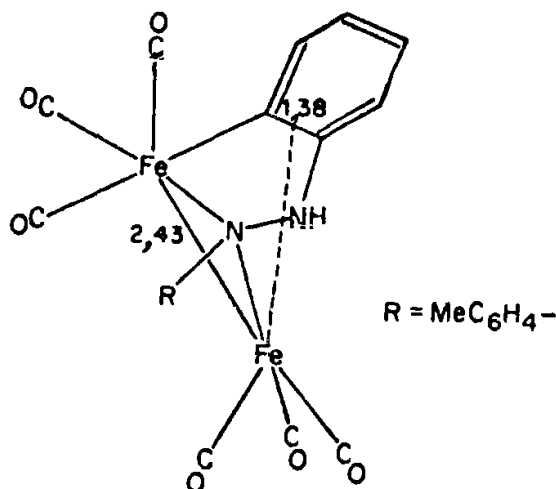


8.17



8.18

Тем не менее бензольное кольцо, по-видимому, сохраняет ароматические свойства [62]. Интересно сопоставить это соединение с родственными комплексами: *бис-π-инденилжелезом* [63, 64] и *π-циклопентадиенил—π-инденилжелезом* [65, 66]. Предполагают, что в этих комплексах имеется некоторая стабилизация одной из кекулевских структур бензольного кольца в *π*-инденильном лиганде, поскольку оно теряет ароматичность. В соответствии с этим некоординированная диеновая часть бензольного кольца в комплексе 8.17 легко гидрируется. На схеме 8.18 приведено строение комплекса, полученного из *бис-п-хлорфенилацетилена* и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [62]. Образование комплексов 8.17 и 8.18 происходит через стадию отрыва атома водорода от ароматического шестичленного кольца в *орто*-положении по отношению к группе $\text{C}\equiv\text{C}$. Интересно, что азобензол при реакции с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ дает комплекс 8.18a, строение которого аналогично структуре 8.17 [67]



8.18a

В этой реакции также происходит удаление атома водорода из орто-положения бензольного кольца.

Реакции отщепления орто-атомов водорода встречаются также в химии комплексов переходных металлов с другими ароматическими лигандами; возможно, повышенная реакционная способность атомов и групп в β -положении по отношению к атомам металлов является общим свойством комплексов переходных металлов.

Е. БИС-АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Реакция $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с дифенилацетиленом в метаноле дает фиолетовый комплекс состава $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{PhC}_2\text{Ph})_2$, который при кипячении в бензоле или петролейном эфире переходит в черный

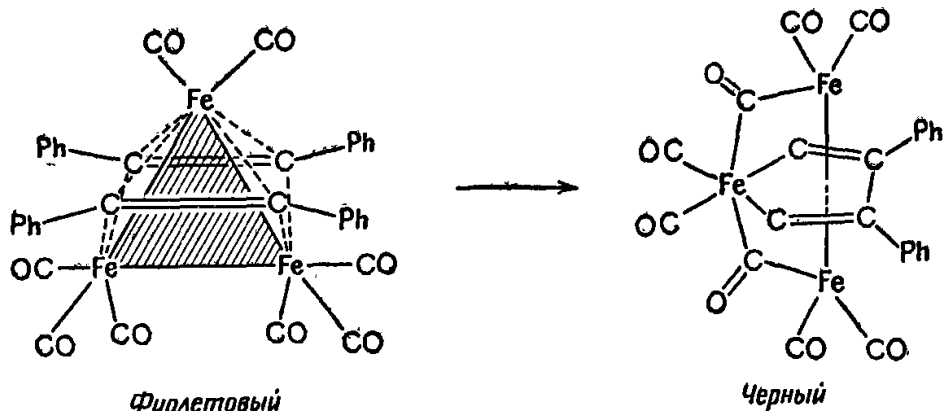


Рис. 79. Строение фиолетового и черного измеров, полученных в реакции $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

изомер [54]. Были определены кристаллические структуры изомерных комплексов; они приведены на рис. 79. Видно, что у черного изомера в центре находится феррациклопентадиеновое кольцо, а два атома железа расположены по обеим сторонам от плоскости кольца. Менее устойчивый фиолетовый изомер имеет два отдельных ацетиленовых фрагмента, расположенных по обеим сторонам треугольника, образованного атомами железа. Черный изомер разлагается при 150°C с образованием двухъядерного феррациклопентадиенового комплекса, показанного на рис. 78. Таким образом, вначале ацетилен расположен по обеим сторонам треугольника из атомов железа в комплексе с $\text{Fe}_3(\text{CO})_2$ (фиолетовый изомер); далее, при разложении из этих ацетиленовых фрагментов и одного атома железа происходит образование

феррациклопентадиенового кольца (черный изомер) и, наконец, в результате отщепления группы $\text{Fe}(\text{CO})_2$ получается двухъядерный феррациклопентадиеновый комплекс.

Ж. ТРИС-АЦЕТИЛЕНОВЫЕ МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

При тримеризации ацетиленов на комплексах переходных металлов получают π -ареновые комплексы; эти реакции обсуждены в гл. 5.

Выше в данной главе отмечалось, что природа комплексов, образующихся в реакциях ацетиленов с карбонилами железа, в значительной степени зависит от условий проведения реакций. Карбонильные комплексы железа с замещенным тропоном получают с умеренными выходами при взаимодействии $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с

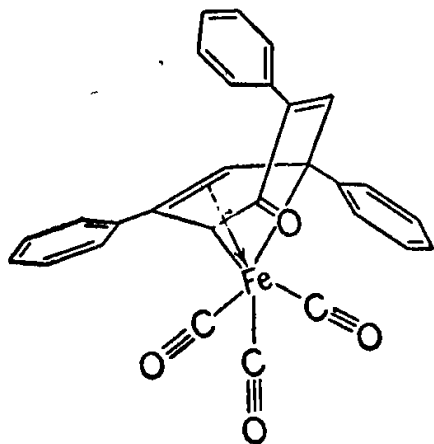


Рис. 80. Структура одного из изомеров 2,4,6-трифенилтропон-железотрикарбонила.

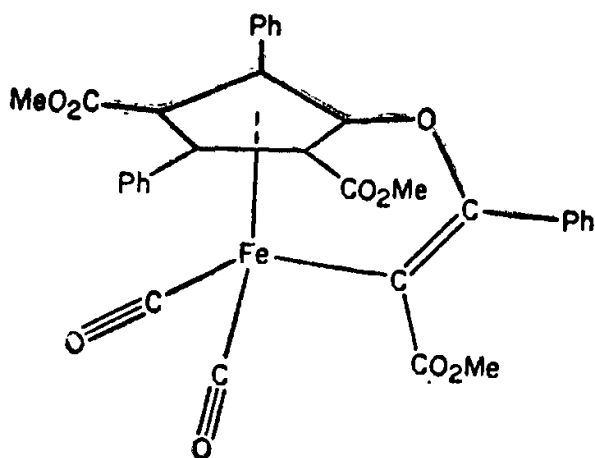
замещенными ацетиленами при 80°C в инертных углеводородных растворителях, в то время как тропон-железотрикарбонил образуется из ацетилена и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ при комнатной температуре. Тропонжелезотрикарбонил [69, 70] имеет такое же строение, как и производное 2,4,6-трифенилтропона [71], структура которого приведена на рис. 80; он образует аддукт с гидрохиноном, аналогично комплексам с пентадиенами. В то же время, в данном случае в противоположность комплексам с цикlopентадиеноном, группа $\text{C}=\text{O}$ вступает в обычные реакции, характерные для карбонильной

группы кетонов. Каталитическое (Pt) гидрирование этого соединения дает 2,4- и 3,5-циклопентадиенонжелезотрикарбонильные комплексы и близкие по строению соединения, где два семи-членных кольца в результате гидрирования связаны $\text{C}-\text{C}$ связью.

Изомерные трифенилтропонжелезотрикарбонильные комплексы получают в качестве основных продуктов реакции фенил-ацетилена с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. При взаимодействии обоих комплексов с Ph_3P происходит реакция замещения углеводородного лиганда и выделяется 2,4,6-трифенилтропон [52a]. Считают поэтому, что оба комплекса содержат именно этот тропон в качестве лиганда. Была определена кристаллическая структура одного из изомеров [72]; она приведена на рис. 80. В этой молекуле кольцо тропона связано с атомом железа посредством диеновой системы

связей, а третья двойная связь выведена из плоскости диеновых атомов углерода в сторону от металла. Во втором изомере этого комплекса тропон, вероятно, связан с атомом железа посредством другой возможной диеновой системы лиганда [52].

Как и следовало ожидать, $\text{PhC}\equiv\text{CCOOMe}$ реагирует с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ с образованием замещенных циклобутадиеновых и замещенных цикlopentadiеновых производных трикарбонила железа. Неожиданным продуктом реакции является π -циклопентадиенильное соединение 8.19, строение которого было определено методом рентгеноструктурного анализа [72a].



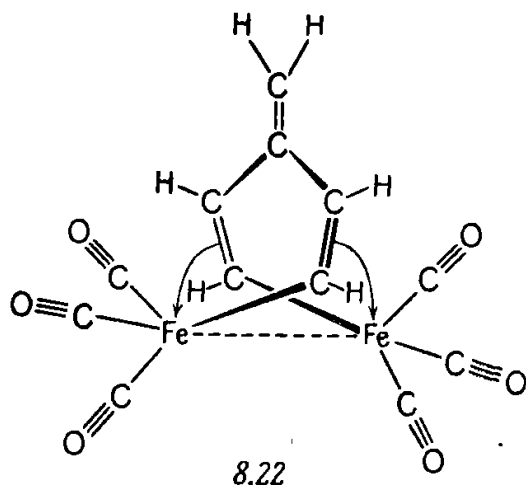
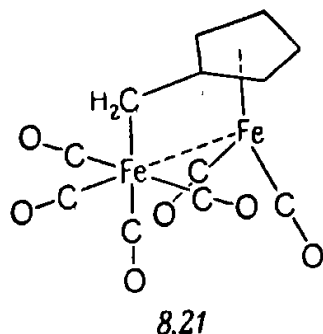
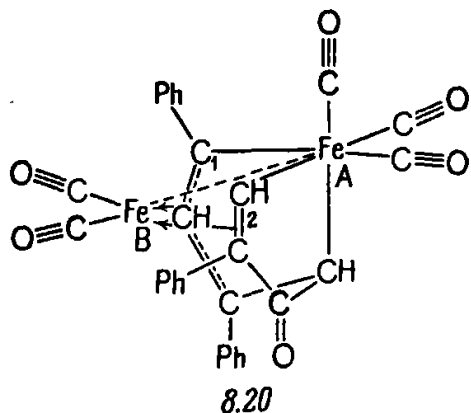
8.19

3. ТРИС-АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ДВУХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Самый необычный из всех комплексов, полученных из фенил-ацетилена и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, имеет состав $(\text{PhC}\equiv\text{CH})_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ и кристаллическую структуру 8.20 [73]. Из нее видно, что образующийся в результате конденсации молекул ацетилена лиганд одновременно является одно-, двух- и трехэлектронным лигандом. При взаимодействии этого комплекса с трифенилфосфином образуются изомерные комплексы, содержащие 2,4,6-трифенил-тропон и обсуждавшиеся выше. С точки зрения строения комплекса 8.20 это не удивительно, поскольку при удалении фрагмента $\text{Fe}_A(\text{CO})_3$ и образовании связи между C_1 и C_2 должен получаться комплекс с тропоном.

Кроме того, из ацетилена и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в легком петролейном эфире получают продукт состава $(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [74]; он имеет строение 8.22 [75]. Если атомы железа в этом комплексе принимают конфигурацию инертного газа, то спаривание спинов, очевидно, происходит путем образования связи $\text{Fe}-\text{Fe}$. Аналогич-

ные комплексы получены из $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ [52a]



При взаимодействии ацетилена с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в легком петролейном эфире получают еще один изомер комплекса состава $(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [74], который, по данным рентгеноструктурного

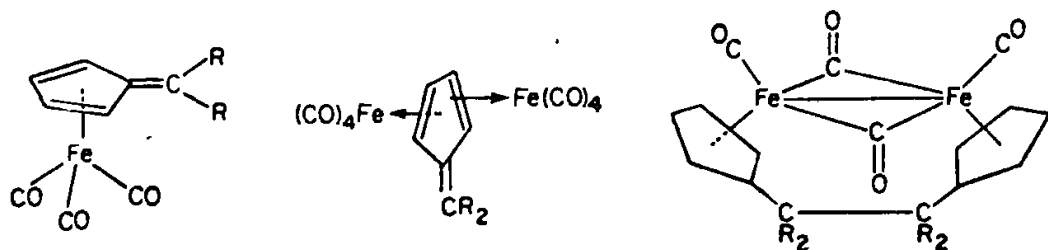


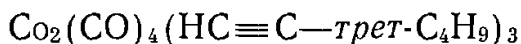
Рис. 81. Некоторые продукты реакций фульвенов с карбонилами железа [76].

анализа, содержит π -циклопентадиенильную систему [75] (см. схему 8.21). В процессе образования этого комплекса происходит миграция водорода. Близкие по строению комплексы с π -циклопентадиенильными лигандами получены из фенилацетилена [52a] и фульвенов (рис. 81). Некоторые π -циклопентадиенильные

и другие полиолефиновые комплексы, полученные из фульвенов, показаны на рис. 81.

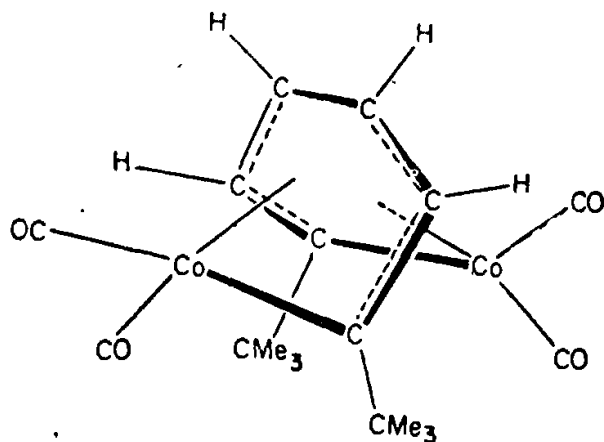
Строение комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ позволяет предположить возможный механизм полимеризации ацетиленов. Этот комплекс получают из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и соответствующих ацетиленов; его кристаллическая структура приведена на схеме 8.23 [78]. Углеродородный лиганд связан с атомом металла по бис- π -енильному типу. Расстояние $\text{Co}-\text{C}_3(\pi\text{-енил})$ составляет 2,04 Å (0,204 нм).

При разложении этого комплекса бромом получается *о*-ди-*трет*-бутилбензол. Темно-фиолетовый комплекс состава



(т. пл. 81°С) [77] разлагается аналогично и дает 1,2,4-три-*трет*-бутилбензол.

Неизбежность образования в данном случае *орто*-дизамещенных бензолов (которые невозможно получить реакциями прямого замещения в *трет*-бутилбензоле) обусловлена строением комплекса кобальта, где соседние положения уже заняты *трет*-бутильными группами

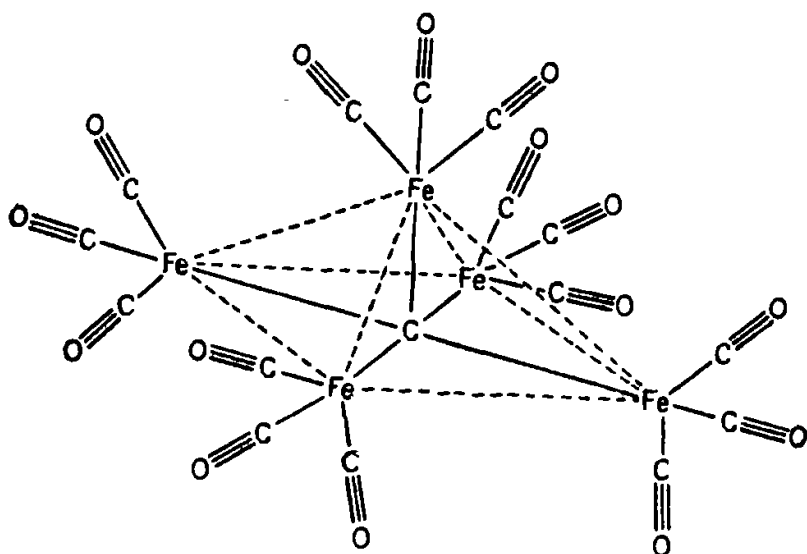


8.23

И. СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Очень необычным побочным продуктом (выход 0,5%) реакции между $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с некоторыми ацетиленами (например, пентином-1) является черный кристаллический комплекс 8.24 состава $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$. Кристаллическая структура этого комплекса указывает на наличие формально пентакоординированного атома углерода, расположенного несколько ниже основной плоскости, которая проведена через четыре атома железа. Атом углерода находится приблизительно на равном расстоянии от всех пяти атомов железа. Средняя длина связи $\text{Fe}-\text{Fe}$ 2,64 Å

(0,264 нм) [79]. Невозможно дать простое и удобное описание связи в таком комплексе; очевидно, для этого необходимо использовать приближение о многоцентровых молекулярных орбиталях. В данной молекуле окружение углерода почти такое же, как у атомов углерода в карбидах некоторых металлов [среднее расстояние Fe—C равно 1,75 Å (0,175 нм)].



8.24

ЛИТЕРАТУРА

1. Boston J. L., Grim S. O., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1963, 3468.
2. Strohmeier W., Hobe D., Z. Naturforsch., 16b, 402 (1961).
3. Chatt J., Guy R. G., Duncanson L. A., J. Chem. Soc., 1961, 827.
4. Гельман А., Буховец С., Мейлах Е., ДАН СССР, 46, 110 (1945).
5. Буховец С. В., Изв. сект. платины и др. благ. металлов, 29, 55 (1955).
6. Буховец С. В., Молодова К. А., Ж. неорг. химии, 2, 776 (1957); 3, 546 (1958); Молодова К. А., там же, 3, 2472 (1958).
7. Chatt J., Duncanson L. A., Guy R. G., Nature, 184, 526 (1959).
8. Буховец С. В., Пухов К., Ж. неорг. химии, 3, 1714 (1958).
9. Chatt J., Shaw B. L., Williams A. A., J. Chem. Soc., 1962, 3269.
- 9a. Glanville J. O., Stewart J. M., Grim S. O., J. Organomet. Chem., 7, P9 (1967).
- 9b. Greaves E. O., Maitlis P. M., J. Organomet. Chem., 6, 104 (1966).
10. Cramer R., Parshall G. W., J. Am. Chem. Soc., 87, 1392 (1965).
11. Parshall G. W., Jones F. N., J. Am. Chem. Soc., 87, 5356 (1965); see also Collman J. P., Kang T. W., J. Am. Chem. Soc., 89, 844 (1967).
12. Tate D. P. et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 3261 (1964).
13. Cotton R., Levitus R., Wilkinson G., Nature, 186, 233 (1960).
- 13a. Yamazaki H., Hagihara N., J. Organomet. Chem., 7, P22 (1967).
- 13b. Collman J. P., Kang T. W., J. Am. Chem. Soc., 89, 844 (1967).
- 13в. Tsumura T., Hagihara N., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1901 (1965).
14. Greenfield H. et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 120 (1956).

15. Sternberg H. W. et al., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1457 (1954).
16. Dubeck M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 502 (1960).
17. Tilney-Bassett J. F., Mills O. S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 475 (1959).
18. Tilney-Bassett J. F., J. Chem. Soc., **1961**, 577.
19. Boston J. L., Sharp D. W. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1962**, 3488.
20. Sly W. G., J. Am. Chem. Soc., **81**, 18 (1959).
21. Sternberg H. W. et al., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2339 (1959).
22. Mills O. S., Robinson G., Proc. Chem. Soc., **1959**, 156.
23. Sauer J. C. et al., Abs. 135th Meeting Am. Chem. Soc., p. 55-O. Boston April, 1959.
24. Bailey N. A., Churchill M. R., Hunt R. L., Mason R., Wilkinson G., Proc. Chem. Soc., **1964**, 401.
25. Hunt R. L., Wilkinson G., Inorg. Chem., **4**, 1270 (1965).
26. Markby R., Wender I., Friedel R. A., Cotton F. A., Sternberg H. W., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6529 (1958).
27. Braye E. H., Hoogzand C., Hübel W., Krüerke U., Merényi R., Weiss E., in «Advances in the Chemistry of Coordination Compounds», ed. Kirschner S., Macmillan, New York, 1961, p. 190.
- 27a. Sutton P. W., Dahl L. F., J. Am. Chem. Soc., **89**, 261 (1967).
276. Allegra G., Peronaci E. M., Ercoli R., Chem. Comm., **1966**, 549.
28. Ibekwe S. D., Newlands M. J., Chem. Comm., **1965**, 114.
- 28a. Blount J. F., Dahl L. F., Hoogzand C., Hübel W., J. Am. Chem. Soc., **88**, 292 (1966).
29. Krüerke U., Hübel W., Chem. Ber., **94**, 2829 (1961).
30. Dahl L. F., Smith D. L., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2450 (1962).
- 30a. Фншер Э., Вернер Г., π-Комплексы металлов, изд-во «Мир», М. 1968.
31. Reppe W., Vetter H., Ann. Chem., **582**, 133 (1953).
32. Dickson R. S., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1963**, 1432.
33. Dahl L. F., Smith D. L., J. Am. Chem. Soc., **83**, 752 (1961).
34. Schrauzer G. N., Chem. and Ind., **1958**, 1404.
35. Markby R., Sternberg H. W., Wender I., Chem. and Ind., **1959**, 1381.
36. Weiss E., Hübel W., J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 42 (1959).
37. Gorsich R. D., J. Organomet. Chem., **5**, 105 (1966).
38. Weiss E., Merényi R., Hübel W., Chem. and Ind., **1960**, 407.
39. Weiss E., Merényi R., Hübel W., Chem. Ber., **95**, 1170 (1962).
40. Maitlis P. M., McVey S., J. Organomet. Chem., **4**, 254 (1965).
41. Dahl L. F., private communication.
42. Green M. L. H., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1960**, 989.
43. Schrauzer G. N., Adv. in Organomet. Chem., **2**, 1 (1964).
44. Schrauzer G. N., Thyret H., Chem. Ber., **96**, 1755 (1963).
45. Sternberg H. W., Markby R., Wender I., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1009 (1958).
46. Schrauzer G. N., Thyret H., Angew. Chem., **75**, 641 (1963).
47. Schrauzer G. N., Dewhirst K. C., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3265 (1964).
48. Schrauzer G. N., Thyret H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6420 (1960).
49. Glick M. D., Dahl L. F., J. Organomet. Chem., **3**, 200 (1965).
50. Schrauzer G. N., Thyret H., Z. Naturforsch., **16b**, 353 (1961); **17b**, 73 (1962).
51. Schrauzer G. N., Kratell G., J. Organomet. Chem., **2**, 336 (1964).
52. Schrauzer G. N., Thyret H., Theoret. Chim. Acta, **1**, 172 (1963).
- 52a. Braye E. H., Hübel W., J. Organomet. Chem., **3**, 25 (1965).
53. Schrauzer G. N., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5307 (1959).

54. Hübel W., Braye E. H., J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 250 (1959).
55. Hübel W. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 204 (1959).
56. Wender I., Friedel R. A., Markby R., Sternberg H. W., J. Am. Chem. Soc., 77, 4946 (1955).
57. Sternberg H. W., Friedel R. A., Markby R., Wender I., J. Am. Chem. Soc., 78, 3621 (1956); Clarkson R., Jones E. R. H., Wai-les P. C., Whiting M. C., *ibid.*, 78, 6206 (1956).
58. Kaesz H. D., King R. B., Manuel T. A., Nichols L. D., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 4749 (1960).
59. Hock A. A., Mills O. S., Proc. Chem. Soc., 1958, 233; Acta Cryst., 14, 139 (1961).
60. Case J. R., Clarkson R., Jones E. R. H., Whiting M. C., Proc. Chem. Soc., 1959, 150.
- 60a. Braye E. H., Hübel W., Chem. and Ind., 1959, 1250.
61. van Meerssche M., Ind. Chim. Belge, 28, 507 (1963).
62. Braye E. H., Hübel W., J. Organomet. Chem., 3, 38 (1965).
63. Fischer E. O., Seus D., Z. Naturforsch., 8b, 694 (1953).
64. Osiecki J. H., Hoffman C. J., Hollis D. P., J. Organomet. Chem., 3, 107 (1965).
65. King R. B., Bisnette M. B., Angew. Chem., 75, 642 (1963).
66. King R. B., Bisnette M. B., Angew. Chem., Internat. Edn., 2, 400 (1963).
67. Bagga M. M., Pauson P. L., Preston F. J., Reed R. I., Chem. Comm., 1965, 543; Baikie P. E., Mills, *ibid.*, 1966, 707.
68. Dodge R. P., Schomaker V., J. Organomet. Chem., 3, 274 (1965).
69. Hübel W., Weiss E., Chem. and Ind., 1959, 703.
70. Weiss E., Hübel W., Chem. Ber., 95, 1179 (1964).
71. Dodge R. P., Schomaker V., private communication in reference [72].
72. Smith D. L., Dahl L. F., J. Am. Chem. Soc., 84, 1743 (1962).
- 72a. Dahl L. F., Doedens R. J., Hübel W., Nielsen J., J. Am. Chem. Soc., 88, 446 (1966).
73. King G. S. D., Acta Cryst., 15, 243 (1962).
74. Weiss E., Hübel W., Merényi R., Chem. Ber., 95, 1155 (1962).
75. van Meerssche M., Piret P., Meunier-Piret J., Degréve Y., Bull. Soc. chim. Belges, 73, 824 (1964).
76. Weiss E., Hübel H., Chem. Ber., 95, 1186 (1964).
77. Krüerke U., Hoogzand C., Hübel W., Chem. Ber., 94, 2817 (1961).
78. Mills O. S., Robinson G., Proc. Chem. Soc., 1964, 187.
79. Braye E. H., Dahl L. F., Hübel W., Wampler D. L., J. Am. Chem. Soc., 84, 4633 (1962).
80. Schrauzer G. N., Adv. in Organomet. Chem., 2, 22 (1964).
81. Губин С. П., Хандкарова В. С., J. Organomet. Chem., 12, 525 (1968).

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В последнее время в синтетической органической химии для проведения реакций все шире используют ионы и комплексы переходных металлов. В данной главе не дается исчерпывающего обзора этого вопроса; в ней подробно рассмотрены лишь отдельные типы реакций. Например, использование соединений переходных металлов для окисления органических веществ не рассматривается, поскольку известно, что широко распространенные окислители Ce(IV) , V_2O_5 , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и OsO_4 не образуют промежуточных соединений со связями металл — углерод, а также потому, что этот вопрос обсужден в других книгах [1].

В данной главе рассмотрены следующие реакции: изомеризация олефинов; гидрирование олефинов и ацетиленов; димеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов и ацетиленов; гидроформилирование и связанные с ним реакции карбонилирования; реакции смешанного типа, например окисление этилена до ацетальдегида, некоторые реакции, катализируемые медью, фиксация азота.

Катализаторами этих реакций служат либо устойчивые металлоорганические комплексы, либо комплексы, которые, как предполагают, образуются в виде неустойчивых промежуточных металлоорганических соединений в процессе реакций. Многие каталитические реакции сопровождаются переносом водорода от катализатора к субстрату или наоборот; считают, что они протекают через образование промежуточных соединений, содержащих фрагменты металл — водород. Именно поэтому краткое обсуждение химических свойств гидридов переходных металлов предшествует рассмотрению их возможной роли в катализе.

А. ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Известно большое число комплексов, которые содержат один или несколько атомов водорода, связанных ковалентной связью непосредственно с атомом металла [2, 3].

Как правило, устойчивые гидриды образуют те металлоорганические соединения, которые дают устойчивые алкильные

**Классификация и примеры гидридных комплексов
переходных металлов**

Соединение	Окраска	Т. пл., °С	Литература
<i>Гидридные комплексы с третичными фосфинами и родственными лигандами</i>			
<i>транс</i> - $\text{H}_2\text{Fe}(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2)_2$	Оранжевый	248–249,5	[4]
<i>транс</i> - $\text{H}(\text{Cl})\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2)_2$	Бесцветный	175; 310 с разл.	[5]
<i>транс</i> - $\text{OsH}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2)_2$	Лимонный	293–297	[5]
$\text{HCo}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2)_2$	Красный	—	[6]
$\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3$	Бесцветный	Изомеры	[7]
<i>транс</i> - $\text{HPtCl}(\text{PEt}_3)_2$	»	81–82	[8]

Моно- и полиядерные карбонилгидриды

$\text{HMn}(\text{CO})_5$	Бесцветный	–24,6	[9]
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	Светло-желтый	–70	(см. [2, 3])
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	Желтый	–26	(см. [2, 3])
$[\text{HCr}_2(\text{CO})_{10}]^-$ соли	Бесцветный	—	[10]

π -Циклопентадиенилкарбонилгидриды

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	Светло-желтый	50–52	[11]
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$	»	–5	[12, 35]

бис- π -Циклопентадиенилгидриды

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$	Белый	187–189 с разл.	[13–14]

Гидридные комплексы с азотсодержащими лигандами

<i>транс</i> - $\text{Rh}(\text{en})_2\text{HCl}]^+$	Светло-желтый	—	[15]

«Чистые» гидриды переходных металлов

K_2ReH_9	Белый	—	[16]

Гидриды цианидных комплексов

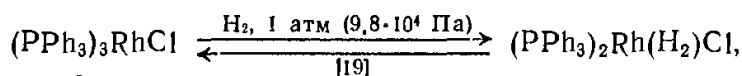
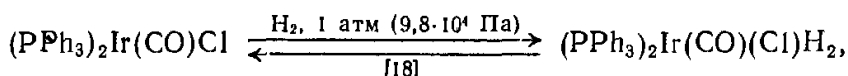
$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$	Желтый	—	[17]

производные. Термически устойчивые гидриды переходных металлов обладают кинетической стабильностью и обычно подчиняются правилу 18 электронов, за исключением плоских квадратных комплексов платины (II), где металл имеет 16 электронов.

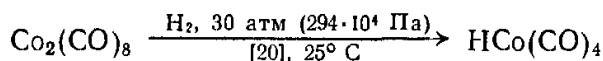
Некоторые типичные гидридные комплексы приведены в табл. 28.

а. Получение

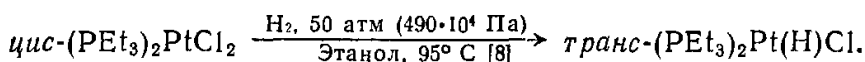
Связи переходный металл — водород часто образуются при непосредственном присоединении водорода к комплексам



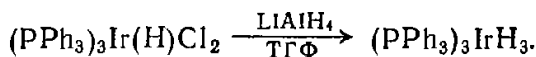
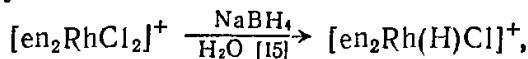
при расщеплении водородом связей металл — металл



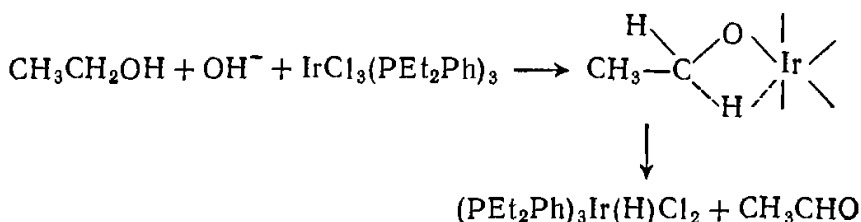
или при действии водорода на галогенные комплексы металлов



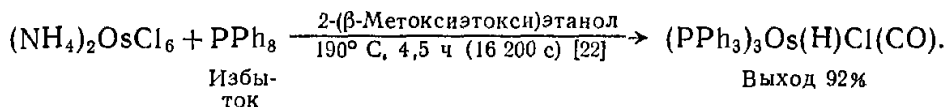
Все перечисленные методы получения гидридов играют важную роль в каталитических реакциях. Из галогенных комплексов металлов гидриды получают также путем прямого замещения галогена на гидрид с использованием комплексных гидридов элементов III группы



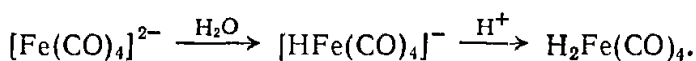
Гидразин, гидросульфит натрия, пирофосфорная и муравьиная кислоты или даже спирты в присутствии оснований также могут быть использованы в качестве восстановителей. При восстановлении этанольным раствором КОН образование гидрида металла происходит, вероятно, по следующей схеме:



Использование $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ показало, что при образовании M—H -связи водород отщепляется от α -углеродного атома [21]. Интересно, что в реакциях этого типа иногда от спирта может отщепляться молекула окиси углерода, что приводит к получению карбонилгидрида металла

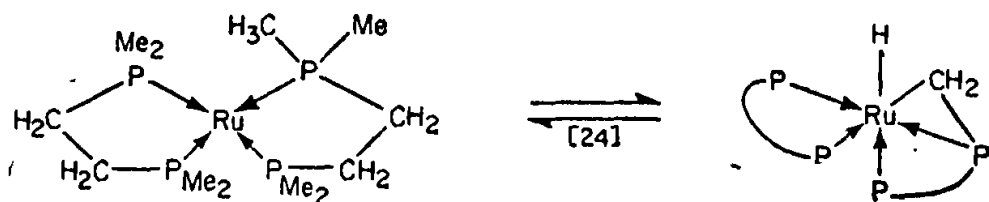


Анионы комплексов переходных металлов (например, анионы карбониллов металлов) — обычно сильные основания и поэтому легко образуют гидриды при взаимодействии с водой или слабыми кислотами



При получении гидридов комплексных цианидов, например $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$, в качестве источника водорода для связи M—H также служит вода [17, 23].

Выше было отмечено, что в некоторых комплексах переходных металлов металл может легко вырывать водород, находящийся у β -углеродного атома связанных с ним алкильных групп.



Комплекс $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ при нагревании в бензоле образует гидрид $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})_x\text{Cl}$ [24a]. Водород отрывается от одной из фенольных групп трифенилфосфинового лиганда.

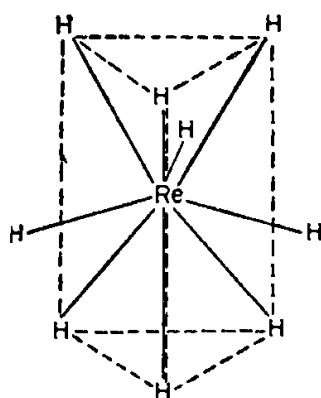
Из всего сказанного можно сделать важный вывод, что переходные металлы легко образуют связи с водородом как лигандом и что водород может появляться из различных источников, в том числе и из углеводородных лигандов.

б. Природа связи металл — водород

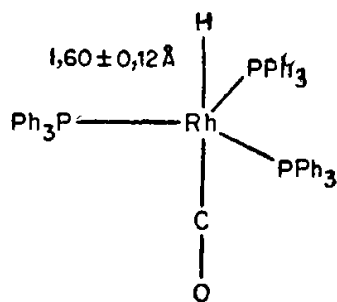
Из результатов известных структурных исследований гидридов переходных металлов следует, что водород как лиганд занимает одно координационное место.

Однако в настоящее время имеется мало точных и бесспорных определений длины связи переходный металл — водород. При исследовании комплекса $\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ методом дифракции рентгеновских лучей [24б] и соединения $\text{K}_2(\text{ReH}_9)$ мето-

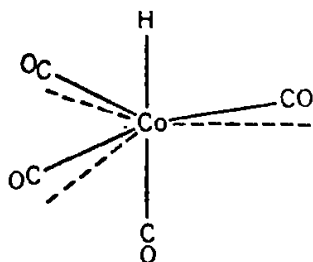
дами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [24в] было установлено точное положение водорода в молекуле и определены надежные значения расстояний металл — водород: $\text{Rh}-\text{H}$ $1,60 \pm 0,12 \text{ \AA}$ ($0,160 \pm 0,012 \text{ нм}$), $\text{Re}-\text{H}$ $1,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ($0,168 \pm 0,001 \text{ нм}$) (рис. 82а). Эти величины допустимы с точки зрения



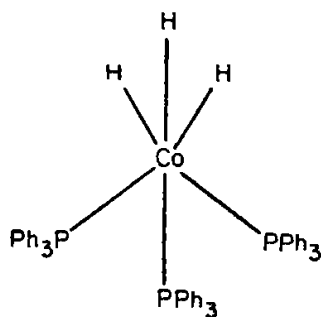
а



б



в



г

Рис. 82а. Структуры гидридных комплексов.

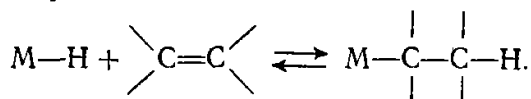
а — кристаллическая структура аниона $[\text{ReH}_9]^{2-}$; б — кристаллическая структура $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$; в — предполагаемая структура $\text{HCo}(\text{CO})_4$; г — предполагаемая структура $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$.

длины нормальной ковалентной связи $\text{M}-\text{H}$. В противоположность этому исследование спектров ПМР широких линий дает более короткие расстояния металл — водород, например $1,28 \text{ \AA}$ ($0,128 \text{ нм}$) в $\text{HMn}(\text{CO})_5$ и $1,2-1,4 \text{ \AA}$ ($0,12-0,14 \text{ нм}$) в $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [24г, д]. Такие короткие расстояния подтверждены методом дифракции нейтронов. В то же время следует отметить, что большой диапазон расстояний переходный металл — водород можно было ожидать, поскольку известно, что радиус водорода в ковалентных гидридах изменяется от соединения к соединению го-

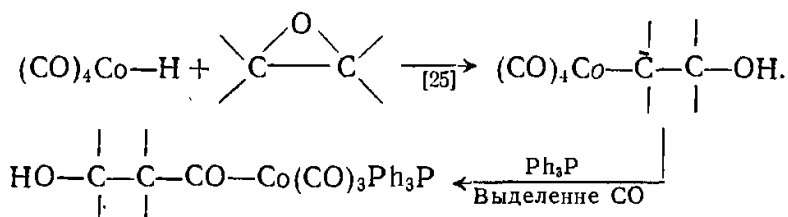
раздо сильнее, чем радиусы других атомов. Размеры протона очень малы, в то время как кристаллический радиус гидрида иона равен приблизительно 1,5 Å (0,15 нм), т. е. больше, чем, например, радиус аниона фтора. Таким образом, следовало ожидать, что длина связи металл — водород будет очень чувствительна к изменениям электронного окружения водорода как лиганда, в особенности при переходе от одного металла к другому и при изменении лигандов, связанных с металлом. Показано, что связанные с металлом лиганды заметно влияют на частоты колебаний связи М—Н; наблюдали также большое влияние растворителя на эти частоты [2, 3].

в. Свойства

Наиболее важное свойство гидридных комплексов переходных металлов, проявляющееся в каталитических реакциях с их участием, состоит в присоединении к олефинам; реакция часто обратима, например



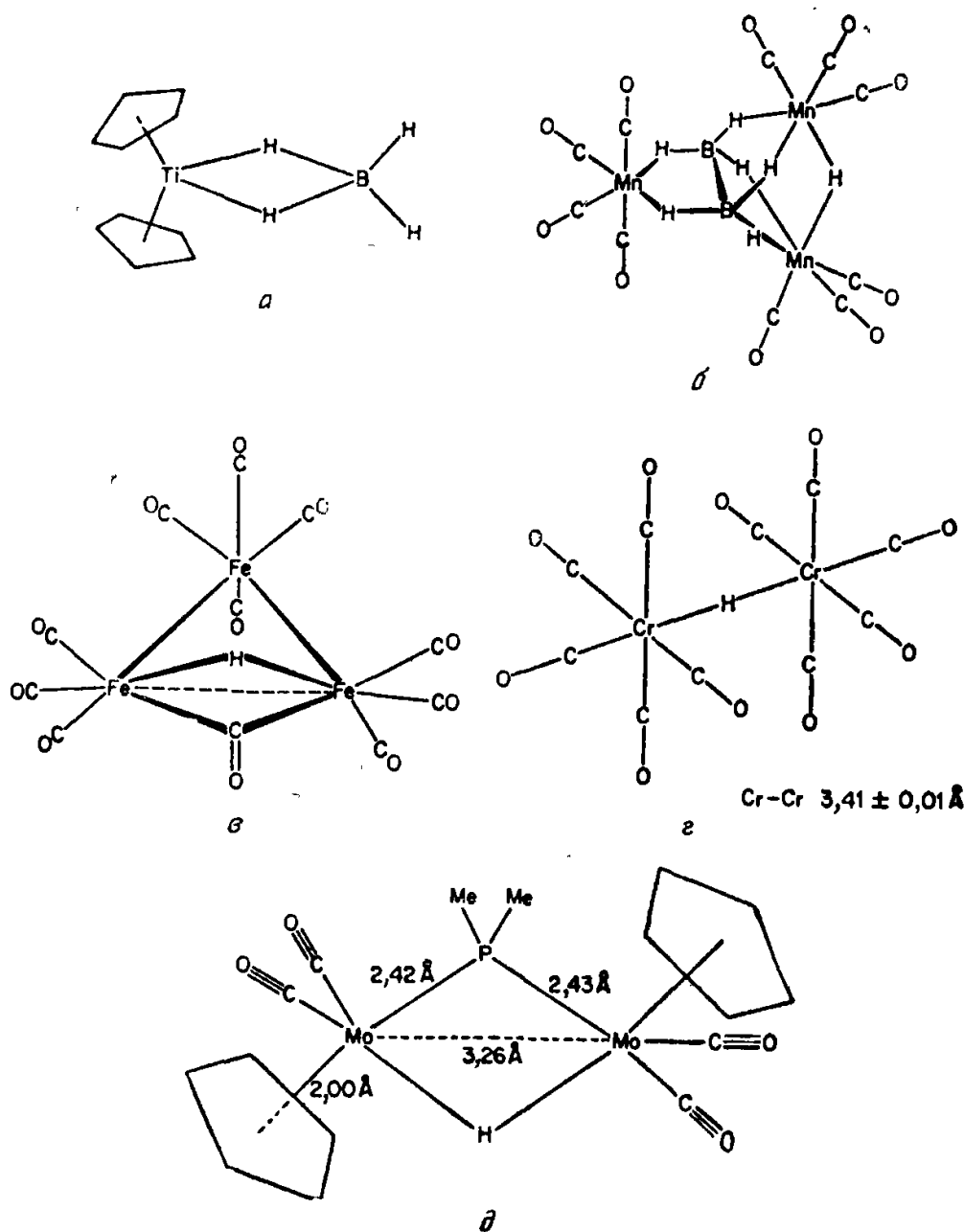
Гидриды присоединяются также к циклическим системам, например к окиси этилена



г. Комплексы с мостиковыми атомами водорода

Соединения с атомом водорода, занимающим два координационных места, все еще редки, хотя уже давно установлено присутствие мостиковых атомов водорода в гидридах бора и дигалогенных анионах типа $[\text{HF}_2]^-$. В мостиковых борогидридных комплексах, представленных на рис. 82б, связи, вероятно, аналогичны связям в диборане. Определение кристаллических структур ряда двухъядерных гидридов переходных металлов показало, что присутствующий в них водород связан симметрично с двумя атомами металла. При рентгеноструктурных исследованиях точное положение атомов водорода не может быть установлено, однако симметрия молекул требует, чтобы атом водорода был эквивалентно связан с двумя атомами металла.

Структуры таких комплексов изображены на рис. 82б. Так же



Р и с. 826. Структуры гидридных комплексов.

a – предполагаемая структура $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBH}_4$ (см. стр. 178); кристаллические структуры:
б – $\text{HMn}_3(\text{CO})_6(\text{BH}_3)_2$ [24е]; *в* – $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ [24и]; *г* – $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ [24з];
д – $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{H}(\text{PMe}_2)(\text{CO})_4$ [24ж].

как и для гидридов бора, в данном случае связь $\text{M}-\text{H}-\text{M}$ наилучшим образом описывается в рамках гипотезы о многоцентровых молекулярных орбиталях.

Комплексы, содержащие мостиковые атомы водорода, вероятно, играют важную роль в каталитических реакциях.

Б. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ПЕРЕНОС ВОДОРОДА: ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ *)

Олефины изомеризуются в гомогенных условиях при действии ряда комплексов переходных металлов. Активными катализаторами являются соли металлов, добавленные в реакционную смесь, или некоторые их более сложные производные. Примеры реакций изомеризации приведены в табл. 29.

Таблица 29

Примеры реакций гомогенной каталитической изомеризации

Изомеризация Исходное соединение → Продукт	Катализатор или вещество, из которого активный катализатор образуется в процессе реакции	Литература
Пентен-1 → Изомеры с неконцевой двойной связью	RhCl_3 в метаноле, соединения Pt и Sn	[26, 26a]
Гексен-1 → Гексен-2 и гексен-3	$[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	[27, 37]
Гексен-1 → Гексен-2 и гексен-3	Комплексы Pt(II) и RhCl_3 аq	[38]
4-Метилпентен-1 → Изомеры	$\text{HCo}(\text{CO})_4$ (условия реакции гидроформилирования)	[28]
Октен-1 → Изомеры с неконцевой двойной связью	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	[37]
Додецен-1 → Изомеры с неконцевой двойной связью	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	[29]
Олефины → Изомеры с неконцевой двойной связью	PdCl_2 и NaCl в ледяной CH_3COOH	[30]
Пентадиен-1,4 → Пентадиен-1,3	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	[39]
Изомеризация циклооктадиенов	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	[40]
	RhCl_3 аq	[31]
Аллиловый спирт → Пропионовый альдегид	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	[32]
	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	[43]
Окись пропилена → Ацетон	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в метаноле	[33]

Для всех механизмов реакций изомеризации олефинов на комплексах переходных металлов постулируется, что олефин обратимо реагирует с переходным металлом с образованием промежуточного металлоорганического соединения и что в этом промежуточном соединении водород, связанный с атомом углерода в sp^3 -гибридизации, под действием металла становится лабильным. Следует ожидать, что легко подвижными будут атомы

*) На эту тему опубликован обзор [25a].

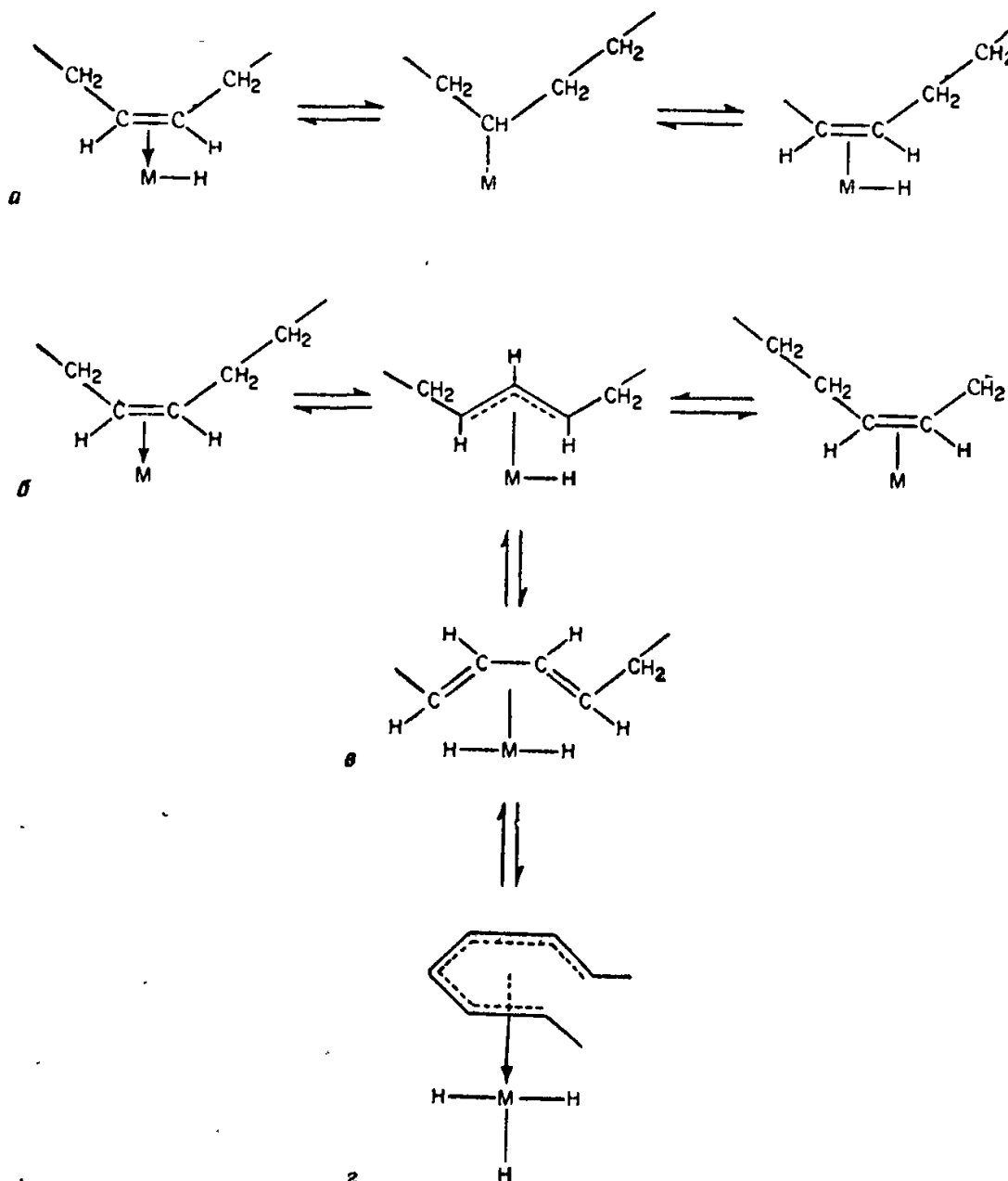


Рис. 83. Схемы механизма изомеризации одноэлектронных (а) лигандов в двухэлектронные (при этом предполагают первоначальное образование гидрида металла) и двухэлектронных (б) лигандов в трехэлектронные. Схематическое изображение равновесных переходов трехэлектронных (в) лигандов в четырехэлектронные и четырехэлектронных (г) лигандов — в пятиэлектронные, которые, вероятно, также имеют место в некоторых реакциях изомеризации.

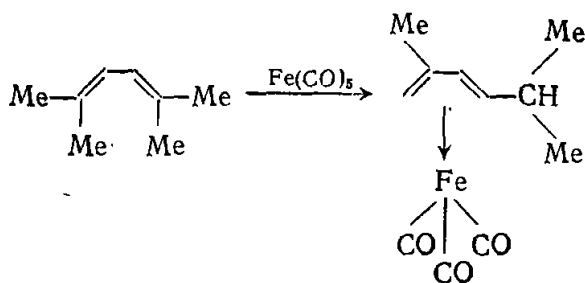
водорода, связанные с sp^3 -гибридизованным углеродом, находящимся в β -положении по отношению к металлу. Схемы механизмов, объединяемые этим постулатом, приведены на рис. 83. Механизмы а и б предложены несколькими авторами [34—37].

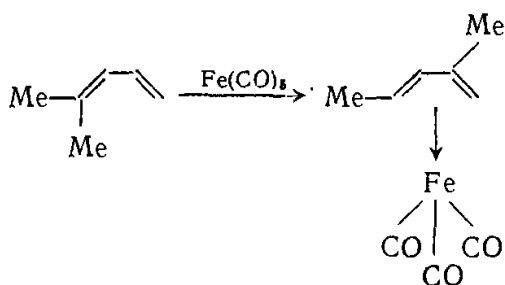
Механизм *a* включает 1,2-водородный сдвиг, в то время как по схеме *б* происходит 1,3-водородный сдвиг. Вероятно, в зависимости от типа реакции могут иметь место оба механизма. Возможно также, что в ряде реакций изомеризации должно происходить образование промежуточных частиц, в которых с одним и тем же атомом металла связаны два олефина.

В настоящее время мало известно о факторах, определяющих характер продуктов реакций изомеризации. Изучение изомеризации моноолефинов под действием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ показало, что, как и следовало ожидать, распределение изомерных моноолефинов в продуктах реакции определяется их относительной термодинамической устойчивостью [37]. Очень часто происходит изомеризация несопряженных диенов в соединения с сопряженными двойными связями [39, 40]. Ясно, что сопряженные диены обычно термодинамически более устойчивы.

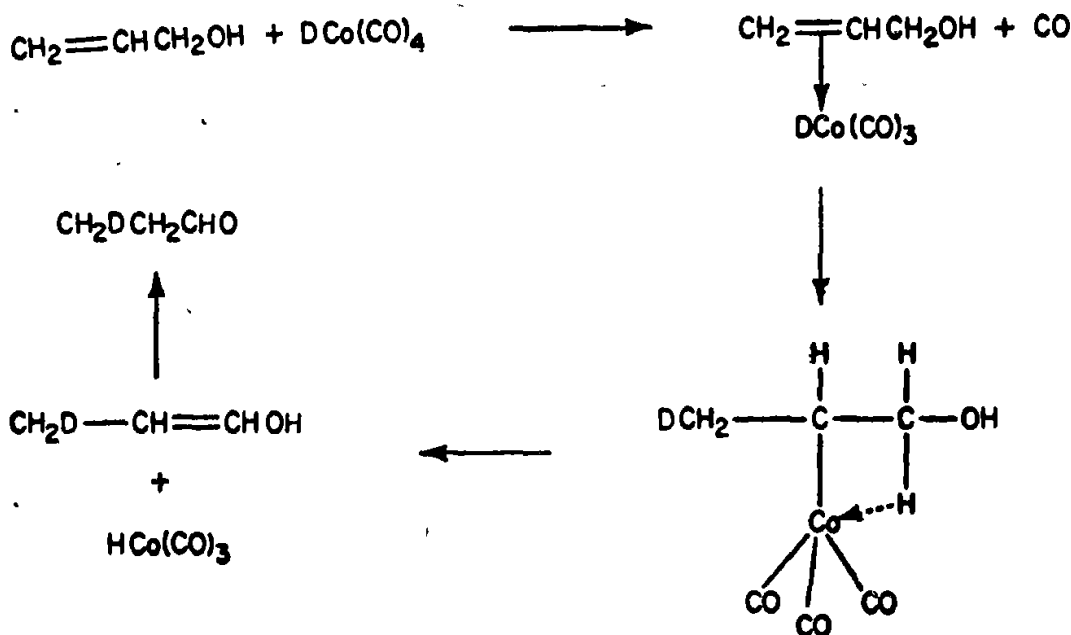
Изучение изомеризации циклооктадиена-1,5 в водных растворах RhCl_3 показало, что продуктами реакции являются циклооктадиены-1,3 и -1,4 [41]. Однако при добавлении циклооктадиена-1,3 к водному раствору RhCl_3 образуется комплекс с циклооктадиеном-1,5 состава $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$, из которого свободный циклооктадиен-1,5 получают без изомеризации по реакции замещения лигандов. Следовательно, циклооктадиены легко изомеризуются водными растворами RhCl_3 , но устойчивый двухъядерный комплекс родия дает только диен-1,5. Циклооктадиен-1,3 изомеризуется также карбонилами металлов VI группы с образованием циклооктадиен-1,5-металлтрикарбонильных комплексов. При кипячении циклооктадиена-1,3 с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в *n*-бутиловом эфире с выходом 2% был получен *o*-ксилол $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [41a]; реакция включает миграцию водорода и расщепление связей C—C.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ изомеризует *цис*-замещенные сопряженные диены в *транс*-продукты [42]. Предполагают, что *транс*-диолефины являются более устойчивыми продуктами этих реакций, поскольку при такой конфигурации заместители в меньшей степени взаимодействуют с металлом



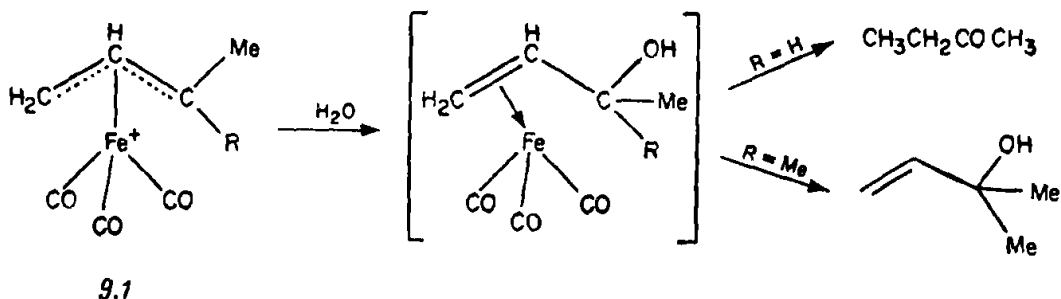


Приведенные примеры говорят о том, что при определении продуктов реакции изомеризации важны как относительная устойчивость образующихся олефинов, так и пространственные и электронные требования металла-катализатора. Последним рассматриваемым примером реакций изомеризации является образование пропионового альдегида из аллилового спирта. Эта реакция катализируется $\text{HCo}(\text{CO})_4$ и происходит очень быстро. При использовании дейтерированного катализатора $\text{DCo}(\text{CO})_4$ образуется единственный продукт $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CHO}$, содержащий дейтерий только в β -положении [43]. Для этой реакции был постулирован механизм типа α (рис. 83).



В присутствии пентакарбонила железа аллиловый спирт также изомеризуется в пропионовый альдегид; механизм аналогичен предложенному в реакции с $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Однако катион 9.1

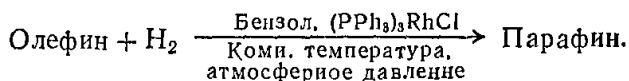
($R = H$) при гидролизе дает метилэтилкетон, по-видимому, путем миграции атома водорода в аллильном положении; вероятно, в данном случае возможен также механизм типа б (рис. 83). Интересно подчеркнуть, что катион 9.1 ($R = Me$), который не имеет водорода в аллильном положении, гидролизуется с образованием $CH_2=CHC(Me)_2OH$ [42].



В. ГОМОГЕННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ

Примеры комплексов переходных металлов, которые катализируют гидрирование ненасыщенных углеводородов в гомогенных условиях, приведены в табл. 30. В данной главе рассмотрены только две довольно подробно изученные реакции.

В очень мягких условиях бензольные растворы $(PPh_3)_3RhCl$ ($10^{-4} M$) катализируют восстановление олефинов, за исключением этилена [47] и ацетилена [48]; этот катализатор лучше катализатора Адамса



Реакция в бензоле протекает быстро; скорость возрастает приблизительно вдвое при использовании в качестве растворителя смеси бензол:этанол (1:1). Катализатор теряет активность в присутствии донорных растворителей, которые могут присоединяться к атому металла в качестве дополнительного лиганда (например, пиридин).

Бензольные растворы $(PPh_3)_3RhCl$ неполярны, но определение молекулярного веса показывает, что один фосфиновый лиганд диссоциирует. Таким образом, комплекс родия в бензоле представляет собой либо $(PPh_3)_2RhCl$, либо сольватированные

Таблица 30

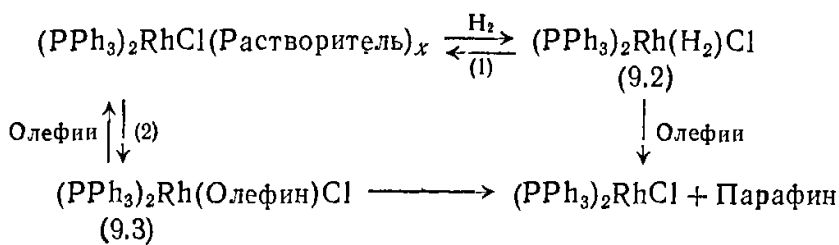
Примеры реакций гомогенного каталитического гидрирования

Гидрирование Исходное соединение → Продукт	Катализатор или вещество, из которого активный катализатор образуется в процессе реакции	Литература
Этилен и другие олефины → Парафины	Комплексы, содержащие Pt и Sn	[44]
Олефины (за исключением этилена) → Парафины	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$	[47, 48]
Олефины → Парафины	$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$, <i>транс</i> - $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	[49, 50] [49, 50] [49, 50]
Ацетилен → Этан	Ru (II) aq Комплексы, содержащие Pt и Sn	[45] [44]
Гексин-1 → <i>n</i> -Гексан	$\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}$	[48]
Бутадиен → <i>цис</i> - и <i>транс</i> -бутен-2 и бутен-1	$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$	[51]
Метилвый эфир линолевой кислоты → Метилвые эфиры изомерных олефиновых кислот	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	[46]
Этиловый эфир кротоновой кислоты → Этиловый эфир масляной кислоты	$\text{PdCl}_2 + \text{Ацетаты}$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+$	[46a]
Малеиновая и фумаровая кислоты → Соответствующие насыщенные кислоты	Cr (II)-сульфат в водном диметилформамиде Ru (II) Cl_2 aq	[38] [45]
Алифатические диены → Моноолефины; Ненасыщенные кислоты → Насыщенные кислоты	$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$	См. стр. 407

частицы. $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\text{Растворитель})_x$. Бензольные растворы легко и обратимо поглощают водород. При пропускании H_2 в хлороформенные растворы $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ получают пятикоординационный комплекс $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{H}_2)\text{Cl}$ (9.2). Растворы этого гидрида мгновенно восстанавливают олефины, включая и этилен. Красно-коричневые растворы $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\text{Растворитель})_x$ также легко и обратимо реагируют с этиленом с образованием желтого этиленового комплекса $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$ (9.3), который можно выделить. Изучение этого равновесия показало, что при давлении этилена 1 атм ($9,8 \cdot 10^4$ Па) более 90% родия в бензоле находится в форме комплекса с этиленом; из данных спектров

ПМР был сделан вывод, что время пребывания каждой молекулы этилена в комплексе с родием меньше 10^{-2} с. В противоположность этилену комплекс пропилена с родием нельзя выделить; изучение равновесия свидетельствует о том, что образуется очень неустойчивый комплекс.

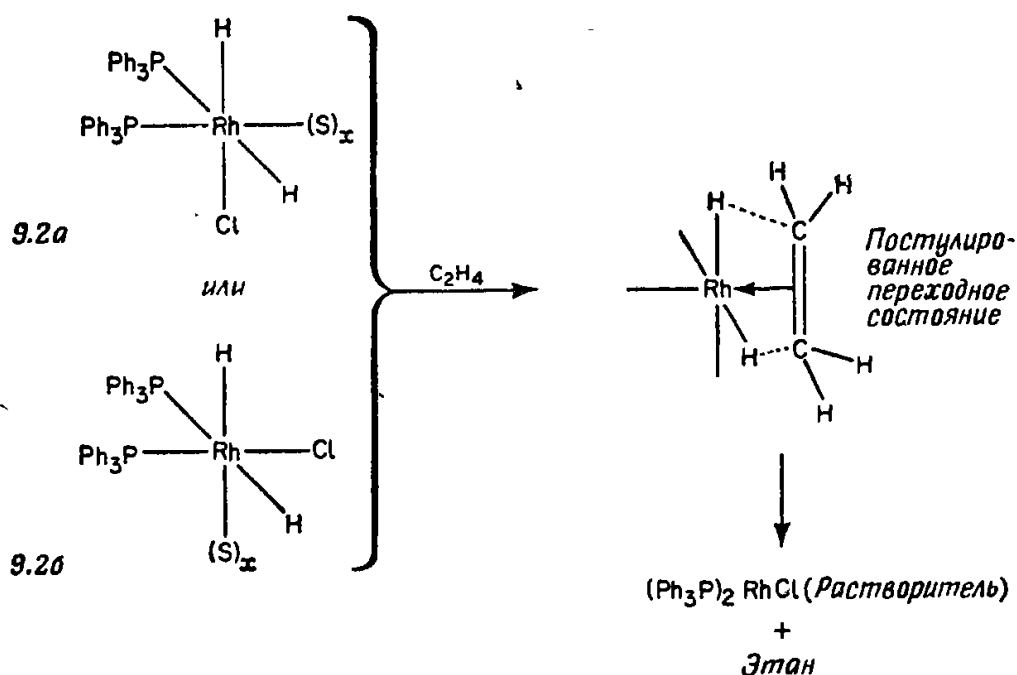
Кинетические измерения в условиях реакции гидрирования указывают на то, что в реакционной смеси имеют место равновесия (1) и (2).



На основании полученных данных предполагают, что каталитическое восстановление олефинов бензольными растворами комплексов родия протекает через первоначальное образование гидридного комплекса с последующим присоединением к нему олефина, восстановление которого протекает быстрее, чем дегидрирование. Это предположение согласуется с наблюдением, что этилен легко восстанавливается гидридным комплексом 9,2, в то время как этиленсодержащий комплекс 9.3 восстанавливается водородом с трудом.

Спектры ПМР показали, что дигидридный комплекс может иметь одну из двух конфигураций: 9.2а или 9.2б. Возможно, что молекулярный водород присоединяется к комплексу родия в основном тем же путем, что и к близкому по строению комплексу иридия $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ (гл. 7, Е, б). Механизм присоединения олефина к гидриду и его последующего восстановления до сих пор не известен, однако имеются данные, на основании которых можно сделать некоторые предположения. Если для восстановления пентена-1 использовать смесь дейтерий — водород, то происходит количественное образование дидейтеропарафина и недейтерированного аналога и практически полностью отсутствует монодейтерированный продукт. Из этого следует, что молекула H_2 (или D_2) присоединяется целиком к одной двойной связи олефина и в процессе реакции не происходит обмена водорода. Далее было показано, что гидрирование протекает по механизму *цис*-присоединения. На основании этих наблюдений предполагают, что оба атома водорода присоединяются к олефину одно-

временно [47].



Соединение $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ катализирует реакции гидрирования высокостереоспецифично. Например, эргостерол присоединяет дейтерий только по одной двойной связи стереоспецифично; дальнейшее присоединение дейтерия или обмен других атомов водорода на дейтерий не происходит [48a].

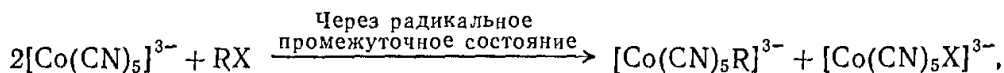
Трифениларсиновые и трифенилстибиновые соединения $(\text{Ph}_3\text{E})_3\text{RhCl}$, где $\text{E} = \text{As}$ или Sb , вступают в аналогичные реакции присоединения и замещения, но являются худшими катализаторами по сравнению с $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ [48b]. Эти примеры показывают, что каталитические процессы зависят от природы других лигандов в комплексах.

Показано, что аналогичную реакцию катализируют бензольные растворы комплексов *транс*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{CO})\text{X}]$, где $\text{M} = \text{Ir}$ или Rh , а $\text{X} =$ галоген [49, 50]. Механизм этих реакций, по-видимому, тот же самый, что и реакций, катализируемых рассмотренными выше комплексами родия.

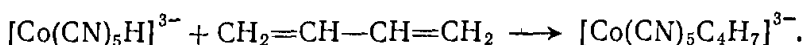
а. Катализ растворами цианидов кобальта

Водные растворы, содержащие цианидные комплексы кобальта, катализируют гомогенное гидрирование сопряженных ненасыщенных углеводородов: диенов и α , β -ненасыщенных альдегидов; моноолефины не восстанавливаются [51—54]. Хотя механизм этого восстановления не вполне ясен, для его понимания очень важны следующие наблюдения:

а) Общепринято, что в этих реакциях промежуточно образуются металлоорганические комплексы цианида кобальта; недавно были выделены (стр. 315) комплексы состава $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{R}]^{3-}$, где $\text{R} = \text{Me}$, CH_2Ph , $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$, C_4H_7 или CH_2COPh . Их получают либо из аниона $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ и органических галогенопроизводных

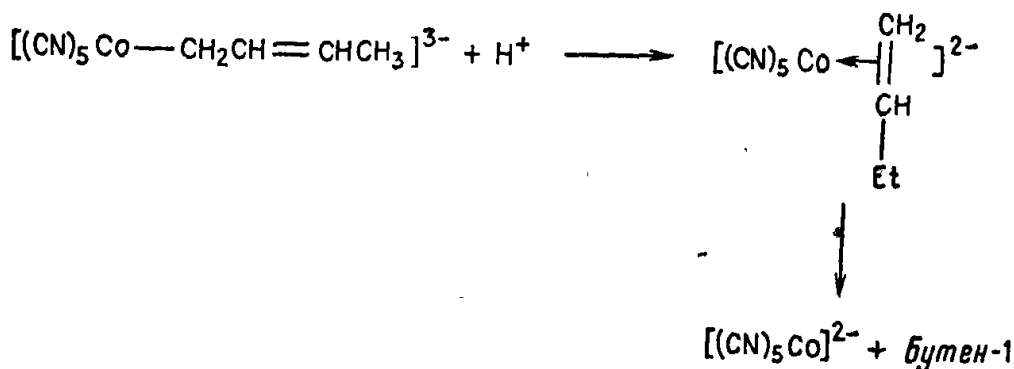


или из гидрида $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ и диенов

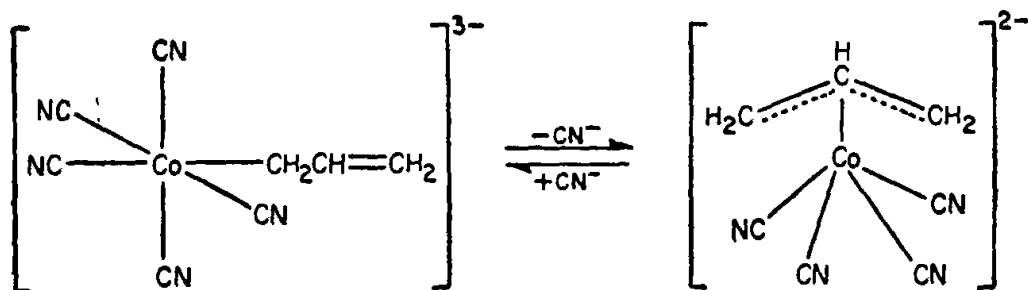


б) Известно, что в водных растворах, содержащих ионы кобальта и CN^- , присутствуют комплексные цианидные ионы кобальта состава $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$.

в) σ -Бутенильный комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{C}_4\text{H}_7]^{3-}$ реагирует с кислотами или с гидридом $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ с образованием изомерных бутенов [51]. По аналогии с протонированием σ -аллильных комплексов (гл. 7, В, б) можно представить следующий механизм реакций:



г) Найдено, что при избытке цианид-иона основным продуктом гидрирования бутадиена является бутен-1. Однако в отсутствие избытка цианида получают до 86% *транс*-бутена-2. Образование *цис*-бутена-2 с выходом около 1% почти не зависит от соотношения $\text{Co}:\text{CN}$. Влияние концентрации цианида на выход указанных бутенов можно понять с точки зрения существования равновесия между σ - и π -аллильными структурами



Очевидно, что в отсутствие избытка цианида образование π -аллильного комплекса становится предпочтительным.

На основании рассмотренных результатов предложен механизм, изображенный на рис. 84 [51]. Образование *транс*-бутенов-2 происходит либо путем гидрирования π -аллильных комплексов, либо из комплекса с σ -связанной аллильной группой $\text{CoCN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$. Из приведенной схемы видно, что бутен-1 получается из σ -связанных бутен-2-ильных комплексов. Отсут-

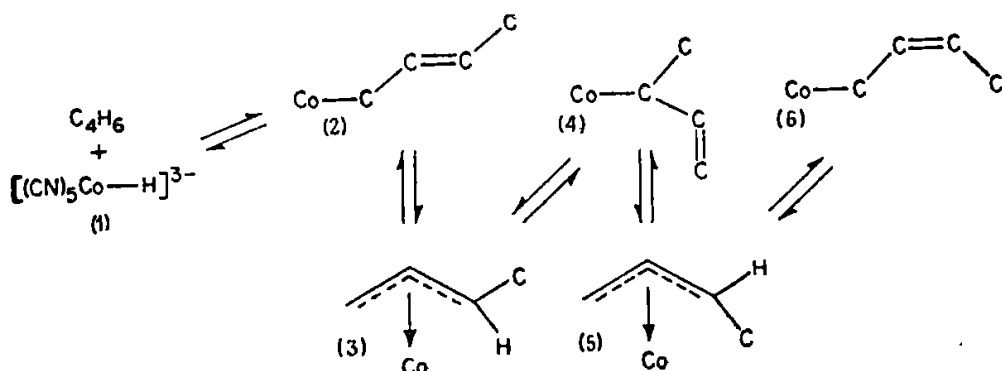


Рис. 84. При добавлении бутadiена к аниону $[(\text{CN})_5\text{CoH}]^{3-}$ (1) образуется равновесная смесь σ - и π -аллильных комплексов. Гидрирование посредством H_2 или $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ (3–5) дает бутены-1, в то время как гидрирование (2) или (6) дает бутены-2.

ствие *цис*-бутенов-2 вызвано относительной неустойчивостью *син*- π -аллильных комплексов по сравнению с их *анти*- π -аллильными аналогами (гл. 2, А, в). Доказательство того, что в этих реакциях имеется ряд равновесных стадий, получено при изучении дейтерирования бутadiена растворами, содержащими Co и CN в соотношении 5:1. Были выделены продукты, содержащие ди-, моно- и недейтерированные изомеры бутена наряду с небольшими количествами моно- и дидейтерированных бутadiенов [51].

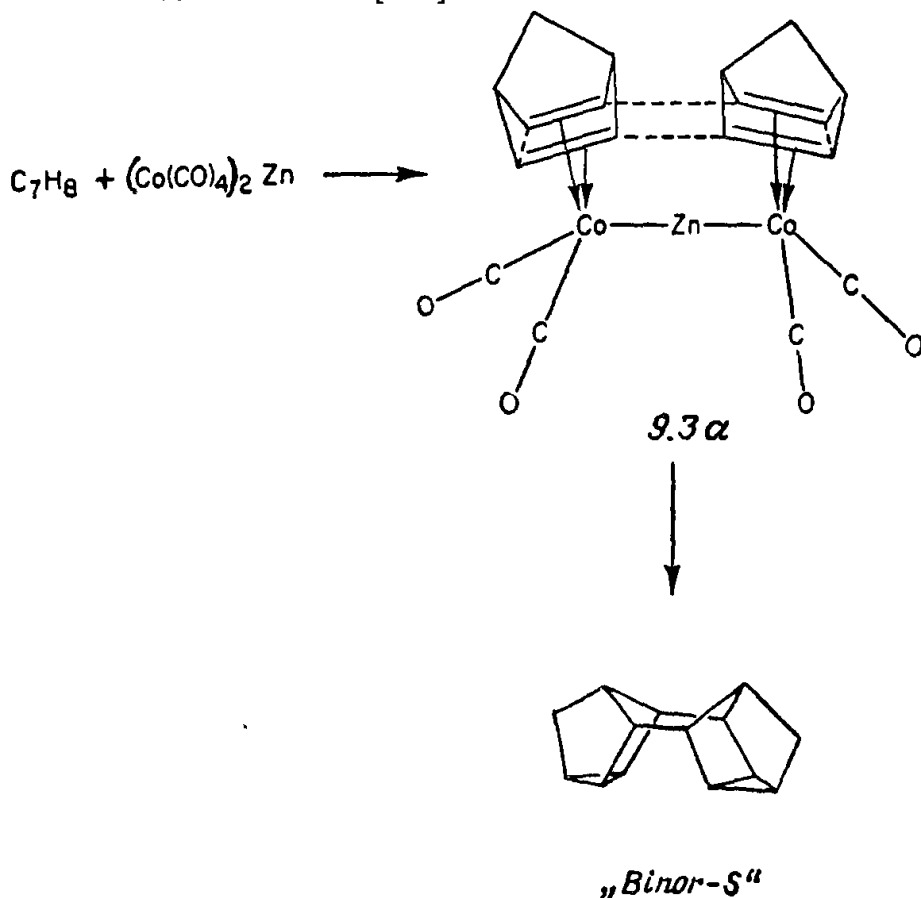
Г. РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ, ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ

Известные примеры реакций конденсации ненасыщенных углеводородов, катализируемые переходными металлами, приведены в табл. 31.

Примеры гомогенной каталитической конденсации

Тип реакции Исходное соединение → Продукт	Катализатор или вещество, из которого активный катализатор образуется в процессе реакции	Литература
<i>Димеризация</i>		
Этилен → Бутены	RhCl ₃ в этаноле	[69]
Бутадиен → Циклооктадиен-1,5	Ni(CH ₂ =CHCN) ₂ + + Третичные фосфины	[76]
	(Ph ₃ P) ₂ Ni(CO) ₂	[58]
Бициклогепта-[2, 2, 1]-диен → Разно- образные продукты (рис. 84)	Ni(CH ₂ =CHCN) ₂ Ni(CH ₂ =C(CN) ₂) ₂ Ni(CO) ₄ , Co ₂ (CO) ₈ Fe(CO) ₅	[59, 76, 79] [76, 79] [82] [82]
Норборнен → Димер циклобутанового типа (экзо)	hν + Галогениды Cu(I)	[59a]
Этилен → Бутены	Ni(acac) ₂ + Et ₃ Al ₂ Cl	[59б]
Норборнадиен → «Vinor-S»	(Co(CO) ₄) ₂ Zn	[69a]
Бутадиен-3 → 3-Метилгептатриен	Co(acac) ₃ + AlEt ₃	[59в]
Бутадиен + Этилен → <i>n</i> -Гексадиен-1,3	Co(acac) ₃ + AlEt ₃	[59г]
Бутадиен → Циклооктадиен-1,5 и 4-винилциклогексен	Et ₂ Ni (bipy) Et ₂ Fe (bipy) ₂	[59в]
Ацетилен → π-Циклобутадиен или циклопентадиеноны	См. гл. 3, В, а и гл. 8, Е, а	
<i>Тримеризация</i>		
Ацетилен → Бензол	Ni(CH ₂ =CHCN) ₂ Катализаторы Циглера, катализаторы Реппе	[76] [60] [61, 64, 75]
Моно- и дизамещенные ацетилены → → Замещенные бензолы	Hg(Co(CO) ₄) ₂ Ni(CH ₂ =CHCN) ₂ Алкильные и арильные комплексы Cr(III)	[62] [59, 76, 79] [70, 63]
Бутадиен → Циклододекатриен	Катализаторы на основе никеля	См. гл. 9, Г, б, 2
Бутадиен → Додекатетраены	(π-C ₃ H ₅) ₂ Pd	См. гл. 9, Г, б, 2
<i>Тетрамеризация</i>		
Ацетилен → Циклооктатетраен	Катализаторы Реппе (Ni(CN) ₂)	[64, 75]

жуточное соединение 9.3a [69a].



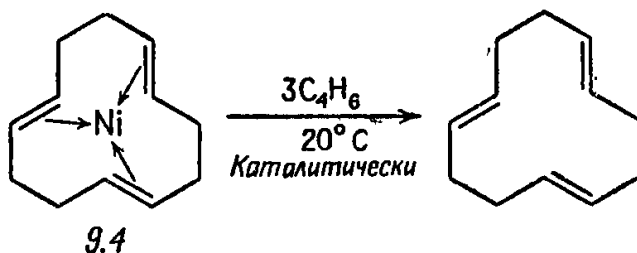
6. Реакции тримеризации

1. *Тримеризация ацетиленов.* В гл. 8 рассмотрены комплексы ацетиленов с переходными металлами. Большинство комплексов переходных металлов катализирует циклотримеризацию ацетиленов; считают, что эти реакции протекают путем ступенчатого присоединения ацетилена к М с последующим образованием связей углерод—углерод в переходном комплексе с многоцентровыми связями. Доказательством последовательного присоединения ацетиленов к металлу в этих реакциях служит часто наблюдающееся образование таких побочных продуктов, которые можно получить конденсацией только двух ацетиленов. Так, триэтилхром циклизует бутин-2 до гексаметилбензола [70], в то время как с триметилхромом в качестве катализатора образуется также некоторое количество 2,3,4,5-триметилциклопентадиена. Возможно, что в последнем случае метильная группа из триметилхрома присоединяется к двум ацетиленам, координированным с атомом хрома. Интересно подчеркнуть, что побочным

продуктом при циклизации дифенилацетилен под действием бис-этилникеля является 1,2,3,4-тетрафенилциклогексадиен-1,3; возможно, что в этом случае фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ входит в молекулу из этильного лиганда [70].

2. Тримеризация бутадиена и родственные реакции, катализируемые π -аллильными комплексами переходных металлов. Одним из наиболее изящных исследований, проводимых в последнее время в области гомогенного катализа, являются работы Вилке и его сотрудников.

При взаимодействии ацетилацетоната никеля с алкильными соединениями алюминия в присутствии циклододекатриена или бутадиена или при взаимодействии бис- π -аллилникеля с бутадиеном образуется циклододекатриенникель, который представляет собой летучее кроваво-красное кристаллическое соединение 9.4 [71—73]. Этот 16-электронный комплекс очень быстро реагирует



(каталитически) при 20°C с бутадиеном с образованием изомеров циклододекатриена. Основным продуктом является *транс-транс-цис*-изомер; в малых количествах получается также *транс-цис-цис*-изомер. Если реакцию с бутадиеном проводить при -40°C , то выделяют бис- π -енильный комплекс 9.5; рентгено-

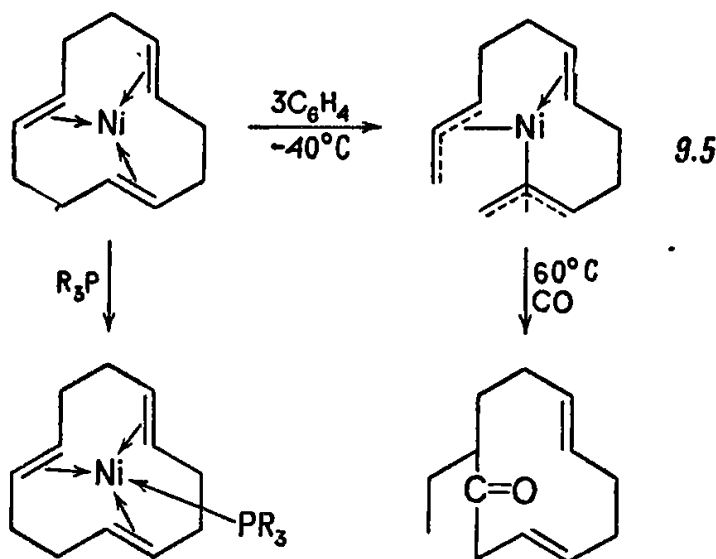
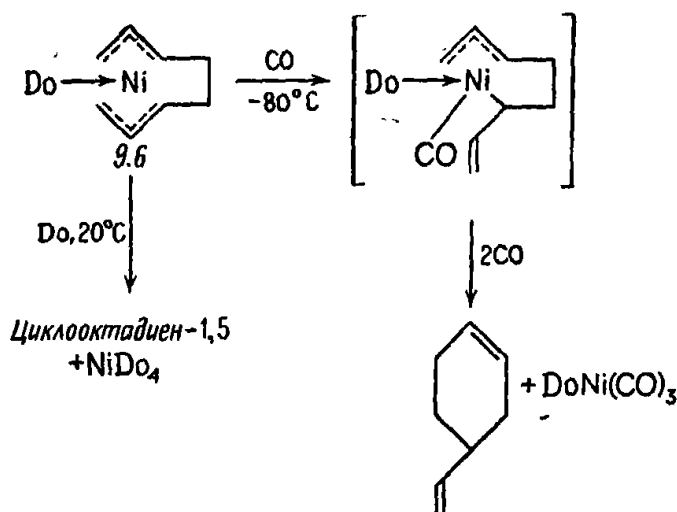


Рис. 85. Реакции циклододекатриенникеля.

структурный анализ показал, что в нем имеется такой же лиганд, как и в комплексе, полученном при реакции бутадиена с солями рутения (гл. 2, Д, б). Строение комплекса 9.5 химически доказано проведением реакции карбонилирования (рис. 85). Считают, что после присоединения бутадиена к металлу его дальнейшая циклизация происходит путем внутреннего электронного сдвига.

Если комплекс 9.4 обработать соединением, которое как лиганд образует прочные связи с никелем, то вместо тримеризации бутадиена происходит только димеризация. Очевидно, трудно замещаемый лиганд препятствует присоединению третьей молекулы бутадиена. Подобная реакция приведена ниже; промежуточное соединение — комплекс 9.6 [Do = *трис*-(2-дифенил)фосфит] был выделен



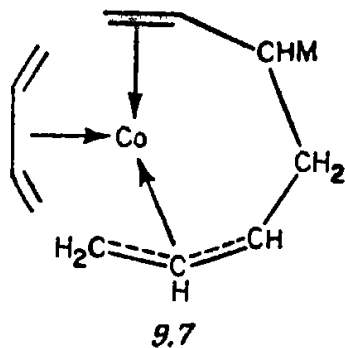
На схеме также приведена реакция соединения 9.6 с окисью углерода; видно, что комплексообразование никеля с «сильными» лигандами изменяет течение реакции.

Показано, что циклододекатриенникель также катализирует социклизацию двух молекул бутадиена либо с одной молекулой этилена с образованием циклододекадиена-1,5, либо с одной молекулой бутина-2 с образованием 1,2-диметилциклододекатриена-1,4,8 [72].

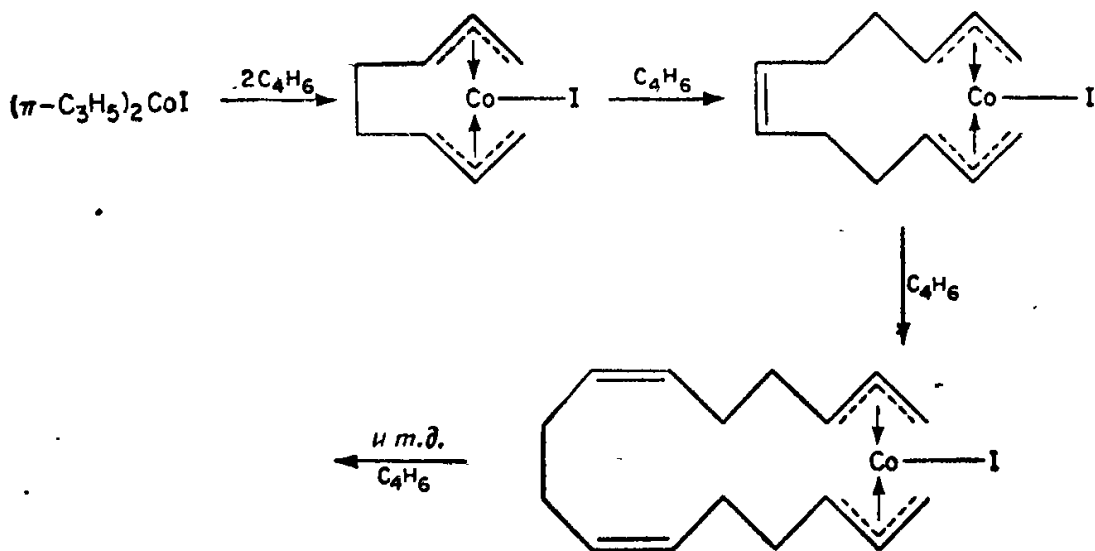
бис- π -Аллилпалладий также обладает каталитическими свойствами, однако они иные, чем у *бис*- π -аллилникеля. Например, при взаимодействии $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}$ с бутадиеном образуются изомерные додекатетраены; в этой реакции должна происходить миграция водорода. На основании опытных данных предполагают, что различие в поведении комплексов никеля и палладия отчасти обусловлено большим размером атома палладия, что за-

трудняет образование связей между расположенными вокруг него тремя молекулами бутадиена [73].

трис-π-Аллилхром полимеризует бутадиен до 1,2-полибутадиена, в то время как *бис-π*-аллилхромидод вызывает циклотримеризацию бутадиена в циклододекатриен-1,5,9



трис-π-Аллилкобальт также обладает каталитической активностью; он вызывает полимеризацию с одновременной миграцией водорода бутадиена и образованием 5-метилгептатриена-1,3,6. Возможным промежуточным соединением в этой реакции является комплекс 9.7, который был выделен в специально поставленных экспериментах [74]. Показано, что *бис-π*-аллилкобальт катализирует следующую новую реакцию ступенчатой полимеризации бутадиена [73]:



В рассмотренных случаях лиганды в исходных *π*-аллильных комплексах легко удаляются на первых же стадиях реакции и остается каталитически активный металл; в этом смысле *π*-аллильные комплексы являются идеальными источниками

каталитически активных частиц металла, в особенности в реакциях полимеризации.

Хотя механизм этих реакций все еще не вполне ясен, следует особенно подчеркнуть большое значение других лигандов и природы атома металла в определении направления каталитических реакций.

3. *Другие катализаторы на основе никеля.* Некоторые фосфинкарбонильные комплексы никеля превращаются в никелевые катализаторы, вызывающие олигомеризацию и циклизацию ацетиленов [61, 74—77]. Для этого необходима предварительная обработка, например нагревание с соответствующими ацетиленами,

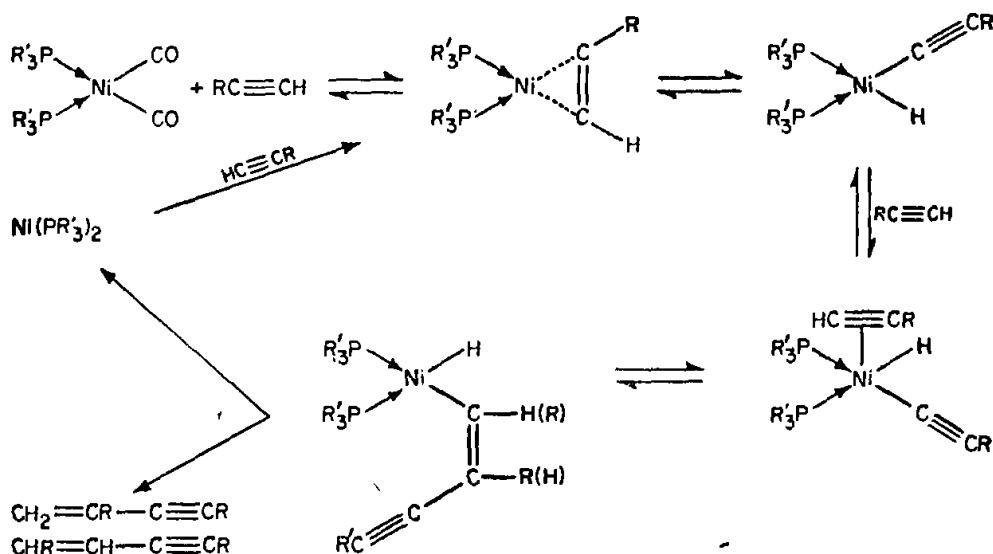
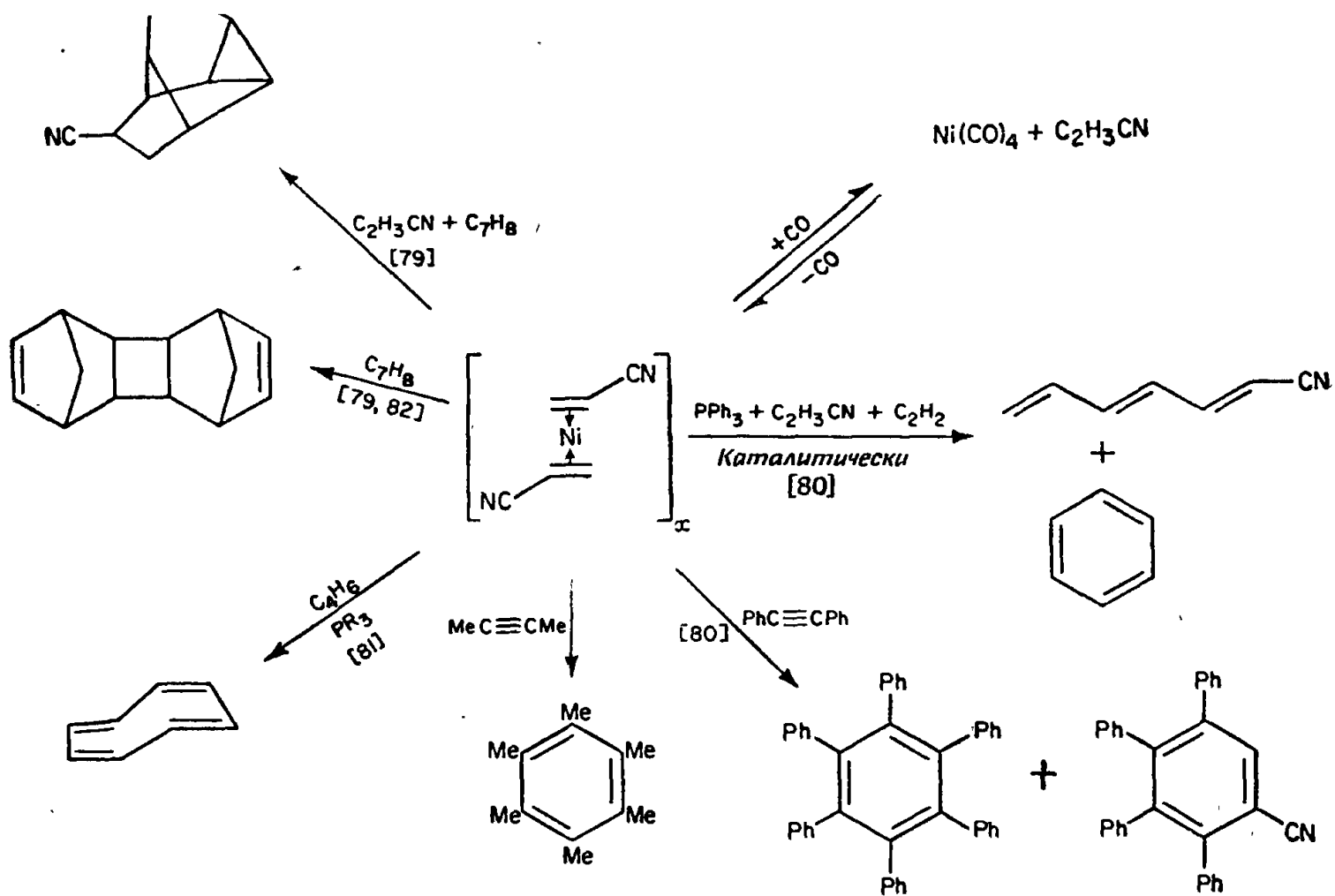


Рис. 86. Механизм каталитической полимеризации ацетиленов комплексами никеля.

приводящее к выделению окиси углерода; считают, что активным катализатором является фосфиновый комплекс никеля с ацетиленом [77]. Хорошим примером каталитической реакции указанного типа является циклотримеризация ацетилена в бензол (88%). Моноалкилзамещенные ацетилены циклизуются до тризамещенных бензолов; в качестве побочных продуктов образуются линейные олигомеры; если алкильные группы очень объемисты, то олигомеры становятся основными продуктами реакции [77]. Дизамещенные ацетилены не реагируют с этими катализаторами; однако наблюдали сотримеризацию дизамещенных ацетиленов с незамещенным ацетиленом [61, 77, 78]. Исследования с использованием дейтерированного гептина-1 показали, что в ходе этих реакций происходит перенос водорода; для образования линейных олигомеров предложен механизм, изображенный на рис. 86.



Р и с. 87. Реакции бис-акрилонитрилникеля.

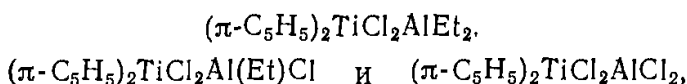
Было найдено, что *бис*-акрилонитрилникель также дает каталитически активные комплексы никеля. Некоторые из этих реакций показаны на рис. 87.

в. Некоторые замечания относительно полимеризации олефинов на катализаторах Циглера

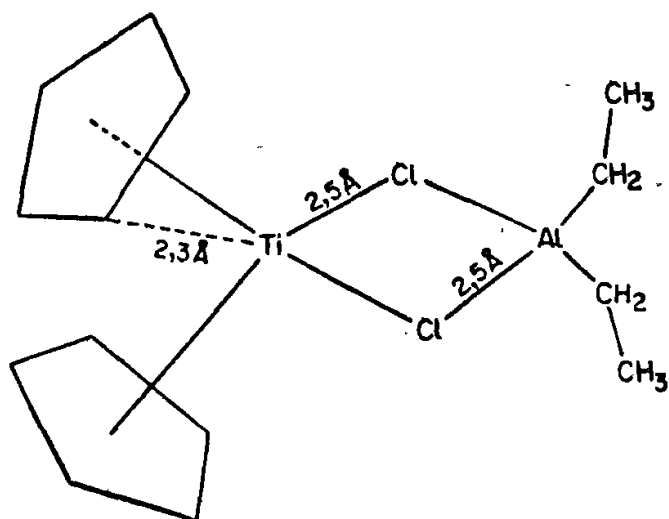
Катализаторы Циглера получают из а) металлоорганических соединений элементов II или III группы (чаще всего триалкилалюминия), гидридов щелочных металлов или смешанных алкилгидридов металлов и б) соединений переходного металла, обычно галогенидов (например, часто используют галогениды титана).

Большинство катализаторов Циглера гетерогенны, однако известен ряд гомогенных систем. Растворимые катализаторы Циглера получают из VCl_4 , AlBr_3 и трифенилалюминия в циклогексане [83] или из *бис*- π -циклопентадиенилтитандихлорида и алкильных соединений алюминия.

При взаимодействии $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с триэтилалюминием образуются следующие комплексы:

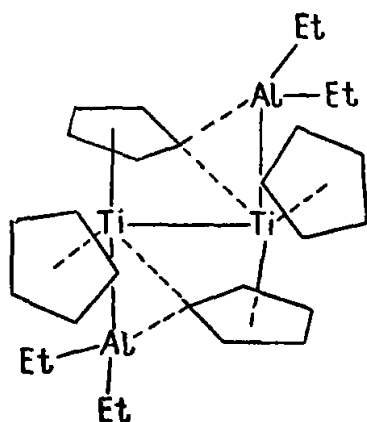


[84, 85]. Структура первого из этих соединений была определена методом дифракции рентгеновских лучей и показана на схеме 9.8 [86]. Растворы комплекса 9.8 активно катализируют полимеризацию этилена [84—88].



9.8

Катализатор более активен, когда в качестве растворителя используют дихлорметан [88а]. ЭПР-спектры растворов смеси $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ и Et_3Al свидетельствуют о том, что комплекс 9.8 в растворе существенно не изменяется во времени [88б].



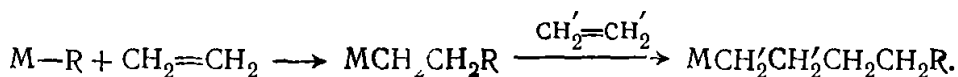
9.8a

Известны также близкие по строению комплексы: 9.8a и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}-\mu\text{-(Cl}_2\text{AlR}_2)_2$; они не катализируют полимеризацию этилена. Кристаллическая структура 9.8a показывает, что два $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольца приближены к атомам титана и алюминия и, по-видимому, слабо связаны с ними [88в]. Тот факт, что только один из приведенных выше π -циклопентадиенильных комплексов титана обладает каталитической активностью (в этом случае важен даже выбор растворителя), означает, что металл проявляет каталитическую активность лишь в определенном, очень узком диапазоне экспериментальных условий и весьма чувствителен к их изменению.

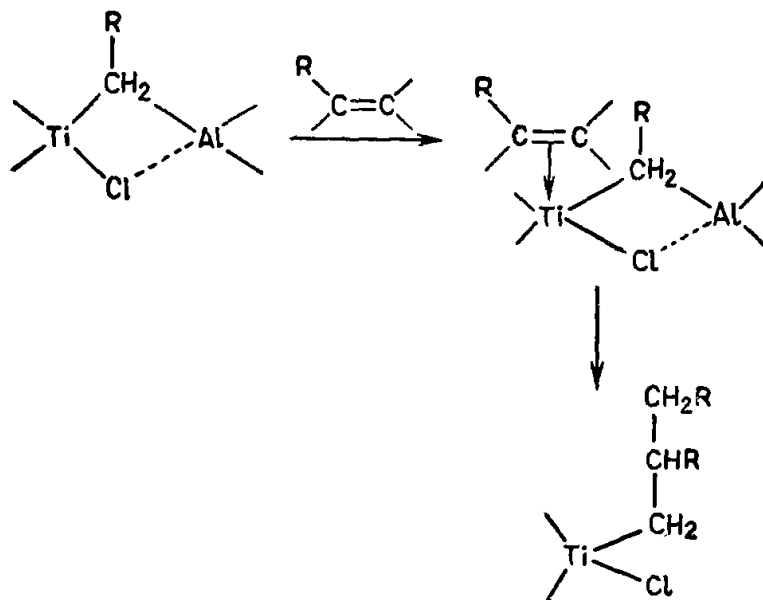
Комплексы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с MeAlCl_2 или Me_2AlCl также катализируют полимеризацию этилена [88].

г. Механизм полимеризации олефинов на катализаторах Циглера

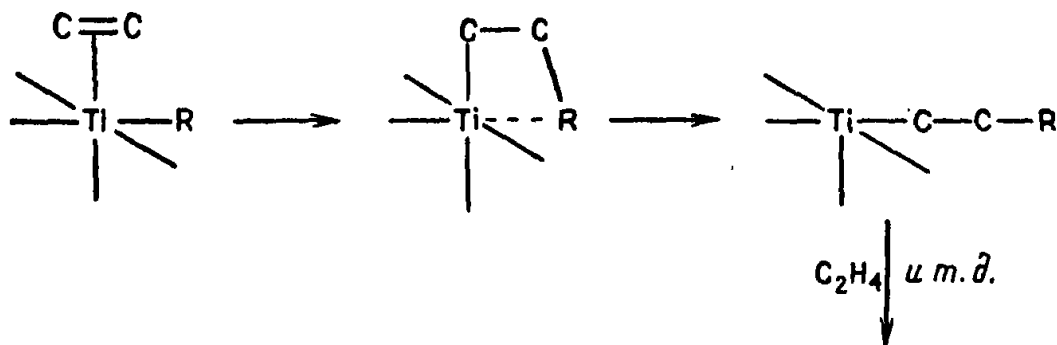
Механизм полимеризации олефинов до сих пор неясен, хотя обсуждались различные возможные варианты [89]. В настоящее время имеется много данных, на основании которых предполагают ионный механизм полимеризации [90]. Общепринято, что рост полимерной цепи на металле происходит как реакция внедрения



Состав и строение промежуточного соединения, в котором осуществляется процесс внедрения олефина, точно не известен. Предполагают, что «направляющую» роль играют другие лиганды, связанные с металлом в промежуточном, каталитически активном соединении [89].



Авторы других работ считают, что основная «направляющая» роль лигандов состоит не в прямом электронном эффекте, а в других, по-видимому, пространственных влияниях; они предлагают механизм, согласно которому в каталитически активной стадии используются два или более координационных места у центрального атома переходного металла [90a].



Конечно, для различных катализаторов вероятны как тот, так и другой типы механизмов.

При полимеризации α -олефинов под действием катализаторов Циглера получают различные типы стереорегулярных полимеров: изотактические и полимеры с «диастерическими» центрами [91]. Оба предложенных механизма полимеризации могут объяснить образование стереорегулярных полимеров; показано, что, за исключением не обсуждаемых здесь подробностей, как правило, те типы катализаторов, которые предъявляют строгие требования к вступающим лигандам, например имеют ограниченное число координационных мест и жестко фиксированную стереохимию, дают стереорегулярные полимеры, в то время как те комплексы, которые проявляют большую пространственную и координационную свободу, образуют нестереоспецифические полимеры [92].

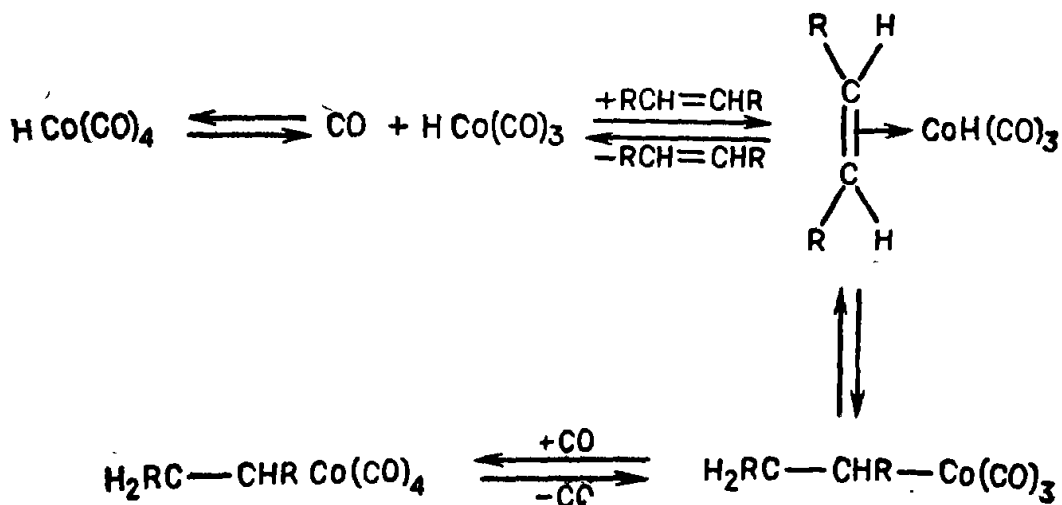
Д. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ И СВЯЗАННЫЕ С НИМ РЕАКЦИИ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ

При взаимодействии олефинов с окисью углерода и водородом под давлением в присутствии дикобальтокарбонила образуются главным образом альдегиды и кетоны. В качестве побочных продуктов получают спирты и предельные углеводороды. Гидроформилирование олефинов до альдегидов осуществляют в промышленных масштабах. Полностью подтвердилось предположение, что эти реакции катализирует гидрид тетракарбонила кобальта [93, 94]; например, при стехиометрическом гидроформилировании пентена-1 при комнатной температуре в присутствии HCo(CO)_4 получают изомерные альдегиды [95]. Показано, что HCo(CO)_4 образуется при высоком давлении [100 атм ($9,80 \cdot 10^4$ Па), соотношение H_2 :CO 1:1] и температуре (100—300°С), используемых обычно при проведении реакции гидроформилирования [95, 96].

Проведенные недавно Хеком и сотрудниками исследования химических свойств алкильных и ацильных комплексов карбонила кобальта позволили предложить детальный механизм реакций гидроформилирования; исследования показали, что в условиях реакции имеют место рассмотренные ниже равновесия.

а. Обратимое присоединение фрагмента Co—H по двойным связям $\text{C}=\text{C}$

На основании кинетических исследований [97] и исходя из наблюдений, что этилcobальттетракарбонил обратимо разлагается на этилен и HCo(CO)_4 [97], предполагают наличие следующих равновесий;

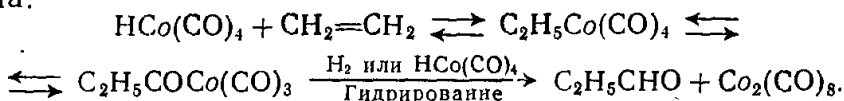


**б. Обратимое превращение
алкильных комплексов в ацильные**

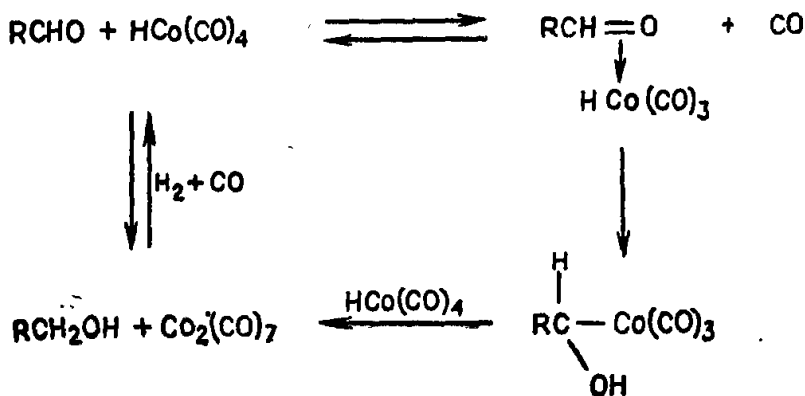


Существование этого равновесия доказано кинетическими исследованиями [98], изучением ИК-спектров растворов алкилcobальттетракарбонила, в которых присутствуют полосы, относящиеся к колебаниям двух концевых и ацильной карбонильных групп [93, 97], и выделением ацильных комплексов при взаимодействии соответствующего алкильного производного с окисью углерода под давлением [99, 100].

С учетом рассмотренных выше равновесий предложен следующий формальный механизм реакции гидроформилирования этилена:

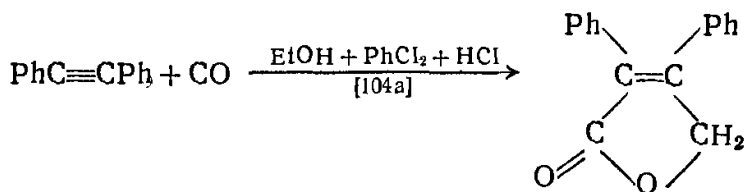


В условиях гидроформилирования при высоких температурах основной реакцией становится образование спиртов [101, 102]. Для нее предложен следующий механизм [103, 104]:



Найдено, что гидроформилирование ацетиленов протекает с трудом. Из пентина-1 при использовании в качестве катализатора карбонила кобальта получают альдегиды лишь с низкими выходами [105]. В присутствии катализатора $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ в растворе этанол — бензол гексин-1 реагирует со смесью H_2 и CO в соотношении 1:4 при 110°C и 120 атм ($1176 \cdot 10^4$ Па) и дает с выходом 15% *n*-гепталь и 2-метилгексаль в равных количествах [48].

При карбонилировании дифенилацетилена в присутствии PdCl_2 в спирте образуется γ -лактон.

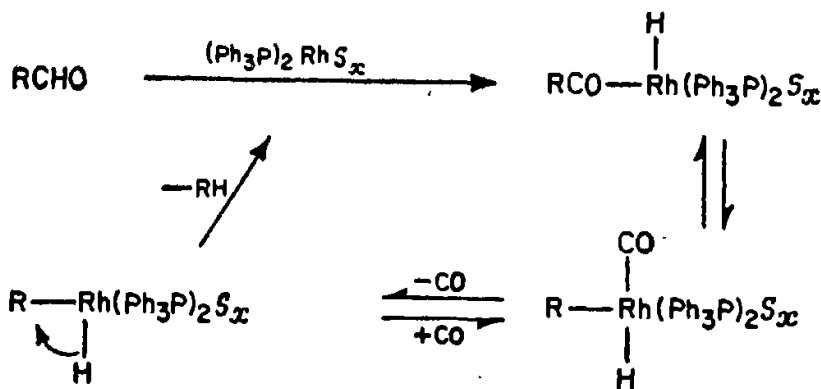


Известен ряд реакций каталитического декарбонилирования; они, вероятно, аналогичны реакциям обратимого карбонилирования, рассмотренным выше, и реакциям некаталитического декарбонилирования ацильных производных переходных металлов, обсужденных в гл. 7.

При взаимодействии бензольных растворов $(\text{PPh}_3)_2\text{RhClS}_x$ (*S*-растворитель) с альдегидами образуются карбонильный комплекс $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ и соответствующий углеводород. Аналогично реагируют ацилгалогениды [48, 105a]

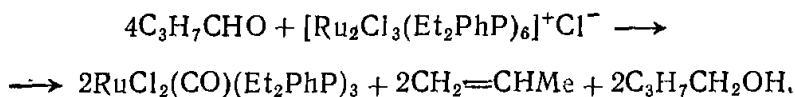


Механизм этих реакций, вероятно, включает следующие стадии:



(*S* = Растворитель)

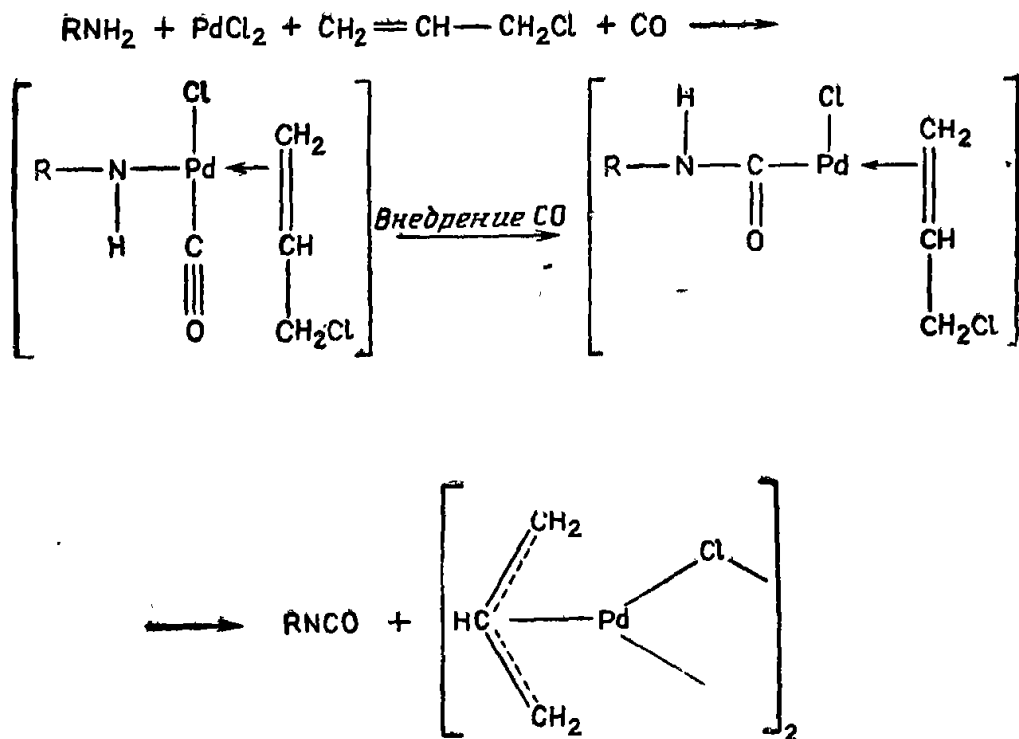
Комплексы рутения состава $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{Et}_2\text{PhP})_6]^+\text{Cl}^-$ декарбонируют альдегиды до соответствующих олефинов [105б]



Первичные амины карбонируют при использовании в качестве катализатора PdCl_2 [105г], например

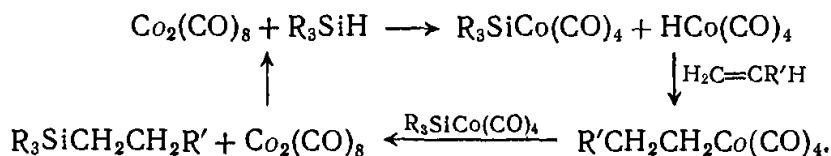


В присутствии хлористого аллила в этой реакции выделяют изоцианаты [105г].



Предложенный для этой реакции механизм аналогичен схеме образования π -енильных комплексов палладия [105д].

Дикобальтоктакарбонил катализирует гидроксирование олефинов; предложен следующий механизм реакции [106]:



Комплексы Pt(II) и Rh(I) также катализируют реакции гидроксирования [107, 108].

Е. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О СВЯЗИ МЕЖДУ ГЕТЕРОГЕННЫМ И ГОМОГЕННЫМ КАТАЛИЗОМ С УЧАСТИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

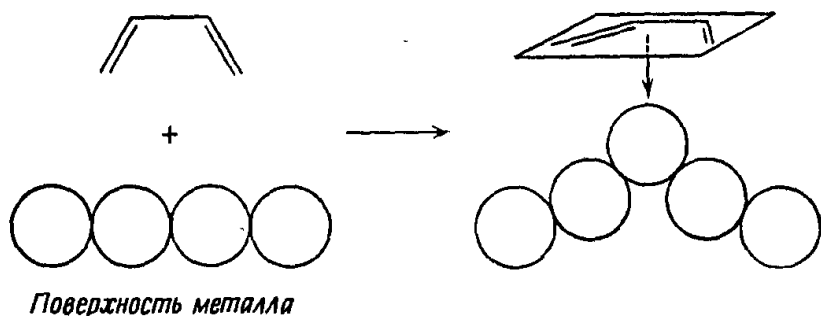
Почти все рассмотренные выше реакции, в частности гидрирование, изомеризацию и полимеризацию олефинов, катализируют как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы.

Разумно предположить, что если одну и ту же реакцию катализируют гомогенные и гетерогенные катализаторы, то в обоих случаях она протекает по одному и тому же механизму. Следовательно, активный участок поверхности гетерогенного катализатора должен иметь сходство с активным центром (координирующим субстрат атомом металла) гомогенных систем. Даже в случае поверхности чистого металла, по-видимому, ничто не мешает рассматривать один из атомов металла как «центральный металл», а соседние атомы металла в качестве лигандов при нем. Следует помнить, что один-единственный атом металла в гомогенных системах часто способен участвовать во всех стадиях каталитической реакции.

Конечно, даже в очень простых комплексах переходных металлов невозможно полностью разделить роли лигандов и центрального атома металла. В гомогенных катализаторах на основе переходных металлов лиганды могут принимать непосредственное участие в реакции, например путем образования слабой связи с приближающимися или удаляющимися группами, и за счет пространственного взаимодействия, которое контролирует ориентацию других лигандов и ограничивает число участков, способных к координации. Лиганды играют также «косвенную» роль в определении состояния окисления атома металла, его электроотрицательности и поляризуемости. Стабилизация некоторых лигандов путем образования π -связей с другими лигандами, а также *цис*- и *транс*-эффекты лигандов являются хорошо известными примерами свойств лигандов, которые косвенно влияют на каталитическую активность металла.

Если активные участки гетерогенного катализатора аналогичны металлоорганическим комплексам, то от них следует

ожидать проявления и других свойств, характерных для простых комплексов. Например, следует предположить, что координация одного из атомов металла с олефином будет приводить к отталкиванию других лигандов, находящихся возле металла (ими будут также атомы металла), от этого нового лиганда, как показано на следующей схеме:



Следует ожидать также, что связь между олефином и атомом металла на поверхности катализатора по существу ничем не отличается от связи в молекулярных комплексах того же металла с олефинами *). Конечно, неидеальное состояние поверхности гетерогенного катализатора, которая всегда содержит раковины или другие дефекты решетки, приводит к участкам с различной степенью активности. Но и в этом случае можно надеяться найти аналогии между дефектными участками поверхности металла с нестандартными свойствами и молекулярными комплексами. Например, есть сходство между участками, где центральный атом металла находится в необычных стереохимических условиях, и молекулярными комплексами с «жесткими» лигандами, такими, как фталоцианины, или комплексами с тетрадентатными фосфиновыми лигандами, которые требуют, чтобы атом металла имел необычное для него координационное число и стереохимию.

Для гетерогенных катализаторов также найдено, что в зависимости от кристалличности поверхности атомы могут иметь различные межъядерные расстояния, различное число ближайших соседей (и, следовательно, различное число мест, пригодных для координации субстрата), различные энергетические уровни с различным заполнением их электронами. Поэтому каждая плоскость кристалла аналогична только какому-либо одному, отдельно взятому комплексу. В большинстве гетерогенных катализаторов переходный металл или его соединение нанесены на подложку, например окись алюминия. При рассмотре-

*) По этому вопросу имеется исчерпывающая монография Моисеева [136]. — *Прим. ред.*

нии на молекулярном уровне становится очевидным, что в зависимости от подложки активные центры будут иметь различные лиганды и, следовательно, различные свойства. Аналогично изменение метода предварительной обработки катализатора может резко изменить окружение активных атомов металла.

За несколько последних лет усилилась тенденция проводить аналогию между химией металлоорганических комплексов и химическими свойствами углеводородов, адсорбированных на атомах металла, находящихся на поверхности катализатора. Предполагают, например, что изотопный обмен между дейтерием и циклоалканами, катализируемый тонкими пленками никеля, палладия или родия, включает равновесную стадию, в которой участвуют σ - и π -связанные металлоорганические частицы [109—112].

π -Связь между олефином и металлом постулирована в случае катализа катализаторами Циглера, при дейтерировании ароматических соединений и в большом числе реакций каталитической полимеризации. Кроме π -комплексов, в гетерогенном катализе в качестве промежуточных соединений, содержащих связи металл — углерод, предполагают существование следующих систем: «карбенов», например $M=CH_2$ [109], π -енильных систем [114], металл-карбонильных $M-CO$ - и мостиковых карбонильных $M-CO-M$ -систем.

Возникает вопрос, имеет ли один тип каталитических систем перед другим какие-либо преимущества. Очевидно, что гетерогенный катализатор можно легко отделить от реакционной смеси. С другой стороны, гетерогенный катализатор часто имеет более одного типа активных центров, в результате чего наблюдается ряд побочных реакций и получается менее чистый продукт. По сравнению с соответствующими гомогенными системами гетерогенные катализаторы термически более устойчивы; гетерогенная поверхность катализирует такие реакции, для которых пока что трудно предсказать, какой гомогенный катализатор мог бы давать тот же эффект; например, в каком растворителе растворять гипотетический гомогенный катализатор, который был бы способен катализировать быстрый обмен водорода на дейтерий в метане? В некоторых случаях на поверхности гомогенных катализаторов активные центры расположены близко друг к другу и хемосорбированные частицы, по-видимому, блуждают по поверхности, которая обладает для этого «механическими» возможностями, которых нет у гомогенных систем. В принципе преимущество гомогенных систем состоит в том, что с их помощью легче раскрыть природу каталитических центров и, следовательно, механизм реакции. Кроме того, возможность модификации лигандов позволяет провести тонкий контроль за ходом реакции (см., например, реакции

полимеризации, катализируемые комплексами никеля, приведенные выше).

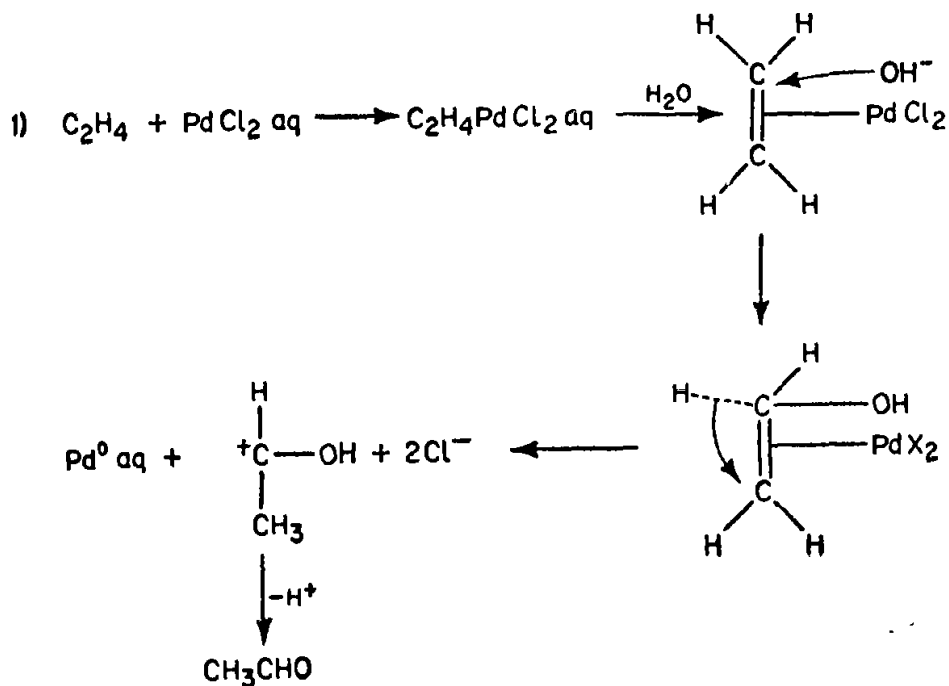
И наконец, последний вопрос: почему один переходный металл и его комплексы обладают большими каталитическими свойствами, чем другие? В настоящее время, кажется, можно утверждать, что любой переходный металл будет катализировать любой тип известной каталитической реакции, если только ему дать «правильные», нужные для этого процесса лиганды. Обобщения такого рода: «металлы VIII группы обладают большей каталитической активностью по сравнению с металлами IV—VII групп» справедливы только в историческом смысле. Однако при решении вопроса о роли атомов металлов и лигандов в гомогенных и гетерогенных системах учет отклонения от общих зависимостей для отдельных переходных металлов становится очень важным.

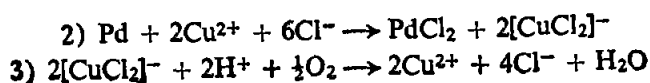
Ж. РЕАКЦИИ ДРУГИХ ТИПОВ

а. Окисление этилена до ацетальдегида

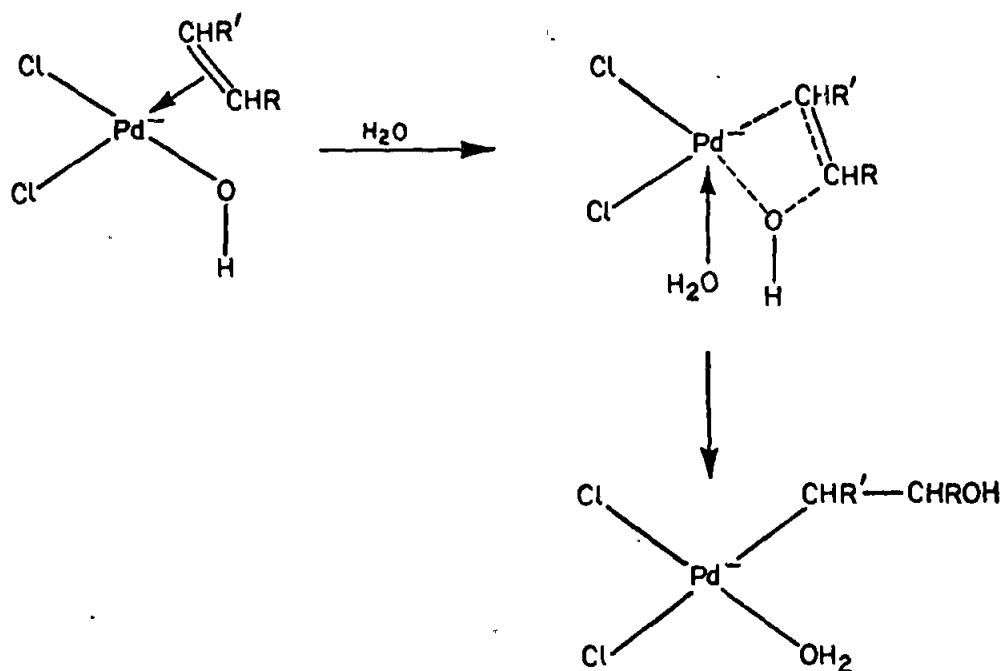
Строго говоря, эта реакция не является каталитической; однако ее механизм интересен в связи с реакциями, обсуждаемыми выше.

При взаимодействии водных растворов PdCl_2 с этиленом получается комплекс палладия с этиленом, который легко гидролизуется с образованием ацетальдегида и металлического палладия. В непрерывном процессе металлический палладий вновь окисляется хлоридом двухвалентной меди [116].

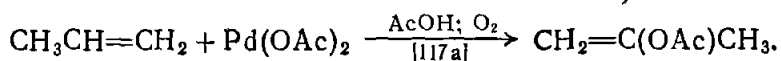




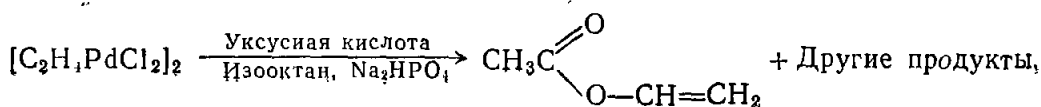
Из приведенных реакций видно, что окисление происходит путем нуклеофильной атаки молекулы этилена ионом OH^- . PdCl_2 катализирует также окисление пропилена до ацетона и окисление *цис*- и *транс*-бутенов до метилэтилкетона [116a]. Кинетические исследования этих реакций показали, что скоростью определяющей стадией является присоединение иона OH^- к координированному этилену.



Аналогичной реакцией является образование эфиров уксусной кислоты (моноацетатов) из олефинов, например

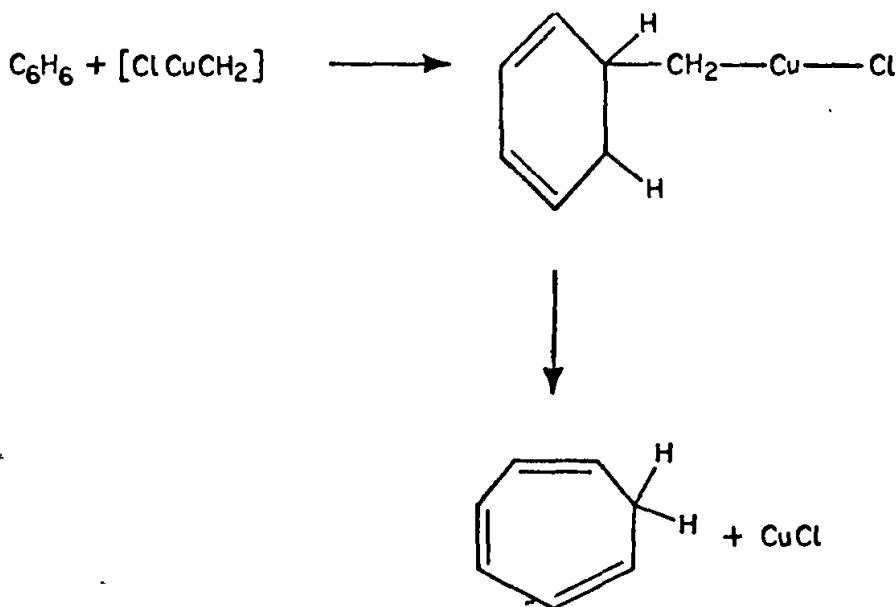
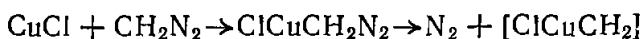


Считают, что такой же механизм имеет место в реакциях винилирования, катализируемых PdCl_2 [117]. Обычно реакция состоит в образовании винилацетата из этилена и уксусной кислоты в присутствии PdCl_2 и Na_2HPO_4 ; предложен механизм, согласно которому промежуточно образуется комплекс палладия с этиленом



б. Реакции, катализируемые медью и ее производными

Медь и ее соли разлагают диазометан до карбена, и в присутствии олефинов образуются производные циклопропана. Если диазометан разлагают медью в бензоле, то происходит расширение кольца и образуется циклогептатриен [118, 119]. Предполагают [118], что реакция протекает через промежуточное образование комплекса Cu(II) с карбеном



Вполне вероятно, что образование диариллов при восстановлении арилгалогенидов медью (реакция Ульмана) протекает через промежуточное образование AgCu [120].

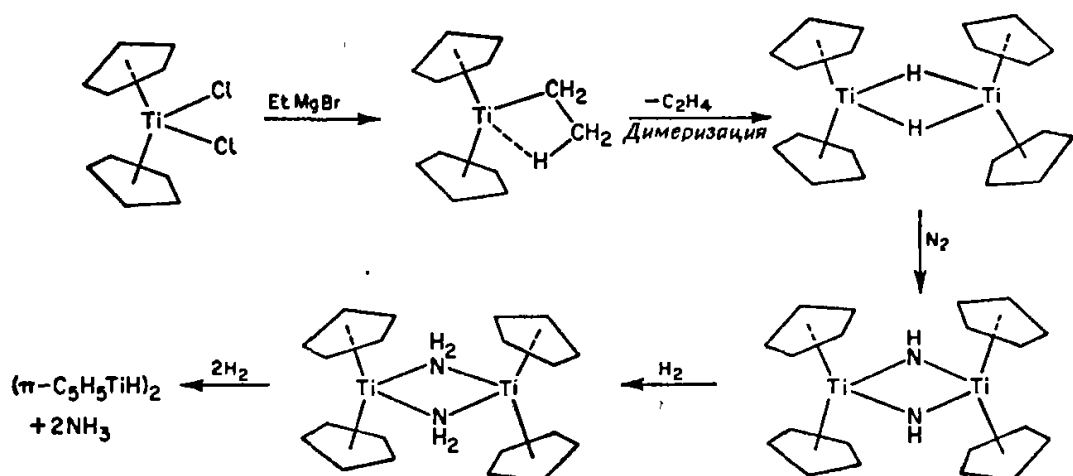
Считают, что разложение галогенидов арилдиазония в присутствии солей меди с образованием ароматических галогенопроизводных (реакция Зандмейера) протекает по свободнорадикальному механизму и, по-видимому, не происходит промежуточного образования $\text{Cu}-\text{Ag}$; предполагают, однако, что промежуточно получают диазосоединения меди $\text{Ag}-\text{N}=\text{N}-\text{Cu}$ [121], аналогичные арилдиазокомплексам молибдена и вольфрама, состава $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{Ar}$ [122].

в. Фиксация азота

В настоящее время известны лабораторные реакции, в которых определено доказано, что в мягких условиях переходные металлы связывают молекулярный азот с образованием либо комплексов металла с азотом $\text{M}-\text{N}_2$ или других продуктов

с фиксированным азотом. В данном разделе обсуждены две из этих реакций.

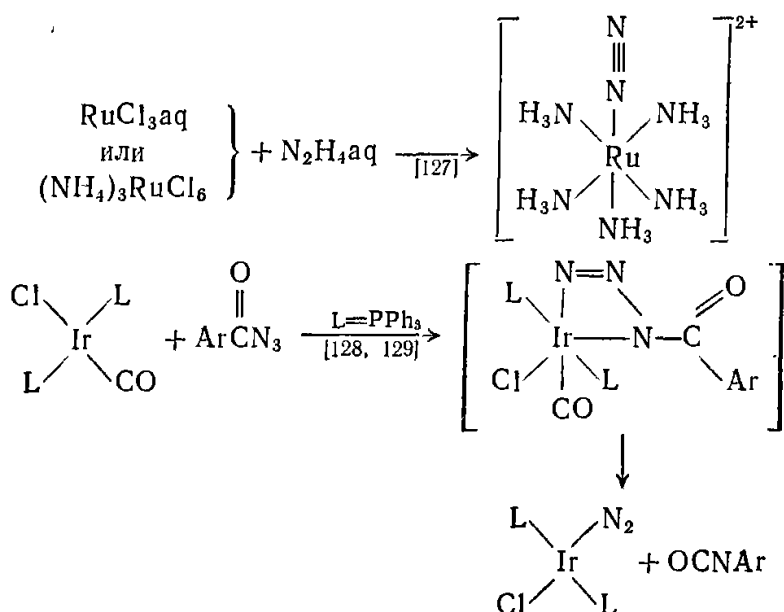
В тригидриде кобальта $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoH}_3$ молекулярный азот замещает водород при нормальных температуре и давлении с образованием азотсодержащего соединения состава $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N})_2\text{H}$. Реакция обратима [123]. Смесь бис- π -циклопентаденилтитандихлорида $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ и этилмагнийбромида в диэтиловом эфире также поглощает азот при нормальных температуре и давлении; после разложения реакционной смеси образуется аммиак [0,7 моля NH_3 на 1 моль $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$] [124]. ЭПР-спектры реакционной смеси показали, что в ходе реакции образуются парамагнитные частицы, содержащие $\text{Ti}(\text{III})$; для интерпретации тонкой структуры спектра постулировали образование димерного комплекса с гидридными мостиковыми связями, изображенного ниже [125]:



Показано, что растворы комплексов некоторых переходных металлов (хром, железо) в литийорганических соединениях или реактивах Гриньяра также реагируют с молекулярным азотом [125, 126]. Кроме биологических систем и перечисленных комплексов, с азотом в мягких условиях реагируют только щелочные металлы в чистом виде (литий) и некоторые переходные металлы (например, тантал).

Оказалось, что в обеих упомянутых выше фиксирующих азот системах с азотом реагируют гидридные комплексы. Можно показать, что чистая поверхность металла и гидридный комплекс металла имеют общие свойства, а именно и в том и в другом случаях атом металла доступен для приближающейся молекулы. Вероятно, при подходе молекулы азота к металлу происходит образование связи металл—азот, которая может быть аналогична как π -связи металла с ацетиленом (гл. 7, III, А), так и связи M—C в системах M—CO или $\text{M—C}\equiv\text{CR}$ (гл. 1, Г).

Известны два комплекса, которые содержат в качестве лиганда молекулу N_2 ; их получают из азотсодержащих соединений — азидов или гидразина *).



Определение кристаллической структуры соединения рутения показало, что фрагмент $Ru-N-N$ имеет линейное строение [130] и, следовательно, связь $Ru-N_2$ аналогична связи $M-C$ в $M-CO$ или $M-C \equiv CR$. Линейное расположение атомов азота хорошо известно, например, в таких соединениях, как $CH_2=N=N$ и $N=N=O$.

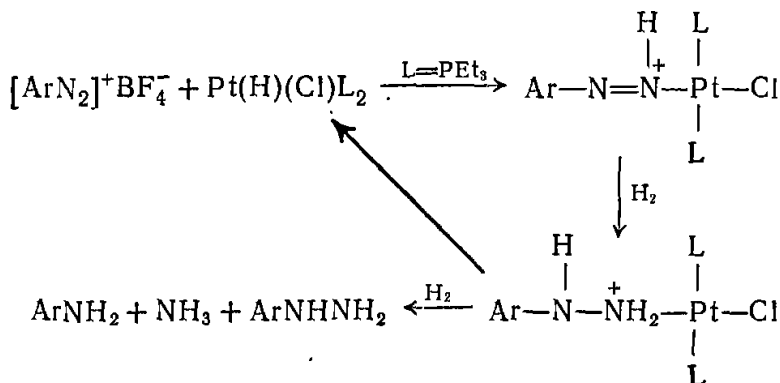
Изученные реакции сравнительно простых неорганических комплексов с молекулярным азотом служат моделями хорошо известной фиксации азота биологическими системами, например *Azotobacter vineland* **). Из этих бактерий путем экстракции выделены азотсодержащие ферменты; было найдено, что они содержат железо и молибден [132]. Эти ферменты восстанавливают азот до аммиака, а также катализируют восстановление N_2O до N_2 , N_3^- до N_2 и NH_3 и HCN до CH_4 и NH_3 [133]. В настоящее время нет конкретных данных, согласно которым можно было бы представить по стадиям восстановление азота до аммиака этими ферментами. Предполагают, что атомы железа и/или молибдена в ферменте — это та активная часть фермента, где происходит первоначальная активация молекулярного азота.

Последующее восстановление азота до аммиака происходит, вероятно, по тому же механизму, который предложен для ди-

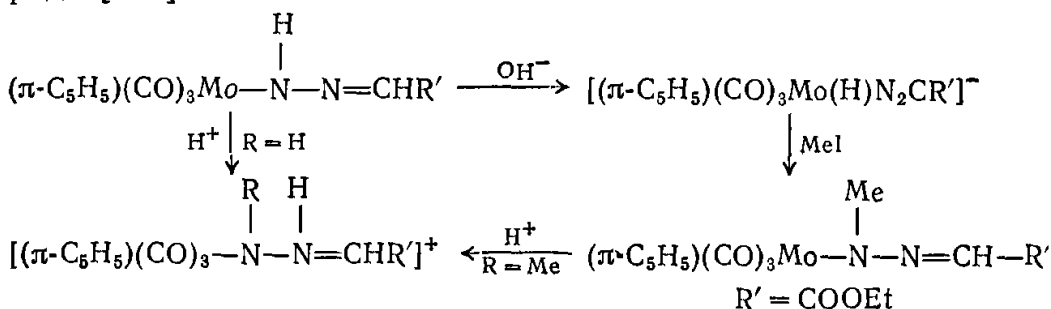
*) См. также более поздние работы в этой бурно развивающейся области [137—150]. — Прим. ред.

**) Опубликован обзор по вопросу биологической фиксации азота [131].

мерного комплекса титана [133]. Реакции некоторых арилазо-комплексов платины с водородом [134] также дают повод для размышлений над механизмом восстановления азота до аммиака



Кроме того, известны алкилдиазокомплексы вольфрама и молибдена, которые легко присоединяют или отщепляют ионы водорода [135]



Аналогичные комплексы железа не получены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уотерс У., Механизм окисления органических соединений, изд-во «Мир», М., 1966; Stewart R., Oxidation Mechanisms, W. A. Benjamin Inc., New York, 1964; Hill H. A. O., Kackson W. R., Transition Metal Ions in Organic Chemistry, Interscience, J. Wiley and Sons Ltds., New York, в печати.
2. Green M. L. H., Jones D. J., Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., 7, 115 (1965).
3. Ginsberg A. P., Adv. in Transition Metal Chem., 1, 112 (1965).
4. Chatt J., Hart F. A., Rosevear D. T., J. Chem. Soc., 1961, 5504; Chatt J., Hayter R. G., ibid., 1961, 772.
5. Chatt J., Hayter R. G., J. Chem. Soc., 1961, 2605.
6. Zingales F., Canziani F., Chiesa A., Inorg. Chem., 2, 1303 (1963).
7. Malatesta L., Angoletta M., Gazz. Chim. Ital., 92, 811 (1962).
8. Chatt J., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1962, 5075.
9. Hieber W., Wagner G., Z. Naturforsch., 13b, 339 (1958).
10. Behrens H., Haag W., Chem. Ber., 94, 312 (1961); Behrens H., Weber R., Z. anorg. Chem., 291, 122 (1957).

11. Fischer E. O., Hafner W., Stahl H. O., *Z. anorg. Chem.*, **282**, 47 (1955); Piper T. S., Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956).
12. Green M. L. H., Street C. N., Wilkinson G., *Z. Naturforsch.*, **14b**, 738 (1959).
13. Green M. L. H., McCleverty J. A., Pratt L., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4854.
14. McCleverty J. A., Wilkinson G., *Chem. and Ind.*, **1961**, 288.
15. Osborn J. A., Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3168; **1963**, 3594.
16. Abrahams S. C., Ginsberg A. P., Кнох Н., *Inorg. Chem.*, **3**, 558 (1964); Кнох Н., Ginsberg A. P., *ibid.*, **3**, 555 (1964); Ginsberg A. P., Miller J. M., Koubeck E., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4909 (1961).
17. Griffith W. P., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2757; Griffith W. P., Wilkinson G., Pratt L., *Nature*, **182**, 466 (1958).
18. Vaska L., *Proc. 8th Internat. Conf. Coord. Chem.*, ed. Gutman V., Springer Verlag, Vienna, New York, 1964, 99.
19. Osborn J. A., Wilkinson G., private communication.
20. Orchin M., Kirch L., Goldfarb I., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5450 (1956).
21. Vaska L., DiLuzio J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4989 (1962).
22. Vaska L., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1943 (1964).
23. De Vries B., *J. Catalysis*, **1**, 489 (1962).
24. Chatt J., Davidson J. M., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 843.
- 24a. Bennett M. A., Milner D. L., *Chem. Comm.*, **1967**, 581.
- 24б. La Placa S. J., Ibers J. A., *Acta Cryst.*, **18**, 511 (1965).
- 24в. Abrahams S. C., Ginsberg A. P., Кнох К., *Inorg. Chem.*, **3**, 558 (1964).
- 24г. Farrer T. C., Ryan Sr. W., Davison A., Faller W., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 184 (1966).
- 24д. Farrer T. C., Brinckman F. E., Coyle T. D., Davison A., Faller J. W., *Inorg. Chem.*, **6**, 161 (1967).
- 24е. Kaesz H. D., Fellman W., Wilkes G. R., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2753 (1965).
- 24ж. Doedens J., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2576 (1965).
- 24з. Handy L. B., Treichel P. M., Dahl L. F., Hayter R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 366 (1966).
- 24и. Dahl L. F., Blount J. F., *Inorg. Chem.*, **4**, 1373 (1965).
25. Heck R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1460 (1963).
- 25а. Orchin M., *Adv. in Catalysis*, **16**, 2 (1966).
26. Bond G. C., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 443 (1966).
- 26а. Bond G. C., Hellier M., *J. Catalysis*, **7**, 217 (1967).
27. Sternberg H. W., Markby R., Wender I., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5704 (1956); **79**, 6116 (1957).
28. Johnson M., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4859.
29. Asinger F., Berg O., *Chem. Ber.*, **88**, 445 (1955).
30. Davies N. R., *Aust. J. Chem.*, **17**, 212 (1964).
31. Rinehart R. E., Lasky J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2516 (1964).
32. Emerson G. F., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4591 (1962).
33. Eisenmann J. L., *J. Org. Chem.*, **27**, 2706 (1962).
34. Harrod J. F., Cnalk A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1776 (1964); **88**, 3491 (1966).
35. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 58 (1963).
36. Sternberg H. W., Wender I., *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.*, **13**, 35 (1959).
37. Manuel T. A., *J. Org. Chem.*, **27**, 3941 (1962); Cramer R., Lindsey R. V., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3534 (1966).

38. Castro C. E., Stephens R. D., Mojé S., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4964 (1966).
39. King R. B., Manuel T. A., Stone F. G. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 233 (1961).
40. Arnet J. E., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2954 (1961).
41. Nicholson J. K., Shaw B. L., *Tetrahedron Letters*, **39**, 3533 (1965).
- 41a. Leigh G. J., Fischer E. O., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 461 (1965).
42. Pettit R., Emerson G. F., *Adv. in Organomet. Chem.*, **1**, 16 (1964).
43. Goetz R. W., Orchin M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1549 (1963).
44. Cramer R. D., Jenner E. L., Lindsey R. V., Jr., Stolberg U. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1691 (1963); Cramer R. D., Lindsey R. V., Jr., Prewitt C. T., Stolberg U. G., *ibid.*, **87**, 658 (1965); Khat-tak M. A., Magee R. J., *Chem. Comm.*, **1965**, 400; Lindsey R. V., Jr., Parshall G. W., Stolberg U. G., *Inorg. Chem.*, **5**, 109 (1966); van Bekkum H., van Gogh J., van Minnen-Pathuis G., *J. Catalysis*, **7**, 292 (1967).
45. Rinehart R. E., Smith H. P., Witt H. S., Romeyn H., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4145 (1962); Halpern J., Harrod J. F., James B. R., *ibid.*, **83**, 753 (1961); **88**, 5150 (1966); Halpern J., James B. R., *Canad. J. Chem.*, **44**, 495 (1966).
46. Frankel E. N., Emken E. A., Peters H. M., Davison V. L., Butterfield R. O., *J. Org. Chem.*, **29**, 3292 (1964); Castro C. E., Stephens R. D., Mojé S., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4964 (1966).
- 46a. Maxted E. B., Ismail S. M., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1750.
47. Young J. F., Osborn J. A., Jardine F. H., Wilkinson G., *Chem. Comm.*, **1965**, 131; Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1711.
48. Jardine F. H., Osborn J. A., Wilkinson G., Young J. F., *Chem. and Ind.*, **1965**, 560; Wilkinson G., private communication.
- 48a. Birch A. J., Walker K. A. M., *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 1894.
- 48b. Mague J. T., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1736.
49. Vaska L., Rhodes R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4970 (1965).
50. Vaska L., *Inorg. Nucl. Letters*, **1**, 89 (1965); see also reference [49].
51. Kwiatek J., Mador I. L., Seyler J. K., *Adv. in Chem. Series*, **37**, 201 (1963).
52. Iguchi M. J., *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sci.*, **63**, 634 (1942).
53. Kwiatek J., Mador I. L., Seyler J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 304 (1962).
54. Murakami M., Kawai R., Suzuki K., *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sci.*, **84**, 669 (1963).
55. Kwiatek J., Seyler J. K., *J. Organomet. Chem.*, **3**, 421 (1965).
56. Halpern J., Maher J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2311 (1964).
57. Mays M. J., Wilkinson G., *Nature*, **203**, 1167 (1964).
58. Reed H. W. B., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1931.
59. Schrauzer G. N., *Chem. Ber.*, **94**, 642 (1961); Schrauzer G. N., Eichler S., Brown D. A., *Chem. Ber.*, **95**, 2755 (1962).
- 59a. Trekker D. J., Foote R. S., Henry J. P., McKeon J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3021 (1966); Arnold D. R., Trekker D. J., Whipple E. B., *ibid.*, **87**, 2596 (1965).
- 59b. Ewers J., *Angew. Chem.*, **78**, 593 (1966).
- 59b. Saito T., Ohno J., Uchida Y., Misono A., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **66**, 1094 (1963); Saito T., Uchida Y., Misono A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 105 (1964); **38**, 1575 (1965).
- 59c. Saito T., Uchida Y., Misono A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1397 (1965).

- 59д. Yamamoto A., Morifuji K., Ikeda K., Saito S., Uchida T., Misono A., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4652 (1965).
60. Lutz E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2551 (1961).
61. Meriwether L. S., Leto M. F., Colthup E. C., Kennerly G. W., *J. Org. Chem.*, **27**, 3930 (1962).
62. Hübel W., Hoogzand C., *Chem. Ber.*, **93**, 103 (1960).
63. Herwig W., Metlesics W., Zeiss H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6203 (1959); Zeiss H. H., Herwig W., *ibid.*, **80**, 2913 (1958).
64. Copenhaver J. W., Bigelow M. H., *Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry*, Reinhold, New York, 1949.
65. Natta G., Mazzanti G., Corradini P., *Rendi. Accad. Nazi. Lincei. Classe Sci. fis. mat. e nat.*, **25**, 3 (1958).
66. Luttinger L. B., Colthup E. C., *J. Org. Chem.*, **27**, 3752, (1962); Luttinger L. B., *ibid.*, **27**, 1591 (1962).
67. Green M. L. H., Nehme M., Wilkinson G., *Chem. and Ind.*, **1960**, 1136; Donda A. F., Moretti G., *J. Org. Chem.*, **31**, 985 (1966).
68. Rinehart R. E., Smith H. P., Witt H. S., Romeyn H., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4864 (1961); Canale A. J., Hewett W. A., Shryne T. M., Youngman F. A., *Chem. and Ind.*, **1962**, 1054.
- 68а. Dawans F., Teyssie P., *Compt. rend.* **261**, 4097 (1965).
- 68б. Strohmeier W., Grübel H., *Z. Naturforsch.*, **21b**, 807 (1966).
- 68в. Strohmeier W., Grübel H., *Z. Naturforsch.*, **21b**, 82 (1966).
- 68г. Tsumura R., Hagihara N., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **37**, 1889 (1964).
- 68д. Шараев О. К., Альферон А. В., Долгоплоск В. А., Тинякова Е. И., *ДАН СССР*, **164**, 119 (1965).
69. Cramer R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4717 (1965).
- 69а. Schrauzer G. N., Bestian B. N., Fosselius G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4890 (1966).
70. Tsutsui M., Zeiss H., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6090 (1959).
71. Wilke G. et al., *Angew. Chem.*, **75**, 10 (1963).
72. Wilke G., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **2**, 105 (1963), and references therein.
73. Wilke G., *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **5**, 151 (1966), and references therein.
74. Natta G., Giannini U., Pino P., Cassata A., *Chim. e Ind. (Milan)*, **47**, 524 (1965).
75. Reppe W., Schweckendiek W. J., *Ann. Chem.*, **560**, 104 (1948), and subsequent references.
76. Schrauzer G. N., *Adv. in Organomet. Chem.*, **2**, I (1964).
77. Meriwether L. S., Colthup E. C., Kennerly G. W., Reusch R. N., *J. Org. Chem.*, **26**, 5155, 5163 (1961). Colthup E. C., Meriwether L. S., *ibid.*, **26**, 5169 (1961).
78. Sauer J. C., Cairns T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2659 (1957).
79. Schrauzer G. N., Eichler S., *Chem. Ber.*, **95**, 2764 (1962).
80. Schrauzer G. N., *Chem. Ber.*, **94**, 1403 (1961).
81. Kutepov N. V., Seibt H., Meier F., *пат. ФПГ 359415* (1960).
82. Bird C. W., Colinese D. L., Cookson R. C., Hudec J., Williams R. O., *Tetrahedron Letters*, **11**, 373 (1961); Bird C. W., Cookson R. C., Hudec J., *Chem. and Ind.*, **1960**, 20; Lemal D. L., Shim K. S., *Tetrahedron Letters*, **11**, 368 (1961).
83. Carrick W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6455 (1958); Carrick W. L., Chasar A. G., Smith J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5319 (1960).
84. Natta G., Pino P., Mazzanti G., Giannini U., *Angew. Chem.*, **69**, 686 (1957); Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Giannini U., Cesca S., *ibid.*, **71**, 205 (1959).
85. Natta G., Pino P., Mazzanti G., Giannini U., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).

86. Natta G., Corradini P., Bassi I. W., J. Am. Chem. Soc., 80, 755 (1958).
87. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Soc., 81, 81 (1959).
88. Chien J. C. W., J. Am. Chem. Soc., 81, 86 (1959); Long W. P., *ibid.*, 81, 5312 (1959).
- 88а. Фушман Е. А., Цветкова В. И., Чирков Н. М., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2075.
- 88б. Джабиев Т. С., Шилов А. Е., Ж. структ. химии, 6, 302 (1965).
- 88в. Corradini P., Sirigu A., Inorg. Chem., 6, 601 (1967).
89. Bawn C. E. H., Proc. Chem. Soc., 1962, 165.
90. Natta G., J. Polymer Sci., 48, 219 (1960).
- 90а. Cossee P., J. Catalysis, 3, 80 (1964); Arlman E. J., *ibid.*, 3, 89 (1964); Arlman E. J., Cossee P., *ibid.*, 3, 99 (1964).
91. Elastomer Stereospecific Polymerisation, ed. Gould R. F., Adv. Chem. Ser. № 52, 1966, and references therein.
92. Arlman E. J., J. Catalysis, 5, 178 (1966).
93. Breslow D. S., Heck R. F., Chem. and Ind., 1960, 467.
94. Orchin M., Adv. in Catalysis, 5, 385 (1953).
95. Karapinka G. L., Orchin M., J. Org. Chem., 26, 4187 (1961).
96. Iwanaga R., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 778, 774 (1962).
97. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 83, 4023 (1961).
98. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 657 (1963).
99. Heck R. F., Breslow D. S., in «Advances in the Chemistry of Coordination Compounds», ed. Kirschner S., Macmillan, New York, 1961, p. 281.
100. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 83, 1097 (1961).
101. Adkins H., Krsek G., J. Am. Chem. Soc., 70, 383 (1948); 71, 3051 (1949).
102. Wender I., Levine R., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 72, 4375 (1950); Wender I., Orchin M., Storch H. H., *ibid.*, 72, 4842 (1950).
103. Aldridge C. L., Jonassen H. B., J. Am. Chem. Soc., 85, 886 (1963).
104. Markó L., Proc. Chem. Soc., 1962, 67.
- 104а. Tsuji J., Nogi T., J. Am. Chem. Soc., 88, 1289 (1966).
105. Greenfield H., Wotiz J. H., Wender I., J. Org. Chem., 22, 542 (1957).
- 105а. Tsuji J., Ohmo K., Tetrahedron Letters, 44, 3969 (1965).
- 105б. Prince R. H., Raspin K. A., Chem. Comm., 1966, 156.
- 105в. Tsuji J., Iwamoto N., Chem. Comm., 1966, 380.
- 105г. Tsuji J., Iwamoto N., Chem. Comm., 1966, 828.
- 105д. Nicholson J. K., Powell J., Shaw B. L., Chem. Comm., 1966, 174.
106. Harrod J. F., Chalk A. J., J. Am. Chem. Soc., 87, 1133 (1965).
107. Chalk A. J., Harrod J. F., J. Am. Chem. Soc., 87, 16 (1965).
108. Ryan J. W., Speier J. L., J. Am. Chem. Soc., 86, 895 (1964), and references therein.
109. Burwell R. L., Jr., Schrage K., Disc. Faraday Soc., 14, 215 (1966).
110. Gault F. G., Rooney J. J., Kemball C., J. Catalysis, 1, 255 (1962).
111. Joice B. J., Rooney J. J., Wells P. B., Wilson G. R., Disc. Faraday Soc., 41, 223 (1966).
112. Rooney J. J., J. Catalysis, 2, 53 (1963).
113. Garnett J. L., Sollich W. A., Aust. J. Chem., 14, 441 (1961).
114. Bond G. C., Disc. Faraday Soc., 41, 200 (1966); Wells P. B., Wilson G. R., *ibid.*, 41, 237 (1966); Bond G. C., Wells P. B., Adv. in Catalysis, 15, 91 (1964).
115. Sternberg H. W., Wender I., Proc. Coord. Chem. Conf., 1956.
116. Schmidt J., Hafner W., Jira R., Sieber R., Sedlmeier J., Sabel A., Angew. Chem., 74, 93 (1962).
- 116а. Henry P. M., J. Am. Chem. Soc., 88, 1595 (1966).
117. Stern E. W., Spector M. L., Proc. Chem. Soc., 1961, 370; Монсеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К., ДАН СССР, 133, 377 (1960).

- 117a. Kitching W., Rappoport Z., Winstein S., Young W. G., J. Am. Chem. Soc., 88, 2054 (1966); Green M., Hazledine R. N., Lindley J., J. Organomet. Chem., 6, 107 (1966).
118. Müller E., Fricke H., Annalen, 661, 38 (1963).
119. Witting G., Schwarzenbach K., Annalen, 650, 1 (1961); Doering W. E., Roth W. R., Tetrahedron, 79, 715 (1963).
120. Bacon R. G. R., Hill H. A. O., Quart. Rev., 19, 95 (1965), and references therein.
121. Белов Б. И., Козлов В., Усп. химии, 32, 59 (1963) и ссылки в этой статье.
122. Green M. L. H., Sanders J. R., Z. Naturforsch., 23, 106 (1968); see also King R. B., Bisnette M. B., J. Am. Chem. Soc., 86, 5964 (1964).
123. Sacco A., Rossi M., Chem. Comm., 1967, 316; see also Yamamoto A., Kitazume S., Pu L. S., Ikeda S., ibid., 1967, 79; Misono A., Uchida Y., Saito T., Song K. M., ibid., 1967, 419; Misono A., Uchida Y., Saito T., Bull. Chem. Soc., Japan, 40, 700 (1967).
124. Вольпин М. Е., Шур В. Б., Nature, 209, 1236 (1966).
125. Brintzinger H., J. Am. Chem. Soc., 88, 4305, 4307 (1966).
126. Вольпин М. Е., Чаповская Н. К., Шур В. Б., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1033.
127. Allen D., Senoff C. V., Chem. Comm., 1965, 621.
128. Collman J. P., Kang J. W., J. Am. Chem. Soc., 88, 3459 (1966).
129. Collman J. P., Kubota J. Y. M., Sun J.-Y., Vastine F., J. Am. Chem. Soc., 89, 169 (1967).
130. Bottomley F., Nyburg S. C., Chem. Comm., 1966, 897.
131. Burns R. A., Ann. Rev. Plant. Physiol., 17, 155 (1966), and references therein.
132. Burlen W. A., Le Comte J. R., Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 56, 979 (1966), and references therein.
133. Hardy R. W. F., Knight E., Jr., J. Biochim. Biophys. Acta, 139, 69 (1967).
134. Parshall G. W., J. Am. Chem. Soc., 87, 2133 (1965); 89, 1822 (1967).
135. Sanders J. R., Green M. L. H., Chem. Comm., 1967, 956.
136. Моисеев И. И., π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, изд-во «Наука», М., 1970.
137. Misono A., Uchida Y., Hidai M., Kuse T., Chem. Comm., 1969, 208; 1968, 981.
138. Campbell C. H., Dias A. R., Green M. L. H., Saito T., Swanwick M. G., J. Organomet. Chem., 14, 349 (1968).
139. Schneidigger H. A., Armor J. N., Taube H., J. Am. Chem. Soc., 90, 3263 (1968).
140. Chatt J., Heaton B. T., Chem. Comm., 1968, 274.
141. Collman J. P., Kubota M., Vastine F. D., Sun J. Y., Kang J. W., J. Am. Chem. Soc., 90, 5430 (1968).
142. Allen A. D., Bottomley F., Harris R. O., Reinsaln V. P., Senoff C. V., J. Am. Chem. Soc., 89, 5595 (1967); Allen A. D., Stevens J. R., Chem. Comm., 1967, 1147.
143. Misono A., Uchida Y., Saito T., Song K. M., Chem. Comm., 1967, 419.
144. Uchida Y., Saito T., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 700 (1967).
145. Sacco A., Rossi M., Chem. Comm., 1967, 316.
146. Ухин Л. Ю., Швецов Ю. А., Хидекель М. Л., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 957.
147. Бородько Ю. Г., Букреев В. С., Козуб Г. И., Хидекель М. Л., Шилов А. Е., Ж. структ. химии, 8, 542 (1967).
148. Шилов А. Е., Шилова А. К., Бородько Ю. Г., Кинетика и катализ, 7, 768 (1966).
149. Abel K., Bauer N., Spence J. T., Arch. Biochem. Biophys., 100, 38 (1963).
150. Вольпин М. Е., Шур В. Б., ДАН СССР, 156, 1102 (1967).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азаферроцен 242
 Азота фиксация 430—433
 Азотсодержащие лиганды
 азабутадиеновые 120
 азидные 177
 азометиновые 164
 азотные 430—431
 арилдiazониевые 159, 265, 432
 α, α' -бипиридные 165, 291, 321
 гидразиниовые 162
 гидразоновые 159, 432
 1,4-дiazобутадиеновые 120
 из diaзобензола 277, 291
 диметиламиновые 169
 кетениминные 120
 нитридные 299
 нитрильные 119
 пиридиновые 243
 пиррольные 242
 Азулена комплексы 254—255
 Акриловой кислоты эфиров комплексы 19
 Акрилонитрила комплексы 19, 119, 417
 Акролеина комплексы 19, 40, 119
 Актиниды, комплексы циклопентадиенильные 148
 Алкил- и арилпроизводных комплексы 263—328
 получение 263—267
 примеры см. табл. 23 (вклейка)
 реакции внедрения 268
 — расщепления 267—268
 свойства 267—268
 связь с металлом 268—282
 смешанные 298, 303
 устойчивость 267, 282—287
 — кинетическая 284—287
 — термодинамическая 282—284
 Алкинильные комплексы 344—354; см. также Ацетиленидные комплексы
 связь 345
 устойчивость 345
 Алкоксипроизводные моноциклопентадиенилтитана 178
 Аллены, получение π -аллильных комплексов 63—64
 Аллильные комплексы; см. также Енильные комплексы
 динамическое равновесие 68—71
 изомеризация 63
 как катализаторы 401—402, 404—425
 классификация 58
 получение 58—64
 связь с металлом 66—68
 Америция комплексы π -циклопентадиенильные 148
 Анилина π -комплексы 224
 Аренакарбонильные комплексы
 примеры 218—219
 реакции 236—238
 стереохимия 234—236
 Ареновые комплексы 217—238
 гидролиз 233
 окисление 232
 полиядерные 238
 получение 217—224, 309
 примеры 218—219
 реакции замещения кольца 237
 свойства 233—234, 236—238
 связь с металлом 226—231
 стереохимия 234—236
 структура 224—226
 устойчивость 231—233
 Ацетиленидные комплексы 344—354; см. также Алкинильные комплексы
 классификация 344—345
 примеры 346
 свойства 345, 347
 Ацетилены 222
 как двухэлектронные лиганды 366—369
 димеризация 410, 411—412
 комплексы с карбонилами металлов 364—390
 — — — двухъядерные 369—371
 — — — моноядерные 366—369
 — — — трехъядерные 371—373
 — — — четырехъядерные 373

- Ацетилены
 тримеризация 410, 412—417
 — циклическая 221
 как четырехэлектронные лиганды 369—371
- Ацилирование π -циклопентадиенильных комплексов 187
- Ацильные комплексы 328—334, 422—425
 получение 328
 связь с металлом 331—332
- Бензола комплексы см. Ареновые комплексы
- бис- π -Бензолхром
 металлизирование 233
 окисление 231—232
 свойства 233—234
 связь 226—230
 структура 225
 устойчивость 231
 энергетические уровни 227, 230
- Бензонитрила комплексы 23—24
- Бицикло-[4,3,0]-нонатриена комплексы 240
- Бицикло-[6,1,0]-нонатриена-2,4,6 комплексы 240
- Бицикло-[5,1,0]-октадиенила комплексы 257
- Боразола комплексы 243
- Бориновый комплекс 304
- Борогидридные комплексы 174—175, 178, 398—399
- Бутадиен
 как двухэлектронный лиганд 19, 22
 комплексы 98—103, 117—118
 — с ванадием 92
 — с железом 22, 92
 — с кобальтом 92, 117
 — с марганцем 92
 — с медью 21
 — с молибденом 92
 — с платиной 118
 — с родием 92, 118
 — с хромом 92
 как четырехэлектронный лиганд 92
- Бутатриена комплексы 241
- Ванадия комплексы
 алкильные 264, 304, 307
 аллильные 73
 ареновые 220
 арильные 264, 307
 ацетиленовые 369
- Ванадия комплексы
 бутадиеновые 92
 с серусодержащими лигандами 171
 π -циклогептатриенильные 250
 π -циклопентадиенилалкильные 264
 π -циклопентадиенилгалогенные 158, 179
 π -циклопентадиенилкарбонильные 156, 157—158
 π -циклопентадиенилосигалогенные 158
 π -циклопентадиенильные 132
- Витамина А альдегида комплекс 117
- Витамина В₁₂ комплексы 317—319
 модельные соединения 318—319
- Внедрения реакции
 СО см. Карбонилирование
 C₂F₄ 338
 SO₂ 331
- Водород в орто-положении, реакционная способность 277—278, 291—292, 385
- Вольфрама комплексы
 алкильные 265, 269
 аллильные 72, 73
 ареновые 217, 238
 ацетиленовые 369
 карбеновые 281
 с метилвинилкетонем 119
 с серусодержащими лигандами 181
 циклогептатриеновые 217
 этиленовые 19
- Гафния комплексы
 алкильные см. табл. 23 (вклейка)
 аллильные 69
 π -циклопентадиенильные 176
- Гексадиена-1,5 комплексы 19
- Гетероциклические лиганды 115—116, 241—244
- Гидридные комплексы 394—399
 присоединение к диазометану 267
 — к олефинам 266, 398, 421—422
 — к фторолефинам 338
 связь с металлом 396—398
- Гидрирование гомогенное 404—409
- Гидроформилирование 421—425
- Гомотропия комплексы 259
- Двухэлектронные лиганды 18—53
- Декарбоксилирование каталитическое 422—425
- Диеновые комплексы 112—118

- Димеризация каталитическая 409, 411—412
- Диметилдивинилсилана комплексы 19
- Динамические равновесия в аллильных комплексах 68—71
- Дициклопентадiena комплексы 19
- Енильные комплексы 58—88; см. также Аллильные комплексы
- изомеризация 63
 - как катализаторы 401—425
 - классификация 58, 72—73
 - получение 58—64
 - примеры 72—73
 - свойства 71—87
 - смешанные 86—87
 - строение 64—66
 - «чистые» 71, 73
- Железа комплексы
- азуленовые 255
 - акрилонитрильные 36, 119
 - алкильные 265, 272, 297—398, 300
 - аллильные (енильные) 62—64, 73, 82—86, 95
 - с альдегидом коричной кислоты 118—119
 - арильные 265, 297, 300
 - ацильные 331
 - с бензолом 254
 - бицикло-[5,1,0]-октадиенильные 257
 - бутадиеновые 19, 22, 92, 101—103
 - диеновые 112—118, 184, 185
 - с кетеном 51—52
 - олефиновые 35, 112—118, 185
 - пентадиенильные 184—185
 - перфторуглеродные 335—340
 - с серосодержащими лигандами 163, 164
 - тетрафенилбутатриеновые 84, 241
 - триметиленметановые 116
 - с тропоном 102, 386
 - с фумаровой кислотой 32—33
 - хиноновые 379
 - циклобутадиеновые 104, 108—109
 - π -циклогексадиенильные 182
 - π -циклогептадиенильные 184
 - циклогептадиеновые 183
 - циклогептатриеновые 183, 239
 - циклооктадиен-1,5-овые 25
 - циклооктатетраеновые 256—257
 - циклооктатриен-1,3,5-овые 25
 - π -циклопентадиенилкарбонил-алкильные и -арильные 298—299
- Железа комплексы
- π -циклопентадиенилкарбонильные 160—164
 - π -циклопентадиенильные 183—184
 - циклопентадиеноновые 73, 373—377
 - этиленовые 19
- Замещение фотохимическое 22
- Золота комплексы
- алкильные 325—328
 - алкинильные 350—354
 - арильные 325—328
 - ацетиленидные 347; см. также Алкинильные комплексы
 - иорборнадиеновые 44
 - олефиновые 44
 - с серосодержащими лигандами 325, 327
 - циклооктадиен-1,5-овые 44
- Изомеризация 36, 400—404
- Изонитрильные комплексы 159, 160, 164
- Инденила комплексы 160
- Иридия комплексы
- алкильные 295—297
 - арильные 295—297
 - ацетиленовые 368
 - норборнадиеновые 50
 - олефиновые 50
 - тетрацианэтиленовые 31
 - хиноновые 378
 - циклооктадиен-1,5-овые 50
 - π -циклопентадиенильные 50—51
- «Карбена» комплексы 269, 280—281, 332
- Карбоксиалкильные комплексы 274—275
- кислотность 274—275
- Карбониевого иона стабилизации 273
- Карбонилирование 328—330, 421—425
- Карбонилы металлов
- замещение СО-групп олефином 21—22
 - связь в металлтрикарбонильных группах 153—155
- Катализ гомогенный и гетерогенный 425—428
- Кетена комплексы 51—52
- Кетенимина комплексы 272
- Классификация
- лигандов по числу электронов 11—13
 - органических групп как лигандов 11, 13

- Кобаламина комплексы 317—318
 Кобалоксима комплексы 318—319
 Кобальта комплексы
 алкильные 295—297, 302—303, 315—319
 аллильные 60, 63, 71, 80—81
 ареновые 221, 223, 254
 арильные 295, 302—303, 315—319
 ацетиленовые 369
 ацильные 330
 с бензолом 223
 бутадиеновые 92, 117
 енильные 13, 60, 63, 71, 81
 нитрозильные 341
 олефиновые 166
 перфторуглеродные 337, 340—341
 с серусодержащими лигандами 164
 хиноновые 380
 циклобутадиеновые 105, 107
 циклооктадиен-1,5-овые 258
 циклооктатетраеновые 258
 π-циклопентадиенилалкильные 302
 π-циклопентадиенилкарбонилгалогенные 163
 π-циклопентадиенилкарбонильные 130, 164—165
 бис-π-циклопентадиенильные см. Кобальтоцен
 циклопентадиеновые 111
 циклопентадиеноновые 102, 374—375
 Кобальтоцен 143, 144; см. также бис-π-Циклопентадиенильные комплексы
 окисление 143
 реакции 146
 Комплексы
 с мостиковыми атомами водорода 398—399
 с переносом заряда бис-π-бензолхрома 233
 — — ферроцена 142—144
 Конденсированных ароматических углеводов комплексы 223
 Коричной кислоты альдегида комплексы 118—119
 Кристаллические структуры см. Указатель на стр. 448
- Манганоцен 148—149
 Марганца комплексы
 алкильные 264, 302, 307
 алкинильные 348
- Марганца комплексы
 аллильные 59
 арильные 302, 307
 ацетиленидные 348
 ацетиленовые 360
 ацильные 302, 328—330
 с бензолом 182, 254
 бутадиеновые 92, 168
 нитрозильные 170
 олефиновые 167—169
 перфторуглеродные 335—338
 с серусодержащими лигандами 243
 тиофеновые 242
 циклобутадиеновые 107
 π-циклогексадиенильные 182
 циклопентадиенидные см. Манганоцен
 π-циклопентадиенилкарбонильные 167—169, 187
 этиленовые 19, 22, 168
- Меди комплексы
 алкильные 323—324
 алкинильные 347—354
 арильные 323—324
 ацетиленидные 347—354
 с бензолом 45
 норборнадиеновые 41
 олефиновые 33, 40—44
 циклооктадиен-1,5-овые 40
 σ-циклопентадиенильные 324
- Мезителена комплексы см. Ареновые комплексы
 Металл — металл связи, обозначения 14
 Металлоцены см. бис-π-Циклопентадиенильные комплексы
 катионы 142—145
 — растворимость 144
 — устойчивость 144
- Метилвинилкетона комплекс 119
 Молибдена комплексы
 акрилонитрильные 119
 акролеиновые 119
 алкильные 301
 аллильные (енильные) 59, 73, 86
 ареновые 220, 253
 с бензолом 220
 бицикло-[4,3,0]-нонатириновые 240
 бутадиеновые 92
 нитрозильные 159
 с серусодержащими лигандами 160, 181
 π-циклогептатриенильные 248, 253

Молибдена комплексы

циклогептатриеновые 22, 92, 239, 248, 253

циклооктатетраеновые 240, 259

циклооктатриен-1,3,5-овые 24

π -циклопентадиенилгалогенные 180—181

π -циклопентадиенилгидридные 173

π -циклопентадиенилкарбоил-алкильные и -арильные 301—302

π -циклопентадиенилкарбоил-галогенные 159

π -циклопентадиенилкарбонильные 86, 158—160, 301

π -циклопентадиенилосигалогенные 135—136

этиленовые 19

Молибдеиоцен 146

Нептуния комплексы π -циклопентадиенильные 148

Никелоцен 145, 147; см. также *бис- π -Циклопентадиенильные комплексы*

Никеля комплексы

акрилонитрильные 119

алкильные 285, 288—294

аллильные 59, 65, 71, 74—81

арильные 285—287

ацетиленовые 369

нитрозильные 169

перфторуглеродные 335—336

тетрафторэтиленовые 32

хиноновые 378—379

циклобутadiеновые 104, 107—109

циклобутенильные 79

циклододекатриен-1,6,9-овые 24, 25

циклооктадиен-1,5-овые 24

циклооктенильные 39

π -циклопентадиенилалкильные и -арильные 302

π -циклопентадиенил- π -енильные 59, 127

π -циклопентадиенилкарбоил-ные 166—167

π -циклопентадиенильные 128

циклопентенильные 80, 127

этиленовые 32, 46

Ниобия комплексы

алкильные 307

аллильные 73

с бензолом 238

π -циклопентадиенилгалогенные 179—180

Ниобия комплексы

π -циклопентадиенилкарбонильные 127, 157—158

π -циклопентадиенильные 332—334

Нитрозильные комплексы

кобальта 341

марганца 170

молибдена 159

никеля 169

палладия 169

платины 169

хрома 169

Норборнадиена комплексы 19

с иридием 50

с палладием 47—48

с платиной 293

с рутением 51

с серебром 40

с хромом 310

Одноэлектронные лигаиды 262—354

Оксиферроцен 200

Олефиновые комплексы

транс-влияние 48—49

изомерия оптическая 49—50

классификация 18

получение 18—26

Осмия комплексы

ареиновые 219

с гетероциклами 115—116

олефиновые 50—51, 115—116

циклооктадиен-1,5-овые 50—51

π -циклопентадиенилкарбонильные 127, 161

Осмоцен; см. также *бис- π -Циклопентадиенильные комплексы*

окисление 143

протоирирование 173

Палладия комплексы

алкильные 291—292

аллильные (енильные) 61—66, 72—73, 76—79

арильные 291—292

ацетиленовые 368

с бензолом 234

нитрозильные 169

норборнадиеновые 23, 47—48

стирольные 46

циклобутadiеновые 104, 107

циклобутенильные 79—80

циклогексенильные 61

циклооктатетраеновые 258

- Палладия комплексы
этиленовые 19, 46, 428
- π -Пентадиенильные комплексы 94, 184—185
- Перфторуглеродные производные, комплексы 334—344
свойства 340—341
связь с металлом 342—344
получение 335—340
устойчивость 340—341
- Пиперидин-N-карбонитрильные комплексы 52
- π -Пиридиновые производные 243
- Пиррола комплексы 241—242
- Платины комплексы
алкильные Pt(II) 267—268, 292—294, 303
алкильные Pt(IV) 319—323
аллильные (енильные) 72—81
арильные 292—294, 302—303
ацетиленовые 366—368
ацильные 331
дипентеновые 48
бутадиеновые 118
нитрозильные 169
норборнадиеновые 293
перфторуглеродные 32, 338—339
с серосодержащими лигандами 52, 341
структура 322
тетрафторэтиленовые 32
тетрацианэтиленовые 32
циклооктадиен-1,5-овые 293
циклооктатетраеновые 258, 293
 π -циклопентадиенилкарбонильные 166—167
 π -циклопентадиенильные 147
циклопропановые 321—323
этиленовые 19, 33—34, 46—48
- Плутония π -циклопентадиенильный комплекс 148
- Правило 18 электронов 13—15
исключения 16—17
обоснование 15—16
- Пропена комплексы 19
- Протонирование
металлоценов 173—174
 σ -органических производных 272
- Пятиэлектронные лиганды 124—204
- Расширения колец реакции 253, 430
- Редкоземельных металлов комплексы
ковалентный характер 151
циклопентадиенидные 150—151
- Рения комплексы
алкильные 201, 302
ареновые 218
- Рения комплексы
арильные 302
ацетиленовые 369
олефиновые 37
перфторуглеродные 337
 π -циклогексанилильные 182
 π -циклопентадиенилалкильные 201
 π -циклопентадиенилгидридные 173
 π -циклопентадиенилкарбонильные 185
циклопентадиеновые 37
этиленовые 25
- Родия комплексы
алкильные 295—297
аллильные (енильные) 70, 73, 77, 81
ареновые 219
арильные 295—296
бутадиеновые 92, 118
с серосодержащими лигандами 53, 296
тетрафторэтиленовые 31
тетрацианэтиленовые 31
циклооктадиен-1,5-овые 21, 37
циклооктатетраеновые 258
 π -циклопентадиенилкарбонильные 164—166
 π -циклопентадиенильные см. Родоцен
этиленовые 21, 32, 37
- Родоцен 144—145
- Рутения комплексы
алкильные 297—298
ареновые 219
арильные 271, 297—298
с бензолом 183
енильные 75
норборнадиеновые 51
олефиновые 50—51
 π -циклогексанилильные 183
циклогексанидиновые 183
 π -циклопентадиенилкарбонильные 160
 π -циклопентадиенильные см. Рутеноцен
- Рутеноцен
окисление 143
протонирование 173
- Семиэлектронные лиганды 248—260
- Серебра комплексы
алкильные 324—325
алкинильные 350—352
арильные 324—325

- Серебра комплексы
 ацетиленидные 347
 с бензолом 44
 с бульваленом 44
 с гумуленом 44
 норборнадиеновые 40
 олефиновые 40—43
 циклобутадиеновые 111
 циклооктадиен-1,5-овые 40
 циклооктатетраеновые 43
 циклопентадиеновые 20
 этиленовые 19, 21
- Сероокиси углерода комплексы 52
- Сероуглерода комплексы 52
- Серусодержащие лиганды, комплексы
 с ванадием 171
 с вольфрамом 181
 с железом 163, 164
 с золотом 325, 327
 с кобальтом 164
 с марганцем 243
 с молибденом 160, 181
 с платиной 52, 341
 с родием 53, 296
 с титаном 177
 с хромом 243
- Смешанные комплексы 86, 146—147, 298, 303, 389
 биметаллические Co—Si 303
 Fe—Co 156
 Fe—Ge 304
 Fe—Mn 157
 Fe—Mo 156
 Fe—Ni 156
 Fe—Pb 304
 Fe—Si 304
 Fe—Sn 304
 Ir—Sn 50
 Mn—Si 303
 Mo—Sn 304, 339
 Mo—Si 303
 Mo—W 156
 Ni—Sn 304
 W—Si 304
- сандвичевые 251, 254
- Сужения колец реакции 253
- Тантала комплексы
 алкильные 263, 307
 аллильные 73
 ареновые 238
 арильные 263
 π -циклопентадиенильные 126, 157—158, 179—180
 σ -циклопентадиенильные 126, 334
- Тетраметилплатина 253
- Тетрафенилбутатриена комплексы 84
- Тетраэтиленовые комплексы 32
- Термодинамические характеристики ареновых комплексов 232 ферроцена 141
- Технеция комплексы π -циклопентадиенилкарбонильные 127
- Тиофена комплексы 243
- Титана комплексы
 алкильные 305—307
 с алкоксипроизводными 177—178
 аллильные 72
 ареновые 238
 арильные 305—307
 перфторуглеродные 339
 с серусодержащими лигандами 177
 циклооктатетраеновые 260
 π -циклопентадиенилалкильные и -арильные 264, 305—307
 π -циклопентадиенилгалогенные 128, 175—177
 π -циклопентадиенилкарбонильные 127
 π -циклопентадиенильные 126
- Тория комплексы
 π -аллильные 68
 π -циклопентадиенильные 148
- Трехэлектронные лиганды 58—87
- Триметиленметановый комплекс 116
- Тропона комплексы 365, 386—387
- Урана комплексы π -циклопентадиенильные 125, 148
- Ферроцен; см. также бис- π -Циклопентадиенильные комплексы
 алкилирование 195—197
 альдегиды 202—203
 арилирование 197—199
 ацилирование 193—195
 галогенирование 199—200
 гидроксилсодержащих 200
 карбоновых кислот производные 202
 комплексы с переносом заряда 142—144
 металлизирование 200—201
 нитрование 201
 окисление 143, 200
 орбитали молекулярные 137
 — несвязывающие 139
 протонирование 172—175
 свойства 185—193

- Ферроцен
 структура кристаллическая 131
 — молекулярная 131—132
 — электронная 133
 сульфирование 201
 энтальпия образования 141
- Феррациклопентадиеновые комплексы 381—385
- Ферроценол см. Оксиферроцен
- Фторуглеродные производные, комплексы см. Перфторуглеродные производные, комплексы
- Фульвены
 комплексы 388—389
 реакции с карбонилами 130, 388
- Хинона комплексы 378—381
- Хрома комплексы
 азуленовые 254—255
 алкильные 301, 307—314
 ареновые 217—238; см. также бис- π -Бензолхром
 арильные 299, 307—314
 бутадиеновые 92
 нитрозильные 169
 норбориадиеновые 310
 с серусодержащими лигандами 177
 π -циклогептадиенильные 253
 циклогептатриеновые 24, 249, 251, 254
 циклооктатриен-1,3,5-овые 240
 π -циклопентадиенилалкильные и -арильные 301—302
 π -циклопентадиенилгалогенные 180—181
 π -циклопентадиенилкарбоильные 158
 π -циклопентадиенильные кислородсодержащие 180
 бис- π -циклопентадиенильные см. Хромоцен
 этиленовые 19, 238
- Цейзе соль
 получение 20
 связь 29—30
 структура 28
- Циглера катализаторы в полимеризации олефинов 419—421
- Циклобутадиена комплексы 96—98, 104—111
 свойства 107—111
 связь с металлом 97, 98
 получение 104—107
- Циклобутенильные комплексы 79—80, 109
- Циклогексадиена-1,3 комплексы 19, 92, 182—183
- Циклогексадиена-1,4 комплексы 19, 182
- Циклогексена комплексы 19
- Циклогексеиленные комплексы 61
- Циклогептадиена комплексы 183—184, 239
- π -Циклогептадиенильные комплексы 92, 183—184
- π -Циклогептатриена комплексы 19, 183—184, 239, 248
- π -Циклогептатриенильные комплексы 85, 92, 248—254
 получение 248—249
 примеры 251
 свойства 250—254
 строение 249—250
- Циклододекатриена-1,5,9 комплексы 19, 24
- Циклооктадиена-1,5 комплексы
 с золотом 45
 изомеризация 402
 с иридием 50
 с медью 41
 с никелем 378
 с осмием 51
 с платиной 293
 примеры 19
 с родием 19, 32, 402
- Циклооктатетраена комплексы 256—260
 с железом 256—257
 с кобальтом 258
 с медью 42
 с молибденом 259
 с платиной 258
 с серебром 42
 с титаном 260
- Циклооктатриена-1,3,5 комплексы 24, 114, 240
- π -Циклооктатриенильные комплексы 259
- Циклооктатриен-1,3,5-оновые комплексы 114
- Циклооктенильные комплексы 39
- Циклопентадиена комплексы 19, 39, 111, 128—129, 277, 332—334
 частота колебаний связи C—H 277
- Циклопентадиенидные комплексы 148—151
 марганца 148
 редкоземельных элементов 150—151

- π -Циклопентадиенилгалогенные комплексы 175—181
 примеры 176
бис- π -Циклопентадиенилгалогениные комплексы 175—181
 примеры 176
 π -Циклопентадиенилгидридные комплексы 172—175
бис- π -Циклопентадиенилгидридиные комплексы 126, 172—175
 π -Циклопентадиенилкарбонилалкильные и -арильные комплексы 298
 π -Циклопентадиенилкарбонильные комплексы 127, 155—169
 примеры 156—157
 свойства 186
 π -Циклопентадиенилметаллов окиси 181
 π -Циклопентадиенилнитрозильные комплексы 169—170
 π -Циклопентадиенилосигалогениные комплексы 175—181
Циклопентадиенильные комплексы 124—204
 классификация 124—125
 кристаллические структуры 131
 π -Циклопентадиенильные комплексы
 получение 125—130
 свойства 185—193
 связь с металлом 151—155
 — ионный характер 149
 σ -Циклопентадиенильные комплексы 124—125, 128, 332—334
бис- π -Циклопентадиенильные комплексы; см. также Ферроцен
 борогидрида производные 174
 галогениды 175—181
 гидриды 126, 172—175
 примеры 132—133
 реакции 193—204
 свойства 185—193
 — магнитные 140
 связь, ионный характер 149—150
 устойчивость 142
Циклопентадиениона комплексы 373
 получение 373—374, 375
 свойства 374—378
 связь 376—377
 структура 377
Циклопентенильные комплексы 80, 127, 129
Циклопропана комплексы 321, 323
Циклопропенильные комплексы 80
Циклоферрадиен 365
Циркония комплексы
 алкильные 264, 304
 аллильные 73
 ареновые 238
 арильные 264, 304
 π -циклопентадиенилалкильные и -арильные 264, 304
 π -циклопентадиенилгалогениные 128, 175, 179
 π -циклопентадиенилгидридные 175
циклопентадиенильные 132
Четырехэлектронные лиганды 92—120
Шестиэлектронные лиганды 217—244
Электронные эффекты в ферроцене 186—187
1,6-Эндометиленциклодекапентаена комплексы 241
Этилена комплексы
 транс-влияние 49
 вращение этиленового лиганда 36—37
 ИК-спектры 34—35
 окисление 428—429
 связь с металлом 28—33
 устойчивость 33
 β -Эффект 270—278, 396
 природа 276—277
орто-Эффект 288

УКАЗАТЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Указатель составлен по следующему принципу. Комплексы, которые содержат органические лиганды, отнесенные к одному из классов *n*-электронных лигандов (см. таблицу на стр. 13), разбиты на соответствующие группы (металлы в самой группе расположены по алфавиту). Например, $(\text{Me}_3\text{PtCl})_4$, как и $(\text{PtMe}_3\text{Cl})_4$, находится в группе 1-электронных лигандов. Комплексы, содержащие по два классифицированных лиганда, помещены в двух группах. Так, комплекс $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ указан среди 1- и 5-электронных лигандов. Алкинильные и ацетиленидные, ацетиленовые, гетероциклические, гидридные, циклооктадиен-1,5-овые, циклооктатетраеновые и циклотропоновые комплексы приведены в соответствующих группах.

1-Электронные лиганды; см. также
Алкинильные и ацетиленидные комплексы

$[\text{AuH-PtCN}]_4$ 326
 $\text{CoC}_2\text{F}_5(\text{CO})_3\text{Ph}_3\text{P}$ 330
 $[\text{CoC}_2\text{F}_4\text{H}(\text{CN})_5]^{3-}$ 343
 $\text{Co}(\text{Mes})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 295
 $\text{Cr}\eta\text{-MeC}_6\text{H}_4(\text{THF})_3\text{Cl}_2$ 311
 $\text{CrMe}(\text{OMe})(\text{CO})_4\text{Ph}_3\text{P}$ 281
 $\text{FeCH}_2\text{COOH}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ 275
 $\text{Mn}(\text{CF}=\text{CFH})(\text{CO})_5$ 343
 $\text{MoEt}(\pi\text{-C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3$ 301
 $\text{PtMe}_3(\text{Дикетон})$ 322
 $[\text{PtMe}_3\text{Cl}]_4$ 320
 $\text{PtC}_3\text{H}_6\text{py}_2\text{Cl}_2$ 323
 $\text{Pt}(\text{CHEtpy})\text{pyCl}_4$ 323
 $\text{RhC}_2\text{F}_5\text{I}(\text{CO})\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ 343
 $\text{W}[\text{CPh}(\text{OMe})](\text{CO}_5)$ 281

2-Электронные лиганды; см. также
Циклооктадиен-1,5-овые, Гетероциклические, Циклооктатетраеновые комплексы

$\text{Ag}(\text{Бульвален})_3\text{NO}_3$ 44
 $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2(\text{Гумулен})$ 44
 $\text{Fe}(\text{Акрилонитрил})(\text{CO})_4$ 36
 $\text{Fe}(\text{Фумаровая кислота})(\text{CO})_4$ 33
 $\text{Fe}(\text{Фенилбутатриен})(\text{CO})_4$ 241
 $\text{FeC}_3\text{H}_9(\text{CO})_3$ 95

$\text{Fe}_2(\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})_8$ 52
 $\text{Ni}(\text{Циклооктенил})\text{CO}(\text{асас})$ 39
 $\text{Ni}(\text{Этилен})(\text{PPh}_3)_2$ 46
 $\text{Ni}_3(\text{Пиперидин-N-карбонитрил})_3(\text{CO})_3$ 52
 $[\text{Pd}(\text{Этилен})\text{Cl}]_2$ 47
 $[\text{Pd}(\text{Стирол})\text{Cl}]_2$ 47
 $[\text{Pt}(\text{Этилен})\text{Cl}_3]^-$ (соль Цейзе) 28
 $\text{Pt}(\text{Этилен})\text{ClNHMe}_2$ 47
 $\text{Pt}(\text{Дипентен})\text{Cl}_2$ 48
 $[\text{PtMeOC}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}]_2$ 39
 $\text{PtCS}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 52
 $\text{RhCS}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}$ 53

3-Электронные лиганды
аллильные

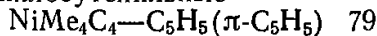
$[\text{PdC}_3\text{H}_5\text{Cl}]_2$ 64
 $[\text{PdC}_3\text{H}_5\text{-}\mu\text{-OAc}]_2$ 78
 $(\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl})_2$ 53

енильные

$\text{Co}_2\text{C}_5\text{F}_6(\text{CO})_7$ 84
 $\text{FeC}_8\text{H}_9(\text{CO})_3$ 95
 $\text{Ni}(\text{Металлил})_2$ 65
 $\text{Pd}(\text{Циклооктадиенил})(\text{асас})$ 66
 $\text{Pd}(\text{Металлил})\text{ClPPh}_3$ 76
 $\text{RhC}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_4$ 81
 $\text{RuДодекатриен-2,6,10-днил-1,12}$ 74, 75

3-Электронные лиганды

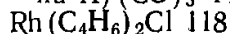
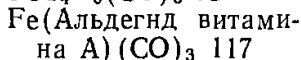
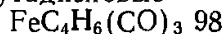
циклобутенильные



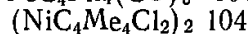
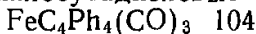
4-Электронные лиганды; см. также

Циклооктатетраеновые, Гетероциклические комплексы

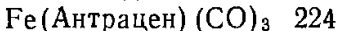
бутадиеновые



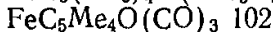
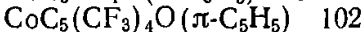
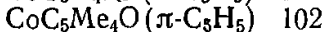
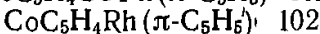
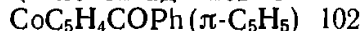
циклобутадиеновые



циклогексадиеновые



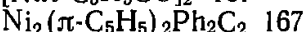
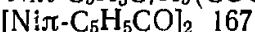
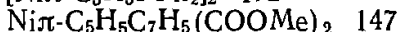
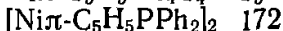
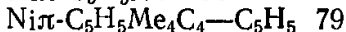
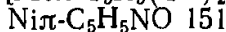
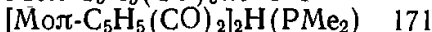
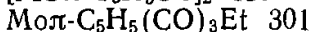
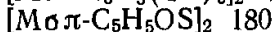
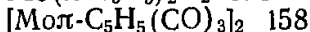
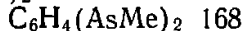
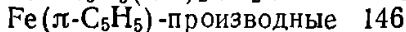
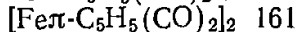
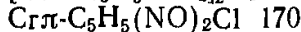
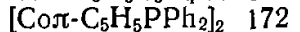
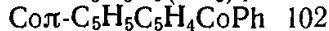
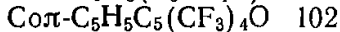
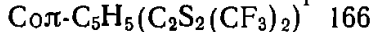
циклопентадиеновые



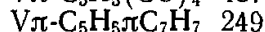
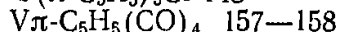
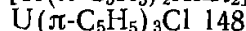
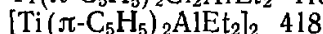
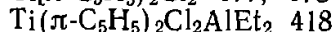
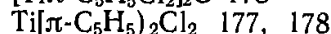
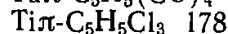
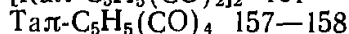
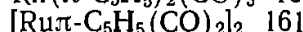
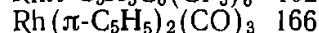
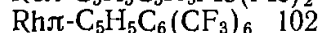
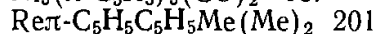
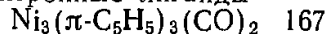
5-Электронные лиганды

 π -циклопентадиенильные; см.

также табл. 11 на стр. 135



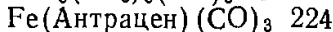
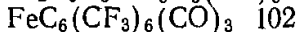
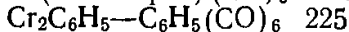
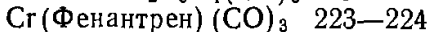
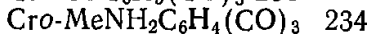
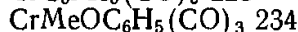
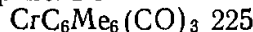
5-Электронные лиганды



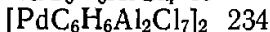
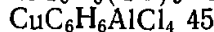
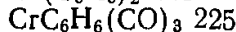
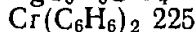
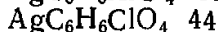
6-Электронные лиганды; см. также

Циклооктатетраеновые комплексы

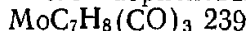
ареновые



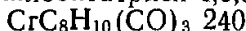
бензольные



циклогептатриеновые



циклооктатриен-1,3,5-овые

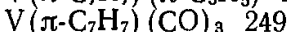
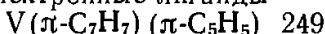


1,6-эндометиленциклодекапен-

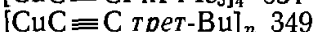
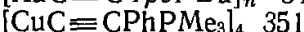
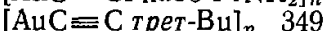
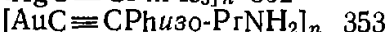
таеновые



7-Электронные лиганды



Алкильные и ацетиленидные комплексы



Ацетиленовые комплексы; см. также

Гетероциклические комплексы

 $\text{Co}_2(\text{Ph}_2\text{C}_2)(\text{CO})_6$ 369 $\text{Co}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2)(\text{CO})_5$ 370 $\text{Co}_2(\text{C}_6\text{F}_6)(\text{CO})_6$ 371 $\text{Co}_3(\text{CMe})(\text{CO})_9$ 371 $\text{Co}_4(\text{Et}_2\text{C}_2)(\text{CO})_{10}$ 373 $\text{Fe}_2\text{C}_4\text{Me}_2(\text{OH})_2(\text{CO})_6$ 382 $\text{Fe}_2\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_6$ 388 $\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{Ph}_3\text{H}_3\text{O})(\text{CO})_5$ 388 $\text{Fe}_3(\text{Ph}_4\text{C}_4)(\text{CO})_3$ 385 $\text{Fe}_3(\text{Ph}_3\text{C}_4)(\text{CO})_3$ 385 $\text{Fe}_3(\text{Ph}_2\text{C}_2)(\text{CO})_9$ 372 $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ 390 $\text{Ni}(\text{C}_6\text{Me}_4\text{O}_2)\text{C}_3\text{H}_{12}$ 378

Гетероциклические комплексы

 $\text{Cr}(\text{Тиофен})(\text{CO})_3$ 243 $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{Me}_2\text{H}_2\text{O}_2)(\text{CO})_3$ 382 $\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{CO})_6$ 382 $\text{Fe}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2(\text{CO})_6$ 384 $\text{Os}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{CO})_6$ 116

Гидридные комплексы

 $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ 399 $[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$ 399 $\text{Mn}_3\text{H}_7\text{B}_2(\text{CO})_{10}$ 399 $[\text{ReH}_9]^{2-}$ 396—397 $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ 396—397

Циклооктадиен-1,5-овые комплексы

 $[\text{CuC}_8\text{H}_{12}\text{Cl}]_2$ 41 $\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{SnCl}_3$ 51 $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ 24 $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{Me}_4\text{C}_6\text{O}_2))$ 378

Циклооктатетраеновые комплексы

 $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{NO}_3$ 43 $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Cl}$ 42 $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3$ 256 $\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_6$ 256 $\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 256 $\text{Mo}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3$ 259 $\text{Ti}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3$ 260

Гидридные комплексы; см. также

 π -Циклопентадиенильные комплексы

Циклотропоновые комплексы

 $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_3\text{Ph}_3\text{O})(\text{CO})_3$ 102

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Из предисловия автора к 3-му изданию	9

ВВЕДЕНИЕ

А. Классификация	11
Б. Правило 18 электронов	13
а. Обоснование правила 18 электронов	15
б. Исключения из правила 18 электронов	16
Литература	17

Глава первая

КОМПЛЕКСЫ С ДВУХЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

А. Классификация	18
Б. Методы получения комплексов переходных металлов с олефинами	18
а. Замещение растворителя олефином	20
б. Получение из карбониллов металлов	21
в. Менее общие методы получения	23
В. Описание связи в металлоорганических комплексах в терминах метода молекулярных орбиталей	26
а. Общие замечания	26
б. Рассмотрение симметрии	26
в. Энергии молекулярных орбиталей	27
Г. Описание связи двухэлектронных лигандов с переходными металлами	28
Д. Общие замечания относительно двухэлектронных лигандов	33
а. Изучение ИК-спектров	34
б. Влияние заместителей в олефине	35
в. Вращение этилена вокруг связи металл — лиганд	36
г. Химические свойства	37
Е. Примеры комплексов металлов с двухэлектронными лигандами	40
а. Комплексы меди, серебра и золота	40
б. Комплексы никеля, палладия и платины	46
в. Комплексы родия, иридия, рутения, осмия и рения	50
г. Смешанные комплексы	51
Литература	53

Глава вторая

КОМПЛЕКСЫ С ТРЕХЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

А. Методы получения π -енильных комплексов	58
а. Получение π -енильных комплексов с использованием аллильных реактивов Гриньяра	58
б. Получение π -енильных комплексов с использованием аллилгалогенидов и аллилового спирта	59

в. Получение π -енильных комплексов из олефинов	61
г. Получение π -енильных комплексов из алленов	63
Б. Строение π -енильных комплексов переходных металлов	64
В. Связь π -аллил — металл	66
Г. Динамические равновесия в аллильных комплексах	68
Д. Химические свойства отдельных типов π -енильных комплексов	71
а. «Чистые» π -аллильные комплексы металлов	71
б. π -Енильные комплексы никеля, палладия и платины	73
в. π -Енильные комплексы кобальта и родия	81
г. π -Енильные комплексы железа	82
д. Смешанные комплексы	86
Литература	88

Глава третья

КОМПЛЕКСЫ С ЧЕТЫРЕХЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

А. Некоторые различия между несопряженными и сопряженными олефиновыми лигандами	93
Б. Связь четырехэлектронных лигандов с переходными металлами	96
а. Циклобутадиеновые комплексы	96
б. Бутадиеновые комплексы	98
В. Отдельные типы комплексов	104
а. Комплексы циклобутадиена	104
б. Циклопентадиеновые комплексы	111
в. Комплексы металлов с нециклическими диенами	112
г. Четырехэлектронные лиганды смешанного типа	118
Литература	120

Глава четвертая

КОМПЛЕКСЫ С ПЯТИЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

А. Циклопентадиенильные комплексы металлов	124
а. Классификация и номенклатура	124
Б. π -Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов	125
а. Методы получения	125
б. бис- π -Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов	131
в. π -Циклопентадиенильные комплексы урана, тория и актинидов	148
В. Циклопентадиенидные комплексы переходных металлов	148
а. Манганокен	148
б. Ионный характер связи в бис- π -циклопентадиенилах некоторых переходных металлов	149
в. Циклопентадиениды редкоземельных металлов	150
Г. Связь в моно- π -циклопентадиенильных комплексах переходных металлов	151
а. Связь в металлтрикарбонильных группах	153
Д. π -Циклопентадиенилкарбонильные комплексы	155
а. Комплексы ванадия, ниобия и тантала	157
б. Комплексы хрома, молибдена и вольфрама	158
в. Химические свойства π -циклопентадиенилжелезокарбонильных комплексов	160
г. Комплексы кобальта и родия	164
д. Комплексы никеля и платины	166
е. Замещение лигандов в π -циклопентадиенилмарганецтрикарбониле	167
Е. π -Циклопентадиенилнитрозильные комплексы	169
Ж. Краткие сведения о двухъядерных π -циклопентадиенильных комплексах, содержащих мостиковые лиганды	170

З. π -Циклопентадиенилгидридные комплексы	172
И. Галогениды, оксигалогениды и окиси π -циклопентадиенилметаллов	175
а. Химические свойства π -циклопентадиенилтитангалогенидов и родственных соединений	177
б. Комплексы ванадия, ниобия и тантала	179
в. Комплексы хрома, молибдена и вольфрама	180
К. Другие пятиэлектронные лиганды	182
а. π -Циклогексадиенильные комплексы	182
б. Циклогептадиенильные комплексы	183
в. Пентадиенильные комплексы	184
Л. Химические свойства π -циклопентадиенильных комплексов переходных металлов	185
а. Электронные эффекты в ферроцене	186
б. Прямое участие атома железа в химических реакциях ферроцена	188
в. Изменение химических свойств в ряду ферроцен, рутеноцен, осмоцен	193
М. Основные типы реакций циклопентадиенильных комплексов металлов	193
а. Ацилирование	193
б. Алкилирование	195
в. Арилирование	197
г. Галогенирование	199
д. Гидроксилсодержащие соединения	203
е. Исследования реакции металлизации	200
ж. Нитрование и сульфирование	201
з. Производные, содержащие аминогруппу	201
и. Производные карбоновых кислот	202
к. Альдегиды	202
л. Производные смешанного типа	203
Литература	204

Глава пятая

КОМПЛЕКСЫ С ШЕСТИЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

А. Ареновые комплексы переходных металлов	217
а. Получение	217
б. Структурные исследования	224
в. Связь в бис- π -ареновых комплексах	226
г. Устойчивость бис- π -ареновых комплексов	231
д. Химические свойства бис- π -ареновых комплексов	233
е. Стереохимия аренметаллкарбониллов	234
ж. Реакции аренметаллкарбониллов	236
з. Полиядерные комплексы металлов IV и V групп	238
Б. Комплексы с олефиновыми шестиэлектронными лигандами	239
В. Комплексы переходных металлов, содержащие π -связанные гетероциклические лиганды	241
Литература	244

Глава шестая

КОМПЛЕКСЫ С СЕМИЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ, СМЕШАННЫЕ САНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ, КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АЗУЛЕНА И ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА

А. Семиэлектронные лиганды	248
а. Получение π -циклогептатриенильных комплексов	248
б. Строение	249
в. Химические свойства π -циклогептатриенильных комплексов	250

Б. Смешанные сандвичевые комплексы	254
В. Комплексы металлов с азуленом	254
Г. Комплексы циклооктатетраена	256
Литература	260

Глава седьмая

КОМПЛЕКСЫ С ОДНОЭЛЕКТРОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

I. 1. Комплексы, содержащие алкильные и арильные группы	263
А. Общие методы получения	263
а. Синтез из реактивов Гриньяра или органических производных щелочных металлов	263
б. Синтез из анионных комплексов металлов и органических галогенпроизводных	265
в. Синтез из гидридов металлов	266
г. Другие методы получения	267
Б. Общие химические свойства	267
а. Устойчивость	267
б. Реакции расщепления связи металл — углерод	267
в. Реакции внедрения	268
В. Природа взаимодействия между переходными металлами и σ -связанными органическими заместителями	268
а. Взаимодействие переходного металла с атомом углерода в α -положении	268
б. Взаимодействие переходного металла с атомом углерода в β -положении	270
в. Возможная природа β -эффекта	276
Г. Природа связи одноэлектронных лигандов с переходными металлами	279
а. Простые связи металл — углерод	279
б. Кратные связи металл — углерод	280
Д. Устойчивость σ -металлоорганических комплексов	282
а. Введение	282
б. Термодинамическая устойчивость σ -металлоорганических соединений	282
в. Кинетическая устойчивость σ -металлоорганических комплексов	284
Е. Алкильные и арильные комплексы переходных металлов с третичными фосфинами и родственные соединения	288
а. Комплексы никеля, палладия и платины	288
б. Комплексы кобальта, родия и иридия	295
в. Комплексы железа и рутения	297
г. Смешанные комплексы	298
Ж. Циклопентадиенилметаллкарбонильные комплексы	298
а. Производные π -циклопентадиенилжелезодикарбонила	298
б. π -Циклопентадиенилтрикарбонильные комплексы хрома, молибдена и вольфрама	301
в. Комплексы кобальта, родия и никеля	302
З. Карбонильные комплексы, содержащие алкильные, арильные или ацильные группы	302
а. Комплексы марганца и рения	302
б. Комплексы кобальта	302
в. Комплексы платины	303
г. Смешанные комплексы	303
И. бис- π -Циклопентадиенилметаллалкильные и бис- π -циклопентадиенилметалларильные комплексы	304

К. Органические σ -производные переходных металлов	305
а. «Чистые» алкильные и арильные производные и алкилгалогениды титана, ванадия, ниобия, тантала и марганца	305
б. Алкильные и арильные комплексы хрома	307
в. Комплексы кобальта(III) с σ -связанными органическими лигандами	315
г. Алкильные комплексы платины(IV)	319
д. Алкильные и арильные комплексы меди, серебра и золота	323
I. 2. Ацильные комплексы переходных металлов	328
А. Карбонилирование алкильных и арильных производных пентакарбонила марганца	328
Б. Реакции, родственные карбонилированию	331
В. Связь металл — ацил	331
I. 3. σ -Циклопентадиенильные комплексы	332
II. Комплексы переходных металлов с перфторуглеродными лигандами	334
А. Методы получения	335
а. Синтез из перфторацилгалогенидов	335
б. Синтез из перфторалкилгалогенидов	335
в. Синтез из перфторолефинов и родственных соединений	336
г. Синтез из перфторированных реактивов Гриньяра или соответствующих литийорганических соединений	340
Б. Свойства перфторалкильных и перфторарильных комплексов переходных металлов	340
В. Природа связи металл — перфторуглеродный лиганд	342
III. Ацетиленидные и алкинильные комплексы переходных металлов	344
А. Комплексные ацетилениды	345
Б. «Чистые» ацетилениды и алкинильные производные металлов	347
В. Алкинильные комплексы переходных металлов с третичными фосфинами и аналогичные соединения	350
а. Комплексы никеля, палладия и платины	350
б. Комплексы меди, серебра и золота	350
в. Смешанные комплексы	354
Литература	355

Глава восьмая

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВ И КАРБЕНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

А. Моноацетиленовые моноядерные комплексы: ацетилены как двухэлектронные лиганды	366
Б. Моноацетиленовые двухъядерные комплексы: ацетилены как четырехэлектронные лиганды	369
В. Моноацетиленовые трехъядерные комплексы	371
Г. Моноацетиленовые четырехъядерные комплексы	373
Д. бис-Ацетиленовые моноядерные комплексы	373
а. Комплексы металлов с циклопентадиенами и хинонами	373
б. π -Комплексы металлов с хинонами	378
в. π -Комплексы феррациклопентадиена с металлами	381
Е. бис-Ацетиленовые трехъядерные комплексы	385
Ж. трис-Ацетиленовые моноядерные комплексы	386
З. трис-Ацетиленовые двухъядерные комплексы	387
И. Смешанные комплексы	389
Литература	390

Глава девятая

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А. Гидридные комплексы металлов	393
а. Получение	395
б. Природа связи металл — водород	396
в. Свойства	398
г. Комплексы с мостиковыми атомами водорода	398
Б. Каталитические реакции, включающие перенос водорода: изомеризация олефинов	400
В. Гомогенное гидрирование олефинов и ацетиленов	404
а. Катализ растворами цианидов кобальта	407
Г. Реакции димеризации, олигомеризации и полимеризации олефинов и ацетиленов	409
а. Реакции димеризации олефинов и ацетиленов	411
б. Реакции тримеризации	412
в. Некоторые замечания относительно полимеризации олефинов на катализаторах Циглера	418
г. Механизм полимеризации олефинов на катализаторах Циглера	419
Д. Гидроформилирование и связанные с ним реакции карбонилирования	421
а. Обратимое присоединение фрагмента $\text{Co}-\text{H}$ по двойным связям $\text{C}=\text{C}$	421
б. Обратимое превращение алкильных комплексов в ацильные	422
Е. Общие замечания о связи между гетерогенным и гомогенным катализом с участием переходных металлов	425
Ж. Реакции других типов	428
а. Окисление этилена до ацетальдегида	428
б. Реакции, катализируемые медью и ее производными	430
в. Фиксация азота	430
Литература	433
Предметный указатель	439
Указатель кристаллических структур	448

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛИ

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

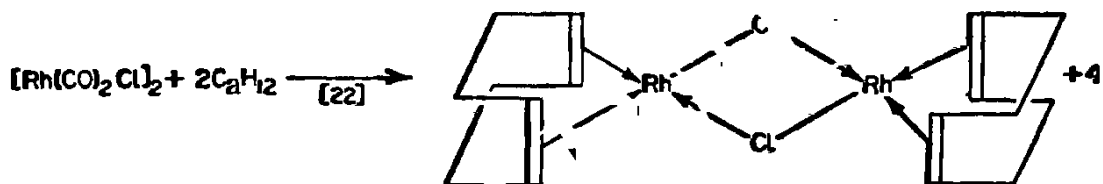
ПРИМЕРЫ АРИЛЬНЫХ И АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ М—R

Me ₄ Ti ^a Диамин TiMe ₄ ^a MeTiCl ₃ ^a PhTi(ОРг-изо) ₃ ^a (π-C ₅ H ₅) ₂ TiPh ₂ ^{a, 3} (π-C ₅ H ₅) ₂ TiMe ₂ ³ π-C ₅ H ₅ TiMe ₃ [71]	(π-C ₅ H ₅) ₂ VMe [2] (π-C ₅ H ₅) ₂ VPh [2] Li ₄ [VPh ₆]	π-C ₅ H ₅ Cr(CO) ₃ R ^б Li ₃ [CrR ₆] ^e Li ₃ CrR ₃ ^e [RCr(H ₂ O) ₅] ²⁺ ^e	RMn(CO) ₅ ^в (R ₂ Mn) _x	π-C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ R ^б <i>транс</i> -(PEt ₂ Ph) ₂ Fe(C ₆ Cl ₅) ₂ ^г	RCo(CO) ₄ ^в (PPhEt ₂) ₂ Co(Mes) ₂ ^г [RCo(CN) ₅] ³⁻ ^ж (DMG) ₂ CoLR ^ж Co ₃ (CO) ₉ R ^в Алкильные производные витамина B ₁₂ ^ж π-C ₅ H ₅ Co(Me) ₂ (PPh ₃) ^в	<i>транс</i> -(PR' ₃) ₂ NiR ₂ ^г <i>транс</i> -(PR' ₃) ₂ NiR(X) ^г	(RCu) _x ^д Et ₃ PCu — σ-C ₅ H ₅ ^д
(π-C ₅ H ₅) ₂ Zr(Cl)Me ³ Ph Ph (π-C₅H₅)₂Zr—O—Zr(π-C₅H₅)₂³ (π-C ₅ H ₅) ₂ Zr(Et)Cl [1]	(π-C ₅ H ₅) ₂ Nb(σ-C ₅ H ₅) ₂ ^к Me ₃ NbCl ₂ ^л	π-C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ R ^б	(π-C ₅ H ₅ Ru(CO) ₂ R ^б Me₂—P—CH₂CH₂—P(Me)₂—Ru—R^г (Me₂—P—CH₂CH₂—P(Me)₂)₂—Ru—Ar^г	(1-Нафтил) ₂ Rh(L) ₂ Br ^г Ph ₃ AsMeRh(Cl) ₂ CH(Me)CN ^г Ph ₂ I ₂ Me ₄ (SMe ₂) ₃ ^г C ₅ H ₄ =CPh ₂ Rh(CO) ₂ (Cl)(I)Me [5] π-C ₅ H ₅ RhMe ₂ (SMe ₂) ^и RRh(Cl) (I) (CO) (PPh ₃) ₂ ^г	<i>транс</i> -(PR' ₃) ₂ PdR ₂ ^г <i>транс</i> -(PR' ₃) ₂ PdR(X) ^г ДиенPdR ₂ ^г α,α'-bipyPdMe ₂ ^г	(MeAg) ₂ AgNO ₃ ^д (RAg) _x ^д	
(π-C ₅ H ₅) ₂ HfMe ₂	(π-C ₅ H ₅) ₂ Ta(σ-C ₅ H ₅) ₂ ^к MeTaCl ₂ ^л	π-C ₅ H ₅ W(CO) ₃ R ^б	RRe(CO) ₅ ^в π-C ₅ H ₅ Re(Me) ₂ (C ₅ H ₅ Me)	RIr(Cl) (I) (CO) (PPh ₃) ₂ ^г	<i>цис</i> - и <i>транс</i> -(PR' ₃) ₂ PtR ₂ ^г <i>цис</i> - и <i>транс</i> -(PR' ₃) ₂ PtR(Cl) ^г [Me ₃ PtX] ₄ ^м MePtI ₃ ^м MePtI ₂ ^м π-C ₅ H ₅ PtMe ₃ ДиенPtR ₂ ^м L ₂ Pt(R) ₂ (I) ₂ ^м	PR ₃ AuR ^д Et ₃ PAuR ₃ ^д Et ₂ OAuMe ₃ ^д Me ₂ AuI ^д	

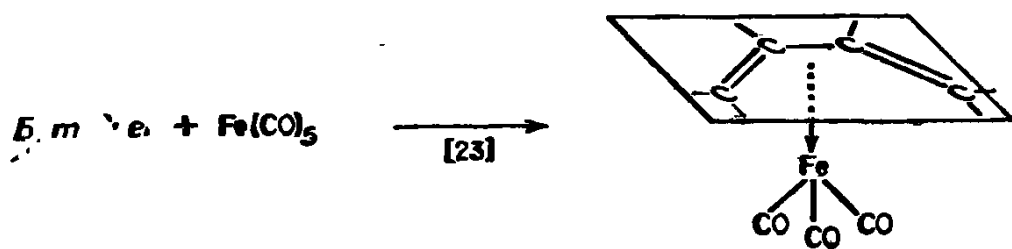
^а См. разд. I. 1, К.^б См. разд. I. 1, Ж, б.^в См. разд. I. 1, З.^г См. разд. I. 1, Е, б.^д См. разд. I. 1, К, д.^е См. разд. I. 1, К, б.^ж См. разд. I. 1, К, в.^з См. разд. I. 1, А, б.^и См. разд. I. 1, Ж, в.^к См. гл. 4, В, а.^л См. разд. I. 1, К, а, 2, 3.^м См. разд. I. 1, К, г.

ОПЕЧАТКА

На стр. 21 (последняя строка) вместо уравнения реакции



должно быть



Зак. 1201