

**ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ И АРЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ ***

Дж. Уилкинсон (Англия) и Ф. Коттон (США)

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	839
1. Предмет обзора.	839
2. Номенклатура	840
II. Циклопентадиениды	840
A. Общие замечания	840
B. Некоторые индивидуальные соединения	842
1. Циклопентадиенид магния	842
2. Циклопентадиениды скандия, иттрия и лантаноидов	842
3. Циклопентадиенид марганца	842
4. Циклопентадиенид таллия	842
III. Ди- π -цикlopентадиенильные соединения	846
A. Общие замечания	846
B. Методы получения	846
1. Из циклопентадиенидов	847
2. Из циклопентадиена	847
B. Физические свойства ди- π -цикlopентадиенильных соединений металлов	847
1. Кристаллические структуры	847
2. Дифракция электронов	850
3. Дипольные моменты	850
4. Масс-спектры	851
5. Магнитные измерения	851
6. Ядерный магнитный резонанс	851
7. Парамагнитный резонанс	852
8. Измерения краев полос поглощения рентгеновских лучей	852
9. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях	852
10. Инфракрасные и рамановские спектры	852
11. Термохимические данные	852
12. Обменные и радиохимические исследования	853
13. Окислительно-восстановительные потенциалы	854
Г. Некоторые химические свойства	854
1. Нейтральные соединения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$	854
2. Производные M^I	855
3. Производные M^{IV} и M^{V}	855
Д. Некоторые отдельные соединения и частные вопросы	856
1. Ди- π -цикlopентадиенилгидриды $\text{Re}^{\text{III}}, \text{Mo}^{\text{IV}}$ и W^{IV}	856
2. Арильные и метильные производные и- π -цикlopентадиенилтитана	856
3. Алкилалюминийгалогениды ди- π -цикlopентадиенилтитана (III)	857
4. Частные вопросы	857
Е. Хлорид три- π -цикlopентадиенилурана (IV)	860

* Сокращенный перевод с англ. из *Progress of Inorganic Chemistry*, I. 1—124 (1959)
 А. Э. Шипова под ред. Ю. Е. Стручкова. Незначительные сокращения в самом обзоре относятся в основном к истории открытия ферроцена и некоторым деталям ранних экспериментальных и квантово-химических работ по сэндвичевым соединениям. Существенно сокращена библиография, охватывавшая все работы в данной области, опубликованные до 31 декабря 1958 г.; из нее сохранены лишь ссылки на работы, упоминаемые в обзоре. При этих сокращениях редакция имела в виду существование на русском языке обзоров А. Н. Несмеянова и Э. Г. Переваловой, *Усп. химии*, 27, 3 (1958), М. Е. Дяткиной, там же, 27, 57 (1958), дополняющих данный обзор и содержащих исчерпывающие библиографические списки. *Прим. ред.*

IV. Моно-π-циклопентадиенильные карбонилы, нитрозилы и родственные соединения	860
А. Общие замечания	860
Б. Методы получения	860
В. Особенности строения	864
Г. Некоторые особые соединения	866
1. Производные, содержащие алкилы и арилы	866
2. Производные олефинов	866
3. Другие производные	867
4. Применение	867
V. σ-Циклопентадиенильные производные металлов	867
VI. Ареновые соединения переходных металлов	870
А. Общие замечания	870
Б. Механизм образования ареновых комплексов в реакции Гриньяра; истинные фенилхромовые соединения	872
В. Физические и структурные исследования диареновых соединений металлов	872
1. Кристаллические структуры	872
2. Спектры поглощения	872
3. Ядерный магнитный резонанс	872
4. Парамагнитный резонанс и магнитные измерения	872
5. Дипольные моменты	872
6. Термохимические данные	873
7. Изменения краев полос рентгеновского поглощения	873
Г. Химические свойства	873
Д. π -Циклопентадиенил-ареновые соединения	873
Е. Ареновые карбонилы металлов	873
VII. Магнитные свойства сэндвичевых соединений металлов	875
А. Общие замечания	875
1. Электронный резонанс	875
2. Превращение гараводорода	878
Б. Исследования некоторых соединений	878
1. Ди- π -циклопентадиенилванадий	878
2. Циклопентадиенил марганца	879
3. Метилцикlopентадиенил марганца	879
4. Ди- π -циклопентадиенилванадий и никель при очень низких температурах	880
5. Диареновые соединения хрома	880
VIII. Природа связи в сэндвичевых соединениях металлов	880
А. Краткий обзор химических и физических свойств, имеющих непосредственное отношение к характеру связи	880
1. Ароматические свойства π -связанных карбоциклических колец	880
2. Внутреннее вращение колец	882
3. Магнитные данные	883
4. Ультрафиолетовый и видимый спектры	883
5. Термохимические данные	883
6. Осколки, получаемые при электронной бомбардировке	883
7. Доказательство делокализации электронов	883
8. Тонкая структура краев полос рентгеновского поглощения	884
Б. Теоретическое обсуждение сэндвичевых связей	884
1. Ди- π -цикlopентадиенильные соединения металлов	884
2. Моно- π -цикlopентадиенильные соединения металлов	891
3. Три- π -цикlopентадиенильные соединения металлов	892
4. Цикlopентадиениды	892
5. Ареновые соединения металлов	893
IX. Соединения сэндвичевого типа других органических систем	893
А. Трикарбонилы бутадиенжелеза и циклогексадиен-1,3-железа	893
Б. Циклогептатриеновые и азуленовые комплексы металлов	893
В. Комплексы хиона и тетрациклона с металлами	895
Г. Другие возможные структуры	895

I. ВВЕДЕНИЕ

1. Предмет обзора

Настоящий обзор охватывает химию соединений переходных металлов с циклопентадиенильной группой, бензолом и родственными ароматическими системами, а также некоторыми другими непредельными углеводородами. В этом обзоре рассматриваются также ионные производные циклопентадиенид-иона и циклопентадиенильные производные некоторых непереходных металлов.

Хотя первые металлические производные циклопентадиена были получены Тиле более пятидесяти лет назад, интерес к металлическим производным циклопентадиена,

а затем и ароматических углеводородов был вызван независимым и случайным открытием Миллером, Тебботом и Тремейном¹, а также Кили и Песоном² молекулы, имеющей формулу $C_{10}H_{10}Fe$ и называемой теперь ферроценом. Указанные авторы не оценили полностью особую природу этого соединения как в отношении строения, так и в отношении его химических свойств, а хорошо известная в настоящее время сэндвичевая структура вскоре была предложена Уилкинсоном, Розенблюом, Уайтингом и Вудвардом³ и позднее, независимо, Фишером и Пфабом⁴. Розенблюом, Уайтинг и Вудвард⁵, показали также, что эта молекула проявляет свойства ароматической системы, например, ацилируется по Фриделю — Крафтсу; они также предложили для $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ название «ферроцен».

Ранние исследования в этой области были исчерпывающие представлены в обзоре 1955 г.⁶; имеются также обзоры по отдельным вопросам⁷⁻¹³. Настоящий обзор посвящен, главным образом, общим вопросам неорганической и физической химии этих соединений и теоретическому обсуждению характера связи. Исключительно обширная в настоящее время органическая химия ферроцена не обсуждается. Мы считаем, что литература охвачена полностью вплоть до 1 июля 1958 г.

Приводимые ниже таблицы показывают, что со времени открытия ферроцена было получено более 200 новых углеводородных соединений металлов, исключая различные соли, например, пикраты, рейнекаты и т. п., таких катионов, как $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^+$ и $(C_6H_6)_2Cr^+$, а также органические производные ферроцена. Однако уместно отметить, что хотя многие циклопентадиенильные и ареновые соединения, рассматриваемые в этом обзоре, описаны в научной литературе часто одновременно разными авторами, многие из этих производных были по крайней мере одновременно, а в ряде случаев и раньше получены и исследованы в промышленных лабораториях.

2. Номенклатура

В обзоре принята следующая номенклатура:

Циклопентадиенильные соединения:

а. При наличии двух колец и с «сэндвичевой» связью употребляется термин ди- π -циклопентадиенил-, например, ди- π -циклопентадиенилхром (II), $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$. Название ферроцен используется для $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$, катион $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe]^+$ называется ионом феррициния. Аналогичными тривиальными названиями являются рутеноцен, осмоцен, кобальтицен, никелоцен и др.

б. Если соединение содержит одно кольцо с «сэндвичевой» связью, применяется термин π -циклопентадиенил-, например, хлорид динитрозила π -циклопентадиенилхрома (II), $\pi\text{-}C_5H_5Cr(NO)_2Cl$.

в. Если присутствуют одно или два кольца с локализованными связями металлов-углерод, употребляют термин σ -циклопентадиенил-, например, динитрозил π -циклопентадиенил- σ -циклопентадиенилхрома (II), $\pi\text{-}C_5H_5Cr(NO)_2\sigma\text{-}C_5H_5$.

г. Ионные производные, содержащие циклопентадиенид-йод $C_5H_5^-$ называют циклопентадиенидами, например, циклопентадиенид марганца $Mn(C_5H_5)_2$.

Ареновые соединения

а. Если присутствуют два кольца, используют термин диарен-, например, дибензолхром (0), $(C_6H_6)_2Cr$.

б. Если присутствует одно кольцо, употребляют термин арэй-, например, трикарбонил толуолхрома (0) $C_7H_8Cr(CO)_3$. Аналогичная номенклатура используется для других ароматических или псевдоароматических систем, например, трикарбонил циклопентатриенхрома (0) $C_7H_8Cr(CO)_3$.

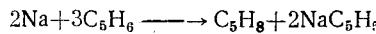
II. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДЫ

А. Общие замечания

Кислотность циклопентадиена впервые обнаружил Тиле^{14, 15}, который получил его калиевую соль в виде чувствительного к воздуху продукта, обрабатывая диспергированный в бензоле калий циклопентадиеном при комнатной температуре; никакой реакции с натрием он не обнаружил¹⁵. Открытие Тиле привело к аналогичным исследованиям с замещенными циклопентадиенами, а сплавлением флюорена с KOH при 250—280° была впервые получена калиевая соль флюорена¹⁶. Несколько позже реакцией натрия с инденом в присутствии аммиака или органических оснований был получен инденилат натрия¹⁷, затем были синтезированы натриевые и литиевые производные индена, флюорена и их производных.

Реактив Гриньяра C_5H_5MgBr и соответствующее производное индена были известны давно и применялись в препаративных целях¹⁸⁻²⁰. Их получают реакцией алкильного реактива Гриньяра в эфире или желательно в более высококипящем растворителе, например, бензоле, с углеводородом. Подобным же образом было получено производное флюорена.

В последующие годы новых исследований по циклопентадиенидам почти не появлялось, пока Гринли²¹ не показал, что циклопентадиен, растворенный в жидким аммиаке, легко реагирует с натрием без выделения водорода:

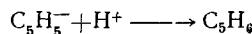


Он выделил циклопентены с выходами, соответствующими этому уравнению. Эта работа появилась на четырнадцать лет раньше аналогичных исследований с использованием жидкого аммиака^{22, 23}, авторы которых пришли к тем же самым выводам относительно реакции натрия и образования циклопентенов; обе эти группы исследователей отметили ошибочность данного Фишера с сотрудниками²⁴⁻²⁷ уравнения реакции, требующего выделения водорода. Кроме того, Циглер с сотрудниками^{23, 28} описали свойства циклопентадиенида натрия и получение кальциевой соли как реакцией циклопентадиенида с карбидом кальция при повышенных температурах, так и реакцией в жидким аммиаке.

Раствор циклопентадиенида натрия в эфирах^{29, 30} теперь широко применяется в препаративных целях и, вероятно, наиболее удобен для синтеза всех типов ионных циклопентадиенильных соединений металлов и даже сублимирующихся циклопентадиенидов, а именно циклопентадиенидов марганца и лантаноидов. Использование натриевой соли оказывается более быстрым методом, чем применение циклопентадиенида лития или реактива Гриньяра. Подходящими эфирами для проведения реакции гранулированного^{30, 31} или диспергированного³² натрия с циклопентадиеном (или замещенными циклопентадиенами) являются тетрагидрофуран, диметиловый эфир этиленгликоля, диметиловый эфир диэтиленгликоля и т. д., из которых чаще всего употребляются первые два.

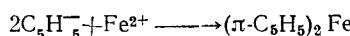
Дёргинг и сотрудники показали³³, что третичный бутилат калия количественно превращает циклопентадиен в его калиевую соль; этот факт, наряду с тем, что инден и флюорен не реагируют с третичным бутилатом натрия³³, подтвердил вывод³³ о том, что величина pK_a больше 19 для циклопентадиена и меньше 21 для индена. Возможно образование циклопентадиенидов натрия, калия и лития в спиртах и других растворителях с высокими диэлектрическими постоянными; например, циклопентадиенид лития был получен в диметилформамиде^{34, 35}, а циклопентадиенид кальция — в этилендиамине²³. Кроме того, натриевая соль была получена в инертных растворителях, содержащих небольшое количество спирта²³.

Общее поведение циклопентадиенидов выражается уравнениями:



Так, например, в тетрагидрофуране были получены³⁰ слабо проводящие растворы NaC_5H_5 , $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, так что, хотя диссоциация и наблюдается, она, однако, незначительна. С кислотами, более сильными, чем циклопентадиен, например, с водой, циклопентадиениды взаимодействуют мгновенно, образуя циклопентадиен и гидрокись металла или другую соль. Обычно циклопентадиениды энергично реагируют с кислородом воздуха, загораясь или дымя в твердом состоянии. Кроме того они взаимодействуют с двуокисью углерода, давая соли угольной кислоты¹⁶, и с диенофилами, например, малеиновым ангидридом; с хлороформом и галоидными алкилами они дают алкилированные циклопентадиены.

Диссоциация доказывается также тем, что все циклопентадиениды мгновенно и количественно вступают в ионную реакцию с хлористым железом (или другими галогенидами металлов), давая ферроцен:



Критерий ионной связи в циклопентадиенильных соединениях металлов довольно подробно обсуждается в исследованиях циклопентадиенида марганца³⁰.

Лито, Коттон и Уог³⁶ измерили химический сдвиг (ядерный магнитный резонанс высокого разрешения) эквивалентных протонов иона C_5H_5^- и сравнили его со сдвигами для протонов бензола и иона тропилия C_7H_7^+ . Согласно теории Попла о сдвигах в ароматических кольцах, резонанс протонов в ионе C_5H_5^- должен находиться выше, а в ионе C_7H_7^+ ниже, чем резонанс в бензоле. Качественно эти предсказания подтверждаются, но количественное соответствие значительно хуже, так как наблюдаемые сдвиги оказались существенно большими, чем вычисленные. Это различие можно, по-видимому, объяснить тем, что отрицательный заряд иона C_5H_5^- частично распределяется на атомы водорода, приводя к дополнительному сдвигу их резонанса в сторону больших полей, тогда как для иона C_7H_7^+ наблюдается обратное явление.

Б. Некоторые индивидуальные соединения

Кроме отмеченных выше циклопентадиенидов щелочных металлов и кальция, краткого описания заслуживают следующие соединения.

1. Циклопентадиенид магния

Первоначально он был получен^{29, 30} термическим разложением циклопентадиенильного реагента Гриньара. Однако теперь его можно получать³⁷ в больших количествах непосредственной реакцией магния с циклопентадиеном при 500—600°. Это вещество образует легко сублимирующиеся бесцветные кристаллы и может храниться в атмосфере азота. Оно смешивается с циклопентадиенидом марганца в любых отношениях³⁰.

2. Циклопентадиениды скандия, иттрия и лантаноидов

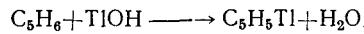
Бирмингем и Уилкинсон³⁹ получили многочисленные соединения лантаноидов, $M(C_5H_5)_3$, очень чувствительные к действию воздуха, но термически вполне устойчивые. По своим химическим свойствам эти соединения сходны с другими циклопентадиенидами. Магнитная восприимчивость этих парамагнитных соединений соответствует ионам M^{3+} лантаноидов. Рентгеновское исследование не проводилось, но предполагается, что в свободных молекулах кольца перпендикулярны к осям, направленным от атома металла к центрам колец и образующим углы 120° друг с другом.

3. Циклопентадиенид марганца

В отличие от других элементов первых переходных рядов, которые дают ди- π -цикlopентадиенильные соединения, марганцевый аналог $Mn(C_5H_5)_2$, впервые описанный Уилкинсоном и Коттоном²⁹, является ионным. При последующем подробном исследовании этого соединения и сравнении его с другими $C_{10}H_{10}M$ Уилкинсоном, Бирмингемом и Коттоном³⁰ были получены веские физические и химические доказательства (см. табл. 3) ионного строения. Масс-спектральный анализ³⁹ $Mg(C_5H_5)_2$ и $Mn(C_5H_5)_2$ показал, что их свойства весьма сходны в отношении природы и выходов образующихся при электронной бомбардировке ионов, но что они резко отличаются от нейтральных ди- π -цикlopентадиенильных соединений металлов. Кроме того, Уилкинсон, Коттон и Бирмингем³⁰ установили, что марганцевое соединение обладает специфическими магнитными свойствами (раздел VII, Б, 2), так как при низких температурах он антиферромагнитен и со значительным спин-спиновым взаимодействием вплоть до 433°К, когда наблюдается резкое магнитное превращение, сопровождающееся также изменением окраски от янтарно-коричневой до розовой, свойственной иону Mn^{2+} . Ниже 433°К кристалл ромбический, а выше этой температуры и вплоть до точки плавления 445—446°К — моноклинный. В моноклинной модификации вещество имеет пять неспаренных электронов. Исследования парамагнитного резонанса (раздел VII, Б, 2) полностью подтвердили ионную природу этого соединения и его антиферромагнетизм. Ввиду близости давлений пара (см. табл. 5) и точек плавления $Mn(C_5H_5)_2$ и $\pi-(C_5H_5)_2Fe$ стали считать, что по электростатическим причинам $Mn(C_5H_5)_2$, как и $Mg(C_5H_5)_2$, также имеет «сэндвичевое» строение ферроцена. Предварительные рентгеновские исследования $Mn(C_5H_5)_2$ и $Mg(C_5H_5)_2$ показали, что это действительно так.

4. Циклопентадиенид таллия

Впервые описан Фишером⁴² и был получен необычной реакцией с выделением воды, при которой циклопентадиенид осаждался из раствора:



Майстер⁴³ предложил эту реакцию в качестве аналитического метода определения иона таллия (I).

Коттон и Рейнолдс⁴⁴ на основании ИК-спектров, ионизационных потенциалов и расчета интегралов перекрывания пришли к выводу, что это соединение является циклопентадиенидом. Было сделано заключение, что хотя это соединение имеет геометрическую структуру π -цикlopентадиенилов [см. $Mn(C_5H_5)_2$], которая может являться результатом перекрывания e_1 -орбит кольца с $e_1(p_x, p_y)$ -орбитами металла, характер связи в C_5H_5Tl преимущественно ионный*. Необычная термическая и химическая (например, к воздуху) устойчивость этого соединения должна быть в значительной мере обусловлена исключительной прочностью кристаллической решетки, так как можно отметить, что метилцикlopентадиенид таллия⁴⁶ энергично окисляется кислородом воздуха. Любое возражение против ионного строения C_5H_5Tl на том основании, что это соединение, в отличие от циклопентадиенидов, не реагирует с водой, можно отвергнуть, так как если действительно его устойчивость объясняется высокой энергией кристал-

* Микроволновой спектр, снятый при 100°, подтвердил эту точку зрения⁴⁵.

ТАБЛИЦА 1

Циклопентадиениды

Соединение	Т. пл. (т. кип.), °С	Цвет	Ссылки на литературу			Примечания
			Получение	ИК-спектр	УФ-спектр	
LiC ₅ H ₅	Разл. <300	Бесцветный	47			Раствор То же
Li-инденил		То же	48,49			
Li-флюоренил		» »	48,50			
NaC ₅ H ₅		Белый порошок	23,30		53	
На-инденил		То же	16,51			
На-флюоренил		» »	52			
KC ₅ H ₅		» »	15,33		53	
Ca (C ₅ H ₅) ₂		Серый порошок	23,28			
Mg (C ₅ H ₅) ₂		Бесцветные кристаллы	30,37	30,44	53	
C ₅ H ₅ MgX		» »	19,20			
BrMg-инденил	176	» »	19,20			Сублимир. (~50°) в вакууме
Sc (C ₅ H ₅) ₃		Светло-желтые кристаллы	38			
Y (C ₅ H ₅) ₃		Зеленовато-желтые кристаллы	38			
La (C ₅ H ₅) ₃	395 (разл.)	Бесцветные кристаллы	38			Крайне нестойк на воздухе
Ce (C ₅ H ₅) ₃	435 (разл.)	Оранжево-желтые кристаллы	38			
Pr (C ₅ H ₅) ₃	415	Зеленые кристаллы	38		38	Сублимир. (~150°) в вакууме
Nd (C ₅ H ₅) ₃	380	Красновато-синие кристаллы	38			То же
Nd (CH ₃ C ₅ H ₄) ₃	165	» »	38,46			Сублимир. (~90°) в вакууме
Sm (C ₅ H ₅) ₃	365	Оранжевые кристаллы	38			Сублимир. (~150°) в вакууме
Gd (C ₅ H ₅) ₃	350	Желтые кристаллы	38			То же
Dy (C ₅ H ₅) ₃	302	» »	38			» »
Er (C ₅ H ₅) ₃	285	Розовые кристаллы	38		38	» »
Yb (C ₅ H ₅) ₃	273	Зеленые кристаллы	38			» »
Mn (C ₅ H ₅) ₂	172—173*	Янтарные кристаллы	30,32	30	53	Сублимир. при 50°, раствор. в эфирах и очень хорошо в углеводородах
Mn (CH ₃ C ₅ H ₄) ₂	61—63 (85—90/1 мм)	Красновато-коричневые кристаллы	32,46			Нераствор. в H ₂ O То же
TiC ₅ H ₅	разл. ~230 88—89 (разл.)	Бледно-желтый порошок	42	44		
Ti (CH ₃ C ₅ H ₄)		Бледно-желтый порошок	32			
Zn (C ₅ H ₅) ₂		Бесцветный	54,55			

*7

* Т. пл. розовой формы 160—173°.

ТАБЛИЦА 2

Ди- π -цикlopентадиенильные соединения металлов

Соединение	Т. кип. °C	Цвет	Ссылки на литературу		
			получение	ИК-спектр	УФ-спектр
IV группа					
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$	разл. >130	Темно-зелен. микрокристаллы	58		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	81±0,5	Коричн. и зелен. крист. формы	58		
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{III}}]^+\cdot\text{aq}$		Зеленый	59		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	126—130	Синие кристаллы	60		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$		Желтые кристаллы	59		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	289±2	Красные кристаллы	59	59	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$	314±2	Темно-красные кристаллы	59	59	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiJ}_2$	319±3(разл.)	Малиновые кристаллы	59	59	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$		Оранжевый порошок	59		
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOH}]^+\text{ClO}_4^-\cdot\text{aq}$		Желтый	59		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	разл. ~100	Оранжево-желтые кристаллы	61	61	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	146—148	То же	47		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$?	» »	47		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$	135—140	» »	47		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(p\text{-CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_4)_2$?	Каштановый	47		
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	217—218 (разл.)	Красные кристаллы	46	46	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$	232	Белые кристаллы	59		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrBr}_2$	260 (разл.)	То же	59	59	
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$	180—181 (разл.)	» »	46	46	
V группа					
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$	167—168	Малиновые кристаллы	30,*62		53
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{\text{III}}]^+\cdot\text{aq}$		Малиновый	59		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$	разл. ~250	Бледно-зеленые микрокристаллы	59	59	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VBr}_2$	разл. ~25	Темно-зелен. кристаллы	59		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbBr}_3$	разл. ~260	Красно-коричн. кристаллы	59	59	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{OH})\text{Br}_2$	разл. 280	Оранжевый порошок	59		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaBr}_3$		Оранжево-коричневые кристаллы	59	59	
VI группа					
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	172—173	Багряно-красные кристаллы	30,63		53
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrJ}_2$?	Зеленый	64		
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}] [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$	190—193	Коричнево-черный	65		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$		Желтые кристаллы	66	66	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$?	Темно-зеленые кристаллы	67	67	
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}]^+\cdot\text{aq}$		Красный	67		
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}_2]^+\cdot\text{aq}$		Фиолетовый	67		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$		Желтый	66	66	
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}^{\text{V}}\text{Cl}_2]^+\cdot\text{aq}$		Красный	67	67	

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Соединение	Т. кип. °C	Цвет	Ссылки на литературу		
			получение	ИК-спектр	УФ-спектр
VII группа					
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$	161—162	Лимонные кристаллы	68, 69	69	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReD}$	168—169	»	69	69	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2\text{Cl}$	разл. ~ 140	Белый порошок	69	69	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReD}_2\text{Cl}$	разл. ~ 140	»	69	69	
VIII группа					
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	173 $\pm 0,5$	Оранжево-коричневые кристаллы	1,2	70, 71	3, 53, 72, 73
$(\pi\text{-C}_5\text{D}_5)_2\text{Fe}$?	То же	71	71	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+\text{-aq}$ и соли		Синие	3	59	3, 72, 74
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeJ}_{20}$	170—172	Черный порошок	75		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeJ}_6$	125—130 (разл.)	Черные иглы или пластинки	75		
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$	37—39 (115/10 м.м.)	Оранжево-коричневые кристаллы	46	46	
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Fe}$	184—185 ⁷⁶	Малиновые кристаллы	77, 78	77	77, 78
$(\pi\text{-тетрагидроинденил})_2\text{Fe}$	19, 5—20, 5 (126/1 м.м.)	Оранжево-красная жидкость и кристаллы	75, 78		75, 78
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$	195—196 ⁷⁹ 199—200 ⁸⁰	Белые кристаллы	79	71, 79	79
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}^+$ и соли		Очень бледно-желтые	79		79
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Ru}$?	Белый	81*		
$(\pi\text{-тетрагидроинденил})_2\text{Ru}$?	»	82*		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}$	218—219 ⁸ 230 ⁸⁰	»	80	80	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$	173 ± 1	Малиновые кристаллы	26, 70		53
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+\text{-aq}$ и соли		Желтые	24, 83	66	83
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co} [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr} (\text{CO})_3]$	190—193 (разл.)	Коричнево-черный	65		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co} [\text{Co}(\text{CO})_4]$		Карминный	24		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co} [\text{FeH} (\text{CO})_4]$		Ржаво-коричневый	24		
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}^+\text{-aq}$ и соли		Винно-красный	66	66	
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Co}$	178—181	Черные кристаллы	84		78
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Co}^+\text{-aq}$ и соли		Оранжевые	77, 84	77	78
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}^+\text{-aq}$ и соли		Желтые	85		85
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ir}^+\text{-aq}$ и соли		»	85		85
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	173 (разл.)	Зеленые кристаллы	25, 70, 86	70, 71	53, 70
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^+\text{-aq}$ и соли		Желтые	25, 70		70
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	36—38 (85—90/1 м.м.)	Зеленые кристаллы	46	46	
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Ni}^?$	разл.?	Красный	84		
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}$	разл. ~ 40	Вишнево-красные кристаллы	**		
Три- π -цикlopентадиенильные соединения					
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$	260—265	Темно-красные кристаллы	82	82	53, 82

* Упомянуты только магнитные данные

** Неопубликованная работа Уилкинсона 1953 г.; анализ отсутствует

лической решетки, она также служила бы объяснением его высокой устойчивости к гидролизу. Для сравнения можно сослаться на хорошо известный пример окислов; хотя ион O^{2-} моментально гидролизуется водой, существует огромное число окислов металлов преимущественно ионной природы, которые нерастворимы и не взаимодействуют с водой, благодаря высоким энергиям кристаллических решеток.

Циклопентадиениды установленного строения (и несколько замещенных циклопентадиенидов) представлены в табл. 1.

III. ДИ- π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

A. Общие замечания

Показано, что практически все элементы всех трех рядов переходных металлов* образуют ди- π -цикlopентадиенильные соединения общей формулы $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^n]\text{X}_{n-2}$, где n — валентность металла, а X — одновалентный анион. Известные соединения и литературные ссылки приведены в табл. 2.

Ди- π -цикlopентадиенилы элементов первого переходного ряда (исключая Mn , см. соответствующий раздел) были получены в виде нейтральных соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, а также и в виде катионов. Во втором и третьем переходных рядах нейтральные соединения, которые, очевидно, содержат металлы с валентностью +2, были получены только для Ru и Os ; хорошо известно, что относительная устойчивость низших валентностей в этих рядах, обычно меньшая устойчивости более высоких валентных состояний, но для больших ионов металлов, кроме того, может быть более слабым перекрывание d -орбит металла с π -орбитами колец, приводящее к менее прочной связи. В некоторых случаях, когда можно было ожидать, что препартивные методы (например, восстановление боргидридом натрия катионов или реакционной смеси, содержащей NaC_5H_5) должны привести к нейтральным соединениям, наблюдалось необычное поведение для Re , Mo и W и вместо ожидавшихся соединений были получены гидриды ди- π -цикlopентадиенилов металлов (см. раздел III, Д, 1). В случае Co и Rh восстановление катионов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$ боргидридом натрия привело к цикlopентадиеновым соединениям, например, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$. Однако восстановление $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^+$ боргидридом лития дает соответствующие нейтральные соединения⁵⁷.

При формальной валентности +3 получают катионы, например, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$. Иногда могут быть получены соли с малыми анионами, например, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CoBr}$, но эти соли обычно легко расплываются. Катионы можно осадить из водного раствора большими анионами, например, силиковольфраматом, рейнекатом, тетрафенилборатом, пикратом, трибромидом или полийодидом, тетракарбонилкобальтатом и т. п. Реакции осаждения ионов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$ очень сходны с реакциями осаждения тяжелых щелочных металлов Rb и Cs , а тетрафенилборат в слабокислом растворе осаждается по существу количественно. Первыми, охарактеризованными ионными ди- π -цикlopентадиенильными соединениями — соединениями иона ферриции — были тетрахлоралюминат и тетрахлоргальлат, которые получены в виде длинных игольчатых голубых кристаллов при стоянии растворов ферроцена и безводных галогенидов металлов в эфире в атмосфере сухого воздуха³. Для металлов (группы Ti и V), находящихся в валентных состояниях +4 и +5, получаются галогениды ди- π -цикlopентадиенилов. Эти соединения имеют заметный ковалентный характер и легко растворяются в полярных и до некоторой степени в неполярных органических растворителях. В воде происходит гидролиз, систематическое исследование которого не проводилось; нет никаких сведений, образуются ли при этом полимерные производные. Гидроксильные ионы, с предположительными формулами $\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOH}^+$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbOH}^{2+}$ и т. п., также дают осадки с крупными анионами; при повышении концентрации галоидводородной кислоты могут быть экстрагированы, например, хлороформом, недиссоциированные галогениды; обмен галоида может осуществляться действием галоидводородных кислот.

Единственными ионами ди- π -цикlopентадиенил-металлов, устойчивыми в щелочной среде, являются соответствующие производные Co^{III} , Rh^{III} и Ir^{III} , гидроокиси которых представляют собой сильные основания, поглощающие двуокись углерода из воздуха. Все остальные катионные аналоги разлагаются в щелочном растворе.

B. Методы получения

Ссылки на получение индивидуальных соединений даны в табл. 2. В настоящее время существуют многочисленные препартивные методы; некоторые из них находят применение только в особых случаях.

* Соединение гафния не описано; несомненно гафний будет вести себя аналогично цирконию. Можно ожидать, что технеций дает гидрид, сравнимый с соединением рения (см. раздел III, Д, 1); по-видимому, маловероятно, чтобы технеций, подобно марганцу, мог образовать ионное производное. Ди- π -цикlopентадиенильное соединение платины не получено, однако $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}$ был получен (Уилкинсон, неопубликованная работа 1953 г.). в виде вишнево-красных термически неустойчивых кристаллов. Сообщалось⁵⁶, что активация нейтронами $\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ дала следы летучего родиевого соединения, которым, вероятно, является $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ (см. раздел IV, Г, 2).

1. Из циклопентадиенидов

Многие методы получения основаны на применении циклопентадиенидов щелочных металлов в жидким аммиаке, эфирах, диметилформамиде, этаноле, третичном бутиловом спирте и т. п., а переходные металлы добавляют в виде безводных галогенидов, тиоцианатов, ацетилацетонатов и т. п. Реактив Гриньара, который раньше использовался довольно широко, теперь применяется редко.

Наиболее удобным и общим и, по сути дела, единственным методом, который следует применять, является реакция безводного хлорида (или другого галогенида) металла с раствором циклопентадиенида натрия в тетрагидрофуране или полизифре, например, диэтиловом эфире этиленгликоля³⁰. В качестве примера была детально описана лабораторная методика получения реагента и ферроцена³¹; преимущество этого метода заключается в том, что он может быть применен для получения всех типов циклопентадиенильных соединений и, кроме того, соединений непереходных металлов, например, $(C_5H_5)_2Sn$ из $SnCl_2$, сложных соединений, например $\pi\text{-}C_5H_5Rh\text{-циклооктадиена-1,5}$ из $(C_8H_6RhCl)_2$, и циклопентадиенидов, например, $Mn(C_5H_5)_2$ из $MnCl_2$. Нет никакой опасности препятствующего реакции сольволиза галогенида или другой соли металла, который может произойти при использовании жидкого аммиака или спиртов.

Продукт реакции после удаления служащего растворителем эфира можно выделять жидкостной экстракцией или, в случае чувствительных к кислороду воздуха веществ, непосредственно возгонкой сухого остатка в вакууме. Кроме того, этот метод с применением натриевого производного в эфире, может быть использован и для получения производных метилцикlopентадиена и других замещенных циклопентадиенов, а также индена.

Можно отметить, что в отличие от реакции в жидком аммиаке (см. раздел II), при реакции натрия с циклопентадиеном в эфире выделяется водород, однако при этом в некоторой степени происходит восстановление до циклопентана (~10%) и выходы выше 90% не получены, хотя известно, что реакция чистых циклопентадиенидов, например, с хлористым железом является количественной^{30, 38}.

Если бы циклопентадиенид магния (раздел II) поступил в продажу, то стал бы доступным легкий метод получения многих производных.

2. Из циклопентадиена

Метод, который был применен в нескольких случаях и пригоден, в частности, для получения $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$, -Co и -Ni , заключается в реакции безводного галогенида с циклопентадиеном в амине, например, диэтиламине, пиридине или пиридине, который играет роль и растворителя и акцептора галогенида³⁰.



Описана подробно лабораторная методика³¹; вышеуказанные соединения могут быть получены с выходом ~80, а $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(Zr)Cl_2$ — с выходом ~50%.

Другими менее широкими примененными методами получения соединений $(\pi\text{-}C_5H_5)_2M$ являются реакция $Cr(CO)_6$ и $Co_2(CO)_8$ с циклопентадиеном при повышенных температурах, термическое разложение двуядерного карбонила $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ (раздел IV) и непосредственная реакция циклопентадиена с железом или его окислами.

B. Физические свойства ди- π -цикlopентадиенильных соединений металлов

Для соединений $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2M^n]X_{n-2}$ были проведены многочисленные физические измерения; их результаты представлены здесь в сжатой форме. Значение некоторых измерений более подробно обсуждается в разделе VIII.

На основании валентных состояний и электроотрицательностей обсуждалась⁸⁷ ковалентность нейтральных соединений $(\pi\text{-}C_5H_5)_2M$.

1. Кристаллические структуры

Из всех полученных до сих пор π -цикlopентадиенильных соединений только ферроцен⁸⁸, рутеноцен⁸⁹, дифенилферроцен⁹⁰ и ди-(π -инденил)-железо⁷⁶ были подвергнуты исчерпывающему рентгеновскому исследованию. Даже в случае ферроцена, из-за обнаруженного движения в кристаллической решете при комнатной температуре, жалательно дальнейшее уточнение исследованием при низких температурах. Опубликованные данные для всех цикlopентадиенильных соединений собраны в табл. 3.

Интересно отметить, что в противоположность ферроцену, который имеет в кристалле антипризматическую конфигурацию (рис. 1, а), рутеноцен является призматическим (рис. 1, б). Это несходство является следствием различия сил кристаллических решеток или меньших сил Ван-дер-Ваальса при большом расстоянии между кольцами. Можно отметить, что в ди-(π -инденил)-железе бензольные кольца находятся в горизонтальном положении, причем эта конфигурация также стабилизируется кристаллическими силами Ван-дер-Ваальса между атомами шестичленных циклов (расстояние между ними 3.43 Å). Как и в других π -цикlopентадиенильных соединениях, кольца инденильного

ТАБЛИЦА 3

Структурные результаты

А. Кристаллографические данные

Соединение	Ссылки на литературу	Сингония	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β	Объем на молекулу, Å ³
(π -C ₅ H ₅) ₂ Fe	88 ^a	Моноклин.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	10,561	7,597	5,952	121,02	
(π -C ₅ H ₅) ₂ Ru	89 ^a	Ромбич.	<i>Pnma</i>	7,43	8,99	12,81		
(π -инденил) ₂ Fe	76 ^a	Моноклин.	<i>C</i> _s ² — <i>Pa</i> , <i>C</i> _{2h} ⁴ — <i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> или <i>C</i> _{2h} ⁵ — <i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	11,32	7,85	8,09	115,3	650
(π -C ₅ H ₅) ₂ V	41	Моноклин.		10,82	8,02	5,88	121,3	218
(π -C ₅ H ₅) ₂ Cr	91	Моноклин.		10,74	7,89	5,93	121,2	215
(π -C ₅ H ₅) ₂ Fe	4,92,93	Моноклин.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	10,74	7,89	5,93	121,2	202
(π -C ₅ H ₅) ₂ Co	94	Моноклин.		10,60	7,71	5,90	121,1	206
(π -C ₅ H ₅) ₂ Ni	94	Моноклин.		10,68	7,86	5,88	121,2	211
Дибензоилферроцен	90 ^a	Моноклин.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>					
Диацетилферроцен	90	Моноклин.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>					
Дипропионилферроцен	90	Ромбич.	<i>P</i> bca					
Дибутирилферроцен	90	Ромбич.	<i>A</i> ba					
(π -C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂	6	Триклин.						
(π -C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ ·Al(C ₂ H ₅) ₂	95,96	Ромбич.	<i>Pnma</i> или <i>Pn</i> 2 ₁ <i>a</i>	15,77	14,24	7,54	90($\alpha=\beta=7$)	
(π -C ₅ H ₅) ₂ ZrCl ₂	97	Моноклин.		6,20	6,58	13,33	89	
[π -C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃] ₂	98,99 ^a	Моноклин.	<i>C</i> _{2h} ³	10,3 ₈	7,9 ₆	12,0 ₆	125,11	
[π -C ₅ H ₅ W(CO) ₃] ₂	98	Моноклин.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	10,3 ₈	8,0 ₄	12,0 ₆	125,08	
[π -C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂] ₂	98,100 ^a	Моноклин.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	7,0 ₈	12,4 ₉	8,0 ₁	108,1 ⁹⁸	
NaC ₅ H ₅	23	—	дебаеграмма	7,0 ₇	12,46	7,99	108,07 ¹⁰⁰	
Mg(C ₅ H ₅) ₂	41	Моноклин.		10,98	8,04	5,98	121,9	224
Mn(C ₅ H ₅) ₂	40	Ромбич. ^b	<i>C</i> _{2h} ¹ — <i>C</i> mma	28,1	11,7	9,9 ₅		226
(C ₆ H ₆) ₂ Cr	101	Кубич.	<i>P</i> a3— <i>T</i> _h ⁶	9,67				

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Б. Межатомные расстояния в сэндвичевых соединениях

Соединение	Ссылки на литературу	M—C, Å	C—C, Å	Прочие расстояния, Å
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}$	88	$2,045 \pm 0,01$	$1,403 \pm 0,02$	
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Fe}$	76	$2,10$	$1,43$	
Дибензоилферроцен ^Г	90	$2,05 \pm 0,02$	$1,41 \pm 0,03$	C—C в $\text{C}_6\text{H}_5 = 1,39 \pm 0,03$ C—O = $1,21 \pm 0,01$
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$	41	$2,3^{\text{д}}$		
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	91	$2,2^{\text{д}}$		
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Co}$	94	$2,1^{\text{д}}$		
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}$	94	$2,2^{\text{д}}$		
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	96	$2,3$		
$[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	100	$2,11 \pm 0,03$	$1,41 \pm 0,04$	Ti—Cl = Al—Cl $\approx 2,5$ Fe—Fe = 2,49; Fe—C (в мостице) = 1,85; Fe—C = 1,75; C—O (в мостице) = 1,21; C—O = 1,12 N—O = 1,40 $\pm 0,03$
$\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiNO}^{\text{е}}$	102	$2,107 \pm 0,001$		
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}^{\text{е}}$	103	$2,03 \pm 0,02$	$1,43 \pm 0,03$	C—H = 1,09 (принято); между кольцами 3,25
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$	101	$2,19 \pm 0,01^{\text{ж}}$	$1,38 \pm 0,05^{\text{ж}}$	
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}$	89	$2,208 \pm 0,02$	$1,434 \pm 0,03$	между кольцами 3,68

^а Полные определения структуры.^б Предварительное сообщение Шумейкера (Массачусетский технологический институт).^в Янтарно-коричневая форма.^г Бензойные группы лежат вне плоскости кольца C_6H_5 и смешены вращением вокруг одинарных связей C—C, что снижает стерические препятствия. В кристалле конформация молекулы соответствует 1,2'-положению заместителей.^д Найдено интерполяцией с использованием ферроцина в качестве эталона.^е Дифракция электронов.^ж Метод проб и ошибок.

соединения в растворе или в парах вращаются, вероятно, свободно или почти свободно.

Другие нейтральные соединения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$, -Cr, -Co и -Ni изоморфны ферроцену. Принимая ферроцен за эталон, можно вычислить расстояния M—C в других молекулах (табл. 3). Следует отметить, что расстояние M—C в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ (2,18—2,20 Å) значительно больше, чем в $(\pi\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (2,045 Å), что согласуется со значительно меньшей химической и термической устойчивостью $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$. Помимо нейтральных соединений единственным объектом среди ди- π -цикlopентадиенильных соединений ме-

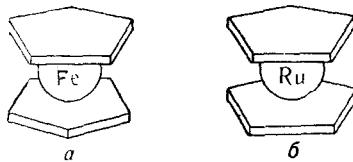


Рис. 1. Антипризматическая и призматическая конфигурации, найденные соответственно для ферроцена (a) и рутеноцена (b) в их кристаллах

таллов, подвергнутым рентгеноструктурному исследованию, было бициклическое соединение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с галогеновым мостиком⁹⁶. Ввиду того, что в этом случае кольца $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ не параллельны, как в нейтральных соединениях, а оси металла — кольца образуют друг с другом небольшой угол, возникает вопрос: не наблюдается ли аналогичное положение и в других ди- π -цикlopентадиенильных соединениях, например, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$, в которых с металлом связаны дополнительные атомы или группы. Безусловно, это вполне возможно, и весьма необходимы дальнейшие рентгеновские исследования соединений этого типа.

2. Дифракция электронов

Опубликовано только исследование ферроцена¹⁰³. Найденные значения длин связей (табл. 3) хорошо согласуются с рентгеновскими данными, и, кроме того, позволяют предположить, что при измерениях, т. е., что при условиях высокой температуры, кольца вращаются вокруг главной оси молекулы.

3. Дипольные моменты

Дипольные моменты ферроцена и никелоценов равны нулю. Измерены дипольные моменты моно- и диацетилферроценов, причем они близки к величинам, которых следовало бы ожидать при свободном вращении π -цикlopентадиенильных колец вокруг оси металла — кольца. Результаты измерений и ссылки даны в табл. 4. Согласно исследованию¹⁰⁴ моноциклических π -цикlopентадиенильных соединений, дипольный момент $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ — металл равен приблизительно 2,0—2,5 D.

ТАБЛИЦА 4
Дипольные моменты

Соединение	μ , дебан	Ссылки на литературу
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$	$4,93 \pm 0,09$	118
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	$3,17 \pm 0,05^*$	104
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$	$3,19 \pm 0,05^*$	104
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	0	119
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	0	119
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	$3,30 \pm 0,05^*$	104
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	0	3,119
Моноацетилферроцен	3,20	120
Диацетилферроцен	4,23	120
Ди-(<i>p</i> -хлорфенил)-ферроцен	3,12	121
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Ru}$	0	119
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$	$2,87 \pm 0,1^*$	104
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	0	70
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$	$1,02 \pm 0,06$	119
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}$	$1,63 \pm 0,06$	119
$(\text{C}_{25}\text{H}_{25})_2\text{Co}$	0	119

* Атомная поляризация принята равной 10% электронной поляризации.

4. Масс-спектры

Проведены измерения³⁹ с нейтральными соединениями элементов первого переходного ряда, а также с $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ и $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Определены ионизационные потенциалы и потенциалы появления для различных типов ионов, образующихся при бомбардировке электронами, например, $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^+$. Обнаружено существенное различие поведения соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, а именно, выходы ионов показывают, что ионы $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}^+$ более устойчивы, чем $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^+$, $-\text{Fe}^+$ или $-\text{Co}^+$. Никакого теоретического обсуждения этих различий еще не предпринималось.

Масс-спектры позволяют также четко различать π -циклопентадиенильные соединения и циклопентадиениды $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; для последних получен совершенно другой спектр, причем выходы ионов M^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{M}^+$ значительно выше. Упомянутый выше высокий выход иона $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}^+$ согласуется⁸⁷ с большей ионностью $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ в сравнении с другими «сэндвичевыми» соединениями; в связи с этим можно отметить, что $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ легко дает аммиакаты³⁰.

Нейтральные π -циклопентадиенильные соединения оказываются удобным средством для введения атомов металла в источники ионов электронно-ударного типа. Этим способом изучена¹⁰⁵ природная распространенность изотопов Ru и проверены³⁹ соотношения изотопов V и Re.

5. Магнитные измерения

К настоящему времени измерены магнитные восприимчивости почти всех соединений. Эти измерения подробно обсуждаются ниже (раздел VII) наряду с исследованиями превращения параводорода.

6. Ядерный магнитный резонанс

Появилось несколько коротких заметок об исследованиях ядерного резонанса, но пока не было опубликовано ни одной обзорной статьи.

Проведены измерения ядерного магнитного резонанса (с высоким разрешением) и определены химические сдвиги для ферроцена и нескольких других π -циклопентадиенильных соединений⁶¹. Оказалось возможным различать π - и σ -циклопентадиенильные производные, поскольку первые дают протонный резонанс при больших полях, чем последние. Относительно большее диамагнитное экранирование протонов в кольцах $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ (1,5—3,2 частей на миллион относительно фенильных протонов в толуоле) может быть обусловлено скорее полями заполненных d -орбит металлов, а не высокой электронной плотностью у протонов кольц.

Измерения ядерного магнитного резонанса на широких линиях проведены для ферроцена¹⁰⁶; утверждается, что малая ширина линии (4,0 gs) при 273° К согласуется со свободным вращением или, по крайней мере, с интенсивным движением колец. Ширина линий уменьшается до 2,2 gs при 194° К (возможно, вследствие фазового превращения второго рода) и снова увеличивается до 4,2 gs при 77° К. В противоположность этому сообщению о минимуме около 194° К, авторы другой работы¹⁰⁷ указывают, что ширина линий и второй момент в интервале от 300 до 110° К остаются постоянными, свидетельствуя об отсутствии каких-либо заметных изменений строения; сильные сигналы при низких температурах (десятикратное возрастание отношения сигнал:шум при переходе от 190° до 110° К) были приписаны отчетливо выраженному уменьшению времени спин-решеточной релаксации, вероятно, вследствие процесса переноса электронов. Такая трактовка согласуется с хорошо известным термоизоморфизмом ферроцена, цвет которого изменяется от оранжевого при 200° К через желтый до бледно-желтого при 77° К.

Измерения ядерного магнитного резонанса проведены для твердых парамагнитных $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ ¹⁰⁸, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$, $-\text{Cr}$ и $-\text{Co}$, а также для циклопентадиенида марганца¹⁰⁹. Сдвиг протонного резонанса $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ на 0,032% в сторону более высоких полей приписывают наличию связей с переносом заряда между атомом металла и углеродными атомами кольца. Отрицательный заряд, имеющий спиновую поляризацию, противоположную поляризации иона никеля, передается от кольца к металлу. Положительная спиновая плотность, возникающая таким образом на атомах углерода, в свою очередь вызывает отрицательную спиновую плотность на протонах, которая и является причиной аномального протонного сдвига к более высоким полям. Наблюденный сдвиг заставляет предположить, что каждый неспаренный электрон в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ ~ 50% времени локализован на кольцах. Для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ наблюдалась сдвиги протонного резонанса к более низким полям. Это позволило предположить существование процессов переноса спинов, которые в этом случае оставляют отрицательную спиновую плотность на атомах углерода. Суммарная спиновая плотность на атомах углерода оценивается как +0,14 в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, —0,12 в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ и —0,06 в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$. Сдвиги в сторону более высоких полей в $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ меньше и сравнимы с объемными эффектами размагничивания. По утверждению Мак-Коннелла*, эти наблюдения над парамагнитными веществами несовместимы с предсказаниями ни одной из теорий о природе связей в соединениях $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ (см. раздел VIII, Б).

* На 133-м собрании Американского химического общества (Сан-Франциско, апрель 1958 г.).

7. Парамагнитный резонанс

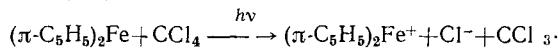
Хотя имеются указания¹⁰⁷ на существование сигналов парамагнитного резонанса у $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, никаких данных еще не опубликовано. Недавно описано⁵³ исследование парамагнитного резонанса $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$. В бензольном растворе найден *g*-фактор, равный 2,00 при сверхтонком изотропном расщеплении V^{51} , равном 77 мгц. Эта работа обсуждается в разделе VII, Б, 1.

8. Измерения краев полос поглощения рентгеновских лучей

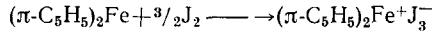
Этим методом исследованы многие соединения. Хотя и делались попытки истолковать результаты как показывающие полное заполнение свободных орбит металла с образованием конфигурации ионного газа, такое объяснение сомнительно. В разделе VIII этот вопрос разбирается более подробно; там же даны ссылки на литературу.

9. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях

Проведены многочисленные и несистематические измерения. В табл. 2 даны ссылки на исследования спектров растворов. Кроме того, описаны измерения на монокристаллах^{110 111}, но пока еще нет законченного теоретического истолкования спектров ни одного из этих соединений. Однако можно указать, что отмеченное ранее⁷³ отличие спектра ферроцена в четыреххлористом углероде от спектра в углеводородных или спиртовых растворителях (полоса при 325 мк, наблюдавшаяся в ионных растворителях, увеличивается по интенсивности и немного смещается в сторону меньших длин волн), было подробно изучено Брендом и Снеддоном⁷². Они показали, что новая полоса при 307 мк, не связанная с полосой при 325 мк в ионных растворителях, появляется в спектре ферроцена в галоидсодержащих растворителях и что это можно приписать переносу заряда при диссоциации:



Было действительно обнаружено, что ион феррицина образуется при стоянии растворов ферроцена в четыреххлористом углероде на свету. Спектральное поглощение, обусловленное переходом электрона, обнаружено в пергидролуглеродах и галоидных алкилах с низкими энергиями диссоциации связи С—Х. Ферроцен и йод не дают такого спектра, но было показано, что они находятся в тепловом равновесии, для которого были определены константы равновесия в бензole, хлороформе и дихлорметане:



Эта работа дала объяснение предыдущим наблюдениям^{75, 112} над реакцией ферроцена с йодом, согласно которым ферроцен не вступает в реакцию и может быть возвращен без изменения после одночасового кипячения с йодом в уксусной кислоте¹¹², и что добавление йода в любом количестве к раствору ферроцена дает черный порошкообразный осадок с эмпирической формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeJ}_{20}$. Кристаллизация этого вещества из ацетона дала $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeJ}_6$. Оба эти продукта при нагревании разлагаются на ферроцен в йод; вероятно, они являются смесями полигидридов феррицина.

Сравнение спектров поглощения иона феррицина в растворах, содержащих хлор-ион и перхлорат-ион, обнаружило отклонения от закона Бера⁷⁴, что было объяснено присутствием хлоридных комплексов, а именно $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeCl}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeCl}_2$. Возможно, что это и так, но отклонения от закона Бера могут быть также обусловлены хорошо известным гидролитическим разложением даже очень кислых растворов солей феррицина с образованием ферроцена и других продуктов разложения.

10. Инфракрасные и рамановские спектры

Поскольку было проведено отнесение полос, характерных для кольца $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$, замещенных колец $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$, групп $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ и т. п., инфракрасные спектры широко применяются для аналитического определения циклопентадиенильных производных. Эти данные весьма полезны при исследованиях органических производных ферроцена^{6, 113, 114}. Ссылки на инфракрасные спектры включены в табл. 2.

Только Липпинкотт и Нелсон провели^{71, 115, 116} всестороннее исследование ферроцена (см. также¹¹⁷), рутеноцена и никелоценса.

11. Термохимические данные

Измерены давление паров и теплота сублимации ферроцена, а также с использованием стандартной калориметрии в бомбе определены теплоты сгорания $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$. Упомянутые выше колебательные спектры позволили рассчитать и другие термодинамические константы¹¹⁶.

Имеющиеся данные и ссылки собраны в табл. 5.

Проведенные Кингтоном (имперский Колледж, Лондон) измерения удельной теплопроводности в интервале 17—300°К обнаружили переход при 164°К. Это может быть причиной того, что кристаллы ферроцена (и никелоценна) взрываются при охлаждении до 90°К (неопубликованные данные Уилкинсона, 1954 г.).

ТАБЛИЦА 5

Термодинамические свойства *

Ферроцен		Ницелоцен	
Теплота сублимации ⁷³ (тврд.)		16,81 ккал/моль	
Теплота испарения ⁷³ (жидк.)		11,3 ккал/моль	
Теплота плавления ⁷³		5,5 ккал/моль	
Нормальная т. кип. 230° ^{73**} ; тройная точка, 173° ⁷³			
Давление паров (жидк.) ⁷³ $\log p_{mm} = 7,615 - 2470/T$			
Давление паров (тврд.) ⁷³ $\log p_{mm} = 10,27 - 3680/T$			
Стандартная теплота образования тврд. ферроцена из элементов (теплота сгорания) ^{70,122}		$\Delta H_f^0 = 33,8$ ккал/моль	
Из спектроскопических данных для газообразного ферроцена получены следующие результаты ¹¹⁶ :		$\Delta H_f^0 = 50,61$ ккал/моль	
Данные о C_p^0 , $H^0 - E_0^0/T, -F^0 - E_0^0/T$ и S^0 от 298,16 до 1500°К см. ¹¹⁶		$\Delta F_f^0 = 75,97$ ккал/моль	
<i>Рутеноцен</i>		$\Delta S_f^0 = -85,07$ ккал/моль	
Данные о C_p^0 , $H^0 - E_0^0/T, -F^0 - E_0^0/T$ и S^0 от 298,16 до 1500°К см. ¹¹⁶		$\Delta H_f^0 = 57,5$ ккал/моль	
<i>Никелоцен</i>			
Стандартная теплота образования из элементов твердого никелоценна (теплота сгорания): ⁷⁰		$\Delta H_f^0 = 62,8$ ккал/моль	
Из спектроскопических данных для газообразного никелоценна получены следующие результаты ¹¹⁶ :		$\Delta H_f^0 = 79,61$ ккал/моль	
Данные о C_p^0 , $H^0 - E_0^0/T, -F^0 - E_0^0/T$ и S^0 от 298,16 до 1500°К см. ¹¹⁶		$\Delta F_f^0 = 103,80$ ккал/моль	
<i>Дибензолхром</i>		$\Delta S_f^0 = -81,10$ ккал/моль	
Стандартная теплота образования из элементов твердого $(C_6H_6)_2Cr$ (теплота сгорания):		$\Delta H_f^0 = 85,9$ ккал/моль	
<i>Циклопентадиений марганца</i>			
Теплота сублимации (тврд.) ³⁰		$\Delta H_f^0 = 21 \pm 8$ ккал/моль ¹²³	
Теплота испарения (жидк.) ³⁰		$\Delta H_f^0 = 51$ ккал/моль ¹²⁴	
Теплота плавления ³⁰			
Давление паров (тврд.) ³⁰ $\log p_{mm} = 10,58 - 3780/T$		17,3 ккал/моль	
Давление паров (жидк.) ³⁰ $\log p_{mm} = -5,93 - 2615/T$		12,0 ккал/моль	
		5,3 ккал/моль ***	

* Некоторые теплоты сублимации, опубликованные Кордесом и Шрайнером [Ztschr. anorg. allgem. Chem., 299, 87 (1959)], по-видимому, ошибочны, так как в использованных ими экспериментальных условиях уравнение Кнудсена неприменимо (Кингтон, частное сообщение).

** Согласно равновесным измерениям при перегонке Бrima (частное сообщение), данное в ⁷³ значение 249° ошибочно.

*** Ошибочные данные.

12. Обменные и радиохимические исследования

В водном этаноле в течение года никакого обмена между атомами железа ферроцена и ионами Fe^{2+} не происходит³⁰. Это наблюдение было подтверждено и, кроме того, показано, что обмен с переходом электрона между $10^{-4} M$ растворами ферроцена и иона феррициния при комнатной температуре полностью проходит за несколько секунд¹²⁵. Исследован также эффект Сциларда — Чалмерса при бомбардировке ферроце-

на нейтронами¹²⁵. В ферроцене удерживается $\sim 12\%$ образовавшегося Fe^{59} ; это количество может быть увеличено до $\sim 21\%$ нагреванием после бомбардировки. Отмечена зависимость от доли быстрых нейтронов; считают, что быстрые нейтроны отрывают от молекулы кольца $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$, образуя $\text{C}_5\text{H}_5^{\cdot}$ и другие органические радикалы. В более поздней работе¹²⁶ исследовано и обсуждено распределение Fe^{59} в облученном пикрате ферроцинина.

Хотя сам циклопентадиен быстро обменивается с D_2O в щелочных растворах, никакого обмена с ферроценом при обычных температурах нет¹²⁷. Изученный Липпинкотом и Нелсоном⁷¹ дейтероферроцен был получен действием $\text{Ca}(\text{OD})_2$ на ферроцен при высоких температурах, т. е. методом, используемым для дейтерирования бензола и других углеводородов.

13. Окислительно-восстановительные потенциалы

Имеющиеся данные и ссылки собраны в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Окислительно-восстановительные потенциалы

Реакция	E_{o} , В (относительно нормального электрода)		
	окислит.	восстановит.	ссылки на литературу
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{+} = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOH}^{+} \cdot \text{aq} + e$	-0,44	-0,44	59
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{+} = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{2+} \cdot \text{aq} (?) + e$		-0,32	59
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}^{?+} = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{OH})^{2+} (?)$		-0,44	59
		-0,71	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{+} + e$	+0,31*	+0,30	128
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe} = (\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^{+} + e$	+0,38*	+0,16	46
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru} = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}^{+} + e$	+0,26*	+0,22*	128
		+0,41	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co} (?) = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^{+} \cdot \text{aq} + e$		-1,16	128
$(\pi\text{-инденил})_2\text{Co} (?) = (\pi\text{-инденил})_2\text{Co}^{+} \cdot \text{aq} + e$		-0,6	77
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh} (?) = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}^{+} \cdot \text{aq}$		-1,53	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni} = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^{+} + e$	-0,08*	-0,21	70

* В 90%-ном этаноле (электролит — носитель).

Г. Некоторые химические свойства

1. Нейтральные соединения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$

Соединения Ti , V , Cr , Fe , Co и Ni растворимы в углеводородах и легко сублимируются в вакууме. Соединение титана термически неустойчиво и разлагается, не плавясь при $\sim 140^{\circ}$, а соединение никеля плавится при 173° с сильным разложением. На воздухе устойчив только ферроцен, другие соединения окисляются с различной скоростью: $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni} \ll (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V} < (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr} < (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$, причем работать с соединениями V , Cr и Ti необходимо в вакууме или в атмосфере инертного газа. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ умеренно стоек на воздухе, разлагаясь в течение дня или двух в твердом виде и несколько быстрее в растворе.

Действие различных реагентов на нейтральные соединения было рассмотрено в исследовании циклопентадиенида марганца³⁰; эти и некоторые дополнительные реакции представлены в табл. 7. Соединение $\pi\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ до некоторой степени сходно с циклопентадиенидами в том отношении, что оно легко образует различные аммиакаты и, кроме того, реагирует с хлористым железом в тетрагидрофуране, давая почти 50%-ный выход ферроцена, наряду с зелеными галоидсодержащими веществами, которые еще не охарактеризованы должным образом, но несомненно содержат только одно кольцо $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ на атом металла. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ также до некоторой степени ведет себя как ионное производное, образуя аммиакаты, как это наблюдается для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ и $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; при реакции с хлористым железом было получено небольшое количество ферроцена, но в основном прошло окисление до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{+}$. Позднее Скиннер и Саммер⁸⁷ также предположили, что $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ имеет отчасти ионный характер, но в отношении реакционной способности ионность этого соединения безусловно меньше, чем у $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$. Сообщалось¹²⁹, что $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ реагирует с TiCl_4 , давая $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$. Нейтральные соединения V , Mn , Co и Ni , реагируя либо с CO , либо с NO , также могут терять одно кольцо, давая карбонилы или нитрозилы (раздел IV, Б). После доказательства арома-

тической реакционной способности ферроцена⁵ была подробно изучена химия этого соединения; эти, по существу органические исследования не будут здесь обсуждаться. Ранние работы рассмотрены в обзоре Посона⁶; существует и более поздний обзор Рауши, Фогеля и Розенберга¹⁰.

Единственными другими нейтральными соединениями, для которых описаны⁸⁰ реакции ароматического замещения, являются $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}$; правда, было показано, что одно из наиболее устойчивых, моно- π -цикlopентадиенильных соединений, а именно $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (раздел IV) претерпевает реакции ароматического замещения. Возможно, что $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ реагировал бы так же в достаточно мягких условиях.

2. Производные M^{III}

Как отмечалось в разделе III, А, катионы этого типа ведут себя как большие ионы щелочных металлов, хотя простые соли их, в тех случаях, когда они известны, несомненно более склонны к гидратации, чем соли щелочных металлов, а ионы в растворе, вероятно, сильно гидратированы. Никаких исследований обменного распределения или попыток сравнить радиусы гидратированных ионов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$ · aq и ионов щелочных металлов еще не было предпринято, хотя эти эксперименты вполне осуществимы.

Ионы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$, $-\text{Rh}^+$, $-\text{Ir}^+$ и $-\text{Ru}^+$, по-видимому, вполне устойчивы в водном растворе. Ион $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ умеренно стоек в кислых растворах, но даже в этом случае он в значительной степени гидролизуется, давая ферроцен, и в конце концов разлагается. Ионы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ · aq и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^+$ · aq окисляются разбавленными кислотами и значительно легче окисляются на воздухе. Ион $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^+$ · aq термически неустойчив в растворе и тоже медленно разлагается при действии воздуха и быстро при действии оснований.

Единственными катионами, устойчивыми в щелочном растворе, являются кобальтовый, родиевый и иридевый, а их гидроокиси, которые были получены только в растворе, являются сильными основаниями, поглощающими двуокись углерода из воздуха, с образованием в растворе карбонатов.

Хотя большинство этих катионов хорошо охарактеризовано (правда, в некоторых случаях соли не были проанализированы), природа хромовых производных еще не установлена. Действие водных кислот на $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ дает цикlopентадиен наряду с темно-синим раствором (в 3–6 N HCl). По-видимому, находящиеся в воде вещества, в противоположность утверждению Посона⁶, не содержат $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}^+$; правда, имеются и несогласные с этим данные⁶³. Хотя указанные вещества не были должным образом охарактеризованы, выделение цикlopентадиена при действии кислот на $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ и тот факт, что его реакция с хлористым железом в тетрагидрофурановом растворе дает высокий выход ферроцена, четко указывают на потерю одного кольца C_5H_5 . Можно также отметить, что $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ реагирует с йодистым этилом, давая голубые кристаллы бициклического комплекса с галогеновым мостиком. Кроме того, при реакции $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ с ацетилацетонатом хрома выделено и охарактеризовано соединение¹³⁰, которое содержало только одно кольцо $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$, связанное с металлом (рис. 2).

Это соединение растворяется в 6 N HCl, давая темно-синий раствор, который, вероятно, является тем же самым, что и полученный из $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$. Растворенные в воде синие вещества можно окислить воздухом до желто-коричневого комплексного катиона, который, возможно, представляет собой производное Cr^{III} типа $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]^+$; можно отметить, что было охарактеризовано¹³¹ желто-коричневое, содержащее воду производное $[\text{бензил-}\text{Cr}^{III}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. Утверждалось⁶⁴, что действие избытка йода на $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ дает $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrJ}$, но эта работа еще не подтверждена; ввиду склонности других ионов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$ давать полийодиды, кажется несколько странным, что избыток йода в этом случае дает простой моноийодид. Кроме того, опубликовано сообщение⁶⁵ о получении черного комплекса $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}][\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO}_3)]$.

Вопрос о производных π -цикlopентадиенилхрома, кроме самого $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$, а также карбонильного и нитрозильного соединений (раздел IV), нуждается в дальнейшем изучении.

3. Производные M^{IV} и M^V

Были охарактеризованы простые ди- и тригалогениды ди- π -цикlopентадиенильных соединений Ti^{IV} , Zr^{IV} , V^{IV} , Nb^V и Ta^V . Как отмечалось в вводных параграфах, гидрооксипроизводные, несомненно, существуют, но они нуждаются в более подробном изучении. Гидролиз $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbBr}_3$ на воздухе дает оранжевое соединение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{OH})\text{Br}_2$.

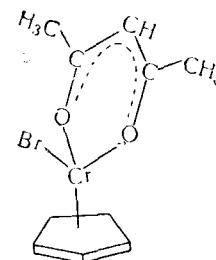


Рис. 2. Предполагаемое строение ацетилацетоната $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CrBr}^+$

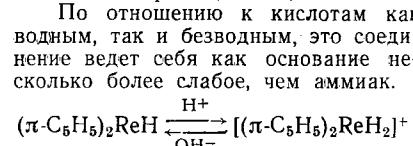
Единственными ди- π -цикlopентадиенильными производными молибдена и вольфрама являются гидриды (см. раздел III, Д), галогенид $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$, а также комплексные галогениды $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}]^+$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cl}_2]^+$ и $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}^{\text{V}}\text{Cl}_2]^+$, которые можно осадить большими анионами из кислых растворов.

Д. Некоторые отдельные соединения и частные вопросы

1. Ди- π -цикlopентадиенилгидриды Re^{III} , Mo^{IV} и W^{IV}

Хотя, исходя из общих химических свойств рения, можно было предполагать образование π -цикlopентадиенильного соединения, а не ионного производного, типа $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, единственным полученным до сих пор ди- π -цикlopентадиенилрениевым соединением является^{68,69} необычный гидрид $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$. Его получают действием боргидрида натрия на смесь NaC_5H_5 с ReCl_5 в тетрагидрофуране; гидрид может быть также получен с более низкими выходами простым нагреванием этой смеси без добавления боргидрида, причем источником водорода, вероятно, служит либо распад растворителя, либо цикlopентадиен, либо избыток цикlopентадиена в реагенте. Природа этого гидрида была убедительно доказана исследованием ядерного магнитного резонанса при высоком разрешении, которое обнаружило присутствие сильно диамагнитно-экранированного протона. Расщепление резонансных пиков и различие между гидридом и дейтерированым соединением $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReD}$, а также между катионами $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2^+$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReD}_2^+$, показало, что единственный протон не может находиться между атомом металла и π -цикlopентадиенильным кольцом (рис. 3, *a* или *3, б*), как предполагалось Лиором³², но должен быть расположен так, как показано на рис. 3, *в* – *3, е*.

По отношению к кислотам как водным, так и безводным, это соединение ведет себя как основание несколько более слабое, чем аммиак.



Кроме того, были получены простой галогенид $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2\text{Cl}$, который чрезвычайно легко растворяется, а также нерастворимые осадки, например, рейнекат.

Восстановлением боргидридом натрия продуктов реакции MoCl_5 и WCl_6 с $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ в тетрагидрофуране были получены желтые сублимраты, которые, как показали исследования ядерного магнитного резонанса⁶⁶, являются дегидридами $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$. В отличие от рениевого соединения, эти вещества не имеют основных свойств, но растворяются в разбавленных кислотах, давая раствор, содержащий катионы.

2. Арильные и метильные производные ди- π -цикlopентадиенилтитана

Реакцией литийарилов с $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ получен ряд арильных производных $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$; эти соединения приведены в табл. 2. Кроме того, было выделено⁶¹ термически очень нестойкое метильное соединение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$. Хотя следовало бы ожидать, что аналогичные алкильные или арильные производные можно получить и из $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbBr}_3$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaBr}_3$, попытки приготовить такие соединения еще не были описаны.

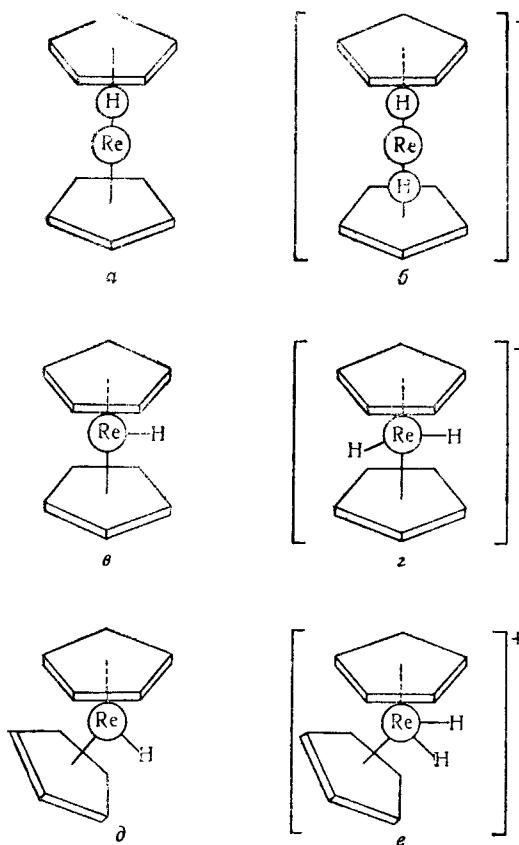


Рис. 3. Возможное строение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ и $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2]^+$

3. Алкилалюминийгалогениды ди- π -цикlopентадиенилтитана (III)

В связи с исследованиями низкотемпературной полимеризации этилена было выделено⁶⁰ соединение, отвечающее формуле $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. В предварительном сообщении описано рентгеноструктурное исследование этого соединения и найдено, что кольца $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ не параллельны друг другу, как в ферроцене, а расположены под углом (рис. 4).

Алкильные группы связаны с атомом алюминия, а атомы титана, алюминия и два мостиковых хлора образуют квадрат, причем оба расстояния $\text{Ti}^{\text{III}}\text{-Cl}$ и Al-Cl равны $\sim 2,5 \text{ \AA}$.

Считают⁶⁰⁻¹³³, что этот нерастворимый синий комплекс является активным катализатором гетерогенной полимеризации этилена. Он образуется при смешивании $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ с триэтилалюминием в углеводородных растворителях. Этот комплекс не так активен, как катализаторы Циглеровского типа.

Брэслай и Ньюбург¹³⁴ нашли более эффективную катализитическую систему, также с участием $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$. Они выделили упомянутый выше синий комплекс, но из смеси $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. Было показано, что свежеприготовленные растворы этих компонент в инертных углеводородах дают катализитическую систему, настолько же эффективную при полимеризации этилена, как и катализаторы Циглера. Кроме того, Брэслай и Ньюбург нашли, что пропускание небольшого количества кислорода в синий комплекс также повышает его активность. Полиэтилен, получающийся в этой гомогенной системе, более линеен и имеет более высокую температуру плавления, чем полиэтилен Циглера. Позднее были опубликованы более подробные исследования¹³⁵⁻¹³⁶.

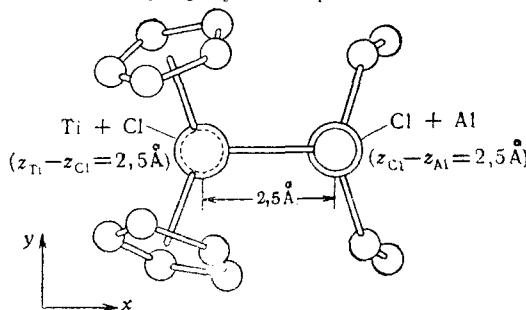


Рис. 4. Строение молекулы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ согласно рентгеновскому исследованию⁹⁶

4. Частные вопросы

а. Установлена токсичность ферроцена; его летальная концентрация на крысах 1000 мг на 1 кг живого веса, что можно сравнить с цифрой 17,5 мг для $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Были отмечены только слабые кумулятивные эффекты¹³⁷.

б. Ферроцен был использован в качестве катализатора окислительно-восстановительной полимеризации стирола¹³⁸; исследовано также влияние ди- π -цикlopентадиенильных производных на полимеризацию винильных соединений¹³⁹. Установлена сополимеризация транс-ферроценил-(β -фенил)-винилкетона с различными винильными соединениями и другими мономерами¹⁴⁰.

в. Одним из немногих применений ферроцена, описанных в технической литературе, является использование его в качестве катализатора сгорания топливных масел и твердых топлив. В бензинах ферроцен проявляет свойства антидетонатора, но образование окиси железа ограничивает его применение. Сообщалось об электролизе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$ в различных растворителях¹⁴¹.

г. Фишер кратко описал¹⁴² любопытное соединение с эмпирической формулой $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Co}_2$; оно образуется при реакции солей кобальтициния с цикlopентадиенидами, диамагнитно в твердом состоянии и парамагнитно в растворе; его дипольный момент равен нулю (табл. 4). До настоящего времени не было приведено никаких подробностей, и можно сказать, что природа этого соединения неизвестна.

* Возможно, что комплексы аналогичного строения присутствуют в легко окисляющихся растворах темно-синего цвета, полученных (Уилкинсон, неопубликованные наблюдения 1953 г.) при реакции тетрагидрофуранового или ацетонового растворов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с цинком, например,

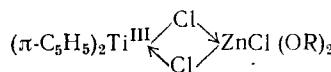


ТАБЛИЦА 7

Некоторые реакции соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$

M	Ti	V	Cr	Mn *	Fe	Co	Ni
Термическая устойчивость	разлаг. при $\sim 135^\circ$	устойчив до 300°	устойчив до 300°	устойчив до 300°	устойчив до 400°	устойчив до 250°	разлаг. при 173°
H_2O (без воздуха)	нераствор.	нераствор.	слабое действие	выделяет $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{Mn}(\text{OH})_2$	нераствор.	нераствор. очень слабо окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$	нераствор.
3N HCl	окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOH}^+$	окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^+$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{2+}$	дает $\text{C}_5\text{H}_6 +$ синий раствор	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{Mn}^{2+}$	нераствор.	слабо окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$	нераствор.
2-3N HNO_3	окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ + $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOH}^+$ + разлож.	окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^+$ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{2+}$ + разлож.	разложение + некотор. кол-во C_5H_6	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{Mn}^{2+}$	окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$	окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$	окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^+$ + разлож.
Жидкий NH_3	не раствор.	дает аммиакаты	дает аммиакаты	дает аммиакаты	не раствор.	не раствор.	не раствор.
FeCl_2 в тетрагидрофуране	не реагирует	окисл. до катионов, следы ферроцена	40%-ный выход ферроцена + зеленый раствор	100%-ный выход ферроцена		окисл. до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$	не реагирует

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

M	Ti	V	Cr	Mn*	Fe	Co	Ni
CO (100—200 атм., 50—200°)		$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$ $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	не реагирует	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
NO (1 атм)		разлаг.	$\xrightarrow[\rightarrow\text{C}_5\text{H}_5]{\text{HCl}} \text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3$	не реагирует		$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{NO})$
J_2			$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CrJ} (?)$		$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeJ}_n$ (черный)		
Br_2 (в CCl_4)					зеленый взрывчат. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+\text{Br}_3^-$ (на холоду) и цикло- C_5Br_6 (при нагревании)	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+\text{Br}_3^-$	
Цвет в петролейном эфире	зеленый	малиновый	багряно-красный	умеренно растворим	оранжево-желтый	малиново-красный	зеленый
Цвет в тетрагидрофуране	зеленый	малиновый	синевато-красный	желтовато-янтарный	оранжево-желтый	малиново-красный	зеленый

* В отличие от $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ не реагирует с CO_2 .

Е. Хлорид три- π -цикlopентадиенилурана (IV)

Это соединение пока является единственным известным случаем, когда три π -цикlopентадиенильных кольца связаны с одним атомом металла⁸². Оно очень легко окисляется кислородом воздуха, но растворяется в свободной от воздуха воде, образуя желтые растворы, которые, как и ди- π -цикlopентадиенильные катионы, дают с большими анионами нерастворимые осадки. Отнесение его к π -цикlopентадиенильным соединениям основано на том, что оно не реагирует с хлористым железом даже при кипячении в тетрагидрофуране в течение недели и не взаимодействует с малеиновым ангидридом.

Выдвинутое для этого иона строение (рис. 5) аналогично предложенному для трицикlopентадиенидов лантанидов, за исключением различия характера связи, который обсуждается в разделе VIII, Б, 3.

IV. МОНО- π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КАРБОНИЛЫ, НИТРОЗИЛЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

А. Общие замечания

С тех пор, как Уилкинсон⁶³ впервые получил карбонилы бициклических цикlopентадиенильных соединений молибдена и вольфрама, был описан ряд соединений различного типа, содержащих только одно кольцо $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ на атом металла (см. табл. 8 и рис. 6). Их можно классифицировать следующим образом: 1) π -цикlopентадиенильные

карбонилы и нитрозилы металлов, например, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$; 2) галогениды или другие соли, гидриды, алкилаты или арилаты и т. п. π -цикlopентадиенильных карбонилов или нитрозилов металлов, например: $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SCN}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; бициклические π -цикlopентадиенильные карбонилы металлов, например, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$; 4) олефиновые π -цикlopентадиенильные соединения металлов, например, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_6$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_6)$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$; 5) галогениды π -цикlopентадиенильных соединений металлов, внутрекомплексные соединения и пр., например, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CrBr}$ -ацетилацетонат.

Все соединения классов (1) — (4) диамагниты, и их формулы могут быть весьма просто классифицированы по правилам, очень сходным с принятymi для самих карбонилов металлов^{55, 143}. В качестве эмпирического рабочего правила можно принять, что атом металла достигает конфигурации инертного газа. Следует предположить, что окись углерода, ион NO^+ и олефиновая связь дают два электрона, окись азота — три электрона, а водород, галогены, алкильные группы и т. п. — один электрон. Если радикал C_5H_5 даёт пять электронов, то в таком случае, если исходить из нейтрального атома металла, выполняется правило конфигурации инертного газа. Можно считать, однако, что радикал C_5H_5^+ даёт только один участвующий в связи электрон (см. раздел VIII, Б); тогда справедливо правило «четырнадцать электронов»¹⁴³. Оба этих представления являются просто удобными формальными приемами и помогают предсказывать новые соединения³², но не могут рассматриваться как обязательно подтверждающие какой-либо взгляд на электронные структуры (см. раздел VIII).

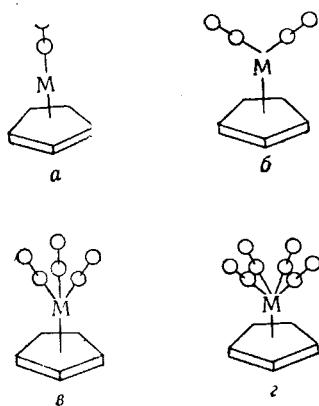


Рис. 6. Структуры, предложенные¹⁴³ для некоторых цикlopентадиенильных карбонилов и нитрозилов:
 а — $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$;
 б — $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$;
 в — $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$;
 г — $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$

существующий в связи электрон (см. раздел VIII, Б); тогда справедливо правило «четырнадцать электронов»¹⁴³. Оба этих представления являются просто удобными формальными приемами и помогают предсказывать новые соединения³², но не могут рассматриваться как обязательно подтверждающие какой-либо взгляд на электронные структуры (см. раздел VIII).

Б. Методы получения

Перечисленные выше типы соединений были получены самыми разнообразными путями, ссылки на получение отдельных соединений даны в табл. 8. Приведенные схемы реакций дают некоторое представление об использованных методах.

ТАБЛИЦА 8

Мэло- π -цикlopентадиенильные соединения

Соединение	Т. пл., °С	Цвет	Ссылки на литературу		
			получение	ИК-спектр	УФ-спектр
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$	~185 (разл.)	IV группа желт. призмы	129	129	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	138 (разл.)	V группа оранжево-розовые кристаллы	32, 62, 143	143, 144	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{Na}_2[\text{K}_2]$?		54		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$	сублим.	черные кристаллы	118		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CrBr}$ -ацетилацетонат	190 (разл.)	VI группа темно-зеленые кристаллы	130		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$	57—58 ⁶⁵ ; 57, 5 ⁵⁵	желтые кристаллы	32, 61 * 65,		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$	—	желтые кристаллы	61	61	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$	67—68	оранжевые кристаллы	145		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$	разл. ~140	зеленовато-желтые кристаллы	61, 146	146	
Br	140, 4—141	темно-коричневые кристаллы	61, 146	146	
J	149—151	черные кристаллы	61		
CNS	165 (разл.)	зеленые кристаллы	146	146	
CH ₃	82, 2—83, 2	темно-зеленые кристаллы	61 *	61	61
CH ₂ Cl		зеленые кристаллы	61	61	
C ₂ H ₅	масло	зеленый	61	61	
C ₆ H ₅	масло	зеленый	61	61	
$\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$	66, 5—67, 2	коричневые кристаллы	61 *	61	
		желтый	146	61	61
[$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{H}_2\text{O}$] ⁺ и соли	163—168 (разл.)	сине-зеленые кристаллы	32, 65, 147		
[$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{I}_2$] ^{**}	?	желтый порошок	147		
[$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Hg}$?	фиолетово-коричневый	147		
[$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Hg}$][$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$]	190—193 (разл.)	коричнево-черный	147		
[$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Hg}$][$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$]	215—216 (разл.)	зеленые кристаллы	147		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	54 ⁴⁷	бледно-желтые кристаллы	32, 61 * 147	61	
Cl	разл. 145	красные кристаллы	61	61	

ТАБЛИЦА 8 (продолжение)

Соединение	Т. пл., °С	Цвет	Ссылки на литературу		
			получение	ИК-спектр	УФ-спектр
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}$	150—151	красные кристаллы	61	61	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$	134—134,5	темно-красные кристаллы	61	61	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$	124 (разл.)	желтые кристаллы	61 *	61	61
C_2H_5 изо- C_3H_7	77,5—78,5 (разл.)	желтые кристаллы	61 *	61	61
Na	29—30	желтые кристаллы	61 *	61	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$	85,2—85,7	белый порошок	61, 145	61	
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ **	215—217	оранжевые кристаллы	61, 63	63, 144	
$[\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$	146—147 (разл.)	малиновые кристаллы	46	46	
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$		малиновые кристаллы	7		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$	69	желтый порошок	32, 61 * 147	61	
CH_3	144—145,3	лимонные кристаллы	61 * 147	61	61
C_2H_5	93,0—93,5	лимонные кристаллы	61 * 147	61	61
Na		желтые кристаллы	61, 147		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$	105—107	белый порошок	145		
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$	240—242 (разл.)	оранжевый	63	63, 144	
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$		малиновый	147		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	76,8—77,1	желтый порошок	32, 143, 148	143	61 *
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	1,7—2,0 ⁴⁶ ,***;	желтые кристаллы	32 *, 46	46	
$\pi\text{-инденил-}\text{Mn}(\text{CO})_3$	т. кип. 112°/10 мм				
$\pi\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	50—51	оранжевые кристаллы	32		
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{NO}]^{+}\text{-aq}$	39,5—40,0	желтый	149	149	
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{NO}]_2\text{PtCl}_6$		желтый	143		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{NO})_2\text{Mn}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NO}$	разл. ~170	желтые кристаллы	143	143	
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{S}_2]_x$	разл. > 100	малиново-черные кристаллы	146	146	61
$\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$	104—105	черные кристаллы	150	150	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_6)$	111—112	белый	151 *, 152	151 *, 152	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_6)$	95—96	очень бледно-желтый	151, 153	151 *	
		белый	151	151 *	

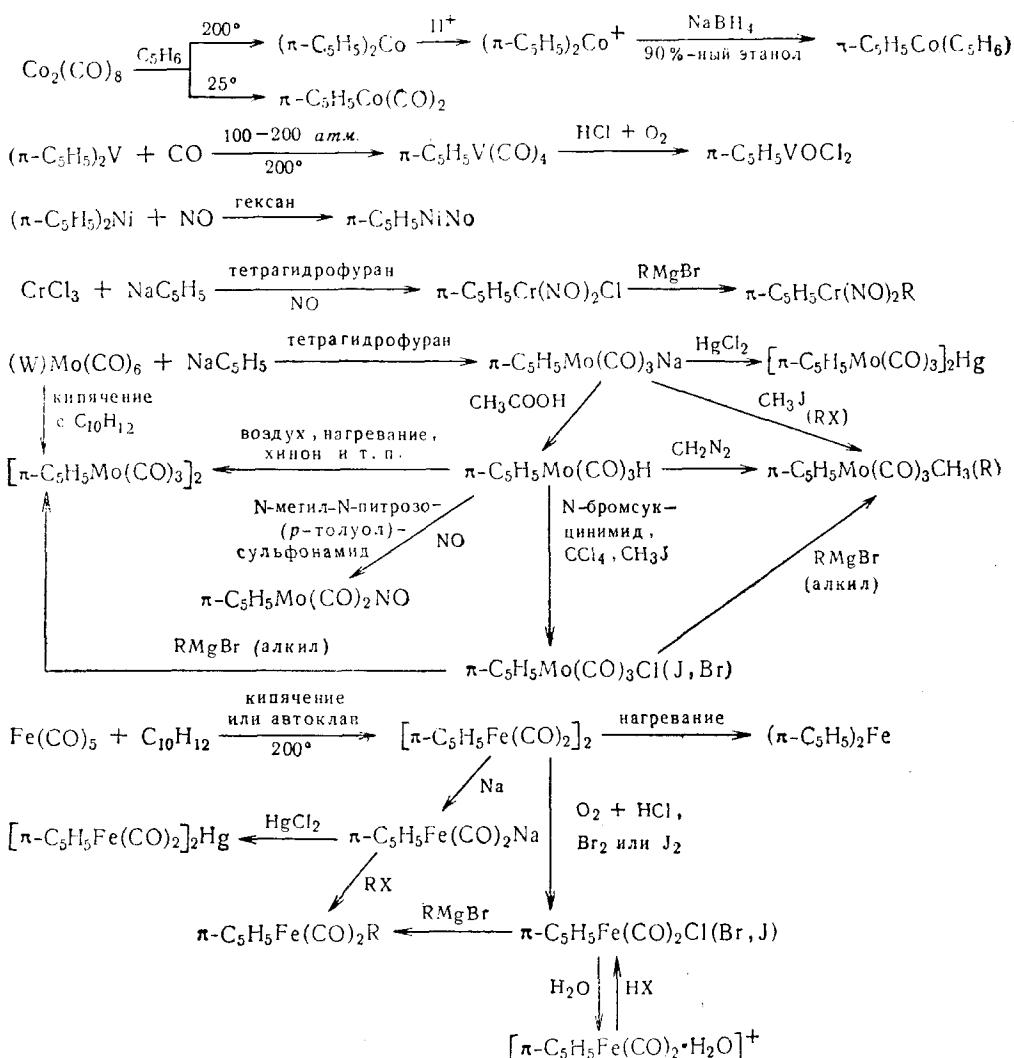
ТАБЛИЦА 8 (продолжение)

Соединение	Т. пл., °С	Цвет	Ссылки на литературу		
			получение	ИК-спектр	УФ-спектр
VIII г р у п п а					
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$	разл. 87	красные кристаллы	143	143	
Br	105—107	темно-красные кристаллы	154		
J	119—120 (разл.)	черные кристаллы	61, 146	146	
CN	разл. 120	желтые кристаллы	143		
CH ₃	78—82	карамельные кристаллы	61*	61	61
C ₂ H ₅	масло	карамельный	61	61	
C ₆ H ₅	26—30	карамельные кристаллы	61	61	
$\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	46	оранжевые кристаллы	61*, 155	61	61
Si(CH ₃) ₃	70	оранжево-желтые кристаллы	156	156	
Na		светло-желтый порошок	61, 157		
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}_2\text{O}]^+$ ·aq		желтый	61, 143		
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	194	красно-малиновые кристаллы	143, 154	143	
$[\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	98—99	ярко-красные кристаллы	46	46	
$[\pi\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	61—62 (разл.)	малиновые кристаллы	158	158	
$[\pi\text{-инденил-Fe}(\text{CO})_2]_2$	198 (разл.)	коричнево-малиновые кристаллы	158	158	
$[\pi\text{-тетрагидроинденил-Fe}(\text{CO})_2]_2$	149 (разл.)	малиновые кристаллы	158	158	
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$	разл. 80—90	золотистый	157		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$	—22 (т. кип. 75/22 мм; 140/810 мм)	темно-красный	143, 159	143, 144	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6)$	98—99	вино-красные кристаллы	66	66*	
$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)$	—10 (т. кип. 50/10 ^{—3} см)	вино-красные масло и кристаллы	66	66*	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_6)$	121—122	оранжево-желтые кристаллы	66	66*	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (циклооктадиен-1,5)	108—108,5	желтые кристаллы	160		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$	—41 (т. кип. 49/27 мм; 144/715 мм)	темно-красный	143*, 145	143, 144	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{J}$	разл.>20	черно-фиолетовый	161		
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$	разл.~139	малиново-красный	161		
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$		темно-зеленый	161		
$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Co}_2$?	красный	142		

* Кроме того, даны измерения ядерного магнитного резонанса.

** Первоначально этому соединению была приписана ¹⁴² формула $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}_2(\text{CO})_6$, как и в случае молибденового аналога ⁴⁷; позднее эти формулы были исправлены ^{61, 65}.

*** В работе ⁸² даны т. пл.—0,75°; $n^{22}=1,5873$; $d_{20}=1,3942$; давление пара 8 мм/100°, 370,6 мм/200°, т. кип. 106°/12 мм. Как показано в работе ⁴⁶, необходимо тщательное разделение C_5H_6 и C_6H_6 .



В. Особенности строения

Структуры моноциклических соединений, простых карбонилов, нитрозилгалогенидов, алкильных соединений и т. п. крайне просты: группа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ связана с металлом как, например, в ферроцене, а другие лиганды или группы расположены по противоположную сторону атома металла, причем геометрия соединения зависит, конечно, от его формулы (рис. 7).

Исследования инфракрасных спектров многих из этих соединений показали, что (как и следовало ожидать), если группа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ свободно вращается вокруг оси, связывающей металл с кольцом, как в ферроцене, то между этой группой и другими лигандами, связанными с металлом, имеется лишь незначительное взаимодействие. Соответственно расположение лигандов можно установить из рассмотрения симметрии этих групп^{46, 144}.

Никаких рентгеноструктурных данных по моноциклическим π -цикlopентадиенильным соединениям до сих пор не опубликовано, однако Марш и Бернхт в частном сообщении (цитировано в¹⁰⁷) отмечают, что строение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ является таким, как на рис. 6, в, что подтверждается* и инфракрасными спектрами^{143, 144}. Как было найдено для соединений металлов VI группы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{R}$, число частот валентных колебаний связи C—O зависит⁶¹ от природы R. При R=H или CH₃ наблюдались только две полосы, а в случае R=Cl, Br и J—три. Хотя можно было бы считать, что это

* Микроволновые спектры также подтверждают⁴⁵, что предполагаемая структура относится к типу симметричного волчка.

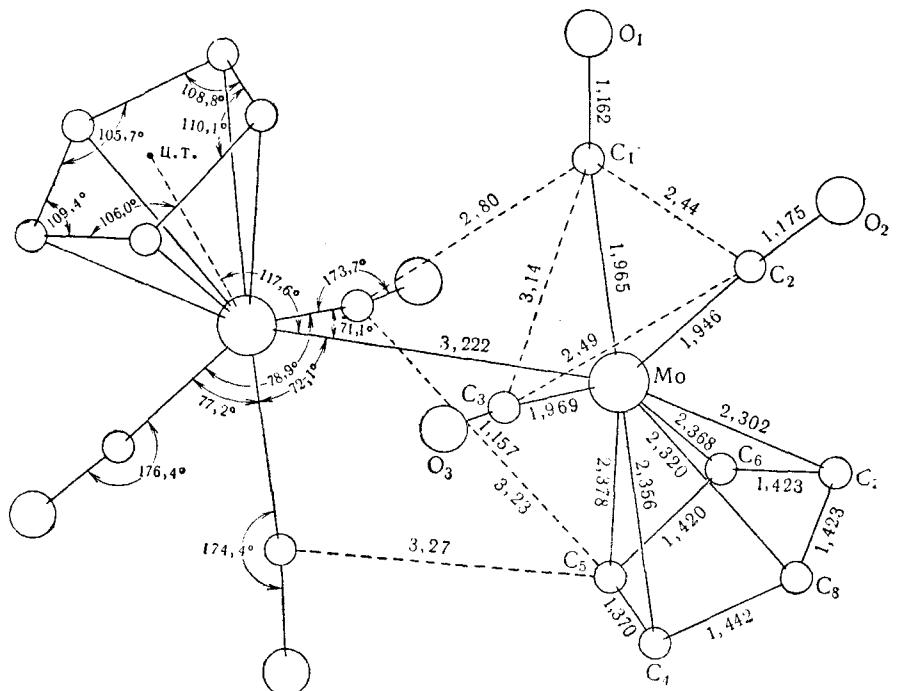


Рис. 7. Строение $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ по данным Уилсона и Шомейкера⁹⁹ (ц. т. — центр тяжести кольца).

указывает на другую структуру, причем CH_3 и H находятся на оси C_{3v} , отсутствие третьей полосы $\text{C}-\text{O}$ возможно обусловлено, в частности, перекрыванием полос (поскольку в случае галогенов расстояние между полосами сокращается по мере понижения электроотрицательности). Ранние представления о строении бициклических карбонилов π -циклопентадиенилмolibдена и вольфрама ^{63, 143} ошибочны, так как проведенное Уилсоном и Шомейкером рентгеновское исследование обнаружило связь метал — метал ^{98, 99}. Строение молибденового соединения в кристалле показано на рис. 7.

Бициклическое производное железа $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO}_2)]_2$, по-видимому, представляет собой пример соединения, строение которого в кристалле и в растворе (свободная молекула) различно. Инфракрасные спектры заставляют считать ¹⁴³, ¹⁴⁴, что в молекуле присутствуют как мостиковые, так и немостиковые группы CO, но число колебаний связи C—O не согласуется с наличием в молекуле центра симметрии. Предварительное рентгеновское исследование ⁹⁸, ¹⁵⁴ показало, что в кристалле молекула все же имеет центр симметрии. Строение молекулы, найденное Миллсом ¹⁰⁰ при более подробном анализе, показано на рис. 8. Здесь также имеется связь металл — металл наряду как с мостиковыми, так и с немостиковыми группами CO. Расстояние от металла до кольца (2,12 Å) больше, чем в ферроцене, и сравнимо с наблюдаемым в ди-(π -инденил)-железе. И действительно, как ди-(π -инденил)-железо, так и этот карбонил обладают более низкой и сравнимой устойчивостью. Однако позднейшие исследования инфракрасных и рамановских спектров ¹⁶³ определенно свидетельствуют о том, что в растворе молекула не может иметь центра симметрии, что соответствует первоначальным взглядам.

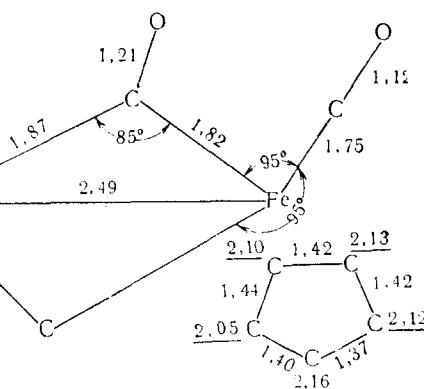


Рис. 8. Строение $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ по данным Мидлса¹⁰⁰

Микроволновой спектр $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{NO})$ показал¹⁰², что его строение такое же, как предполагалось первоначально¹⁴³ (рис. 3), причем система Ni—N—O линейна и ее ось симметрии перпендикулярна плоскости кольца $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$, расстояние C—Ni = $2,107 \pm 0,001$ Å несколько меньше, чем в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, а малое расстояние Ni—N = $= 1,676 \pm 0,02$ Å указывает на значительную кратность связи Ni—N, как и во многих других комплексах переходных металлов с окисью азота¹⁶⁴.

Г. Некоторые особые соединения

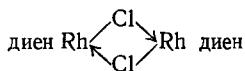
1. Производные, содержащие алкилы и арилы

За исключением хорошо известных алкильных и арильных соединений титана и платины (см. обзор¹⁶¹), а также упомянутых выше фенильных производных ди- π -цикlopентадиенилтитана, первой обширной группой соединений переходных металлов с локализованными связями металл — углерод, явилась группа соединений, полученных из π -цикlopентадиенильных карбонилов и нитрозилов. Эти алкильные и арильные производные были синтезированы тремя методами; а) реакцией $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ с диазометаном^{61, 147}; б) реакцией карбонильных или нитрозильных галогенидов с реагентом Гриньяра⁶¹; в) реакцией натриевой соли карбонилсодержащего аниона с галоидными алкилами или арилами⁶¹ (ср. схему на стр. 864). Кроме того, методом (б) были получены соединения, в которых алкильные или арильные группы замещены группой $\delta\text{-C}_5\text{H}_5$ (см. раздел V), а методом (в) синтезировано¹⁵⁶ trimetilsilyльное соединение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; несомненно, можно получить много аналогичных производных с другими металлами и группами R.

На основании инфракрасных и ультрафиолетовых спектров, а также спектров ядерного магнитного резонанса алкильных и арильных производных Пайпер и Уилкинсон однозначно доказали присутствие локализованных связей металл — углерод⁶¹.

2. Производные олефинов

Реакцией треххлористого родия с циклооктадиеном-1,5 получен бициклический олефиновый комплекс с галогеновыми мостиками, который при взаимодействии с цикло-



пентадиенидом натрия дал комплекс π -цикlopентадиенилродия с циклооктадиеном-1,5¹⁶⁰ (рис. 9). Учитывая, что двойные связи олефина дают по два электрона каждая, можно видеть, что формально это соединение является аналогом $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$.

Восстановление ионов кобальтициния и родициния $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$ боргидридом натрия в водном этаноле приводит⁶⁶ к соединениям формулы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{C}_5\text{H}_6)$, в которых одно кольцо $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ восстановлено до цикlopентадиенового кольца. Строение, приписанное этому соединению (рис. 10) подтверждено инфракрасными спектрами и исследованиями ядерного магнитного резонанса при большом разрешении. При действии на родиевое соединение кислотой частично регенерируется ион родициния, но, кроме того, образуются водород и C_5 -олефин; реакция с четыреххлористым углеродом в некоторой степени также приводит к переходу водорода из метиленовой группы с образованием хлорформа. При реакции $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ с CH_3J образуется⁶⁶ соединение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)^*$.

Имеются данные, что в этом случае метиальная группа замещает тот водород метиленовой группы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6)$, который наиболее близок к атому Co.

Реакция $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ (раздел III, Д, 1) с окисью углерода под давлением при температуре $\sim 100^\circ$ приводит к соединению с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$; без каких бы то ни было экспериментальных оснований Фишер и Вирцмюллер предположили для него строение, показанное на рис. 11, a; здесь кольцо $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ (раздел V) и протон [как

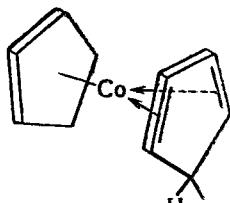
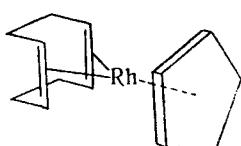


Рис. 9

Рис. 9. Предполагаемое строение комплекса π -цикlopентадиенилродия с циклооктадиеном-1,5

Рис. 10. Предполагаемое строение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6)$ подразумевает, что никакой особой взаимной ориентации обоих колец не имеется

температура $\sim 100^\circ$ приводит к соединению с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$; без каких бы то ни было экспериментальных оснований Фишер и Вирцмюллер предположили для него строение, показанное на рис. 11, a; здесь кольцо $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ (раздел V) и протон [как

* Аналогичные продукты образуются и при реакциях с CF_3J , CCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и т. п.^{66, 166}.

и в самом $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ связаны с металлом¹⁵³. Однако исследование инфракрасных спектров и ядерного магнитного резонанса, проведенное Грином и Уилкинсоном¹⁵¹, однозначно показало, что действительное строение этой молекулы таково, что с металлом связана циклопентадиеновая группа, но в противоположность упомянутым выше производным кобальта и родия, только одной двойной связью (рис. 11, б).

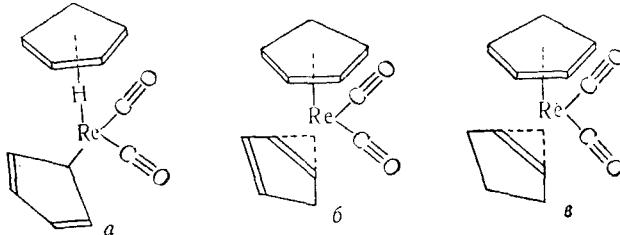


Рис. 11. Возможные структуры $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$: а — строение, предложенное Фишером и Вирцмюллем¹⁵³, б — строение, предложенное на основе различных экспериментальных данных Грином и Уилкинсоном¹⁵¹; в — строение продукта восстановления (б) согласно данным Грина и Уилкинсона¹⁵¹

Эта точка зрения была, кроме того, подтверждена катализитическим гидрированием соединения (б) до соединения (в) (рис. 11) без изменения основных особенностей структуры.

3. Другие производные

Очень чувствительный к воздействию воздуха ацетилацетонат бромида π -цикlopентадиенилхрома был упомянут выше (раздел III, Г, 2). Другими соединениями, строение которых еще не вполне выяснено, являются полимерный нитрозилсульфид¹⁶⁰ $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{S}_2]_x$ и не полностью охарактеризованное¹⁴⁹ соединение $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Co}_2$. Установлено¹⁶¹, что реакция $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ приводит к бициклическому диамагнитному соединению $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$. При действии йода на это соединение образуется реакционноспособный йодид, а восстановление амальгамой натрия дало $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2(\text{CO})_2$. Установлено, что как бициклические, так и трициклические соединения имеют частоты валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в области мостиковых структур. Предложено строение трициклических соединений, хотя никаких доказательств для этих структур не получено.

Описан¹¹⁸ устойчивый зеленый оксихлорид $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$, полученный при действии соляной кислоты и воздуха на $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$.

4. Применение

В патентах^{32, 167} и различных технических публикациях утверждалось, что трикарбонил метилцикlopентадиенилмanganese является хорошим антидетонатором и присадкой для углеводородных топлив. Хотя, по-видимому, нет никаких упоминаний о таком использовании бициклического карбонила $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, он, возможно, окажется катализатором процесса гидроформилирования, аналогично октакарбонилу кобальта. Это предположение, по-видимому, разумно, так как гидрид $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$, выделенный в виде желтой жидкости при восстановлении $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ боргидридом натрия (Грин и Уилкинсон, неопубликованная работа), по своим реакциям сходен с $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

V. σ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТАЛЛОВ

Хотя цикlopентадиениды известны много лет, первыми металлоорганическими соединениями с цикlopентадиенильной группой, соединенной локализованной связью металла — углерод, которые были охарактеризованы, являются соединения кремния¹⁶⁸, непредельный характер этих производных доказывается образованием аддуктов при действии малеинового ангидрида.

Возможность σ -связи группы C_5H_5 с переходным металлом впервые обсуждалась Уилкинсоном и Пайером в связи с соединениями $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ¹⁴⁹, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ¹⁶⁹ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3$ ¹⁴⁶. Соединение меди было первоначально получено Ван-Пески и Мельсеком¹⁷⁰, это соединение является первым цикlopентадиенильным соединением переходного металла, которое было синтезировано необычной реакцией закиси меди со смесью цикlopентадиена и триэтилfosфина, хотя эти авторы и приписали ему непра-

вильную формулу. Несмотря на то, что спектры и химические реакции дали некоторые доказательства присутствия группы $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ во всех трех приведенных выше соединениях, а соединению марганца была приписана формула, показанная на рис. 12 (чтобы объяснить инфракрасные спектры и диамагнетизм этого соединения, с одним из атомов Mn связаны как σ -, так и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольца), доказательство не было однозначным.

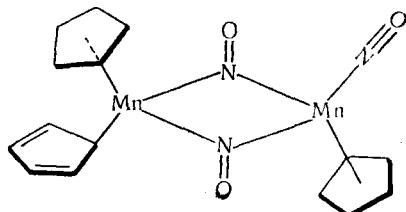


Рис. 12

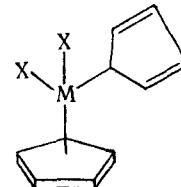


Рис. 13

Рис. 12. Строение $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3$, предложенное Пайпером и Уилкинсоном¹⁴⁶Рис. 13. Строение $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{NO})_2$, предложенное Пайпером и Уилкинсоном⁶¹

Последующие исследования ядерного магнитного резонанса⁶¹ медного и ртутно-го соединений наряду с соединениями, о которых будет идти речь ниже, подтвердили присутствие в них колца $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$. Положение прояснилось благодаря синтезу других соединений, содержащих как σ -, так и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольца. Холлем и Посон¹⁵⁵ описали соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$, которому они приписали ядро ферроцена с двумя дополнительными группами CO, связанными с металлом; однако такую структуру было бы весьма трудно примирить с предположением о стремлении атома металла приобретать оболочку инертного газа. Это соединение железа и изоэлектронное соединение хрома $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{NO})_2$ были независимо получены Пайпером и Уилкинсоном^{61, 171}. Инфракрасные спектры этих соединений имеют много частот в области валентных колебаний связи C—H в противоположность единственному четкому пику для соединений, содержащих колца $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$; кроме того было показано, что эти соединения реагируют с малениновым ангидридом; в соответствии с этим им была приписана¹⁷² формула, показанная на рис. 13. Позднее исследования ядерного магнитного резонанса, проведенные Пайпером и Уилкинсоном⁶¹, однозначно показали присутствие двух явно различных групп протонов, причем резонанс для одной из них находится в той же самой области, что и резонанс других соединений, содержащих группу $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$. Второй резонансный пик в области более низких полей относительно пика для $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ был приписан протонам колца $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$. Интересно отметить, что хотя для пика $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ можно было бы ожидать тонкой структуры, наблюдается только одна резонансная линия; несмотря на предложенное объяснение⁶¹, причина этого явления все же не вполне ясна.

Это доказательство наличия σ -связи в $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2$ было затем принято Посоном и Холлем¹⁷², которые получили дополнительное химическое подтверждение, выделив два изомера с бензильным остатком как в колыце $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$, так и в колыце $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$, тогда как их первоначальная формула допускала существование только одного изомера, а также обнаружив быстрый гидролиз этого соединения соляной кислотой.

Соединения, которые, как полагают, содержат колца $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$, связанные с атомом металла, приведены в табл. 9. Для некоторых из них [а именно для $(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}$ и $(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$] найдено, что они в соответствии с таким строением имеют дипольные моменты (табл. 4). Однако опубликовано краткое сообщение¹⁷⁶ о том, что инфракрасные спектры растворов этих соединений свинца и олова очень сходны со спектрами ферроцена или никеллцепена. Это наблюдение, по-видимому, противоречит вышеупомянутым данным дипольных моментов. Исследования инфракрасных спектров $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ (Дейв, Эванс и Уилкинсон) подтвердили сходство со спектрами ферроцена в области NaCl ; измерения ядерного магнитного резонанса дали только единственный протонный пик. Упомянутые дипольные моменты были также подтверждены измерениями в бензоле и сероуглероде. Эти молекулы, возможно, являются сэндвичевыми, но с непараллельными колыцами.

Имеется упоминание¹⁷⁸ и о соединениях $(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Bi}$, —As и —Sb, но без всяких подробностей.

Позднее был получен ряд производных идена и флюорена с σ -связями; они приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

σ-Циклопентадиенильные соединения

Соединение	Т. пл., °С	Цвет	Ссылки на литературу		
			Получение	ИК-спектр	УФ-спектр
Переходные металлы					
σ-C ₅ H ₅ Cr(NO) ₂ π-C ₅ H ₅	66,5—67,2	коричневые кристаллы	61	61	61
σ-C ₅ H ₅ Mn ₂ (NO) ₃ (π-C ₅ H ₅) ₂	разл.>100	малиново-черные кристаллы	146	146	61
σ-C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ π-C ₅ H ₅	46	оранжево-красные кристаллы	61, 155*, 172	61	61, 172
σ-бензил-C ₅ H ₄ Fe(CO) ₂ π-C ₅ H ₅	масло	красный	172	172	
σ-C ₅ H ₅ CuP(C ₂ H ₅) ₃	127—128	белый	169**	169	169
Непереходные металлы					
σ-C ₅ H ₅ HgCl (?)		бледно-желтый	15, 174		
(σ-C ₅ H ₅) ₂ Hg	83—85 (разл.)	бледно-желтый	169**	169	169
σ-инденил-HgBr	118	бесцветный	175		
(σ-C ₅ H ₅) ₂ Sn	104,5	белый	176	176	
σ-C ₅ H ₅ Sn(C ₆ H ₅) ₃	130—131	желтый	176		
(σ-C ₅ H ₅) ₂ Sn(C ₆ H ₅) ₂	105—106	желтый	176		
(σ-C ₅ H ₅) ₃ SnC ₆ H ₅	64—65	желтый	176		
(σ-C ₅ H ₅) ₄ Sn (?)	71—73	желтый	176		
σ-инденил Sn(C ₆ H ₅) ₃	129—130 ¹⁷³	бледно-желтый	49, 173		
(σ-инденил) ₂ Sn(C ₆ H ₅) ₂	108—110 ¹⁷³ , 117 ⁴⁹	бледно-желтый	49, 173		
(σ-инденил) ₄ Sn	215	бледно-желтый	49		
(σ-флюоренил)Sn(C ₆ H ₅) ₃	129—130	бесцветный	49		
(σ-флюоренил) ₂ Sn(C ₆ H ₅) ₂	179	бесцветный	49		
(σ-флюоренил) ₃ SnC ₆ H ₅	269	бесцветный	49		
(σ-флюоренил) ₄ Sn	~290	бесцветный	49		
(σ-флюоренил)Sn(C ₆ H ₅) ₂ Cl	140—141	бесцветный	49		
(σ-флюоренил) ₂ Sn(C ₆ H ₅)Cl	143	бесцветный	49		
σ-(2-диметиламинофлюоренил)Sn(C ₆ H ₅) ₃	151	бесцветны	49		
(σ-C ₅ H ₅) ₂ Pb	разл.~140	желтый	34, 176	176	
(σ-флюоренил) ₂ Pb	238—244	бесцветный	175		
(σ-инденил)Pb(C ₆ H ₅) ₃	122	бесцветный	175		
(σ-инденил) ₂ Pb(C ₆ H ₅) ₂	107—110	бесцветный	175		
(σ-флюоренил)Pb(C ₆ H ₅) ₂	118—120	бесцветный	175		
(σ-флюоренил)Pb(C ₆ H ₅) ₂	138—140	бесцветный	175		
(σ-флюоренил)Pb(C ₆ H ₅) ₂ Cl	160 (разл.)	бесцветный	175		
σ-C ₅ H ₅ In	сублим.	бледно-желтый	177		
(σ-C ₅ H ₅) ₃ Bi	разл.~75	красно-оранже- вый ***	178		
(σ-C ₅ H ₅) ₃ Sb (?)		карминово- красный	178		
(σ-C ₅ H ₅) ₃ As (?)		черный	178		
σ-C ₅ H ₅ Si(CH ₃) ₃		бесцветная жидкость	168		
σ-C ₅ H ₅ ZnC ₂ H ₅	66—68	твердое белое вещество	32		
σ-C ₅ H ₅ ZnC ₆ H ₅	?	твердое белое вещество	32		
σ-C ₅ H ₅ ZnC ₄ H ₉ (трет.)	?	твердое белое вещество	32		

* Неправильная формула.

** В 61 изучен ядерный магнитный резонанс.

*** Утверждается, что при +20° вещество переходит в черную форму, нерастворимую в органических растворителях.

VI. АРЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Общие замечания

В настоящее время известно, что группу хроморганических соединений, долгое время именовавшихся полифенилхромовыми соединениями Хайна, следует считать ареновыми комплексами металлов «сэндвичевого» типа. Ранняя история соединений Хайна рассмотрена в других обзорах^{165, 179}.

Возобновление исследований «полифенилхромовых» соединений и признание того, что они представляют собой молекулы или ионы сэндвичевого типа, являющиеся производными ароматических углеводородов (причем ареновое ядро связано с атомом металла аналогично тому, как это наблюдается в π -циклопентадиенильных комплексах металлов), было следствием работы Цейсса, Цуцуи и Хервига. В соответствии с данными Цейсса и Хервига¹⁸⁰, а также Цейсса и Цуцуи¹⁸², Онзагер приписал «полифенилхромовым» соединениям бисареновую формулу (рис. 14). Цейсс с сотрудниками развили

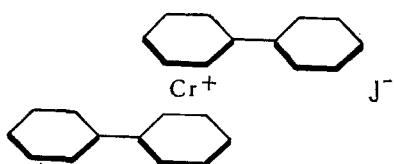
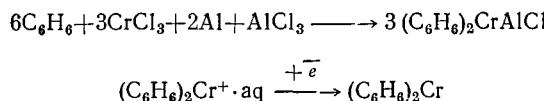


Рис. 14. Сэндвичевое строение¹⁵¹, предложенное Цейссом, Цуцуи и Онзагером для так называемого йодида тетрафенилхрома Хайна

это предположение и в 1954 и 1955 гг. дали экспериментальные доказательства аренового характера этих соединений^{182, 183}; в последующей работе это доказательство было полностью подтверждено. В первой большой работе¹⁸¹ Цейсс и Цуцуи воспроизвели основные стадии хайновского метода синтеза этих соединений, т. е. реакцию бромистого фенилмагния с безводным треххлористым хромом или хлористым хромилом. Были получены йодид и гидроокись «пентафенилхрома», йодид «тетрафенилхрома», а также йодид «трифенилхрома». Продуктами восстановления этих производных литийалюминийгидридом (и дейтеридом) были предсказанные количества бензола и дифенила. Кроме того, это исследование привело Цейсса и Цуцуи к предположению образования при реакции Гриньяра

того, что мы теперь называем ионом дibenзолхрома, (C₆H₆)₂Cr⁺; действительно, этот продукт позже выделили Цейсс и Хервиг¹⁸⁰. Этот катион был, кроме того, восстановлен фосфорноватистой кислотой до соединения, являющегося прототипом ареновых систем хрома, а именно до дibenзолхрома (C₆H₆)₂Cr.

За ранними исследованиями Цейсса последовали (см. примечание 1 к¹⁸¹) открытие Фишером и Гафнером^{184, 185} прямого пути синтеза ареновых соединений металлов и независимый синтез дibenзолхрома. Этот метод заключается в непосредственной реакции ароматического углеводорода с треххлористым хромом в присутствии безводного хлористого алюминия и алюминиевой пудры при повышенной температуре. Получается комплекс — тетрахлоралюминат катиона аренового производного металла; гидролиз и последующее восстановление сильным восстановителем, например, дитионитом натрия, дает нейтральное соединение:



Фишер с сотрудниками применили этот, так называемый «восстановительный метод Фриделя — Крафтса» к другим аренам и другим металлам. Соединения, полученные к настоящему времени этим методом и по методу Гриньяра, представлены в табл. 10.

Исходя из бензола или только из дифенила, Фишер и Сеус¹⁹⁰ сумели прямым методом получить хромовые катионы, соответствующие первоначальным соединениям Хайна, а также различными физическими методами (спектры поглощения, края полос рентгеновского поглощения и т. п.) смогли доказать идентичность этих соединений соединениям, полученным по методу Хайна. В ряде статей^{189, 191, 196—199} Хайн с сотрудниками продолжил пересмотр первоначальной работы по «полифенильным» соединениям с тем, чтобы подтвердить их состав и предположение, что они являются ареновыми комплексами. Вещества, полученные реакцией Гриньяра, были разделены бумажной хроматографией¹⁹⁷ и хроматографией на окиси алюминия¹⁹⁸ и сравнены с аналогичными продуктами, полученными из соответствующих углеводородов восстановительной реакцией Фриделя — Крафтса.

Б. Механизм образования ареновых комплексов в реакции Гриньяра; истинные фенилхромовые соединения

В нескольких работах Цейсс с сотрудниками уделили особое внимание механизму образования ареновых комплексов в реакции Гриньяра. Цейсс и Хервиг¹⁸⁰ получили предсказанный ион дibenзолхрома и восстановили его до дibenзолхрома, как указано.

ТАБЛИЦА 10
Диареновые соединения металлов *

Соединение	Т. пл. °C	Цвет	Ссылки на литературу		
			Получение	ИК-спектр	УФ-спектр
$(C_6H_6)_2V$	277—278	красно-коричневые кристаллы	186		
[мезитилен] ₂ V ⁺ (соль с AlCl ₄)		оранжевый	186		
$(C_6H_6)_2Cr$	282—284 ¹⁸⁰ 284—285 ¹⁸⁵	темно-коричневый	180, 185, 187	184	53
$(C_6H_6)_2Cr^+$ · aq, соли и гидроокись		оранжево-желтый	180, 185	187**	188
$(C_6H_6)_2CrJ$		желтые кристаллы	180, 185, 189	188	188
$(C_6H_5D)_2CrJ$		желтые кристаллы	187	189**	
(дифенил) ₂ Cr	~112	темно-оранжевые кристаллы	190		
(дифенил) ₂ Cr ⁺ · aq и соли		оранжевый	187, 189, 190		
(дифенил) ₂ CrJ	157	оранжевые кристаллы	187, 189, 190	190	190
C_6H_6 (дифенил)Cr	120—121	желто-коричневые	191		
(толуол) ₂ Cr ***					
(мезитилен) ₂ Cr ***					
(гексаметилбензол) ₂ Cr ***					
$(C_6H_6)_2Mo$	разл. ~115	зелен. кристаллы	192		
$(C_6H_6)_2Mo^+$ · aq и соли		коричневый	192		
$(C_6H_6)_2Re^+$ · aq и соли		светло-желтый	193		
(мезитилен) ₂ Re ⁺ · aq		светло-желтый	193		
рейнекат	разл.	светло-желтый	193		
(мезитилен) ₂ Fe ²⁺ · aq и соли	120—140	оранжевый	194		
(тетрагидрофуран) ₂ Fe ²⁺ · aq		оранжевый	194		
(<i>m</i> -ксиолол) ₂ Fe ²⁺		оранжевый	194		
$(C_6H_6)_2Ru^{2+}$ (?)		бледно-желтый	195		
(мезитилен) ₂ Ru ²⁺ и соли		бледно-желтый	195		
(мезитилен) ₂ Rh ³⁺ (?)		коричнево-красный	195		

* Ссылки даны только начиная с 1954 г.

** В виде тетрафенилбората.

*** Упомянуто в различных статьях Фишером, но никаких подробностей получения или свойств не указано.

выше. Карбонизацией и последующим гидролизом гриньяровой реакционной смеси как H_2O , так и D_2O , они смогли получить некоторые данные в пользу существования как «окислительно-восстановительной», так и «координационно-комплексной» стадий реакции и постулировали образование промежуточных продуктов, а именно $C_6H_5CrCl_2$ или $(C_6H_5CrCl_2)_2CrCl$. В более подробной работе¹⁶¹ приводятся дополнительные доказательства существования промежуточных продуктов.

Затем были получены²⁰⁰ новые данные о механизме образования ареновых комплексов в реакции Гриньяра, которые несомненно потребуют серьезного пересмотра указанных выше взглядов. В этом сообщении, по-видимому, впервые описаны истинные простые фенилхромовые соединения, хотя необходимо отметить, что первым из простых алкильных или арильных производных хрома является бензильное производное $[Cr(H_2O)_5 \cdot CH_2C_6H_5]^{2+}$, полученное¹³¹ в растворе восстановлением хлористого бензила молярным раствором перхлората хрома (II), а нитрозил фенил- π -циклопентадиенилхрома (табл. 8) был описан раньше. Реакцией Гриньяра в тетрагидрофуране Цейсс и Хервиг получили двойные фенильные соединения: кроваво-красные кристаллы $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3TG\Phi^*$ и $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3TG\Phi \cdot 3(MgBrCl \cdot TG\Phi)$. Эти производные парамагнитны, причем момент (3,89 μ_B) соответствует трем неспаренным электронам, как у Cr^{III} . Они очень чувствительны к влаге. Хлористая ртуть количественно превращается ими

* TGФ — тетрагидрофуран.

в C_6H_5HgCl , причем на моль Cr в виде $(C_6H_5)_3Cr$ получается три моля C_6H_5HgCl . При действии на тетрагидрофурановые эфираты этиловым эфиром или при нагревании их для удаления тетрагидрофурана получены черные твердые вещества, которые с водой дали непосредственно дибензольхром и бензолбифенилхром, в приблизительно равных количествах. Далее было показано, что при гидролизе в атмосфере азота первичных продуктов реакции Гриньяра получаются полностью восстановленные нейтральные, а не катионные производные.

Поэтому очевидно, что это выделение двойного фенилхромового соединения, малое время жизни его в этиловом эфире и перегруппировка фенильного соединения в соединение с ареновым строением в этих диаренах, является основой для нового истолкования природы продукта, получаемого реакцией Гриньяра.

Независимо от этой работы Хайн²⁰¹ при реакции фениллития с безводным треххлористым хромом в эфире также выделил аналогичное фенилхромовое соединение $3C_6H_5Li \cdot (C_6H_5)_3Cr \cdot 2,4(C_2H_5)_2O$. Это соединение также парамагнитно и имеет три неспаренных электрона. Его растворы в обычных условиях поглощают водород, давая $(C_6H_5)_3Cr \cdot LiH \cdot 2LiC_6H_5$ ^{201, 202}. В кратком сообщении¹²⁴ отмечалось, что реакция трифенилалюминия с треххлористым хромом приводит к $C_6H_5CrCl_2 \cdot 3TGf$. Работу по $(C_6H_5)_3Cr$ продолжили Цейсс и Хервиг²⁰³, которые нашли, что в гетерогенных условиях реакция тетрагидрофуранового эфирата с бутином-2 дает равные количества гексаметилбензола и 1,2,3,4-тетраметилнафталина. Были описаны реакции ацетилена в гомогенных условиях как с трифенилхромом, так и с триэтилхромом в тетрагидрофуране, причем получался только гексаметилбензол. Предположили, что для образования гексаметилбензола требуется существование промежуточного π -комплекса, а именно $R_3Cr(C_6H_5C \equiv CCH_3)_3$, образующегося путем замещения молекул растворителя — тетрагидрофурана, так как сам ацетилен в тетрагидрофуране не подвергается действию ни треххлористого хрома, ни одних фенильного или этильного реагентов Гриньяра. Участие фенилхрома в образовании нафталина за счет взаимодействия фенильной группы с двумя молекулами бутина-2 с последующим орто-замыканием кольца открывает путь к синтезу разнообразных конденсированных ароматических систем, путем подбора соответствующего фенилхромового производного и ацетилена. В настоящее время наблюдается быстрое развитие этой области исследований.

В. Физические и структурные исследования диареновых соединений металлов

1. Кристаллические структуры

Единственными описанными к моменту появления настоящего обзора рентгеновскими исследованиями в этой области являются проведенное Вейссом и Фишером изучение дибензольхрома (табл. 3), который кристаллизуется в кубической системе. Эта работа полностью подтвердила сэндвичевую природу дибензольхрома.

2. Спектры поглощения

Ссылки на исследование спектров поглощения в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях даны в табл. 10. Никакого подробного анализа частот дибензольхрома пока еще нет.

Измерены спектры в ультрафиолетовой и видимой областях для йодида дибензольхрома в кристаллической форме, а также в водном и спиртовом растворах¹⁸⁸. По утверждению авторов, спектры указывают, что электронное состояние бензольных колец в $(C_6H_5)_2CrJ$ сильно отличается от электронного состояния обычных бензольных колец и что ароматичность их очень мала; поэтому они склонны считать, что π -электроны этих колец сильно притягиваются металлом. Никакой теоретической трактовки этих или аналогичных спектров ди- π -циклогентадиенильных соединений еще не предпринималось, а все сделанные до сих пор из этих данных выводы следует принимать с осторожностью.

3. Ядерный магнитный резонанс

До сих пор было опубликовано¹⁰⁶ только предварительное сообщение о спектре дибензольхрома на широких линиях. При 273°K была обнаружена довольно узкая линия шириной 3,0 gs , которая интерпретировалась как указание на движение в кристаллической решетке, аналогичное наблюдаемому в исследованном в то же самое время ферроцене (см. раздел III, В, 6). Эта линия у $(C_6H_5)_2Cr$ расширяется до 12 gs при 77°K, указывая на замораживание движения.

4. Парамагнитный резонанс и магнитные измерения

Для различных катионных производных, например $[(C_6H_5)_2Cr]^+$, $[(C_6H_5C_6H_5)_2Cr]^+$ и других было отмечено парамагнитное резонансное поглощение. Эти результаты обсуждаются ниже (раздел VII, А, 1) наряду с магнитными исследованиями.

5. Дипольные моменты

Дипольный момент $(C_6H_5)_2Cr$ равен нулю (табл. 4); никаких исследований других ареновых соединений металлов не опубликовано.

6. Термохимические данные

Теплота сгорания дибензолхрома была определена стандартными методами калориметрии в бомбе^{123, 124}. Эти данные приведены в табл. 5.

7. Измерения краев полос рентгеновского поглощения

Исследование $(C_6H_5C_6H_5)_2CrJ^{190}$ обсуждается ниже (раздел VIII, А, 8).

Г. Химические свойства

Обычно нейтральные диареновые соединения металлов весьма реакционноспособны. Наиболее устойчивое из этих производных — дибензолхром разлагается под действием воздуха, являясь примерно столь же чувствительными, как $(\pi-C_5H_5)_2Co$, и должен храниться в атмосфере азота или в вакууме. Другие нейтральные соединения (табл. 10) являются более термически нестабильными и реакционноспособными. По-видимому, химия диаренов никогда не будет столь обширной, как химия ди- π -цикlopентадиенильных соединений металлов.

Опираясь на органическую химию ферроцена, Фриц и Фишер²⁰⁴ попытались провести аналогичные реакции с диареновыми соединениями хрома, используя дитолуолхром, который лучше растворим в органических растворителях, чем дибензолхром. Были изучены ацилирование по Фриделю — Крафтсу, металлизование бутиллитием, меркурирование, нитрование и т. п., но во всех случаях эти реакции не дали замещенных продуктов; исходное соединение не реагировало, а разлагалось или окислялось до катиона дитолуолхрома. Следует отнести с осторожностью к выводу этих авторов²⁰⁴, что эти неудачи указывают на отсутствие ароматического характера у ареновых продуктов; исходное соединение не реагировало, а разлагалось или окислялось дитолуолхромом, а также любое замещенное производное, которое могло образоваться, не выдерживая условий реакции.

Катионные производные — первоначальные катионы Хайна — по свойствам очень сходны с катионами π -цикlopентадиенилметаллов, причем по своим реакциям осаждения они близки к тяжелым щелочным металлам. Катионы, содержащие хром, достаточно устойчивы в водных растворах, могут сохраняться без особых предосторожностей, выделяясь хроматографически и т. п.

Д. π -Цикlopентадиенил-ареновые соединения

Учитывая электронные структуры ферроцена и дибензолхрома, следовало бы предположить, что марганец, имеющий неспаренный электрон, будет способен давать смешанное π -цикlopентадиенил-бензольное соединение, в котором атом металла имеет зарядность +1. Такое производное, $C_6H_6(\pi-CH_3C_5H_4)Mn$, было получено реакцией C_6H_6MgBr с метилцикlopентадиенидом марганца, причем продукт после гидролиза был отделен от дифенила повторной хроматографией²⁰⁵. Это соединение, по-видимому, обладает промежуточной устойчивостью между диаренхромом и ди- π -цикlopентадиенилжелезом. Кроме того, реакцией $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ с кипящим мезитиленом в присутствии безводного хлористого алюминия получено²⁰⁵ смешанное соединение железа $[\pi-C_5H_5(\text{мезитилен})FeJ]$. Затем было получено²⁰⁵ соединение $\pi-C_5H_5(C_6H_6)Cr$. Данные по этим соединениям представлены в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11
 π -Цикlopентадиенил-ареновые соединения металлов

Соединение	Т. пл., °C	Цвет	Ссылки на литературу	
			получение	ИК-спектр
$C_6H_6(\pi-C_5H_5)Cr$	227—229	оранжевый	206	206
$C_6H_6(\pi-CH_3C_5H_4)Mn$	118—119	ярко-красные кристаллы	206	
Мезитилен($\pi-C_5H_5$)FeJ		желтоватые иглы	205	

E. Ареновые карбонилы металлов

В прямой аналогии с системами π -цикlopентадиенилметаллов (раздел IV) можно получить соединения, в которых помимо других лигандов с атомом металла связана только одна ареновая группа. До сих пор были получены только моноциклические ареновые карбонилы Cr и Mo, но нет сомнения, что со временем, как и в случае цик-

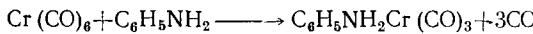
ТАБЛИЦА 12

Моноареновые соединения металлов

Соединение	Т. пл., °С	Цвет	Ссылки на литературу		
			получение	ИК-спектр	УФ-спектр
VI группа					
(Ацетофенон) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	91—92,5	желтый	149		
(Анилин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	173—175 ¹⁴⁹ (разл.); 161 ²⁰⁸	желтый	149, 207, 208		207
(N-метиланилин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	127,5—128	желтый	149		
(N,N-диметиланилин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	145,8—146,5	желтый	149		207
(Анизол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	86—87 ¹⁴⁹ 84 ²⁰⁸	желтый	149, 208, 210		
(Бензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	165,5—166,5	желтый	207, 209, 210		207
(Ацетаминобензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	134—134,5 (разл.)	[желтый	149		
(Ацетоксибензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	94—95,5	желтый	149		
(Хлорбензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	102—103 ¹⁴⁹ ; 98 ²⁰⁸	желтый	149, 208, 210		
(Фторбензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	122,5—124	желтый	149		
(трет.-Бутилбензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	83,5—94,5	желтый	149		
(Гексаметилбензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	232 ²⁰⁸	желтый	149, 208		
(Оксикарбонилбензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	211—213 (разл.) ¹⁴⁹ разл. 194	оранжево-красный	149		
(α -Оксикарбонилметилбензол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	134—135,5		149		
(Бензойная кислота) $\text{Cr}(\text{CO})_3$?				
Метиловый эфир	97,5—98,5 ¹⁴⁹ ; 85 ²⁰⁸	оранжевый оранжевый оранжевый	149, 208 149, 208 149, 210		207
(Бензиловый спирт) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	95,5—96,5				
(<i>o</i> -Крезилметиловый эфир) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	75—77		149		
(<i>p</i> -Крезилметиловый эфир) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	52—53,5		149		
(Этилфенилацетат) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	масло		149		
(Гидрохинон) $\text{Cr}(\text{CO})_3$			149		
(Мезитилен) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	175,5—178 ¹⁴⁹ , 165 ²⁰⁸		149, 207, 208, 210		207
(Нафталин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	разл. 150		208		
(Фенол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	114		149, 208		
(Фенилуксусная кислота) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	190 (разл.)		149, 207		207
(Фенилацетат) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	94—95,5		149, 207		207
(Тетралин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	116—117,5		149, 207, 210		207
(Толуол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	82,5—83,5		207, 208, 210		207
(<i>o</i> -Толуидин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	130—131,8	желтый	149		
(N,N-Диметилтолуидин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	76,5—78	желтый	149		
(<i>m</i> -Толуидин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	137—138,7	желтый	149		
(<i>p</i> -Толуидин) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	156—157,5	желтый	149		
(<i>o</i> -Ксиол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	90—91,4 ¹⁴⁹ 88—90 ²⁰⁸	желтый	149, 208, 210		
(<i>m</i> -Ксиол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	103—105 ²⁰⁸ 107—108,5 ¹⁴⁹	желтый	149, 208, 210		
(<i>p</i> -Ксиол) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	97—98 ²⁰⁸ 99—100 ¹⁴⁹	желтый	149, 208, 210		
(Бензол) $\text{Mo}(\text{CO})_3$	разл. 120—125	зеленовато-желтый	208		
(Мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$	разл. 130—140 ²⁰⁸	желтый	149, 208, 207		
(Бензол) $\text{W}(\text{CO})_3$	разл. 150 ¹⁴⁹				
(Мезитилен) $\text{W}(\text{CO})_3$	разл. 140—145 160		208 208		
VII группа					
[(Мезитилен) $\text{Mn}(\text{CO})_3$] J		желтый	205		

лопентадиенильных соединений будут синтезированы и другие типы соединений, например, нитрозилы, галоидные карбонилы и т. п., так как формулы этих соединений легко предсказать на основании правила электронной конфигурации типа инертного газа.

Все известные соединения (табл. 12) являются производными металлов только VI группы. Они были получены^{96, 207, 208} прямой реакцией карбонила металла с арильным производным при кипячении с обратным холодильником или под давлением в автоклаве, например,



Только простейшее соединение этого типа синтезировано другим (и гораздо менее удобным) методом — реакцией $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в бензоле в запаянной трубке²⁰⁹.

Эти карбонилы желтые или желтоватые для хрома и желтовато-зеленые для молибдена. Все они дают две сильных полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ²⁰⁷. Это наблюдение согласуется с симметрией C_{3v} карбонильных групп, и, так как число колебаний $\text{C}=\text{O}$ не зависит от общей симметрии молекул (как и в случае π -циклопентадиенильных производных), можно предполагать свободное вращение вокруг связи металла с ареновым кольцом.

Более подробным исследованием¹⁴⁹ показано, что электронные эффекты при образовании трикарбонилов аренхрома из арильного производного и карбонила в диметиловом эфире диэтиленигликоля приблизительно параллельны электронным эффектам при нитровании; электронодонорные группы в ариле, например, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, облегчают реакцию, а электроноакцепторные группы, например, Cl и COOC_2H_5 , затрудняют ее. Кроме того, существенные и стерические факторы, так как для дизамещенных бензолов скорости реакций всегда изменяются в порядке: $o \approx m > p$; считают, что это указывает на участие в стадии, определяющей скорость, ароматического секстета π -электронов в целом.

Показано также, что характерные свойства функциональных заместителей в карбонилах аренхрома в значительной степени сохраняются; например, неустойчивое фенольное производное можно метилировать, а анилиновый комплекс можно превратить в ацетанилидное производное.

Измерение pK_a производных бензойной и фенилуксусной кислот показали, что группа $\text{Cr}(\text{CO})_3$ проявляет электроноакцепторное действие, сходное с наблюдаемым для p -нитрогруппы в арильном кольце, чем и объясняется понижение реакционной способности этих производных в отношении электрофильтральных реагентов. Можно отметить, что другие системы $M(\text{CO})_n$, например, $\text{Mn}(\text{CO})_3$, обладают сходным электроноотягивающим действием вследствие стремления к образованию кратной связи $M-C$. С другой стороны, нуклеофильное замещение в карбонилах аренхрома протекает значительно легче, чем в исходных соединениях, например, хлорбензольное соединение можно с высоким выходом превратить в анизольный аналог при 65° .

Кроме того, было найдено, что как и в случае трикарбонилов тропилиденметаллов (раздел VIII) карбоциклическую систему можно удалить (и выделить) действием более сильных электронодонорных реагентов, а именно, пиридина, диметилфениларсина и трифенилфосфина.

VII. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

A. Общие замечания

Магнитные свойства имеют решающее значение при оценке теорий связи, и были накоплены многочисленные данные, главным образом по измерениям магнитной восприимчивости. Проведено несколько исследований электронного резонанса и несколько измерений скорости превращения параводорода. В табл. 13 представлены все данные для парамагнитных, а также и для некоторых диамагнитных сэндвичевых соединений; многие соединения, которые являются диамагнитными, не приведены, хотя в ряде случаев их магнитная восприимчивость была измерена. Эти соединения, не представленные в табл. 13, относятся преимущественно к карбонилам π -циклопентадиенильных металлов, карбонилам аренметаллов и т. п. (табл. 10 и 12); за редкими исключениями [а именно, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ и (азулен) $\text{Mo}_2(\text{CO})_6$] все эти соединения диамагнитны.

1. Электронный резонанс

Единственными соединениями, исследованными до сих пор этим методом, являются $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$, циклопентадиенид марганца и несколько соединений диаренхрома (I). Результаты этих исследований обсуждаются ниже при соответствующих соединениях.

ТАБЛИЦА 13

Магнитные данные для циклопентадиенильных и ареновых соединений металлов

Соединение	Физическое состояние	Температура или интервал температур, °К ^a	$\mu_{\text{зфф}}$ (в скобках число неспаренных электронов)	Ссылки на литературу
III группа, лантаноиды				
Sc (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	295	диамагн.	
Y (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	295	диамагн.	
La (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	295	диамагн.	
Ce (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	2,54	
Pr (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	3,61	38
Nd (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	3,62	
Sm (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	1,54	
Cd (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	7,96	
Dy (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	10,0	
Er (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	9,45	
Yb (C ₅ H ₅) ₃	тв.р.	77—295	4,0	
(π -C ₅ H ₅) ₃ UCl	тв.р.	77—306	3,16 (2) ⁶	82
	раств.	305	2,72 (2)	82
IV группа				
(π -C ₆ H ₅) ₂ Ti	тв.р.	77—398	диамагн.	58
(π -C ₆ H ₅) ₂ Ti C ₄ H ₈ O	раств.	298	диамагн.	58
зеленый	тв.р.	комн. т-ра	парамагн. ^b	58
коричневый	тв.р.	комн. т-ра	диамагн.	58
(π -C ₆ H ₅) ₂ TiX ₂ (X = F, Cl, Br) ⁶	тв.р.	комн. т-ра	диамагн.	59
(π -C ₆ H ₅) ₂ Ti-пикрат	тв.р.	298	диамагн.	211
(π -C ₆ H ₅) ₂ ZrX ₂ (X = Cl, Br)	тв.р.	комн. т-ра	диамагн.	211
V группа				
(π -C ₅ H ₅) ₂ V ^r	тв.р.	78—428	3,82 (3)	58
	тв.р.	20—429	3,82 (3)	81
	тв.р.	90—293		62
	тв.р.		антиферромагн.	212
(π -C ₅ H ₅) ₂ V ⁺	раств. в H ₂ O	296	2,86 (2)	59
(π -C ₅ H ₅) ₂ VCl ₂	тв.р.	296	1,76 (1)	59
(π -C ₅ H ₅) ₂ NbBr ₃	тв.р.	298	диамагн.	59
(π -C ₅ H ₅) ₂ TaBr ₃	тв.р.	298	диамагн.	59
(C ₆ H ₆) ₂ V	тв.р.	88—294	1,73 (1)	184, 213
[Мезитилен] ₂ V]AlCl ₄	тв.р.	88—293	2,80 (2)	213
VI группа				
(π -C ₅ H ₅) ₂ Cr ^r	тв.р.	298	2,84 (2)	63
	тв.р.	90, 295	3,02 \pm 0,16 (2)	81, 214
(π -C ₅ H ₅) ₂ CrJ	тв.р.	90, 288	3,81 (3)	64
(C ₆ H ₆) ₂ Cr	тв.р.	20—292	3,73 (3)	213
(CH ₃ C ₆ H ₅) ₂ Cr	тв.р.	90, 291	диамагн.	184
(Мезитилен) ₂ Cr	тв.р.	20—288	диамагн.	215
(C ₆ H ₅ C ₆ H ₅) ₂ Cr	тв.р.	90, 292	диамагн.	215
(Гексаметиленол) ₂ Cr	тв.р.	90, 292	диамагн.	215
(C ₆ H ₅ C ₆ H ₅) ₂ Cr C ₆ H ₆	тв.р.	90, 292	диамагн.	215
(C ₆ H ₅) ₂ Cr ^r в виде соли с [π -C ₅ H ₅ Cr(CO) ₃] ⁻	тв.р.	90—292	1,73 (2)	64, 215
в виде тетрахлоралюмината	тв.р.	90—290	1,77 (1)	215
(C ₆ H ₅ C ₆ H ₅) ₂ Cr ^r в виде пикрата	тв.р.	90, 290	1,80 (1)	215
в виде йодида	тв.р.	90—293	1,75 (3)	190
(C ₆ H ₅) ₂ Cr (TГФ) ₃ · 3(MgBrCl · TГФ)	тв.р.	?	3,89 (3)	200
(C ₆ H ₅) ₂ Cr · 3LiC ₆ H ₅ · 2,5 C ₄ H ₁₀ O	тв.р.	?	3,61 (3)	201
[(π -C ₅ H ₅) ₂ MoCl] ⁺ [Cr (NH ₃) ₂ (CNS) ₄] ⁻	тв.р.	комн. температура	(C ₅ H ₅) ₂ MoCl ⁺ + диамагн.	67

ТАБЛИЦА 13 (продолжение)

Соединение	Физическое состояние	Температура или интервал температур, °К ^a	μ _{эфф} (в скобках число неспаренных электронов)	Ссылки на литературу
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2]_2^+ [\text{PtCl}_6]^{2-}$	твёрд.	комн. т-ра	1,5 (1)	67
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}$	твёрд.	90—293	диамагн.	192, 215
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoJ}$	твёрд.	88—293	1,73 (1)	213
$(\text{азулен})\text{Mo}_2(\text{CO})_6$	твёрд.	90—293	~1,5 на атом	216
VII группа				
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{\Gamma}$	твёрд. и раств.	2—496	антиферромагн.	30, 212, 217
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$	твёрд. и раств.	196—365	аномальный	46
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\text{NO})_3$	твёрд. и раств.	комн. т-ра	диамагн.	146
$(\text{C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}$	твёрд.	комн. т-ра?	диамагн.	205
$(\text{Мезитилен})_3\text{Mn}(\text{CO})_3\text{J}$	твёрд.?	комн. т-ра?	диамагн.	205
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$	твёрд.	комн. т-ра	диамагн.	68, 69
$(\text{Мезитилен})_2\text{Re}^+$ в виде рейнеката	твёрд.	комн. т-ра	диамагн.	213
VIII группа				
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{\Gamma}$	твёрд.	298	диамагн.	3
	твёрд.	90, комн. т-ра	диамагн.	214
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$ [ди- π -инденил-Fe (II)] ^Γ	твёрд.	90, 292, 297	диамагн.	77, 78, 81
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_{11})_2\text{Fe}$ [ди- π -тетрагидроинденил-Fe (II)]	твёрд.	90, 293	диамагн.	81
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ в виде пикрата	твёрд.	298	2,26 (1)	3
в виде $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+[\text{J}_{3,25}]^-$	твёрд.	90, комн. т-ра	2,34 (1)	214
$(\text{Мезитилен})_2\text{Fe}^{2+}$ в виде тетрафенилбората	твёрд.	90, 290	диамагн.	192, 215
$(\text{Мезитилен})\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$	твёрд.	комн. т-ра?	диамагн.	205
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ru}$	твёрд.	90, 298	диамагн.	81
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_{11})_2\text{Ru}$	твёрд.	90, 291	диамагн.	215
$(\text{Мезитилен})_2\text{Ru}^{2+}$ в виде хлорплатината	твёрд.	77, 290	диамагн.	195
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$?	?	диамагн.	54
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^{\Gamma}$	твёрд.	295	1,76 (1)	26
	твёрд.	90, комн. т-ра	1,76 ± 0,07 (1)	214
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^{+}$ в виде пикрата	твёрд.	298	диамагн.	83
в виде бромида	твёрд.	90, комн. т-ра	диамагн.	214
в виде тетрафенилбората	твёрд.	90, комн. т-ра	диамагн.	214
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Co}$ [ди- π -инденил-Co (II)]	твёрд.	292	1,76 (1)	84
$[(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Co}]^+[\text{ClO}_4]^-$	твёрд.	90, 293	1,76	81
$(\text{C}_5\text{H}_5)_5\text{Co}_2$ (?)	твёрд.	289	диамагн.	84
	раств.	?	диамагн.	142
	?	?	парамагн. (1)	142
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}^+] \text{J}_3^-$	твёрд.	298	диамагн.	85
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^{\Gamma}$	твёрд.	77—296	2,88 (2)	70
	раств.	298	2,88 (2)	
	твёрд.	291	2,86 (2)	25
	твёрд.	—	2,82 (2)	212
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^+$	твёрд.	—	2,82 (2)	212
	твёрд.	90, комн. т-ра	2,86 (2)	214
	твёрд.	20—291	2,86 (2)	81

ТАБЛИЦА 13 (продолжение)

Соединение	Физическое состояние	Температура или интервал температур, °К ^a	μэфф (в скобках число неспаренных электронов)	Ссылки на литературу
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^+$ в виде пикрата, в виде тетрафенилбората	тверд.	77—295	1,75 (1)	70
	тверд.	90, комн.	$1,82 \pm$	25, 214
		т-ра	$\pm 0,09$ (1)	
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	тверд.	82—307	2,9 (2)	46
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$	тверд.	90, 200, 289	1,79 (1)	161, 208
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ni}^e$ (?)	тверд.	90, 291	2,12 (?)	81

^a Температура указана для измерений, проведенных только при одном или двух значениях ее. Для измерений, проведенных при трех или более температурах (так что можно проверить соответствие законам Юори или Юори—Вейсса), дается только интервал между нижней и верхней температурами, т. е. это всегда означает, что было опубликовано по крайней мере одно измерение при промежуточной температуре.

^b Высокое значение константы Вейсса ($\theta = 138^\circ$).

^c Не выделено в количестве, достаточном для количественного измерения.

^d Изучено, кроме того, превращение параводорода.

^e Кроме того, исследовано методом парамагнитного резонанса.

^f Описанный момент трудно объяснить, если не предположить, что образец был загрязнен или частично разложился. По-видимому, это вполне возможно, так как вещество очень неустойчиво⁸⁴.

2. Превращение параводорода

Хорошо известно, что превращение параводорода в равновесную смесь орто- и параводорода катализируется сильными магнитными полями, причем скорость превращения пропорциональна напряженности поля. Заметные скорости превращения достигаются только в полях, напряженность которых близка к наблюдаемой вблизи (в молекулярном масштабе) парамагнитных ионов или молекул.

Шваб с сотрудниками^{162, 218, 219} измерили скорости превращения параводорода, индуцированные различными π -цикlopентадиенильными соединениями металлов в растворе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CoClO}_4$, $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$, а также $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{CoClO}_4$ совсем не индуцировали превращения; только незначительная скорость превращения наблюдалась в случае $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_4$. Поэтому был сделан вывод, что в соответствии с измерениями магнитной восприимчивости, эти вещества диамагнитны. Если использовать зависимость между удельной константой скорости превращения и числом неспаренных спинов на моль, измерения скоростей этих авторов дают число неспаренных электронов (указанны в скобках) для каждого из следующих соединений²¹⁸:

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$	(3)	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	(2).	$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Co}$	(1)
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$	(2—3),	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	(~4)	$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ni}$	(~1)

Для первых трех соединений эти данные согласуются с результатами измерений магнитной восприимчивости; для последних трех они, конечно, не совпадают. Можно отметить, что для $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ni}$ Фишер приводит магнитный момент, равный 2,12 μ (табл. 13). Поскольку это соединение очень чувствительно и нестабильно, образцы вполне могли быть загрязнены. Чтобы объяснить высокие результаты для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, которые согласно измерениям магнитной восприимчивости имеют 1 и 2 неспаренных электрона (табл. 13), были выдвинуты слабо обоснованные гипотезы о физической удаленности спаренных электронов. Исследования превращения параводорода были проведены кроме того на $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Согласно интерпретации этих результатов они указывают (в соответствии с измерениями магнитной восприимчивости) на наличие пяти неспаренных электронов; кроме того было сделано предположение, что в $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в тетрагидрофуране сильно диссоциирован на ионы Mn^{2+} и C_5H_5^- , однако нам кажется, что эта гипотеза и маловероятна и не необходима. Раствор $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в тетрагидрофуране обладает конечной, но очень малой проводимостью³⁰.

Б. Исследования некоторых соединений

1. Ди- π -цикlopентадиенилванадий

Мак-Коннелл, Портерфилд и Робертсон⁵³ исследовали парамагнитный резонанс бензольного раствора $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$. Найдены g -фактор, равный 2,00, и изотопическое сверхтонкое расщепление V^{51} (8 компонентов), равное 77 мггц. Вместе с тем установлено, что $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ в бензole за несколько секунд окисляется кислородом воздуха.

давая раствор, который также обнаруживает парамагнитное резонансное поглощение; для этих образцов, которые имели сверхтонкое расщепление около 210 мГц , был расчетан g -фактор, равный 1,99. Предполагается, что эти растворимые в бензоле образцы представляют собой π -цикlopентадиенильные соединения ванадила $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VO}$, так как профиль спектра со сверхтонким расщеплением несколько напоминает профиль для ванадил-иона в растворе.

Согласно предложенной интерпретации, малое сверхтонкое расщепление V^{51} у $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ указывает, что: а) в согласии с предположением, сделанным на основании исследований протонного резонанса¹⁰⁹, магнетизм неспаренного спина распределяется на оба π -цикlopентадиенильных кольца, и что б) ни один из трех неспаренных электронов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ не проводит более $\sim 1\%$ времени на орбите $4s$. Эта работа обсуждается ниже в разделе VIII.

2. Циклопентадиенид марганца

Не следует принимать во внимание некоторые предварительные измерения^{29, 214}, позволяющие предположить, что это соединение имеет один неспаренный электрон, так как изучались образцы неопределенного состава. Кроме того, были опубликованы измерения^{81, 148}, которые, как теперь известно, ошибочны. Первое точное и подробное исследование проведено Уилкинсоном, Бирингемом и Коттоном³⁰. Чистый коричневоянтарный образец ромбической формы оказался антиферромагнитным с точкой Нееля, равной $134 \pm 2^\circ \text{K}$. Выше точки Нееля определенные магнитные взаимодействия, по-видимому, сохраняются, так как магнитная восприимчивость, хотя и слабо, но всё еще вполне определенно зависит от напряженности поля, а значение $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанное по закону Кюри — Вейсса в интервале температур 200 — 420°K , оказалось равным $7,18 \mu_{\text{в}}$, причем константа Кюри C составляет $6,43$, а константа Вейсса Θ равна 492°K . При 432°K (158°C) происходит резкое магнитное превращение, сопровождающее спектральным и структурным переходами. Высокотемпературная форма, устойчивая от 432 до 446°K (т. пл.), имеет бледно-розовую окраску и магнитный момент, равный $5,95 \pm 0,05 \mu_{\text{в}}$, указывающий на пять неспаренных спинов на моль. Выше точки плавления соблюдается закон Кюри, причем величина $\mu_{\text{эфф}}$ равна $5,86 \pm 0,05 \mu_{\text{в}}$. В эфирном и бензольном растворах при комнатной температуре эффективный магнитный момент, вычисленный по закону Кюри, равен $5,81 \pm 0,10 \mu_{\text{в}}$. Наконец, найдено, что смешанные кристаллы $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ с достаточно низким содержанием $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (менее 20 мол. %) имеют розовую окраску иона марганца (II), а измерения для образца, содержащего 8,05 мол. % $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ показали, что закон Кюри соблюдается от 77 до 438°K , причем $\mu_{\text{эфф}} = 5,94 \pm 0,05 \mu_{\text{в}}$. Все эти данные привели к выводу, что $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ содержит ион Mn^{2+} в состоянии ^6S (пять неспаренных электронов), связанный с кольцами в основном электростатическими силами.

Эти данные Уилкинсона и сотрудников³⁰ полностью подтверждены. Парамагнитный резонанс²¹⁷ позволил доказать антиферромагнитную природу ромбической формы и исключил возможность ковалентной связи при низких температурах, так как g -фактор сохраняет изотропность вплоть до 77°K . Лейпфингер²¹² провел новые измерения магнитной восприимчивости в широком интервале температур (от температуры жидкого гелия до температур выше точки плавления). Хотя эти результаты качественно согласуются с данными Уилкинсона и др., имеются количественные различия. График, приводимый в работе²¹² показывает, что: а) данные Лейпфингера и Уилкинсона с сотрудниками согласуются в отношении величины χ_M при температуре Нееля (т. е. в максимумах кривых), хотя Лейпфингер приводит температуру Нееля $150 \pm 10^\circ \text{K}$; б) все значения выше точки Нееля, приводимые Лейпфингером, ниже значений Уилкинсона и др., а наклон кривой Лейпфингера настолько отличается, что в этом температурном интервале он дает $\mu_{\text{эфф}} = 5,69 \pm 0,03$ и константу Вейсса $\Theta = 150^\circ$; в) согласно графику Лейпфингера χ_M для разовой высокотемпературной формы составляет $9000 \cdot 10^{-6}$ (единиц CGS), т. е. $2,84 (\chi_M T) \approx 5,6 \mu_{\text{в}}$ по сравнению с величиной $5,96 \mu_{\text{в}}$, полученной Уилкинсоном и др. Последняя величина согласуется в пределах ошибки опыта с теоретическим значением $5,92 \mu_{\text{в}}$, которого следует ожидать, если магнитные взаимодействия полностью погашаются тепловым движением и фазовыми переходами. Поэтому можно подозревать некоторую систематическую ошибку в значениях Лейпфингера для температур выше точки Нееля.

3. Метилцикlopентадиенид марганца

Это соединение имеет отчетливо аномальные магнитные свойства, сходные в некоторой степени со свойствами его незамещенного аналога, но еще более своеобразные⁴⁶. В твердом состоянии оно антиферромагнитно, причем константы Кюри $C = 5,40$ и Вейсса $\Theta = 540$ фактически те же, что и для цикlopентадиенида марганца⁵⁶. Точка Нееля должна быть ниже 196°K , но она не была определена. В отличие от $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ метильное производное не имеет перехода ниже точки плавления. Магнитная восприимчивость резко возрастает при плавлении (335°K), но лишь до значения, соответствующего $\mu_{\text{эфф}} = 4,82$, и увеличивается только до $4,97$ при 365°K , заставляя предположить

какое-то магнитное взаимодействие в расплаве. Жидкость может быть переохлаждена, и магнитная восприимчивость для переохлажденной жидкости значительно ниже, чем для твердого вещества при той же температуре. В растворе от 195 до 300° К это вещество подчиняется закону Кюри, причем $\mu_{\text{эфф}} = 5,83$ указывает на пять неспаренных электронов в свободной молекуле, как и в случае раствора циклопентадиенида марганца.

4. Ди- π -цикlopентадиенилванадий и -никель при очень низких температурах

Лейпфингер установил²¹², что при низких температурах $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ антиферромагнитен, причем точка Нееля равна $\sim 13,3^{\circ}\text{K}$. При более высоких температурах соблюдается закон Кюри. Для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ обнаружено небольшое отклонение от закона Кюри — Вейсса при температурах ниже 20°K .

5. Диареновые соединения хрома

Парамагнитный резонанс наблюдается для нескольких катионов²²⁰⁻²²². Для $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$ найден²²¹ весьма широкий лик [g -фактор в центре равен $1,983 \pm 0,001$, т. е. по существу такой же, как и для иона хрома (III)], состоящий из 11 едва разрешенных компонент сверхтонкой структуры^{220, 221}. Предполагается, что еще две компоненты слишком слабы, чтобы их можно было зарегистрировать. В целом это составило бы тринадцать компонент, которые можно было бы объяснить в предположении, что уровень, занятый неспаренным электроном, расщепляется благодаря взаимодействию с ядерными моментами двенадцати эквивалентных атомов водорода бензольных колец. По-видимому, спиновая плотность на протонах примерно вдвое больше плотности в отрицательном ионе бензола C_6H_6^- . Для трех других ионов $(\text{C}_6\text{H}_5\text{D})_2\text{Cr}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}^+$ и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^+$ также найдена²²¹ величина g , равная 1,98. В спектре $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}^+$ имеется двенадцать компонент сверхтонкой структуры, а в спектре $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^+$ — одиннадцать компонент. Это позволяет предположить, что электрон не имеет заметной плотности в кольцах, не связанных с атомом металла. Это доказательство делокализации «электронов иона металла» на кольца дополняет данные об аналогичной делокализации в парамагнитных соединениях $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, полученные Мак-Кинеллом из протонного резонанса (раздел III, В, 7).

Очень сходные результаты получены советскими исследователями^{222, 223} для $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{CrJ}$, $(\text{дифенил})_2\text{CrJ}$ и $(\text{дифенил})_2\text{CrOC}_6\text{H}_5$ в растворе; они нашли $g = 1,984 \pm 0,001$, что прекрасно согласуется с приведенным выше значением. Для двух последних соединений наблюдалась сверхтонкая структура [для $(\text{дифенил})_2\text{CrOC}_6\text{H}_5$ по меньшей мере семь компонент]; но сверхтонкая структура для иона дibenзолхрома не была обнаружена, вероятно, из-за недостаточного разрешения. Однако советские авторы показали, что при замещении Н на D ширина полосы уменьшается, т. е. имеется сверхтонкая структура, хотя и не разрешенная. Эти авторы также предполагают делокализацию неспаренного электрона на ароматические кольца.

В отношении измерений суммарной магнитной восприимчивости для соединений этого типа следует отметить, что так называемые «три-» и «тетрафенилхромовые» соединения, которые были изучены Клеммом и Нойбером²²⁴, в действительности являются соответственно бензол(дифенил)хромовым и бис(дифенил)хромовым производными, а также называемое «пентафенильное» соединение представляет фенолят бис(дифенил)хрома. Первые истинные фенилхромовые соединения (раздел VI, Б) имеют три неспаренных электрона.

VIII. ПРИРОДА СВЯЗИ В СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛОВ

A. Краткий обзор химических и физических свойств, имеющих непосредственное отношение к характеру связи

Прежде чем перейти к обсуждению теоретических исследований природы связи металл — кольцо, уместно подытожить те особенности химических и физических свойств этих соединений, которые должны объясняться соответствующей теорией связи или которым она, по крайней мере, не противоречит.

1. Ароматические свойства π -связанных карбоциклических колец

Хотя доказательства ароматического характера ферроцена появились почти сразу же после его открытия^{5, 225}, Фишер некоторое время отрицал их справедливость²⁴, позже он признал ароматический характер этих колец⁸⁰ и даже получил некоторые новые доказательства. В настоящее время ароматический характер ди- π -цикlopентадиенильных соединений металлов является общепризнанным; действительно, ферроцен советские ученые описывали как «сверххроматический». Доказательства ароматического характера этих соединений вкратце таковы.

а. Соединениями, ароматический характер которых убедительно доказывается их реакционной способностью, являются $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}$, а также

цикlopентадиенил-карбонил $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$. Многие из опубликованных ранее работ по ферроцену суммируются в других обзорах^{6, 10}. Ферроцен не реагирует с малеиновым ангидридом и с трудом восстанавливается⁵ катализически*. Однако его можно расщепить действием лития в этилендиамине²²⁶. Ферроцен подвергается типичным реакциям ароматического замещения, а именно ацилированию по Фриделю—Крафтсу⁵ и взаимодействует с ангидридами кислот в присутствии фтористого водорода²²⁷, трехфтористого бора⁶ и четыреххлористого олова²²⁸. Ферроцен может быть меркурирован в очень мягких условиях²²⁸ и легко металлируется *n*-бутиллитием^{228, 229}. Он сульфируется при использовании в качестве растворителя уксусного ангидрида²²⁷ и конденсируется с альдегидами, давая производные диферроцилметана^{55, 227}. Скорости радикальной полимеризации винилферроцена и сополимеризации винилферроцена с акрилонитрилом показывают, что ферроцинил является еще более электронодонорной группой, чем фенил²³⁰.

Сравнительно недавно появились химические доказательства ароматической природы рутеноцена и осмоцена⁸⁰. Оба эти соединения подвергаются ацилированию по Фриделю—Крафтсу хлористым бензоилом и хлористым ацетилом; были проведены реакции меркурирования и литиирования. Таким образом, эти свойства аналогичны свойствам ферроцена. Ацетилирование $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ протекает^{149, 231} гладко, давая ($\pi\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$.

Неудача попыток осуществления в случае $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, $-\text{Ru}$ и $-\text{Os}$ некоторых реакций ароматического замещения, а именно, нитрования, сульфирования в обычных условиях и других нельзя истолковать как аргумент против ароматической природы этих соединений, так как если соединение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ сначала окисляется до катиона $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$, следует лишь ожидать, что электрофильные реагенты не будут атаковать положительно заряженные частицы. Более того, тот факт, что другие соединения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ не вступают в некоторые типичные ароматические реакции, не доказывает отсутствие ароматических свойств, если эти соединения разлагаются в условиях реакции. Об этом говорилось в работах^{6, 225}, чтобы опровергнуть раннее отрижение ароматичности. И наконец, то обстоятельство, что некоторые (парамагнитные) соединения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ в какой-то степени реагируют с малеиновым ангидридом, не является доказательством их олеинового (т. е. неароматического) характера, если только нет возможности доказать, что эта реакция является реакцией присоединения к кольцу $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ до его отрыва от атома металла³⁰, а такого доказательства никогда получено не было.

Единственное химическое исследование ароматических свойств ареновых систем металлов проведено²⁰⁴ на примере дитолуолхрома (0). Ацилирование по Фриделю—Крафтсу дало *o*- и *p*-метилакетофеноны; попытка литиирования никакой реакции не дала; нитрование, сульфирование и реакция с перекисью бензоила только окисляли это соединение; реакция с солями диазона дала дифенил, взаимодействие с NaH и NaNH_2 не шло. Поэтому был сделан вывод, что незаряженные ароматические системы в исследованных соединениях не вступают в реакции замещения при сохранении связи металла—кольца.

б. Константы диссоциации ферроцендикарбоновой кислоты позволяют предположить⁵, что кольца по существу нейтральны и аналогичны по характеру бензольному кольцу. α -Оксигетилферроцен, как и β -фенилэтанол, образует²³² внутримолекулярную водородную связь, причем гидроксильный водород, очевидно, взаимодействует с π -электронным облаком ароматического кольца. Прочность этой связи, по-видимому, больше для ферроценового соединения, чем для фенильного, что позволяет предположить большую ароматичность ферроцена при условии, что стерические различия несущественны.

в. Силовые постоянные некоторых связей и частоты некоторых колебаний в классических ароматических соединениях, например, бензоле, характерны для этих соединений. Так как имеется много химических доказательств ароматичности кольца в ферроцене, можно ожидать, что его колебательный спектр в основном аналогичен спектру бензола. Это предположение подтвердилось. Проведен⁷⁴ полный анализ ферроцена в рутеноцене в нормальных координатах; кроме того, показано, что силовые постоянные для основных симметрических колебаний (а именно, деформационных колебаний кольца, валентных колебаний водорода, а также параллельных и перпендикулярных веерных колебаний водородов) во многом сходны для всех трех систем C_5H_5^- (в ферроцене и рутеноцене), C_6H_6 и C_6H_5^+ ²²³. Это — исключительно удобный критерий ароматичности других π -цикlopентадиенильных систем металлов, для которых по той или

* Ферроцен не гидрировался при $150^\circ/150 \text{ atm}$ в присутствии никелевого катализатора⁷, но был восстановлен до цикlopентана и *n*-пентана при $300^\circ/280 \text{ atm}$ с использованием никелевого катализатора¹¹². Можно отметить, что $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ при восстановлении образует металлический никель в очень активном состоянии. Сообщения о восстановлении других соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ отсутствуют; принимая во внимание синтез $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_6$, следует полагать, что восстановление $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ вполне могло бы дать это соединение. В одном сообщении³² без всяких подробностей указывается, что $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ при действии водорода дает «гидрид ди-(цикlopентадиенил)марганца», но этот опыт не стоило делать.

иной причине химические критерии неприменимы или сомнительны. Рассмотрение инфракрасных спектров π -цикlopентадиенильных соединений металлов (ссылки даны в табл. 2, 8 и 9) показывает, что все они совершенно аналогичны в основных областях поглощения, а именно в областях валентных колебаний C—H, деформационных колебаний кольца и деформационных колебаний водородов. Это, по-видимому, является доказательством того, что ароматичность и природа связи металла — кольцо во всех этих соединениях приблизительно одинаковы, независимо от того, можно ли какое-либо из этих соединений или группу их заставить вступать в определенные реакции.

Никаких строгих исследований колебательных спектров ареновых соединений металлов, сравнимых с исследованиями π -цикlopентадиенильных соединений и позволяющих сделать определенные выводы о природе связи, пока не опубликовано. Поскольку ароматический характер классических ароматических систем (например, бензола) приписывают высокой плотности поляризованного электронного заряда над и под плоскостью карбоциклической системы, казалось бы, что и в системах π -цикlopентадиенильных металлов существует аналогичное подвижное и поляризованное электронное облако вокруг обоих колец. Некоторые из упомянутых выше экспериментальных данных определенным образом указывают на это. Таким образом, вероятно, что значительная плотность π -электронов сохраняется обоими кольцами и после образования сэндвичевой связи с металлом, и удовлетворительная теория связи должна приводить к такому выводу.

2. Внутреннее вращение колец

В настоящее время имеются веские доказательства свободного вращения π -связанных цикlopентадиенильных колец (с очень малыми, если не нулевыми затруднениями) вокруг осей, проходящих от атома металла к центру кольца. Важнейшие доказательства этого вращения таковы.

а. Не выделено поворотных изомеров ди- π -цикlopентадиенильных соединений, содержащих по крайней мере один заместитель в каждом кольце. Кроме того, измерения дипольных моментов нескольких производных ферроцена, содержащих заместители в обоих кольцах (табл. 4), дали возможность предположить, что либо: 1) в молекуле происходит свободное или только слегка затрудненное вращение колец друг относительно друга, либо 2) если в молекуле (после того, как она образовалась) не происходит вращения, какой-то процесс, происходящий при синтезе, должен приводить по существу к статистическому распределению образующихся молекул, по всем возможным изомерам. Эту последнюю возможность, по-видимому, следует исключить. Раннее химическое доказательство свободного вращения было дано Песоном⁶; позднее стереохимия ферроцена и его производных довольно обстоятельно была рассмотрена Стручковым²³⁴. Розенблум и Вудвард опубликовали подробную сводку доказательств вращения колец в производных ферроцена²³⁵.

б. На основании размытости линий при исследовании ферроцена методом дифракции электронов было сделано предположение¹⁰³, что по крайней мере выше 400° наблюдалась свободное вращение.

в. В кристалле молекула ферроцена имеет антипризматическое строение (D_{5d}). Это, конечно, не означает, что не происходит затрудненного вращения (см. ниже), а показывает только то, что антипризматическая форма обладает минимальной потенциальной энергией, и что большую часть времени молекула пребывает в этой конфигурации. Поэтому очень интересно, что рутеноцен существует в призматической конфигурации (D_{5h})⁸⁹, дибензольхром в кристалле также существует в призматической конфигурации¹⁸⁵. Эти факты, по-видимому, указывают на то, что: 1) конфигурация определяется главным образом силами кристаллической решетки, или 2) что конфигурация ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{Fe}$ определяется малыми силами Ван-дер-Ваальса, которые становятся несущественными при увеличении расстояния между кольцами (как в рутеноцене), или же 3) сочетанием этих двух факторов. Эти результаты, по-видимому, определенно противоречат представлению о том, что сама связь металла — кольцо (вероятно, в основном тождественная в обоих соединениях) налагает некоторую стереоспецифичность на поворотные конфигурации.

г. Исследования протонного резонанса кристаллических ферроцена и дибензольхрома вплоть до низких температур (разделы III, B, 6 и VI, B, 3) обнаруживают малую ширину линий, что указывает на значительное вращательное движение с низкой энергией активации. К сожалению, в отношении ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{Fe}$ и других молекул, имеющих практически цилиндрическую форму и малые моменты инерции, пока невозможно сказать, является ли сужение линии результатом внутреннего движения (т. е. вращения) или же вращения молекулы в целом в кристаллической решетке, или же сочетания обоих факторов.

Однако протонный резонанс²³⁶ [$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{)}_2$ (в котором вращение молекулы в целом, по-видимому, невероятно) показал, что вращение колец относительно части молекулы $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{)}_2$ происходит вплоть до 77°K, и что энергия активации этого процесса не может превышать нескольких килокалорий. Вполне возможно, что энергия активации может быть и меньше, и дальнейшее исследование при более низких температурах даст больше сведений.

д. Как отмечалось выше, для карбонилов π -цикlopентадиенилметаллов и родственных соединений число частот в инфракрасных спектрах для других лигандов (особенно групп (CO)) не зависит от общей симметрии молекул и соответствует очень малому взаимодействию π -цикlopентадиенильного или замещенного π -цикlopентадиенильного кольца с другими лигандами.

В общем, по-видимому, совершенно несомненно, что вращение π -связанного цикlopентадиенильного кольца вокруг оси симметрии от атома металла к центру кольца лишь слегка затруднено, что может быть следствием только сил Ван-дер-Ваальса или сил кристаллической решетки. Поэтому любая приемлемая теория связи должна допускать свободное или почти свободное внутреннее вращение*.

3. Магнитные данные

Все опубликованные магнитные данные уже обсуждались. Конечно, было бы разумно требовать, чтобы любая здравая теория связи была в состоянии правильно предсказывать число неспаренных электронов в различных сэндвичевых молекулах и ионах. Необходимо, конечно, признать, что успех в этом отношении (как это будет показано в разделе VIII, Б) основан не только на том, что порядок уровней энергии является правильным.

4. Ультрафиолетовый и видимый спектры

Эти данные до сих пор отрывочны (табл. 2 и 10). Трудно сказать, как много можно требовать в этом отношении от теории. Вполне возможно, что теория, имеющая серьезные недостатки, могла бы дать видимость хорошего объяснения нескольких имеющихся спектров; по-видимому, как будет показано ниже, это действительно имело место. И наоборот, вполне пригодная и в общем обоснованная теория может потерпеть неудачу при попытках детального предсказания спектра, так как для этого необходимо совершенно точно устанавливать положение возбужденных состояний, и, кроме того, наблюдаемые полосы должны быть надежно отнесены. Таким образом, хотя очень точная и детальная теория должна объяснить спектр, никакую теорию нельзя было бы с полным правом отбросить, если она не удовлетворяет этому требованию.

В отношении отнесения ультрафиолетовых спектров должны оказаться полезными исследования дихроизма ферроцена^{110, 111} и йодида дibenзолхрома¹⁸⁸.

5. Термохимические данные

Теплоты образования известны только для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и $-\text{Ni}$, а также для $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ (табл. 5). Они не являются особенно чувствительным критерием правильности теоретических схем уровней энергии, так как эти уровни ни в одном случае нельзя найти чисто теоретически, т. е. без введения многих, по необходимости грубых, оценок разностей между уровнями π -орбит колец и между энергиями возбуждения металла, а также относительными ионизационными потенциалами. Поэтому любая теория, дающая теплоты образования с точностью $\pm 50\%$, вероятно, является удовлетворительной.

6. Осколки, получаемые при электронной бомбардировке

Исследования этих осколков методом масс-спектрометрии (раздел III, В, 4) показали, что существуют характерные отличия относительных количеств различных осколков между ковалентными ди- π -цикlopентадиенильными соединениями металлов и ионными дицикlopентадиенидами. Определены также потенциалы появления для различных осколков, образующихся из $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, а также соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ металлов первого переходного ряда ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Из-за многих неопределенностей определения энергий связи из начальных потенциалов появления, трудно сказать, оправданы ли надежды на то, что теория даст объяснение полученным результатам. Во всяком случае до сих пор никаких попыток произвести соответствующий расчет не предпринималось.

7. Доказательство делокализации электронов

Сдвиги пикив протонного резонанса для различных парамагнитных соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ (раздел III, В, 6) и электронный резонанс ареновых производных (арен)₂ M^+ (раздел VI, В, 4) приводят к заключению, что так называемые электроны иона металла в нескольких случаях заметно делокализованы на кольца. Удовлетворительная теория связи должна давать приблизительную степень такой делокализации и, возможно, ее количественное изменение от одного соединения к другому.

* Конечно²³⁴, объемистые заместители могут затруднить вращение, а наличие углеводородной цепочки между кольцами предотвращает движение (кроме колебания относительно наиболее благоприятного положения).

8. Тонкая структура краев полос рентгеновского поглощения

Исследованы края полос рентгеновского поглощения ряда π -цикlopентадиенильных соединений металлов^{7, 211, 237, 238} и диареновых соединений хрома^{190, 239}.

Парретт полагает, что пики поглощения, образующие точную структуру K -краев, соответствуют электронным переходам с возбуждением $1s(K)$ -электронов на низшие свободные (незаполненные) орбиты в порядке повышения энергий и вплоть до полной ионизации атома металла²⁴⁰. Если предполагается, что приложимо правило отбора $g - u$, то только переходы на p - и f -орбиты будут иметь высокую вероятность и, следовательно, положение и заселенность таких орбит можно вывести из структуры края поглощения. Однако даже в довольно простых случаях однозначная интерпретация может оказаться затруднительной²⁴¹⁻²⁴⁴ и, хотя немецкие исследователи дали очень простое истолкование множества комплексов²³⁷⁻²³⁹, его можно подвергнуть серьезному сомнению²⁴³. Немецкие исследователи высказали мнение, что наблюдаемая структура краев полос поглощения для π -цикlopентадиенильных соединений металлов указывает на исчерпывающее заполнение $4p$ -орбит^{7, 8, 237}. Этот вывод не обязательно правилен, так как он получен при игнорировании разрыхляющих орбит.

Б. Теоретическое обсуждение сэндвичевых связей

1. Ди- π -цикlopентадиенильные соединения металлов

Необычное строение и исключительная устойчивость ферроцена сразу же вызвали интерес к природе связи в этом и аналогичных соединениях. Вследствие сложности проблемы действительно количественный подход невозможен, хотя мы будем ссылаться на некоторые работы, содержащие цифровые выкладки как на количественные, в противоположность тем, которые имеют чисто качественный, если не интуитивный характер. Из-за невозможности осуществления количественного расчета обсуждение характера связи приводило к резкому столкновению разных точек зрения. Ниже мы попытались резюмировать эти точки зрения и критически оценить их.

В настоящее время наилучший критерий правильности любой точки зрения на характер связи состоит в том, насколько хорошо она согласуется с теми опытными фактами, о которых говорилось в предыдущем разделе. Однако значительно большее значение, чем эти данные, имели бы измерения электронных спектров и тем более спектров электронного резонанса парамагнитных производных, охватывающие многие соединения. Такие измерения, число которых пока ограничено⁶, несомненно будут накоплены и в будущем и явятся чрезвычайно чувствительным критерием для суждения о правильности различных теорий.

Первоначально, когда для ферроцена было предложено сэндвичевое строение^{3, 4}, предполагалось^{3, 4, 246}, что атом железа, принимая все π -электроны обоих колец на свои вакантные $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиты, приобретает конфигурацию инертного газа. Немецкие исследователи^{4, 247} еще более категорично считали, что характер связи в ферроцене очень сведен с тем, который классически постулировался для так называемых проникающих комплексов Fe^{II} , например, для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Поэтому они предложили считать, что три пары электронов цикlopентадиенильного иона C_5H_5^- находятся в вершинах равностороннего треугольника, а орбиты иона Fe^{II} заполняются так, чтобы обеспечить существование незанятых гибридных d^2sp^3 -орбит. Далее предполагалось, что шесть электронных пар обоих анионов C_5H_5^- полностью переходят на шесть незанятых орбит иона металла, обеспечивая ему тем самым конфигурацию инертного газа. Эта теория была подвергнута резкой критике²²⁵ на том основании, что она не согласуется с ароматической природой ферроцена и приводит к неправильному значению магнитного момента $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, что достижение конфигурации инертного газа едва ли является обязательным для устойчивости этих соединений (поскольку такие соединения, как $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{2+}$, устойчивы) и, наконец, потому что симметрия сэндвичевой структуры отличается от требуемой для использования октаэдрических d^2sp^3 -орбит. Кроме того, было отмечено^{218, 225}, что предположение Фишера о занятии обоими избыточными (по сравнению с ферроценом) электронами $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ орбиты $4d$, а не более низких орбит (где они были принудительно спарены) оказывается наудинамичным. Тем не менее, Фишер, не собираясь отказываться от этой точки зрения, позднее по-прежнему утверждал⁸, что «все π -электроны колец вовлекаются на орбиты центральных атомов металла». Однако тем временем много усилий было затрачено на разработку более тонких теорий связи в рамках общей теории молекулярных орбит.

* Изучены спектры в вакуумной ультрафиолетовой, ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$, $-\text{Cr}$, $-\text{Fe}$, $-\text{Co}$ и $-\text{Ni}$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и NaC_5H_5 ²⁴⁶.

Работа Джраффе²⁴⁸ явилась первым приложением к сэндвичевым соединениям теории молекулярных орбит. Она указала различные типы молекулярных орбит, которые могут быть существенны для связи и совершенно естественно привела к выводу о возможности свободного внутреннего вращения. Последнее заключение подтверждалось и всеми последующими приложениями метода молекулярных орбит. Джраффе оценил также относительные энергии различных молекулярных орбит, и пришел к выводу, что в связях металла — кольца могут в принципе участвовать восемь пар электронов, хотя никакого количественного подтверждения дано не было. Кроме того, Джраффе предложил интерпретацию ультрафиолетового спектра ферроцена. Распространение подхода Джраффе для предсказания магнитных свойств соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ других металлов первого переходного ряда путем простого прибавления или вычитанием соответствующего числа электронов не вполне удачно.

Дьюнитц и Оргел (подход I)⁹³ дали отправную точку для большинства последующих работ, выяснив свойства симметрии различных орбит кольца и металла в молекуле симметрии D_{5d}^* . Эта классификация орбит очень существенна, так как только для орбит одинакового типа симметрии возможно сколько-нибудь заметное перекрывание. Для атома металла представляют интерес орбиты следующих типов симметрии: A_{1g} (d_{z^2} , s), A_{1u} (p_z), E_{1u} (p_x , p_y), E_{1g} (d_{xz} , d_{yz}), E_{2g} (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$). Каждое кольцо в отдельности имеет симметрию D_{5h} и обладает молекулярными π -орбитами симметрии A_1 , E_1 и E_2 . Если оба кольца рассматриваются совместно в той относительной ориентации, которую они имеют в молекуле (обладающей центром симметрии), они могут комбинироваться в четные (g) и нечетные (u) пары, а именно: A_{1g} , A_{1u} , E_{1g} , E_{1u} , E_{2g} , E_{2u} .

Далее Дьюнитц и Оргел рассмотрели молекулярные орбиты, образованные комбинированием орбит металла и колец, классифицированных только что описанным образом. Они предположили, что заполнены следующие атомные орбиты железа: $(A_{1g})^2 (E_{2g})^4 (E_{1g})^2$, (где A_{1g} — это орбита $3d_{z^2}$). Считалось, что система колец имеет электронную конфигурацию $(A_{1g})^2 (A_{1u})^2 (E_{1u})^4 (E_{1g})^2 (E_{2u})^0 (E_{2g})^0$. Порядок заполнения орбит колец выведен из простой теории ЛКАО, которая дает порядок энергий $A < E_1 < E_2$. Дьюнитц и Оргел указали, что перекрывание наполовину заполненных E_{1g} -орбит атома металла и системы колец должно приводить к образованию двух «ковалентно-ионных» связей и, кроме того, предположили некоторую тенденцию перехода E_{2g} -электронов металла на вакантные E_{2g} -орбиты колец**.

Хотя изложенный подход послужил основой более поздней и более подробной работы, он не может однозначно предсказать диамагнетизм ферроцена, если учесть, что $4s$ -орбита (которая не принималась во внимание) приблизительно эквивалентна $3d$ -орбитам или, возможно, немного более устойчивы⁷⁰. Изложенная работа Дьюнитца — Оргела приводит также к диамагнетизму $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, который в действительности имеет два неспаренных электрона. Далее Дьюнитц — Оргел предсказывали, что марганец должен образовывать соединение, подобное ферроцену, так как он имеет достаточно орбит подходящей симметрии, но это предсказание не оправдалось.

Теория Моффитта²⁵⁰ представляет дальнейшую разработку, начатую Дьюнитцем и Оргелем, по двум основным направлениям: 1) оцениваются относительные энергии орбит металла и колец; 2) устанавливается, что обе A_{1g} -орбиты металла ($3d_{z^2}$ и $4s$) могут смешиваться и что электростатическое влияние колец имеет тенденцию повышать стабильность этой комбинации $[(4s) \sin \alpha - (3d_{z^2}) \cos \alpha]$, которая концентрирует электронную плотность в экваториальной плоскости молекулы между кольцами, и понижает стабильность ортогональной линейной комбинации $[(4s) \sin \alpha + (3d_{z^2}) \cos \alpha]$, которая концентрирует электронную плотность в области самих колец. Результаты Моффитта представлены на диаграмме уровней энергии ферроцена (рис. 15). Можно видеть, что смещение и расщепление A_{1g} -орбит металла (устойчивая комбинация обозначена ha_g , а неустойчивая — ka_g) приводят к совершенно однозначному предсказанию диамагнетизма ферроцена. Кроме того, если принять, что ka_g -орбита близка к $4p$ -орбитам (рис. 15), то объясняется основное триплетное состояние $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$. Становится понятным также триплетное состояние $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$. Однако $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ имеет три неспаренных электрона, а не один, и в этом случае необходимо предположить, что орбита ha_g находится лишь немного ниже относительно энергии спин-спинового взаимодействия, так что электроны остаются на раздельных орбитах с параллельными спинами. Кроме того, можно дать объяснение диамагнетизма $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$.

* Заметим, что молекула с призматической конфигурацией, например, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$, имеет точечную симметрию D_{5h} . Однако группы D_{5h} и D_{5d} изоморфны, и хотя обозначения различных орбит будут изменены, использование симметрии D_{5h} не повлияет на выводы.

** Аналогичные, в основном качественные, аргументы приводились также Крейгом с сотрудниками²⁴⁹.

Теоретическое исследование Моффита имело еще качественный характер и оставляло неразрешенными несколько важных вопросов. Например, симметрия допускает некоторые взаимодействия между орбитами колец A_{1g} , A_{1u} , E_{1u} и E_{2g} и орбитами металла тех же самых типов симметрии. Моффит указывал, что подобные «вторичные» связывающие силы являются, вероятно, значительно менее важными, чем взаимодействие $E_{1g} - E_{1g}$, но

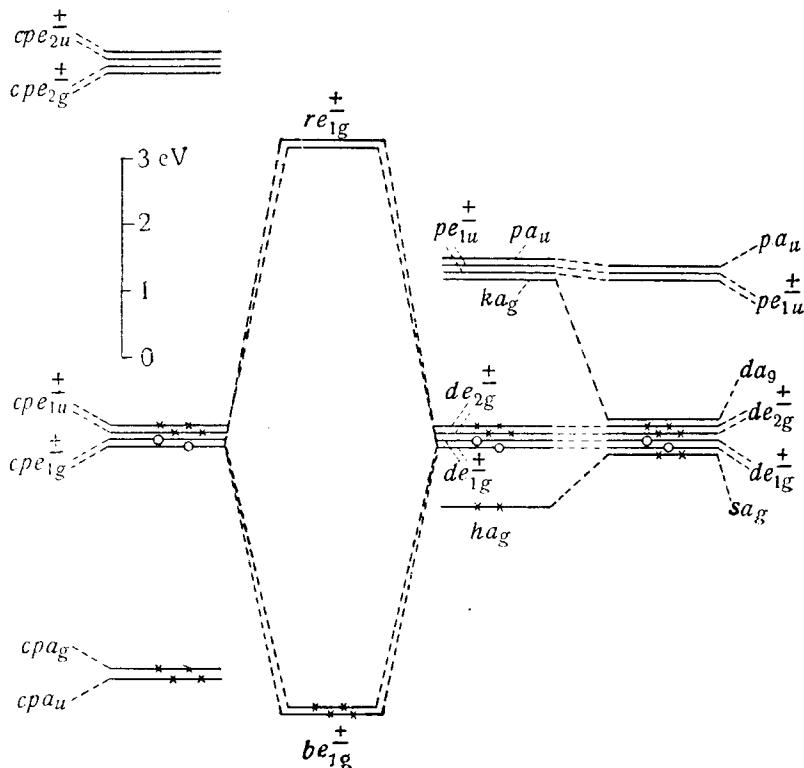


Рис. 15. Схема энергетических уровней молекулярных орбит ферроцена по Моффиту²⁵⁰

не дал никакой количественной оценки. Кроме того, отметим, что хотя схема энергетических уровней Моффита действительно объясняет парамагнетизм $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, это объяснение отнюдь не единственное. Имеющие более количественный характер исследования в направлении, указанном Дьюнитцем и Оргелем, а также Моффитом, были проведены Дьюнитцем и Оргелем²⁵¹ (подход II), Ямазаки²⁵², Лиром и Бальхаузеном²⁵³, а также Рухом⁹.

Дьюнитц и Оргел (подход II) делают попытку дать более количественное представление об относительной важности различных возможных связывающих взаимодействий в ферроцене.

Приводим основные посылки этой работы: 1) следуя Моффиту, они предположили, что все $3d$ - и $4s$ -орбиты железа приблизительно вырождены и, кроме того, что они имеют практически ту же энергию, как и молекулярные π -орбиты e_1 колец; 2) согласно простой теории ЛКАО были вычислены относительные расстояния между a -, e_1 - и e_2 -орбитами кольца, причем принималось, что обычный обменный интеграл β равен 60 ккал/моль и вводились приблизительные поправки на перекрывание; 3) принималось, что (при использовании атомных орбит Слейтера) матричные элементы для всех взаимодействий пропорциональны интегралам перекрывания; 4) хотя величина α (один из радиальных параметров молекулярных орбит Слейтера) принималась равной 1,6 для углерода (по правилам Слейтера), Дьюнитц и Оргел предположили, что α для $4s$ - и $3d$ -орбит железа также равны 1,6, а не слейтеровским значениям. Несмотря на некоторые основания²⁴⁹ отказатьься от строгого соблюдения правил Слейтера, выбор величины 1,6 в известной степени произведен, причем сами авторы указывают, что численные значения интегралов перекрывания в этой области весьма чувствительны к выбору α . Кроме того, Дьюнитц и Оргел полностью пренебрегли $4p$ -орбитами железа на том основании, что им трудно приспособить величину α и учитывать их низкое сродство к электрону; 5) наконец, предполагалось, что взаимодействие $e_{1g} - e_{1g}$ можно принять равным 2,0 V на электрон.

Результаты расчетов представлены диаграммой энергетических уровней (рис. 16). Точное положение a''_{1g} относительно e'_{1g} и a'_{1g} относительно e_{2g} с определенностью установить нельзя. Это, конечно, именно те детали, которые определяют способность теории объяснять магнитные данные. Если принять утверждение авторов, что эта диаграмма должна быть пригодна для всех других нейтральных ди- π -цикlopентадиенильных соединений металлов (хотя могут иметь место небольшие сдвиги энергий орбит металлов относительно фиксированной схемы энергетических уровней системы кольца), то магнитные свойства соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ для $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni можно объяснить при следующем порядке заполнения уровнями:

$$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti} (a_{1g})^2 (a_{1u})^2 (e_{1g})^4 (e_{1u})^4 (a'_{1g})^2;$$

$$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V} (a_{1g})^2 (a_{1u})^2 (e_{1g})^4 (e_{1u})^4 \times$$

$$\times (e_{2g})^2 (a'_{1g})' \text{ или } (-)^{12} (a'_{1g})' (e_{2g})^2$$

(предполагая, что a'_{1g} и e'_{2g} вырождены или почти вырождены);

$$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr} (a_{1g})^2 (a_{1u})^2 (e_{1g})^4 (e_{1u})^4 \times$$

$$\times (e_{1u})^4 (a'_{1g})^2 (e_{2g})^2.$$

$$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} (a_{1g})^2 (a_{1u})^2 (e'_{1g})$$

$$(e_{1u})^4 (a'_{1g})^2 (e_{2g})^4 \text{ или } (-)^{12} (e_{2g})^4 (a'_{1g})^2$$

$$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co} (a_{1g})^2 (a_{1u})^2 (e_{1g})^4$$

$$(e_{1u})^4 (a'_{1g} + e_{2g})^6 (a'_{1g})' \text{ или } (-)^{18}$$

$$(e'_{1g})'$$

$$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni} (a_{1g})^2 (a_{1u})^2 (e_{1g})^4$$

$$(e_{1u})^4 (a'_{1g} + e_{2g})^6 (e'_{1g})^2.$$

Следует отметить следующее. Основные различия между схемами энергетических уровней Дьюнитца — Оргела (подход II) и Моффита заключаются: 1) в расположении e'_{1g} орбит (разрывающихся) ниже $4p$ -орбит металла и 2) в отношении большей части сдвига

вверх орбиты a''_{1g} за счет взаимодействия с орбитой a_{1g} кольца, а не за счет взаимодействия $4s - 3d_{z^2}$, как в работе Моффита. Однако число случаев размещения уровней *ad hoc* (здесь расположение a'_{1g} относительно e_{2g} и a_{1g} относительно e'_{1g}), если необходимо объяснить все магнитные данные, столь же велико, как и требующееся в теории Моффита.

На основании упомянутого выше предположения о том, что энергия связывающего взаимодействия $e_{1g} - e_{1g}$ равна приблизительно $2V$ на электрон (или $8V$ для четырех e_{1g} -электронов), были вычислены стабилизация, обусловленная взаимодействиями a_{1g} ($2,8V$), и стабилизация, обусловленная взаимодействиями e_{2g} ($1,6V$). Таким образом, общая энергия связи ферроцена, если исходить из соответствующих валентных состояний $2\text{C}_5\text{H}_5$ и Fe_2O , равна $12,4\text{eV}$. Эта величина энергии согласуется с известными теплотами образования $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ при использовании разумных предположений о валентных состояниях атомов металлов. Итак, согласно этой работе, хотя перекрывание $e_{1g} - e_{1g}$ вносит основной вклад в связь, взаимодействиями $a_{1g} - a_{1g}$ и $e_{2g} - e_{2g}$ пренебрегать нельзя. Дьюнитц и Оргел не предпринимали попытки количественной оценки взаимодействия $e_u - e_u$, но полагают, что оно также будет существенным.

Работа Ямазаки²⁵² содержит результаты расчетов для ферроцена, в принципе аналогичные результатам Дьюнитца и Оргела (подход II). Однако некоторые из его посылок несколько отличны: 1) α для $2p$ -орбит углерода принята равной 1,6, но для орбит железа Ямазаки берет $\alpha_{3d} = 2,20$ и $\alpha_{4s} = \alpha_{4p} = 0,878$; 2) β принимается равным ~ 55 ккал/моль; 3) и в этом случае предполагается, что матричные элементы пропорциональны перекрыванию орбит Слейтера. Схема уровней, согласно Ямазаки (рис. 17), воспроизведенная авторами обзора по его краткому сообщению, во многом не согласуется количественно со схемой Дьюнитца — Оргела (подход II) и, что более важно, отличается

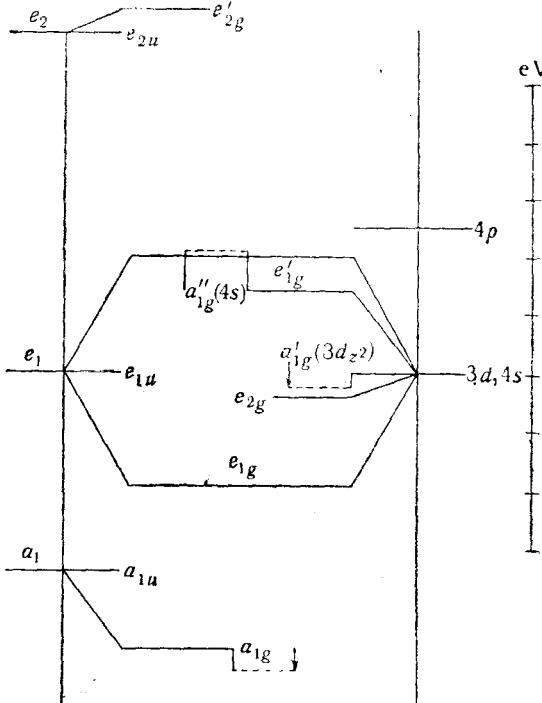


Рис. 16. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбит ферроцена по Дьюнитцу и Оргелу²⁵¹

ется в некоторых отношениях также качественно, в частности, относительным размещением уровней A_{1g}^* , A_{1u}^* и E_{1g}^* . Если не предположить, что при переходе от $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ к $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ происходят резкие изменения, так что оба невырожденные уровня под-

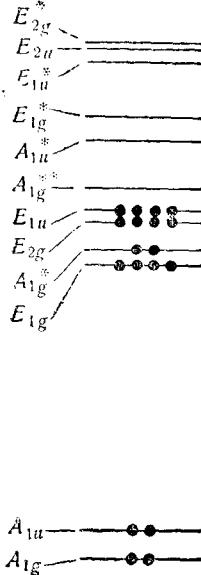


Рис. 17. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбит ферроцена по Ямазаки²⁵²

кое же допущение делается Дьюнитцем и Оргелем при попытке объяснить магнитные свойства соединений других элементов первого переходного ряда, используя результаты, полученные ими для ферроцена.

Подход Руха^{9,254,255} характеризуется диаграммой энергетических уровней ферроцена, показанной на рис. 18, которая основана на вычислениях интегралов перекрывания. Следует отметить, что его обозначения отличаются от используемых другими авторами, поскольку Рух не учитывает пятерную симметрию колец и вместо этого рассматривает их как диски (точечная группа $D_{\infty h}$). Однако обе группы D_{5d} и D_{5h} тесно связаны с группой $D_{\infty h}$, и это предположение о симметрии несущественно, если говорить о надежности численных результатов. Отметим, что со ответствие между обозначениями Руха и обозначениями для симметрии D_{5h} следующее:

$$\sigma \rightarrow A_1; \pi \rightarrow E_1; \delta \rightarrow E_2; g \text{ и } u \text{ имеют одинаковый смысл.}$$

Из сравнения рис. 16 и 18 видно, что оценки Руха расстояний между молекулярными π -орбитами колец и разности энергий ($3d$ $4s$) — $4p$ приблизительно такие же, что и у Дьюнитца — Оргела (подход II). В работе Руха имеется значительная неопределенность по ряду важных вопросов. Хотя сделанная им оценка энергии $4d$ -орбит не является неразумной, сам он не делает никаких попыток ее оправдать. Он весьма неопределен о сообщает о том, каким образом были получены приводимые интегралы перекрывания, указывая только, что для железа использовались орбиты самосогласованного поля по Маннингу и Гольдбергу²⁵⁶. Поэтому можно только удивляться тому, какие орбиты Рух использовал для колец, а также для $4p$ - и $4d$ -уровней железа, так как в работе Маннинга и Гольдберга о них не говорится. Более того, его схема энергетических уровней имеет несколько сомнительных мест. Например, трудно понять, почему разрыхляющая молекулярная π_g -орбита имеет энергию по меньшей мере на 8 eV выше энергии комбинированных орбит, в то время как энергия связывающей молекулярной π_g -орбиты только на 3 eV ниже. Можно ожидать, что обе энергии приблизительно равны. И, наконец, Рух не указывает, какую он предположил связь (если она вообще имеется) меж-

нимается выше уровня E_{1g}^* , мы придем к неправильному предсказанию диамагнетизма $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$. Хотя работа Ямазаки более полная, в том смысле, что он учел большее число взаимодействий, вполне возможно, что она может быть менее надежной, если сделанный им выбор α для атома железа является неправильным. Эти значения очень отличаются от использовавшихся Дьюнитцем и Оргелем. Кроме того, Ямазаки утверждает, что его схема объясняет ультрафиолетовый спектр ферроцена, но это вполне может быть случайным.

Лир и Бальхаузен²⁵³ опубликовали количественную теорию, которая отличается от подхода Дьюнитца — Оргела (II) и Ямазаки способом расчета энергий взаимодействия. Лир и Бальхаузен используют метод, близкий к формальной электростатической теории поля лигандов, и их расчет охватывает все соединения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ первого переходного ряда. Помимо основного приближения, содержащегося в их методе оценки матричных элементов, имеются и другие приближения или допущения, заслуживающие упоминания. 1) Вслед за Мофитом, Лир и Бальхаузен предполагают, что за исключением $e_{1g} - e_{1g}$ взаимодействия орбит колец и металла сравнительно малы, и они ими пренебрегают. 2) Сделаны определенные предположения об эффективных зарядах ядер для s - и d -орбит различных атомов металлов. Эти оценки подобраны так, чтобы дать согласие с известными магнитными свойствами этих соединений. 3) Предполагается, что орбиты e_{1g} колец и металла имеют одинаковую энергию во всех рассматриваемых соединениях. Хотя Мофит утверждал, что это выполняется для ферроцена, сомнительно, имеет ли это место для всех других металлов, особенно Ti и V. Однако точно такое же допущение делается Дьюнитцем и Оргелем при попытке объяснить магнитные свойства соединений других элементов первого переходного ряда, используя результаты, полученные ими для ферроцена.

} 1 eV

ду полученными им интегралами перекрывания и уровнями, показанными на рис. 18. Ввиду этих замечаний подход Руха едва ли можно назвать количественным.

Использование приближенной симметрии. При рассмотрении молекул ферроцена и родственных ему соединений обсуждалась возможность использования приближенной симметрии вместо точной симметрии D_{5d} . Возражения^{218, 225, 257} против «октаэдрического» типа связи заключались, помимо прочих оснований, и в несоответствии симметрии октаэдрических орбит металла симметрии сэндвичевых молекул. Позднее Рух⁹ допустил, что

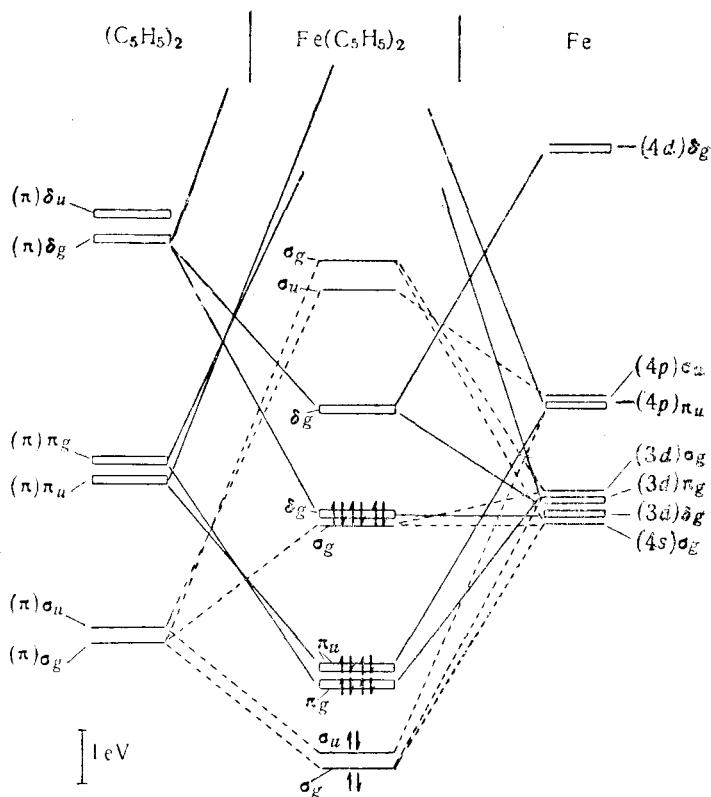
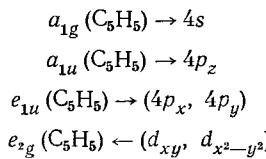


Рис. 18. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбит ферроцена по Руху⁹

группа гибридных орбит d^2sp^3 , которую он использует, не является хорошо известной группой орбит, соответствующих истинно октаэдрическим системам, например $\text{Cr}(\text{CO})_6$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. В этом последнем случае используются именно $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиты, в то время как Рух использует d_{xz} - и d_{yz} -орбиты. Поэтому, используемая им группа d^2sp^3 имеет симметрию тригональной антипризмы D_{3d} , однако, по существу близка к октаэдрической группе d^2sp^3 . Кроме того, Линнетт²⁵⁸ указал, что, исходя из орбит строго соответствующих симметрии D_{5d} , можно составить линейные комбинации, приводящие к новой группе равноценных орбит симметрии D_{3d} . Таким образом, стало совершенно ясно, что орбиты Руха связаны с обычными октаэдрическими орбитами и, кроме того, что их можно преобразовать в орбиты симметрии D_{5d} без изменения энергий, полученных из векторных уравнений²⁵⁸. Таким образом, вопрос симметрии не является решающим. Важный вопрос и истинный источник противоречий заключается в том, насколько электронная плотность смещается от колец к атому металла через дативную связь и, кроме того, существует ли заметная дативная связь в обратном направлении. Вопрос же о том, как обозначаются или гибридизуются различные рассматриваемые орбиты, более или менее несущественен.

Распределение электронов. Рисунки 15, 16 и 18 позволяют поставить вопрос о распределении электронной плотности в ферроцене. Нет никакого противоречия между тем, что перекрывание $e_{1g} - e_{1g}$ очень эффективно, и тем, что электроны связывающей орби-

ты e_{1g} поделены примерно в равной степени между атомом железа и кольцами, образуя, по существу, гомополярные связи. Поэтому такой источник связи заметно не влияет на распределение электронной плотности между атомом железа и обоими кольцами. Из рис. 16 видно, что все другие возможные перекрывания осуществляются между заполненными и незанятыми орбитами, так что должен происходить сдвиг электронной плотности; эти перекрывания таковы (стрелки указывают направление сдвига электронов):



Вот обе крайние точки зрения: 1) роль всех этих дативных связей незначительна по сравнению с взаимодействием $e_{1g} - e_{1g}$ и 2) первые три из этих дативных связей очень существенны, а четвертая, возможно, также важна. Первой точки зрения придерживаются Моффит, а также Лир и Бальхаузен; ее в прошлом поддерживала и американская группа химиков. Вторая точка зрения — это мнение сторонников структуры типа инертного газа (особенно Фишера и Руха), а именно, что по пять электронов от каждого кольца полностью переходят к атому металла. Мы полагаем, что современное состояние теоретических исследований оправдывает следующие утверждения:

1. Несомненно, при желании можно считать, что металл использует группу шести орбит *приблизительно* октаэдрического типа (см. выше). Важен вопрос, является ли приемлемым представление о полном переходе π -электронов на орбиты металла (или что-либо близкое к этому) в свете экспериментальных фактов и современных теоретических исследований.

2. Хотя все так называемые количественные работы по связи в ферроцене очевидно очень грубы, все же это лучшее из того, что имеется в настоящее время, и пренебрегать этим нельзя. Если принять, что результаты Дьюнитца и Оргела (подход II) наиболее надежны, то, хотя взаимодействие $e_{1g} - e_{1g}$, по-видимому, действительно обеспечивает наибольшую часть связи металл—кольцо, другие взаимодействия нельзя считать несущественными. Следовательно, первая точка зрения является слишком крайней. Ароматичность и, вообще, сохранение значительной плотности π -электронов в кольцах можно приумирить на основе предложенных Дьюнитцем и Оргелем относительных величин взаимодействий. Две орбиты (одна — незанятая орбита металла, а другая — заполненная орбита кольца) могут взаимодействовать, давая небольшой, но полезный вклад в связь металла с кольцом, причем значительное смещение электронов к атому металла не обязательно. Рассмотрим, например, взаимодействие орбит a_{1g} . Вероятно, что связывающая орбита a_{1g} в значительной степени является орбитой кольца, так что, хотя взаимодействие с a_{1g} -орбитой металла вносит вклад в связь металла с кольцом, наиболее низкая орбита a_{1g} по-прежнему сохраняет значение для π -связи углерод-углерод. Аналогичное положение может существовать для взаимодействий a_{1u} и e_{1u} , хотя в то же время взаимодействие e_{2g} имеет тенденцию возвращать электронную плотность кольцам. Поскольку, однако, орбиты e_{2g} являются разрыхляющими относительно самих колец, нельзя просто считать, что смещение e_{2g} -электронов к кольцам служит противодействием потере электронов с орбит, которые являются связывающими в отношении системы колец, и представлению о компенсации нельзя придавать слишком большую роль.

3. Представление Лэнгмюра — Сиджвика о том, что атомы металлов приобретают «конфигурацию типа инертного газа», заслуживает внимания, но, к сожалению, является грубым и неопределенным; в лучшем случае это просто формальное описание. Если принять, что оно обозначает только то, что атом металла в тех случаях, когда это возможно, использует (в некоторой, но не обязательно большой степени) все лежащие более низко орбиты, которые заполняются в атоме инертного газа, расположенного ниже в периодической системе, тогда, как отмечено в предыдущем разделе, это представление оказывается удобным качественным правилом для истолкования химических данных. Очевидно, что это правило нельзя понимать буквально, т. е. в том смысле, что все такие низкорасположенные орбиты *на равном основании и в равной степени* с орбитами лигантов принимают участие в образовании σ -связи. Например, совершенно противоположное формальное описание, предполагающее *отсутствие* всякой ковалентной связи, использующей орбиты металла, следует из простой теории поля лигантов, которая имела поразительный успех в установлении соответствия химического поведения и свойств комплексов переходных металлов. Итак, взгляды Фишера являются, по-видимому, также слишком крайними, однако в противоположном смысле, чем крайность взглядов, часто выражаемых американской группой исследователей.

4. Таким образом, наиболее здравая точка зрения в настоящее время, по-видимому, состоит в том, что все низкорасположенные орбиты металла вносят некоторый вклад в

связь, причем их относительная роль несколько изменяется от одного соединения $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ к другому, так что игнорирование всех других взаимодействий, кроме $e_{1g} - e_{1g}$, является слишком грубым упрощением. В то же время было бы слишком грубым упрощением также предполагать, что все орбиты металла и все орбиты кольца эффективно и в равной степени участвуют в связи; такое предположение не подтверждается расчетами и не позволяет объяснить ароматический характер этих соединений.

Интерпретация краев полос рентгеновского поглощения. Немецкие исследователи^{7,8,237-239}, предположили, что главные пики поглощения относятся к переходам $1s \rightarrow 5p$, тогда как маленькие выступы (примерно на 5 V ниже) на переднем фронте главных пиков относятся к переходам $1s \rightarrow 4p$. Из относительной слабости последних они заключили, что $4p$ -орбиты металла почти полностью заняты. Считать это истолкование вполне достоверным пока преждевременно по следующим причинам. Во-первых, если орбиты « $4p$ », относящиеся к переходу $1s \rightarrow 4p$, почти заполнены, тогда они, вероятно, являются связывающими орбитами. В таком случае где-то должна быть родственная группа разрыхляющих орбит, также имеющих заметный $4p$ -характер (вероятно даже больший характер $4p$, так как $4p$ -орбиты в этой системе первоначально являются орбитами с наиболее высокой энергией, имеющими симметрию a_{1u} и e_{1u}); эти разрыхляющие орбиты незаняты. Но тогда, где же пик, соответствующий переходу на эти орбиты? Весьма вероятно (независимо от того, участвуют ли $4p$ -орбиты в связи в значительной степени или нет), что большой пик при ~ 20 V соответствует переходу на них. Очень слабые выступы нельзя отнести с какой-либо определенностью. Просмотр обширных данных по K -краям поглощения для многочисленных комплексов (не только циклопентадиенильных или ареновых соединений металлов; основные ссылки в разделе VIII, А, 8) обнаруживает много случаев слабого, соответствующего низким энергиям поглощения, очевидно не обусловленного переходами $1s \rightarrow 4p$. Сомнительно, является ли правило отбора $\Delta l = \pm 1$ строго применимым для ковалентных комплексов, и поэтому очень слабые пики поглощения при энергиях ниже первого основного пика допускают различные истолкования.

2. Моноп-цикlopентадиенильные соединения металлов

Химические и физические свойства этих соединений позволяют считать, что связь металла с кольцом в общем аналогична связи в соединениях $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ и поэтому часто называется «сэндвичевой» связью^{143,259}. Следовательно, в данном случае можно использовать приложение теории молекулярных орбит для связи в ферроцене, хотя более низкая симметрия и большее разнообразие орбит (учитывая орбиты NO , CO и др.) делают положение несколько более запутанным. Оргел²⁵⁹ дал качественное теоретическое рассмотрение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, предполагая, что предложенные Пайпером, Коттоном и Уилкинсоном¹⁴³ структуры правильны (что позднее было подтверждено для $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiNO}^{102}$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3^*$). Пайпер с сотрудниками, предлагаю строение этих соединений до появления количественной работы по связи в ферроцене (1954), принял точку зрения Моффита, согласно которой четыре из электронов кольца удерживаются преимущественно в кольце, так что внешняя электронная оболочка атома металла имеет скорее четырнадцать, а не восемнадцать электронов. Однако Пайпер и сотрудники довольно ясно заявили, что «на основании предложенных структур формально возможно, что все три $4p$ -орбиты вносят некоторый вклад в связь». Но так как эти орбиты приблизительно на 3 eV выше, чем $4s$ - и $3d$ -орбиты, и «так как при построении гибридных орбит необходимо использовать в среднем только одну из них, никакого дополнительного возбуждения атома металла не требуется» и можно считать, что остающиеся компоненты $4p$ остаются незанятыми». Оргел²⁵⁹ предложил, что участие $4p$ -уровней значительно более существенно. Однако между выводами Оргела и Пайпера нет никакой разницы, за исключением степени участия некоторых e_1 - и a_1 -электронов кольца в связи металла с кольцом.

Присутствие в целом восемнадцати электронов не представляется чем-то особенным и, очевидно, не позволяет сделать вывод, что все они являются связывающими электронами. Вполне возможно, что участие e_1 - и a_1 -электронов кольца более существенно, чем предполагал Пайпер с сотрудниками. Однако точка зрения Оргела в основном лишь предположение, хотя это плохо видно из его статьи. Однако доказательство^{149,231} ароматичности $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ в реакции Фриделя — Крафтса и выделение ацилзамещенных производных, конечно, указывают на значительную остаточную π -электронную плотность в кольце $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$.

* Р. Марш (Калифорнийский технологический институт), частное сообщение Ф. А. Коттона.

3. Три- π -цикlopентадиенильные соединения металлов

Соединения редкоземельных элементов общей формулы $C_{15}H_{15}M$ имеют ионные свойства и являются трицикlopентадиенидами³⁸. Напротив, было показано³², что соединение $C_{15}H_{15}UCI$ содержит катион $(\pi-C_5H_5)_3U^+$, в котором связь металла с кольцами в основном ковалентная. Первое истолкование этой связи с позиций теории молекулярных орбит дал Моффит³². Он полагал, что заполненные молекулярные π -орбиты a трех колец слишком стабильны, чтобы эффективно участвовать в связи, а свободные уровни e_2 имеют слишком высокую энергию, чтобы иметь большое значение, и сосредоточил внимание на орбитах e_1 . Линейные комбинации этих орбит трех колец относятся к типам симметрии a'_2 , a''_2 , e' и e'' в точечной группе D_{3h} , что приемлемо, если пренебречь влиянием относительной поворотной ориентации колец. Затем было показано, что связывающие орбиты необходимых типов симметрии могут быть получены только при использовании $5f$ -орбит урана. На этом основании связи приписываются главным образом трем связям электронными парами, аналогичным связям $e_{1g} - e_{1g}$, скажем, в ферроцене.

Кроме того, Ширмазан и Дяткина²⁶⁰ предложили теорию валентной связи, включающую более сильное перекрывание орбит кольца и металла. В этой работе также используются $5f$ -орбиты урана в комбинации с $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -орбитами, давая девять σ -орбит. Их можно описать в виде трех эквивалентных групп. В каждой группе имеются три тригонально направленные орбиты, а три тройные оси (одна на каждую группу) лежат в плоскости, составляя друг с другом углы 120° . Шесть π -электронов данного кольца перекрываются с тремя гибридными орбитами данной группы. Так же, как работа Моффита является попросту применением его теории для ди- π -цикlopентадиенильных соединений металлов, подход советских исследователей сродни октаэдрической теории, которая была предложена для этих соединений. Поэтому можно считать, что обе эти точки зрения являются крайними, причем действительное состояние находится где-то между ними. Кроме того, относительно рассматриваемых орбит можно заметить, что «для наиболее тяжелых атомов, в которых имеется так много электронов, на сравнимых расстояниях от ядра, простая терминология, разработанная для объяснения связи между легкими атомами, уже неприменима, а имеется несколько альтернативных, в равной мере привлекающих внимание описаний, которые можно применять», используя²⁶¹ либо орбиту $5f$, почти столь же подходящую орбиту $6f$, либо, кроме того, орбиты $6p$.

4. Цикlopентадиениды

Соединения с преобладающим ионным характером называются цикlopентадиенидами. Конечно, следует признать, что здесь, как и в большинстве других областей неорганической химии, такие определения не должны приниматься совершенно буквально. Для чисто ионного соединения $M(C_5H_5)_2$ в результате действия электростатических сил можно предположить^{39, 40} то же самое сэндвичевое строение, как и в высокой степени ковалентном соединении, например, ферроцене. Действительно, такое строение найдено в $Mg(C_5H_5)_2$ и $Mn(C_5H_5)_2$, которые, как считают, являются цикlopентадиенидами. Кроме того, конфигурации TlC_5H_5 и, скажем, $\pi-C_5H_5 Mn(CO)_3$, очевидно⁴⁴, одинаковы, хотя первое соединение в основном ионное, а второе ковалентное. Наконец, предполагается, что структура соединений $M(C_5H_5)_2$ лантаноидов, Sc и Y, которые являются в основном ионными, такая же, как у $(\pi-C_5H_5)_3U^+$, которое, как следует из самой формулы, в основном ковалентно. Во всех случаях имеется и ионный и ковалентный характер, но в каждом конкретном соединении обычно преобладает тот или другой. В ферроцене, очевидно, вследствие наличия $d_{e_{1g}}$ -орбит (и в меньшей степени других орбит) с подходящей энергией, связь по существу ковалентна. Вполне возможно, что в титановом и ванадиевом соединениях более высокая энергия $3d$ -орбит делает связь более ионной³⁷, и действительно этому имеются некоторые экспериментальные подтверждения³⁰. В $Mg(C_5H_5)_2$ и TlC_5H_5 , у которых нет свободных d -орбит низкой энергии, связь имеет преимущественно ионный характер. Однако, вероятно, связь не является чисто ионной, так как могут иметь место некоторые ковалентные взаимодействия p -орбит металла и e_1 -орбит кольца⁴⁴. В трицикlopентадиенидах лантаноидов несомненно могла бы присутствовать некоторая ковалентная составляющая того типа, который преобладает в $(\pi-C_5H_5)_3U^+$, так как это допускается геометрией этих молекул. Однако, по-видимому, ковалентная доля незначительна по той же причине, по которой лантаниды обычно не образуют комплексов со значительным ковалентным характером (из-за их высокой электроположительности и глубокого расположения $4f$ -орбит).

Хотя обычно существование ионных соединений связано с электроположительным характером металла, в случае $Mn(C_5H_5)_2$, по-видимому, имеет значение дополнительный фактор, а именно, хорошо известное нежелание Mn^{II} использовать свои $3d$ -орбиты для образования ковалентной связи, что, в свою очередь, приписывают высокой стабильности $3d^5(6S)$ -конфигурации. И здесь, конечно, возможна некоторая ковалентная составляющая вследствие перекрывания e_{1u} -орбит кольца и $e_{1u}(p_x, p_y)$ -орбит металла⁴⁴. Однако, хотя количественная оценка является трудной, эта составляющая, вероятно, мала. Так как ион феррициния $(\pi-C_5H_5)_2Fe^+$, изоэлектронный с $Mn(C_5H_5)_2$, несомненно имеет сэндвичевую связь, разница энергий между ионной и сэндвичевой связью может быть не очень большой, но тем не менее является критической.

5. Ареновые соединения металлов

Фишер с сотрудниками придерживаются той точки зрения, что все двенадцать π -электронов забраны из бензольных колец на орбиты металла, аналогично случаю π -циклопентадиенильных соединений. Лир и Бальхаузен отметили, что количественные расчеты можно провести простым распространением их метода²⁵³. Кроме того, отметим, что можно провести расчеты, аналогичные расчетам Дьюнитца и Оргела, а также расчетам Ямазаки. Единственные важные различия кольцевых систем C_6H_6 и C_5H_5 таковы: 1) ионизационные потенциалы обеих систем не являются в точности одинаковыми, и, следовательно, относительные энергии орбит колец и металла несколько различаются и 2) система C_6H_6 имеет дополнительную π -молекулярную орбиту, которая, однако, вакантна и имеет еще более высокую энергию, чем e_2 -орбиты. Таким образом, какая бы точка зрения о характере связи в π -циклопентадиенильных соединениях металлов не была выбрана, она может быть распространена в своих общих чертах на соответствующие ареновые системы металлов, хотя вполне возможно заметное изменение относительного значения различных взаимодействий (в методе молекулярных орбит).

IX. СОЕДИНЕНИЯ СЭНДВИЧЕВОГО ТИПА ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Было получено несколько металлических производных непредельных углеводородов помимо циклопентадиенильной группы и арилов, и эти производные представляют по меньшей мере сравнимый интерес с точки зрения строения и химии. Конечно, следует предполагать, что связь углеводородной системы с металлом в этих случаях аналогична связи в обсуждаемых ранее соединениях тем, что она является результатом перекрывания d -орбит переходного металла с делокализованными π -орбитаами карбонильной системы. В таком смысле эти соединения можно отличать от хорошо известных металлических соединений олефинов (а именно — этилена, несопряженных диолефинов, например, дициклопентадиена-1,5), которые могут играть роль «олефиновых хелатных групп», и от ацетиленовых соединений, хотя это различие до некоторой степени является лишь удобством для целей обзора.

A. Трикарбонилы бутадиен-железа и циклогексадиен-1,3-железа

Райлен с сотрудниками впервые синтезировал соединение $C_4H_6Fe(CO)_3$ действием бутадиена на пентакарбонил железа²⁶². Холлем и Посон²⁶³ повторили этот синтез и предложили строение (рис. 19), которое более вероятно, чем строение алкильного типа, предложенное первоначально. Хотя новая формула находится в соответствии с некоторыми химическими свойствами соединения (например, с его способностью катализически гидрироваться; ср. ферроцен) и, по-видимому, вполне логична, до сих пор нет никакого прямого физического доказательства ее правильности. Предварительные измерения ядерного магнитного резонанса при высоком разрешении⁶⁶ дают возможность предположить, что протоны концевых метиленовых групп не равнозначны.

Аналогично реакцией углеводорода с пентакарбонилом железа при повышенных температурах в автоклаве получено²⁶³ сходное соединение — трикарбонил циклогексадиен-1,3-железа.

Б. Циклогептатриеновые и азulenовые комплексы металлов

Как отмечалось ранее, ион тропилия $C_7H_7^+$ имеет то же число π -электронов, что и $C_5H_5^-$ и C_6H_6 . Пайпер и Уилкинсон⁶¹ предположили, что можно получить сэндвичевые производные металлов с группой C_7H_7 . Хотя попытки синтезировать такие комплексы реакцией бромистого тропилия с натриевыми солями таких анионов, как $Mn(CO)_5^-$ и $HFe(CO)_4^-$, не дали желаемого продукта, прямая реакции циклогептатриена (тропилидена) и замещенных тропилиденов с $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ привела к получению^{264, 265} таких соединений, как $C_7H_8Mo(CO)_3$ (табл. 14). Строение, предложенное для этого соединения (рис. 20), содержит связь сэндвичевого типа.

Исследования колебательного спектра и ядерного магнитного резонанса указывают, что все шесть олефиновых атомов углерода самого тропилидена лежат по существу в одной плоскости и что облако π -электронов до некоторой степени минует выходящую из плоскости метиленовую группу, давая, таким образом, квазиароматическую систему.

Эти трикарбонилы, формально аналогичные ареновым трикарбонилам, отличаются от них тем, что все они красного цвета, тогда как ареновые и π -циклопентадиенильные

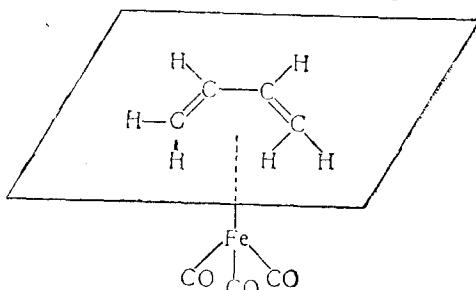


Рис. 19. Строение $(H_2C=CH-CH=CH_2)Fe(CO_3)_3$, предложенное Холлем и Посоном²⁶³

ТАБЛИЦА 14

Прочие сопряженные олефиновые или ароматические соединения металлов

Соединение	Т. пл., °C	Цвет	Ссылки на литературу		
			Получение	ИК-спектр	УФ-спектр

VI группа

(Циклогептатриен)Cr(CO) ₃	128—130 (разл.)	малиновые кристаллы	265	265	
(Дитропил) Cr(CO) ₃		малиновые кристаллы	265	265	
(Фенилтропилиден)Cr(CO) ₃	разл. > 150	красные кристаллы	265	265	
(Метилтропилиден)Cr(CO) ₃	72—73	красные кристаллы	265	265	
(Циклогептатриен)Mo(CO) ₃	100 ± 1	оранжево-красные кристаллы	264, 265	264, 265	
(Дитропил)Mo(CO) ₃	разл. > 150	красные кристаллы	265	265	
(Фенилтропилиден)Mo(CO) ₃	разл. > 150	красные кристаллы	265	265	
(Метилтропилиден)Mo(CO) ₃	разл. > 150	красные кристаллы	265	265	
[(Дитропил)Mo(CO) ₃] ₂	разл. > 150	красные кристаллы	265	265	
[(Дитропиловый эфир) Mo(CO) ₃] ₂	разл. > 150	красные кристаллы	265	265	
[(Азулен)Mo(CO) ₃] ₂	разл. > 150	темно-красные кристаллы	266	216	
[(Гвайазулен)Mo(CO) ₃] ₂	разл. > 150	темно-красные кристаллы	216	216	

VII группа

[(Азулен)Mn(CO) ₃] ₂	142—144	желтые пластинки	216	216	
---	---------	------------------	-----	-----	--

VIII группа

(Бутадиен)Fe(CO) ₃	19	желтая жидкость и кристаллы	262, 263	263	263
(Циклогексадиен-1,3) Fe(CO) ₃	8—9	желтая жидкость и кристаллы	263	263	263
(Дурохинон) Fe(CO) ₃			267	267	
(Циклогептатриен) Fe(CO) ₂	т. кип. 70°/0,3 мм	желтая жидкость	216	216	
[C ₇ H ₈ PtBr ₂] ₂	154,5—155	оранжевый	268	268	
C ₇ H ₇ PtBr ₃		оранжевый	268	268	
(Азулен)Fe ₂ (CO) ₅	разл. > 100	темно-красные кристаллы	216	216	
(Азулен) ₂ Fe ₅ (CO) ₁₀	разл. > 180	светло-коричневый	216	216	

карбонилы с аналогичными формулами имеют желтый цвет; кроме того, все они дают три резкие полосы в области валентных колебаний C—O, в то время, как ареновые производные дают только две полосы. Следует ожидать, что вследствие неполной делокализации π-электронов в тропилиденовых карбонилах, свободное вращение вокруг оси металла — кольца невозможно, и имеет место фиксированное положение группы CO относительно кольца; таким образом предсказывается три вида валентных колебаний C—O.

Реакция циклогептатриена с пентакарбонилом железа дала²¹⁶ жидкий дикарбонил C₇H₈Fe(CO)₂.

Реакция бромистого тропилия с платинохлористоводородной кислотой дала²⁶⁵ оранжевый органический осадок тропилиновой соли, однако Фишер и Фриц²⁶⁸ утверждали, что реакция циклогептатриена с четырехбромистой платиной в уксусной кислоте дает [C₇H₈PtBr₂]₂ и C₇H₇PtBr₃. Реакция циклогептатриена с треххлористым родием в этаноле²¹⁶ также приводит к желтым катионным производным, которые могут быть тропилиодиевым соединением. Катион [C₇H₇Mo(CO)₃]⁺ в виде фторбората был получен реакцией C₇H₈Mo(CO)₃ с фторборатом трифенилметила; данные ядерного магнитного резонанса указывают на эквивалентность всех семи протонов кольца²⁶⁹.

При реакции голубого углеводорода азулена с карбонилами молибдена²⁶⁶, марганца и железа²¹⁶ также были получены комплексные производные металлов. Азулен

с конденсированными плоскими семичленным и пятичленным кольцами имеет только десять π -электронов. Если использовать правило о строении типа инертного газа, соединению (азулен) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ можно приписать строение, показанное на рис. 21. Инфракрасные спектры соответствуют этому строению. Однако при реакции с карбонилом молибдена было получено соединение формулы (азулен) $\text{Mo}_2(\text{CO})_6$; в отличие от вышеупомянутого соединения железа, это соединение парамагнитно, и, кроме того, имеет необычно высокую константу Вейсса, что, возможно, указывает на антиферромагнитные свойства. Если трикарбонилмолибденовая группа связана как с семичленным, так и с пятичленным кольцами, то можно ожидать наличия двух неспаренных электронов; однако магнитные свойства соединения заставляют предположить значительное спин-спиновое взаимодействие. Соединения гвайазулены диамагнитны.

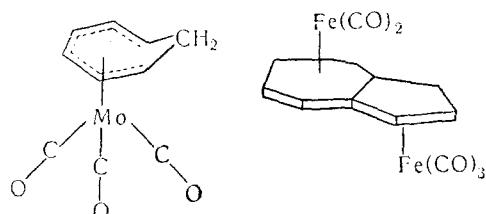


Рис. 20

Рис. 20. Строение $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, предложенное Эйблом, Беннеттом и Уилкинсоном²⁶⁴

Рис. 21. Строение, предложенное²¹⁶ для (азулен) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$

В. Комплексы хиона и тетрациклона с металлами

Облучение диметилацетиlena, пентина-1 и гексина-3 в пентакарбонилжелезе привело²⁶⁷ к таким соединениям, как $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$. Из инфракрасного спектра производного диметилацетиlena, который дал полосы поглощения, сходные с поглощением хионаной карбонильной группы, был сделан вывод, что продукт содержит кольцо тетраметилхиона, непосредственно связанное с атомом металла (рис. 22). Аналогично показано²⁷⁰⁻²⁷², что соединение формулы $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH})_2$, полученное при реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с фенилацетиленом в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$, вероятно, содержит кольцо дифенилцикlopентадиенона, связанное с группой $\text{Fe}(\text{CO})_3$ посредством π -электронов.

Г. Другие возможные системы

На основании теоретических представлений было предположено²⁷³, что по аналогии с C_5H_5^- и C_6H_6^- должна быть возможной связь циклобутадиеновой системы C_4H_4^- с металлом (ср. выше C_7H_7^+). Действительно, Реппе²⁷⁴ получил карбонильные соедине-

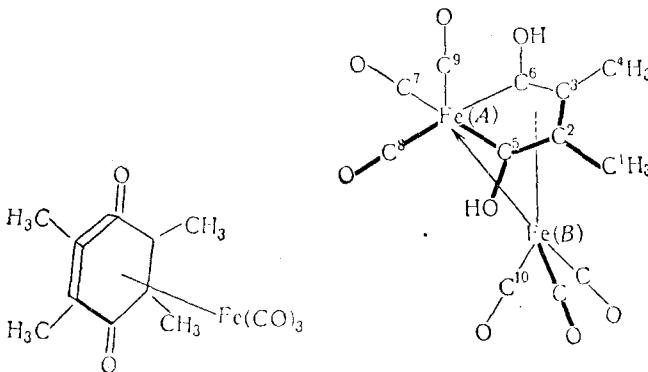


Рис. 22. Строение, предложенное²⁶⁷ для продукта реакции $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ с $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Рис. 23. Строение комплекса $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8$, карбонила железа с бутином-2, найденное Хокком и Миллсом²⁷⁶

ния железа с формулой, соответствующей этому соединению, однако до сих пор нет никаких данных, чтобы доказать, что в связи участвует циклобутадиеновый остаток*. Предварительное рентгеновское исследование (Дьюнитц, частное сообщение) позволяет предположить, что полученное Кригс и Шредером²⁷⁵ соединение $(\text{CH}_3)_4\text{C}_4\text{NiCl}_2$, действительно содержит четырехчленный цикл, который, однако, по-видимому, не является квадратным. Цикл связан с атомом никеля, а атомы никеля соединены в димерную молекулу хлорными мостиками.

* В неопубликованной работе Грин, Пратт и Уилкинсон показали, что соединение с общей формулой $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Fe}$ является дикарбонилом циклопентадиенонжелеза.

Было сделано несколько предположений относительно строения ацетиленовых комплексов металлов (ссылки см. в ²⁷⁶), однако единственное проведенное до настоящего времени рентгеновское исследование показало ²⁷⁶, что ни одно из этих предположений нельзя считать правильным. Строение, найденное для комплекса бутина-2 формулы $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8$, представлено на рис. 23. Два атома железа связаны различно. Четырехчленная карбоницклическая система связана с $\text{Fe}(A)$ σ -связями. Способ связи самого этого цикла с $\text{Fe}(B)$ весьма схож с найденным в рассмотренном ранее железном комплексе бутадиена. Хотя вполне возможно, что расположение атомов в этой структуре правильно, постулирование того, что два углеродных атома связаны σ -связями с $\text{Fe}(A)$ и что два электрона от $\text{Fe}(B)$ передаются $\text{Fe}(A)$ по меньшей мере необычно и вполне может оказаться, что электронное строение является иным.

Этот класс металлических производных ацетиленов тесно связан с рассмотренными в последнем разделе производными хинонов, и хотя эти соединения не могут более подробно обсуждаться в настоящем обзоре, вероятно будет установлено, что многие из этих комплексных соединений содержат делокализованные циклические системы или делокализованные открытые системы, связь которых с атомами металла весьма сходна со связью в сэндвичевых соединениях с установленным строением.

Часто возникал вопрос, могут ли быть связаны гетероциклические системы с переходными металлами сэндвичевыми связями. В некоторых случаях, по-видимому, нет особых причин, по которым этого не должно быть, хотя для некоторых гетероциклов может оказаться, что гетероатом настолько искажает электронную плотность, что симметричное перекрывание с d -орбитами металла становится невозможным, или что свободная пара электронов (скажем, электронная пара азота) препятствует образованию такой связи.

Отмечалось, что тиофен реагирует аналогично аренам при замещении в карбонилах, и были получены соединения (тиофен) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ²⁷⁷ и (тиофен) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ²¹⁶. Блокирование электронодонорной функции в шестичленных азотсодержащих гетероциклах (йодид N-метилпиридиния) позволило получить из них сэндвичевые соединения ²⁷⁸.

Кроме того, можно было бы ожидать, что некоторые неорганические циклические системы, а именно, фосфонитрилгалогениды и их производные, а также боразолы, будут вести себя аналогично аренам, однако попытки получить на их основе соединения металлов до сих пор не имели успеха.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, J. Chem. Soc., **1952**, 632.
2. T. J. Kealy, P. L. Pauson, Nature, **168**, 1039 (1951).
3. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2125 (1952).
4. E. O. Fischer, W. Pfab, Naturforsch., **7b**, 377 (1952).
5. R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3458 (1952).
6. P. L. Pauson, Quart. Rev. (London), **9**, 391 (1955).
7. E. O. Fischer, Angew. Chem., **67**, 475 (1955).
8. E. O. Fischer, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **75**, 629 (1956).
9. E. Ruch, Там же, **75**, 638 (1956).
10. M. D. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, J. Chem. Educ., **34**, 268 (1957).
11. K. Schögel, Osterr. Chemiker-Ztg., **59**, 93 (1958).
12. А. Н. Несмиянов, Э. Г. Переялова, Усп. химии, **27**, 3 (1958).
13. М. Е. Дяткина, Там же, **27**, 57 (1958).
14. J. Thiele, Ber., **33**, 666 (1900).
15. J. Thiele, Ber., **34**, 68 (1901).
16. R. Weissgerber, Ber., **34**, 1659 (1901).
17. R. Weissgerber, Ber., **42**, 569 (1909).
18. V. Grignard, E. Bellet, C. Courtoot, Ann. Chim. **4**, 56 (1915).
19. C. Courtoot, Там же, **4**, 71 (1915).
20. V. Grignard, C. Courtoot, С. г., **158**, 1763 (1914).
21. K. W. Greenlea, Диссертация, The Ohio State University, Columbus, 1942.
22. W. Hückel, R. Schwen, Ber., **89**, 150 (1956).
23. K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühnhorn, K. Hafner, Ber., **89**, 434 (1956).
24. E. O. Fischer, R. Jira, Naturforsch., **8b**, 1 (1953).
25. E. O. Fischer, R. Jira, Там же, **8b**, 217 (1953).
26. E. O. Fischer, R. Jira, Там же, **8b**, 327 (1953).
27. E. O. Fischer, W. Hafner, Там же, **8b**, 444 (1953).
28. K. Ziegler, Angew. Chem., **66**, 209 (1954).
29. G. Wilkinson, F. A. Cotton, Chem. and Ind. (London), **1954**, 307.
30. G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. and Nucl. Chem., **2**, 95 (1956).
31. G. Wilkinson, Org. Syntheses, **36**, 31 (1956).
32. Англ. пат. 781065. Ethyl Corp. Получение циклопентадиенильных соединений; карбонилы.
33. von E. N. Doering, L. H. Kpoх, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3203 (1954).

34. E. O. Fischer, H. Grubert, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **286**, 237 (1956).
 35. E. O. Fischer, H. Grubert, *Naturforsch.*, **11b**, 423 (1956).
 36. J. R. Leto, F. A. Cotton, J. S. Waugh, *Nature*, **180**, 978 (1957).
 37. W. A. Barber, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 373 (1957).
 38. J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 42 (1956).
 39. L. Friedman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, *Там же*, **77**, 3689 (1955).
 40. *Idem*, *Naturforsch.*, **10b**, 58 (1955).
 41. E. Weiss, E. O. Fischer, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **278**, 219 (1955).
 42. E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **69**, 207 (1957).
 43. H. Meister, *Там же*, **69**, 533 (1957).
 44. F. A. Cotton, L. T. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 269 (1958).
 45. J. K. Tyler, A. P. Cox, J. Sheridan, *Nature*, **183**, 1182 (1959).
 46. L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **9**, 86 (1959).
 47. L. Summers, R. H. Uloth, A. Hohnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3604 (1955).
 48. G. Wittig, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, II Aufl., Verlag Chemie, Berlin, 1941.
 49. H. Zimmer, H. W. Sparmann, *Ber.*, **87**, 645 (1954).
 50. K. Ziegler, L. Jakob, *Ann.*, **511**, 45 (1934).
 51. L. Sommer, N. Maram, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5136 (1951).
 52. W. Hückel, R. Schwen, *Ber.*, **89**, 481 (1956).
 53. H. M. McConnell, W. M. Porterfield, R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.*, **30**, 442 (1959).
 54. E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **69**, 715 (1957).
 55. Амер. пат. 2694721. Du Pont, V. Weinmayr.
 56. F. Baumgärtner, E. O. Fischer, U. Zahn, *Ber.*, **91**, 2336 (1958).
 57. J. M. Birmingham, A. K. Fischer, G. Wilkinson, *Naturwiss.*, **42**, 96 (1955).
 58. A. K. Fischer, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **2**, 149 (1956).
 59. G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4281 (1954).
 60. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *Там же*, **79**, 2975 (1957).
 61. T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956).
 62. E. O. Fischer, W. Hafner, *Naturforsch.*, **9b**, 503 (1954).
 63. G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 209 (1954).
 64. E. O. Fischer, H. P. Kögler, *Angew. Chem.*, **68**, 462 (1956).
 65. E. O. Fischer, W. Hafner, *Naturforsch.*, **10b**, 140 (1955).
 66. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3753.
 67. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Naturforsch.*, **9b**, 417 (1954).
 68. G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3421 (1955).
 69. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3916.
 70. G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1970 (1954).
 71. E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *Spectrochim. Acta*, **10**, 307 (1958).
 72. J. C. D. Brand, W. Sneddon, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 894 (1957).
 73. L. Kaplan, W. L. Kester, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5531 (1952).
 74. P. H. Harju, N. C. Peterson, *Proc. N. Dacota Acad. Sci.*, **11**, 31 (1957).
 75. А. Н. Несмиянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмиянова, *ДАН*, **100**, 1099 (1955).
 76. J. Trotter, *Acta Cryst.*, **11**, 355 (1958).
 77. P. L. Pauson, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2024 (1954).
 78. E. O. Fischer, D. Seus, *Naturforsch.*, **8b**, 694 (1953).
 79. G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6146 (1952).
 80. M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *Chem. and Ind. (London)*, **1958**, 756.
 81. E. O. Fischer, H. Leipfinger, *Naturforsch.*, **10b**, 353 (1955).
 82. L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **2**, 95 (1956).
 83. G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6148 (1952).
 84. E. O. Fischer, D. Seus, R. Jira, *Naturforsch.*, **8b**, 692 (1953).
 85. F. A. Cotton, R. O. Wipple, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3586 (1953).
 86. Амер. пат. 2680758. Du Pont, J. C. Thomas.
 87. H. A. Skinner, F. H. Summer, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 262 (1957).
 88. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Cryst.*, **9**, 373 (1956).
 89. G. L. Hardgrove, D. H. Templeton, UCRL-8141 (1957), Radiation Laborator. Univ. of California, Berkeley, стр. 72.
 90. Ю. Т. Струцков, Т. Й. Хоцянова, *Кристаллография*, **2**, 382 (1957).
 91. E. Weiss, E. O. Fischer, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **284**, 69 (1956).
 92. P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5531 (1952).
 93. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature*, **171**, 121 (1953).
 94. W. Pfab, E. O. Fischer, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **274**, 317 (1953).
 95. P. Corradini, W. Bassi, *Atti. Accad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci. fis. mat. e nat.*, **24**, 43 (1958).
 96. G. Natta, P. Corradini, W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 755 (1958).
 97. H. B. Bradley, L. G. Dowell, *Anal. Chem.*, **30**, 548 (1958).

98. F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, *Naturwiss.*, **43**, 57 (1956).
 99. F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.*, **27**, 809 (1957).
 100. O. S. Mills, *Acta Cryst.*, **11**, 620 (1958).
 101. E. Weiss, E. O. Fischer, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **286**, 142 (1956).
 102. A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan, *Nature*, **181**, 1157 (1958).
 103. E. A. Seibold, L. E. Sutton, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1967 (1955).
 104. W. Hieber, E. Weiss, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **287**, 223 (1956).
 105. L. Friedman, A. P. Irsa, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5741 (1953).
 106. L. N. Mulay, E. G. Rochow, E. O. Fischer, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 231 (1957).
 107. C. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1753 (1957).
 108. H. M. McConnell, C. H. Holm, *Там же*, **27**, 314 (1957).
 109. H. M. McConnell, C. H. Holm, *Там же*, **28**, 749 (1958).
 110. S. Yamada, A. Nakahara, R. Tsuchida, *Там же*, **22**, 1620 (1954).
 111. S. Yamada, A. Nakahara, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 465 (1955).
 112. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головина, Т. В. Никитина, Н. А. Симукова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **6**, 739 (1956).
 113. А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицина, Б. В. Локшин, И. И. Критская, *ДАН*, **117**, 433 (1957).
 114. A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Angew. Chem.*, **70**, 438 (1958).
 115. E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1307 (1953).
 116. E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4990 (1955).
 117. J. M. Birmingham, D. Seyforth, G. Wilkinson, *Там же*, **76**, 4179 (1954).
 118. E. O. Fischer, S. Vigoureux, *Ber.*, **91**, 1342 (1958).
 119. E. Weiss, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **287**, 236 (1956).
 120. H. H. Richmond, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2022 (1955).
 121. D. A. Semenow, J. D. Roberts, *Там же*, **79**, 2741 (1957).
 122. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5764 (1952).
 123. A. K. Fischer, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 154 (1959).
 124. E. O. Fischer, S. Schreiner, *Ber.*, **91**, 2213 (1958).
 125. N. Sutin, R. W. Dodson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **6**, 91 (1958).
 126. J. Jach, N. Sutin, *Там же*, **7**, 5 (1958).
 127. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, *ДАН*, **109**, 315 (1956).
 128. J. A. Page, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6149 (1952).
 129. R. D. Gorish, *Там же*, **80**, 4744 (1958).
 130. J. C. Thomas, *Chem. and Ind. (London)*, **1956**, 1388.
 131. F. A. L. Anet, E. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2649 (1957).
 132. A. D. Liehr, *Naturwiss.*, **44**, 61 (1957).
 133. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Chim. e Ind. (Milan)*, **39**, 19 (1957); *J. Polymer Sci.*, **26**, 120 (1957).
 134. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
 135. J. C. W. Chien, *Там же*, **81**, 86 (1959).
 136. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *Там же*, **81**, 81 (1959).
 137. E. S. Arimoto, H. W. Corzilius, J. A. Lamb, A. O. Melby, A. C. S. Meeting, Cincinnati, 4–7 April 1955, Div. Petrol. Chem.
 138. W. Kern, M.-A. Achon-Samblancat, R. C. Schultz, *Monatsh.*, **88**, 763 (1957).
 139. J. Furukawa, T. Turuta, *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, **60**, 802 (1957).
 140. L. F. Coleman, Jr., M. D. Rausch, *J. Polymer Sci.*, **28**, 207 (1958).
 141. W. E. Reid, J. M. Bish, A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 21 (1957).
 142. E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **68**, 154 (1956).
 143. T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **1**, 165 (1955).
 144. F. A. Cotton, A. D. Liehr, G. Wilkinson, *Там же*, **1**, 175 (1955).
 145. E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner, H. O. Stahl, *Naturforsch.*, **10b**, 598 (1955).
 146. G. Wilkinson, T. S. Piper, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **2**, 38, (erratum) 136 (1956).
 147. E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Ztschr. anorg. Chem.*, **282**, 47 (1955).
 148. E. O. Fischer, R. Jira, *Naturforsch.*, **9b**, 618 (1954).
 149. F. A. Cotton, J. R. Leto, *Chem. and Ind. (London)*, **1958**, 1368.
 150. T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 900 (1956).
 151. M. L. H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4314.
 152. R. L. Pruett, E. L. Morehouse, *Chem. and Ind. (London)*, **1958**, 980.
 153. E. O. Fischer, A. Wirzmueller, *Naturforsch.*, **126**, 737 (1957).
 154. B. F. Hallam, O. S. Mills, P. L. Pauson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **1**, 313 (1955).
 155. B. F. Hallam, P. L. Pauson, *Chem. and Ind. (London)*, **1955**, 653.
 156. T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwiss.*, **43**, 129 (1956).
 157. E. O. Fischer, R. Böttcher, *Naturforsch.*, **10b**, 600 (1955).
 158. B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 646.
 159. E. O. Fischer, R. Jira, *Naturforsch.*, **10b**, 354 (1955).

160. J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4735.
 161. E. O. Fischer, C. Pahn, *Ber.*, **91**, 1725 (1958).
 162. G. M. Schwab, E. O. Fischer, J. Voitländer, *Naturwiss.*, **41**, 228 (1954).
 163. F. A. Cotton, H. Stammreich, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **9**, 3 (1959).
 164. J. Lewis, R. J. Irving, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **7**, 32 (1958).
 165. F. A. Cotton, *Chem. Revs.*, **55**, 551 (1955).
 166. S. Katz, J. F. Weiher, A. F. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6459 (1958).
 167. Ам. пат. 2818417. Ethyl Corp.
 168. K. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6050 (1953).
 169. T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **2**, 32 (1956).
 170. Ам. пат. 2105349, van Peski, Melson. Циклопентадиенилтриалкилфосфорный комплекс меди.
 171. T. S. Piper, G. Wilkinson, *Chem. and Ind. (London)*, **1955**, 1296.
 172. B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3030.
 173. G. Gilman, L. A. Gist, мл., *J. Org. Chem.*, **22**, 250 (1957).
 174. K. Issleib, A. Brack, *Naturforsch.*, **11b**, 420 (1956).
 175. J. D'Ans, H. Zimmer, M. V. Brauchwitz, *Ber.*, **88**, 1507 (1955).
 176. E. G. Lindstrom, M. R. Brausch, 131st A. C. S. Meeting, Miami, 1957, Abstract 77.
 177. E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.*, **69**, 639 (1957).
 178. E. O. Fischer, S. Schreiner, Там же, **69**, 205 (1957).
 179. H. J. Emeléus, J. S. Anderson, *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, 1st. ed. Routledge and Kegan Paul, London, 1938, стр. 416—426.
 180. H. H. Zeiss, W. Herwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5959 (1956).
 181. H. H. Zeiss, M. Tsutsui, Там же, **79**, 3062 (1957).
 182. H. H. Zeiss, *Yale Sci. Mag.*, **29**, 14 (1955); *Handbook, XIV Intern. Congr. Pure and Appl. Chem.*, 23 July, Zürich, 1955, стр. 262.
 183. H. H. Zeiss, *Angew. Chem.*, **67**, 282 (1955).
 184. E. O. Fischer, W. Hafner, *Naturforsch.*, **10b**, 665 (1955).
 185. E. O. Fischer, W. Hafner, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **286**, 146 (1956).
 186. E. O. Fischer, H. P. Kögler, *Ber.*, **90**, 250 (1957).
 187. H. H. Zeiss, W. Herwig, *Ann.*, **606**, 209 (1957).
 188. S. Yamada, H. Nakamura, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 647 (1957).
 189. F. Hein, K. Eisfeld, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **292**, 162 (1957).
 190. E. O. Fischer, D. Seus, *Ber.*, **89**, 1809 (1956).
 191. F. Hein, P. Kleinert, E. Kurras, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **289** (1957).
 192. E. O. Fischer, H. O. Stahl, *Ber.*, **89**, 1805 (1956).
 193. E. O. Fischer, A. Wirzmueller, *Ber.*, **90**, 1725 (1957).
 194. E. O. Fischer, R. Böttcher, *Ber.*, **89**, 2397 (1956).
 195. E. O. Fischer, R. Böttcher, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **291**, 305 (1957).
 196. F. Hein, *Ber.*, **89**, 1816 (1956).
 197. F. Hein, H. Müller, *Ber.*, **89**, 2722 (1956).
 198. F. Hein, K. W. Fischer, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **288**, 279 (1956).
 199. F. Hein, E. Kurras, Там же, **290**, 179 (1957).
 200. W. Herwig, H. H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6561 (1957).
 201. F. Hein, R. Weiss, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **295**, 145 (1958).
 202. F. Hein, *Angew. Chem.*, **70**, 401 (1958).
 203. H. H. Zeiss, W. Herwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2912 (1958).
 204. H. P. Fritz, E. O. Fischer, *Naturforsch.*, **12b**, 67 (1957).
 205. T. H. Coffield, V. Sandel, R. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5826 (1957).
 206. E. O. Fischer, H. P. Kögler, *Naturforsch.*, **13b**, 197 (1958).
 207. B. Nicholls, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 152.
 208. E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, G. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Naturforsch.*, **13b**, 458 (1958).
 209. E. O. Fischer, K. Öfele, *Ber.*, **90**, 2532 (1957).
 210. G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, *Chim. e. Ind. (Milan)*, **40**, 287 (1958); *Angew. Chem.*, **70**, 322 (1958).
 211. F. A. Cotton, H. P. Hanson, G. Wilkinson, неопубликов. работа.
 212. H. Leipfinger, *Naturforsch.*, **13b**, 53 (1958).
 213. E. O. Fischer, G. Joss, W. Meer, Там же, **13b**, 456 (1958).
 214. F. Englemann, Там же, **8b**, 775 (1953).
 215. E. O. Fischer, U. Piesbergen, Там же, **11b**, 758 (1956).
 216. R. Burton, M. H. L. Green, E. W. Abel, G. Wilkinson, *Chem. and Ind. (London)*, **1958**, 1592.
 217. J. Voitländer, E. Schmitschek, *Ztschr. Elektrochem.*, **61**, 941 (1957).
 218. G. M. Schwab, J. Voitländer, *Ztschr. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **3**, 341 (1955).
 219. G. M. Schwab, J. Voitländer, A. Bäumel, Там же, **10**, 343 (1957).

220. R. D. Felthman, P. Sogo, M. Calvin, J. Chem. Phys., **26**, 1354 (1957).
 221. R. D. Felthman, Acta Cryst., **12**, 28 (1959).
 222. Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Г. А. Разуваев, Ю. В. Сорокин, Г. А. Домрачёв, ДАН **115**, 118 (1957).
 223. Г. А. Разуваев, Ю. А. Сорокин, Г. А. Домрачёв, Г. Г. Петухов, Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, ДАН, **113**, 1293 (1957).
 224. W. Klemm, A. Neuberg, Ztschr. anorg. Chem., **227**, 261 (1936).
 225. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Naturforsch., **9b**, 453 (1954).
 226. D. S. Trifan, L. Nicholas, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2746 (1957).
 227. V. Weinmayr, Там же, **77**, 3009 (1955).
 228. А. Н. Несмиянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмиянова, ДАН, **97**, 459 (1954).
 229. R. A. Venkester, D. Goggin, G. Schroll, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4025 (1954).
 230. D. S. Trifan, P. Huang, J. W. Herrick, 131st A. C. S. Meeting, Miami, 7—12 April, 1957, Abstract 5—S.
 231. E. O. Fischer, K. Pleszke, Ber., **91**, 2719 (1958).
 232. D. S. Trifan, J. L. Weinmann, L. P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6566 (1957).
 233. R. D. Nelson, W. G. Fateley, E. R. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4870 (1956).
 234. Ю. Т. Стручков, ЖХХ, **27**, 2039 (1957).
 235. M. Rosenblum, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5443 (1958).
 236. J. S. Waugh, D. P. Shoemaker, F. A. Cotton, Неопубликованная работа.
 237. E. Kaufer, Ztschr. physik. Chem., (Frankfurt), **6**, 105 (1956).
 238. K. Böke, Там же, **11**, 326 (1957).
 239. K. Böke, Там же, **10**, 59 (1957).
 240. L. G. Garrett, Phys. Rev., **56**, 295 (1939).
 241. F. A. Cotton, C. J. Ballhausen, J. Chem. Phys., **25**, 617 (1956).
 242. F. A. Cotton, H. P. Hanson, Там же, **25**, 619 (1956).
 243. F. A. Cotton, H. P. Hanson, Там же, **26**, 1758 (1956).
 244. F. A. Cotton, H. P. Hanson, Там же, **28**, 83 (1958).
 245. L. D. Dave, G. Wilkinson, Неопубликованная работа.
 246. H. Simonetta, Ricerca sci., **23**, 1234 (1953).
 247. E. Ruch, E. O. Fischer, Naturforsch., **7b**, 676 (1952).
 248. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys., **21**, 156 (1953).
 249. D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1954**, 332.
 250. W. Moffitt, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3386 (1954).
 251. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Chem. Phys., **23**, 954 (1955).
 252. M. Yamazaki, Там же, **24**, 1260 (1956).
 253. A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, Acta Chem. Scand., **11**, 207 (1957).
 254. E. Ruch, Ztschr. physik. Chem., **6**, 356 (1956).
 255. E. Ruch, S. B. Bayer, Akad., München, math-nat. Kl **20**, 347 (1954).
 256. M. F. Manning, L. Goldberg, Phys. Rev., **53**, 662 (1938).
 257. J. Voitländer, Ztschr. physik. Chem. (Frankfurt), **6**, 371 (1956).
 258. J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc., **52**, 904 (1956).
 259. L. E. Orgel, J. Inorg. and Nucl. Chem., **2**, 315 (1956).
 260. М. Г. Ширмазан, М. Е. Дяткина, Ж. неорг. хим., **2**, 1761 (1957).
 261. Д. Д. Кац, Г. Т. Сиборг, Химия актинидных элементов, Москва, Атомиздат, 1960.
 262. H. Rheilen, Gruhl, G. v. Hessling, O. Pfrengle, Ann., **482**, 161 (1930).
 263. B. F. Hallam, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1958**, 642.
 264. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc., **1958**, 152.
 265. E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1958**, 4559.
 266. R. Burton, G. Wilkinson, Chem. and Ind. (London), **1958**, 1205.
 267. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1009 (1958).
 268. E. O. Fischer, H. O. Fritz, Ztschr. Phys. Chem. (Frankfurt), **17**, 132 (1958).
 269. H. J. Dauben, мл., L. R. Honnen, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5570 (1958).
 270. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. (London), **1958**, 1403.
 271. F. A. Cotton, J. R. Leto, Там же, **1958**, 1592.
 272. W. Hübel, E. Bray, A. Clauss, E. Weiss, U. Kruerke, D. A. Brown, G. S. D. King, C. Hoogzand, J. Inorg. and Nucl. Chem., **9**, 204 (1959).
 273. H. C. Donguet-Higgins, L. E. Orgel, J. Chem. Soc., **1956**, 1969.
 274. W. Reppe, Ann., **582**, 133 (1953).
 275. R. Criegee, G. Schröder, Angew. Chem., **71**, 70 (1959).
 276. A. A. Hock, O. S. Mills, Proc. Chem. Soc., **1958**, 233.
 277. E. O. Fischer, K. Öfele, Ber., **91**, 2395 (1958).
 278. B. Moore, G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc., **1959**, 61.