

УДК 547.257 : 547.258

КОВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. Разуваев и В. Н. Латяева

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	585
IV группа	586
V группа	597
VI группа	599
VII группа	606
VIII группа	608

ВВЕДЕНИЕ

Способность образовывать металлоорганические соединения давно считалась характерным свойством металла. Д. И. Менделеев при характеристике еще неоткрытых элементов экабора и экасилиция указывал, что они должны давать металлоорганические соединения. Многочисленные попытки синтеза органических производных металлов переходных периодов до самого последнего времени неизменно заканчивались неудачами. Единственным исключением оказались открытые в 20-х годах Хейном полифенильные производные хрома. Однако позднее было установлено, что они имеют своеобразную сэндвич-структуру, столь характерную для разнообразных переходных элементов.

Экспериментальные неудачи объяснялись невозможностью существования подобного рода соединений. В наиболее полной для того времени монографии Краузе и Гроссе¹ теоретически обосновывалось положение о нестабильности ковалентной связи переходного металла с органическим радикалом. В качестве примера разбирался вопрос о возможности существования металлоорганических соединений титана. По мнению авторов, производные двухвалентного титана, образованные за счет валентных *s*-электронов, должны бы быть более стабильными по сравнению с четырехвалентными, так как в их образовании должны принимать участие валентные *s*- и *d*-электроны переходного металла.

В обзоре Несмеянова² все элементы Периодической системы делятся на два класса, в зависимости от возможности образования устойчивых алкилов и арилов. Для переходных металлов, имеющих наряду с валентными *s*- и *p*-электронами незаполненные *d*-уровни на низших орбитах, более характерны сэндвич- или *бис*-ареновые производные. Относительно последних в настоящее время опубликовано несколько солидных обзоров и монографий.

За последние 10—12 лет экспериментальные данные все чаще подтверждают наличие σ -связи переходного металла с углеродом. Получен ряд истинных ковалентных соединений переходных металлов, которые привлекли усиленное внимание исследователей.

Алкильным и арильным производным переходных элементов посвящена обзорная статья Коттона³, охватывающая материал по 1955 г., и раздел новой монографии Цейсса⁴, включающий частично материал 1960 г. Эта область химии быстро прогрессирует и нам казалось целесообразным дать небольшой обзор по металлоорганическим соединениям переходных металлов за последние годы. В обзор входят соединения, имеющие σ -связь металл — углерод. Из π -циклопентадиенильных производных в обзор входят лишь те, которые наряду с сэндвич-группой имеют ковалентно-связанный с элементом органический радикал.

В настоящей статье алкилы и арилы переходных металлов рассматриваются по группам Периодической системы, начиная с IV: титан, цирконий и гафний. В V группе охарактеризованы соединения ванадия, ниобия и тантала, в VI — хрома, молибдена и вольфрама, в VII — марганца и рения. Из VIII группы включены только соединения железа, кобальта и никеля. В обзоре не затрагивались своеобразные металлоорганические производные первой «б» подгруппы: меди, серебра и золота, а также подгруппы платины.

IV ГРУППА

Титан

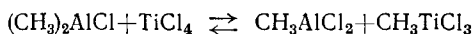
Среди металлоорганических соединений переходных металлов IV группы наиболее изучены производные титана. Этому сильно способствовало применение в промышленности катализаторов типа Циглера—Натта для полимеризации α -олефинов. В комплексные катализаторы полимеризации такого типа входят алкильные соединения цинка, алюминия, натрия и галогениды переходных металлов, прежде всего титана. Взаимодействие между компонентами приводит к обмену галоид — алкил у атома титана и сопровождается восстановлением четырехвалентного титана до соединений низшей валентности.

Многочисленные работы по исследованию разнообразных каталитических систем такого типа служили отправным пунктом для развития химии титанорганических соединений, до 1952 г. считавшихся несуществующими. В связи с тем, что каталитические системы содержали алкильные составляющие, чаще всего алюминия, синтетическое направление химии металлоорганических соединений титана имело явный крен в сторону алифатических производных.

В настоящее время в ряду алкильных соединений титана известны вещества типа R_nTiX_{4-n} , где $n=1,2,3,4$; R —метил, этил, бутил; $X=Cl, Br, I$, получающиеся путем алкилирования галогенида четырехвалентного титана соответствующими производными лития, цинка, алюминия, свинца и других металлов.

Наиболее изучены моно- и диалкильные соединения. Обменное взаимодействие галогенида титана с алюминийорганическим производным общей формулы R_nAlX_{3-n} проводят в инертной атмосфере в растворах органических растворителей (гексан, бензол, хлористый метилен и др.) при температурах от -80 до 0° . Для получения моноалкильного продукта реакцию проводят при избытке TiX_4 . Диалкилтитангалоид получают при соотношении $TiX_4 : R_nAlX_{3-n} = 1 : 2$. После проведения реакции полученное алюминийорганическое соединение $R_{n-1}AlX_{3-(n+1)}$ переводят в нерастворимое или нелетучее состояние действием галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов, а также высших эфиров, фосфинов и др.^{5,6} Моно- и диалкилы титана выделяют перегонкой реакционной смеси в вакууме. Так, метилтитантрихлорид получают обменной реакцией триметилалюминия или диметилалюминийхлорида с четыреххлористым титаном в растворе гексана⁷. К избытку TiX_4

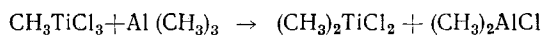
при комнатной температуре медленно добавляют соединение алюминия



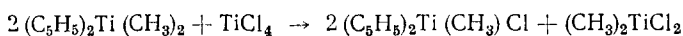
К реакционной смеси добавляют хлористый натрий для связывания алюминийорганического соединения в комплекс $\text{Na}[\text{CH}_3\text{AlCl}_3]$, и перегонкой в вакууме выделяют метилтитанхлорид, темно-фиолетовые кристаллы с т. пл. $28,5^\circ$, т. кип. $37^\circ/1 \text{ мм}$. Метилтитантрихлорид плавится с образованием желтой жидкости, растворим во многих органических растворителях: гексане, бензоле, галоидпроизводных — с образованием желтых растворов. В бензольном растворе метилтитантрихлорид мономолекулярен⁵. Вместо диметилалюминийхлорида может быть использован диметилцинк, выход продукта в этом случае составляет 75% от теории⁷.

Моноэтильное производное было получено аналогично, алкилированием избытка TiCl_4 тетраэтилсвинцом при -80° , оно менее устойчиво термически по сравнению с метильным производным⁸. При 20° этильное производное представляет собой красноватую жидкость, которая распадается за 24 часа, *i*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{TiCl}_3$ получается аналогично метильному производному, но при более низкой температуре⁵.

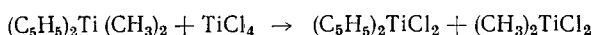
Из монометильного производного дальнейшим метилированием можно получить диметилтитандихлорид. Так, при действии триметилалюминия на охлажденный до -80° гексановый раствор CH_3TiCl_3 получен кристаллический $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$ почти черного цвета:



Растворы последнего в гексане также имеют светло-желтую окраску. Диметилтитандихлорид может быть получен диспропорционированием метилтитантрихлорида с диметилбисциклопентадиенилтитаном при температуре от -80 до 0° и молярном соотношении 1:2, а также по реакции диметилбисциклопентадиенилтитана с четыреххлористым титаном в растворах углеводородов⁹:

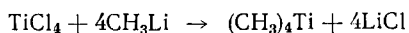


При соотношении компонентов 1:1 идет реакция:



Диалкильные производные менее стабильны по сравнению с моноалкильными¹⁰⁻¹³.

Последовательным замещением в галогениде титана всех атомов галоида на алкильные группы могут быть получены триметил- и тетраметилтитан. Тетраметилтитан получается из эфирата в эфирном растворе под действием метиллития или метилмагнийхлорида при $-50 \div -80^\circ$ с выходом 50—70%^{14,15}. Он представляет собой блестящий желтый кристаллический осадок, перегоняющийся с эфиром в вакууме при температуре не выше 0° , устойчив при -78° .

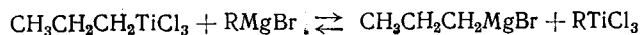
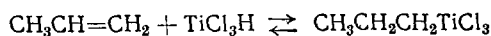
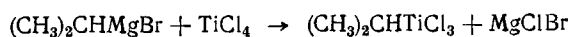


Выделение в кристаллической форме тетраметилтитана проведено из гексановых растворов. После удаления эфира из гексанового раствора при $-30 \div -50^\circ$ удается выделить блестящие желтые иглы тетраметилтитана, которые при гидролизе образуют метан. Анализ продукта¹⁶ дает соотношение $\text{Ti}:\text{CH}_4 = 1:4$.

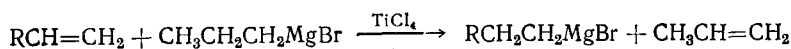
Триметилтитаниодид $(\text{CH}_3)_3\text{TiI}$ получен обменным взаимодействием тетраметилтитана в растворе эфир + гексан (2 : 1) с газообразным CF_3I при пониженной температуре (-78°)¹⁷. Побочным продуктом обменной реакции является иодистый метил. При повышении температуры до -50° раствор становится коричневым и не дает положительной реакции Гильмана. Триметилтитаниодид в виде желтых игл получается при удалении растворителя. Соединение устойчиво в отсутствие кислорода при низких температурах. При гидролизе продукта соотношение выделяющегося метана к иодистому водороду равно 2,95 : 1.

Треххлористый титан в эфире заметно не реагирует с метиллитием. Однако голубая суспензия TiCl_3 в тетрагидрофуране или светлокоричневая в диметоксиэтаноле при $-50 \div -80^\circ$ быстро реагирует с эфирным раствором метиллития с образованием хлористого лития и темно-зеленого раствора, очевидно, триметилтитана¹⁴. Кроме того в литературе встречаются краткие указания на возможность образования соединений 2- и 3-валентного титана RTiX_2 и RTiX ^{13, 18}.

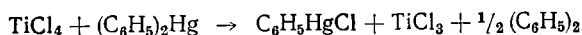
Интересные наблюдения об изомеризации магнийорганических соединений в присутствии малых количеств TiCl_4 объясняются промежуточным образованием титанорганических соединений по схеме:



Такое течение процесса подтверждается вытеснением пропилена добавками других олефинов¹⁹

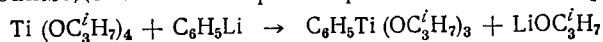


В ряду арильных производных титана многочисленные попытки получения титанорганических соединений в течение почти ста лет оставались безуспешными. Реакции четыреххлористого титана с дифенилртутью, фенилнатрием и арильным реактивом Гриньяра при нагревании компонентов до 200° неизменно приводили к образованию дифенила и треххлористого титана²⁰. С дифенилртутью реакция четыреххлористого титана шла по уравнению:

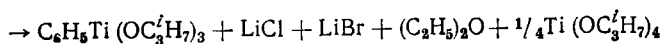
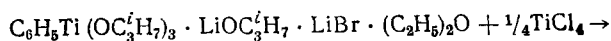


Образование треххлористого титана и дифенила могло свидетельствовать о распаде первоначально образующегося нестойкого титанорганического соединения.

Первый представитель арильных титанорганических соединений, выделенный в чистом виде, был фенилтитантриизопропилат, полученный при взаимодействии тетраизопропоксититана с фениллитием²¹:

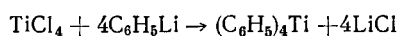


Это первое соединение, имеющее σ -связь углерод — титан. Сначала образуется комплекс $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{LiOC}_3\text{H}_7 \cdot \text{LiBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, который разлагается небольшим избытком четыреххлористого титана:

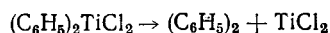


В отличие от алкильных производных, фенилтриизопропоксититан почти бесцветное соединение с т. пл. $88-90^\circ$, устойчиво в инертной атмосфере в отсутствие влаги. Фенилтриизопропоксититан может быть получен с почти количественным выходом при взаимодействии фениллития с $\text{TiCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ в эфирном растворе²².

При изменении соотношений тетраизопропоксититана и фениллития от 1:1 до 1:2 и 1:4 термическая устойчивость получаемых титанорганических соединений сильно падает. Авторы пришли к выводу, что у соединений общей формулы $\text{R}_n\text{TiX}_{4-n}$ стабильность в основном определяется величиной n , но зависит также от электроотрицательности R и X. Найдено, что стабильные соединения образуются только при $n \leq$ и достаточно электроотрицательном X²³. Относительно тетрафенилтитана было высказано предположение, что это соединение крайне нестабильно. Однако совсем недавно удалось получить довольно устойчивые при низкой температуре желто-оранжевые кристаллы тетрафенилтитана по реакции эфирата четыреххлористого титана с фениллитием:



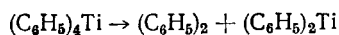
Образование хлоридов фенилтитана $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{TiX}_{4-n}$ (где $n=1-2$) в качестве промежуточных продуктов наблюдалось при взаимодействии дифенилртути с TiCl_4 в растворах различных органических растворителей при температуре $\sim 90^\circ$ ²⁴. Наличие связи фенил—титан доказано реакцией с сулемой, проходящей с образованием фенилмеркурхлорида, а также окислением до фенола и дифенила. Отмечено возможное диспропорционирование монофенильного производного до дизамещенного продукта, а также распад его на дифенил и дихлорид титана:



При замене всех атомов хлора в TiCl_4 на фенильные группы реакцией с фениллитием, проводимой в эфирном растворе при -80° , образуются оранжево-желтые блестящие листочки тетрафенилтитана. Образование тетрафенилтитана доказано реакцией с сулемой, в результате которой количественно выделен фенилмеркурхлорид. С цикlopентадиеном проходит замена двух фенильных групп на цикlopентадиенильные с образованием бисциклопентадиенилдифенилтитана²⁵:



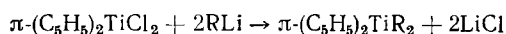
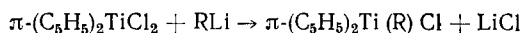
Тетрафенилтитан, как и предсказывалось ранее²³, — термически нестойкое соединение; оно разлагается с повышением температуры до -30° с отщеплением дифенила и образованием дифенилтитана:



Это — пирофорное вещество черного цвета, растворимое в тетрагидрофуране, бензоле. Термически более устойчиво по сравнению с четырехвалентным аналогом.

Ковалентная связь титан — радикал встречается в бисциклопентадиенильных производных типа $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$, где $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ — цикlopентадиенильная или монозамещенная цикlopентадиенильная группа, связанная с титаном в сэндвич $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$; $\text{R}=\text{CH}_3$; C_2H_5 ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$. В таких

смешанных металлоорганических соединениях электронная оболочка переходного металла заполняется π -электронами сэндвич-группы, что приводит к увеличению стабильности всего соединения в целом и σ -связей металл — углерод в частности. Алкильные и арильные соединения получены при действии на дихлорид бисциклопентадиенилтитана металлалкилов Li, Mg, Zn и Al. Вместо дихлорида можно применять дибром-, диiod-, дициан-, диородан- или диалкоксизамещенные.



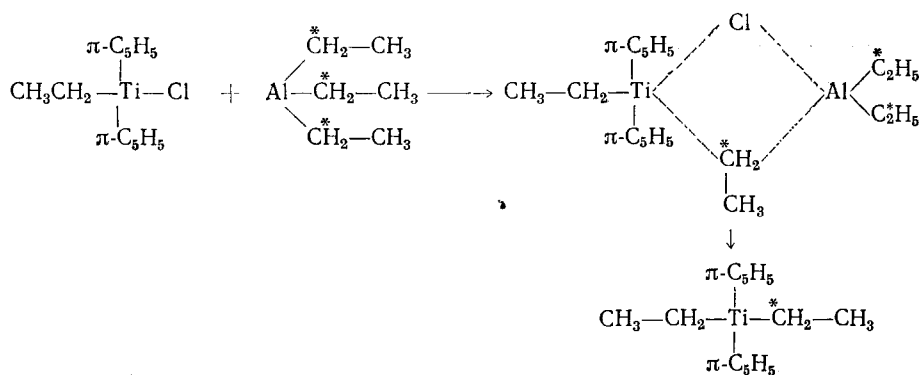
Таким образом получены полные и неполные продукты замещения $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(R)X}$ ^{11, 26, 27, 28}. Остановимся вкратце на отдельных представителях этого рода. Монометильное производное $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(CH}_3\text{)Cl}$ — красно-оранжевые кристаллы с т. пл. 168—169°, растворимые в воде на холоду без разложения. Первые данные о выходе этого продукта составляли 1%²⁶; затем он синтезирован с выходом 90%^{11, 27}. Прямой солнечный свет быстро и необратимо изменяет соединение. Монопропильное соединение $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}$ начинает распадаться при 160°, оно получено из дихлорида бисциклопентадиенилтитана и пропиллития.

Диметилбисциклопентадиенилтитан — $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(CH}_3)_2$ — оранжевые иглы с характерным запахом; синтезирован аналогично с выходом 95%²⁷. Он устойчив к действию воды и кислорода, но быстро разлагается на свету с потемнением.

$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti(CH}_3)_2$ — желтые кристаллы, получены с выходом 65%. Соединение устойчиво на воздухе и в воде, при сильном освещении или нагревании разлагается.

Все эти соединения могут быть использованы в качестве катализаторов полимеризации олефинов, в особенности, совместно с алюминийорганическими соединениями.

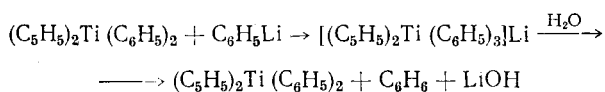
При взаимодействии меченого C^{14} триэтилалюминия с хлоридом моноэтилбисциклопентадиенилтитана происходит дальнейший обмен этильными группами у атомов титана и алюминия:



Образующееся диэтильное производное при 40° разлагается, о чем свидетельствует выделение меченых продуктов распада — этана и этилена²⁰.

Диарильные производные бисциклопентадиенилтитана — $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ были получены для $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; *m*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$; *p*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$;

p -(CH_3)₂ NC_6H_4 . Это кристаллические вещества желто-оранжевого цвета, плавящиеся с разложением^{29,30}. Наиболее устойчивый из них — π -(C_5H_5)₂ $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ имеет т. пл. 146—148°, в растворах бензола мономолекулярен. Все они хорошо растворимы в органических растворителях. Термическая устойчивость сильно зависит от природы арильной группы. Так, дифенилбисциклопентадиенилтитан может быть сохранен в течение нескольких дней при комнатной температуре, а p -диметиламинофенильное производное не могло быть даже выделено в чистом виде. С избытком фениллития наблюдается образование темноокрашенных комплексов $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\text{Li}$ и $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\}\text{Li}_2$, из которых гидролизом эфирных растворов можно регенерировать исходный продукт.



Кроме бисциклопентадиенильных соединений известны моноциклопентадиенильные производные четырехвалентного титана типа π - $\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{TiR}_3$, имеющие связь титан—радикал. Они получены аналогично предыдущим обменной реакцией трихлорида моноциклопентадиенилтитана с алкилами или арилами щелочных металлов. Так, при взаимодействии $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ с метиллитием получено триметильное соединение — $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$, устойчивое при -70° , возгоняющееся при -20° (0,5 мм)³¹. При -80° соединение может быть выделено из раствора пентана в виде лимонно-желтых кристаллов, пирофорных на воздухе при комнатной температуре²⁷.

Фенильный аналог — $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ получен в растворах аналогично через фениллитий. Он представляет собой соединение желтого цвета, устойчивое в растворах при -70° . С повышением температуры до комнатной разлагается с образованием соединения двухвалентного титана $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_6\text{H}_5$; кроме того, в продуктах распада, проведенного в эфирном растворе, обнаружен дифенил и бензол³². Наличие фенилтитановых связей в этих соединениях доказано реакцией с сулемой. В случае $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ количество образующегося фенилртутихлорида соответствует трем связям фенил—титан, для монофенильного соединения выход фенилртутихлорида составляет 1 моль на 1 моль взятого $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_6\text{H}_5$. В обоих случаях связь циклопентадиенил—титан не затрагивается, об этом свидетельствует образование в продуктах реакции с сулемой моноциклопентадиенилтитантрихлорида. $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiC}_6\text{H}_5$ —соединение черного цвета, чрезвычайно легко окисляющееся на воздухе, растворимо в бензоле, тетрагидрофуране. С галогенидсодержащими органическими растворителями (CHCl_3 , CCl_4) реагирует при низких температурах.

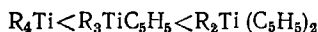
Термическая устойчивость. Отличительной чертой титанорганических соединений является их крайняя термическая нестабильность. В ряду алкильных или арильных производных типа $\text{R}_n\text{TiX}_{4-n}$ более устойчивы соединения с меньшим числом органических групп и с более электроотрицательным X ²³. Так, метилтитантрихлорид устойчив при 20° в течение нескольких дней в отсутствие влаги и воздуха. Желтые диоксанаты R_2TiX_2 сохраняются при 20° в течение одного дня. Тетраметилтитан стабилен при -70° . Подробнее изучено разложение метилтитантрихлорида. При температурах порядка 100° распад проходит с образованием TiCl_3 , метана, полиметилена. Образующийся TiCl_3 является катализатором распада, который проходит легче в эфире и угле-

водородах. Скорость разложения метилтитантрихлорида повышается при облучении или действии BF_3 ⁵. В смеси CCl_4 и эфира образуются значительные количества хлористого метила, что объясняется диспропорционированием метилтитантрихлорида⁷. В недавно опубликованной работе³³ реакции $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ с четыреххлористым углеродом в присутствии металлической ртути трактуются как свободнорадикальные. Доказательством этому служит образование метилмеркурхлорида, гексахлорэтана и других продуктов свободнорадикальной реакции.

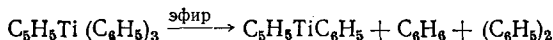
Тетраметилтитан при повышении температуры до комнатной спонтанно распадается с выделением черного осадка и металлического зеркала¹⁶. Продукты распада пирофорны и, возможно, содержат производные двухвалентного титана.

То же наблюдается в ряду фенильных производных. При термическом распаде тетрафенилтитана образуются дифенилтитан и дифенил²⁴. Дифенилтитан значительно более термически устойчив по сравнению с тетрафенилтитаном. Он разлагается при 200—250° в вакууме с выделением дифенила и металлического титана.

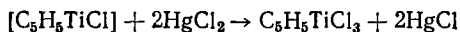
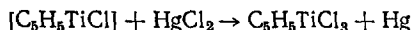
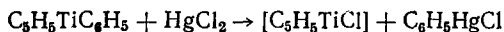
Термическая нестабильность рассматриваемых выше типов титан-органических соединений резко увеличивается с введением в молекулу одной или двух циклопентадиенильных групп, связанных с металлом в сэндвич:



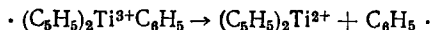
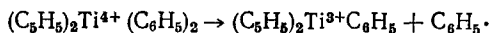
Моноциклопентадиенильные производные 4-валентного титана $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ распадаются при нагревании до комнатной температуры на свету с потемнением. Трифенилциклопентадиенилтитан при разложении в эфирном растворе отщепляет две фенильные группы в виде бензола и дифенила:



При этом образуется производное двухвалентного титана. Наличие в нем циклопентадиенильной и фенильной группы доказано реакцией с сулемой:



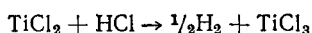
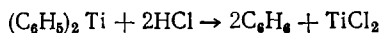
В смешанных дициклопентадиенильных производных титана при термическом распаде в мягких условиях расщепляется, в первую очередь, σ -связь титан — радикал³⁴. При нагревании бисциклопентадиенилдифенилтитана в растворах ($\sim 90^\circ$) последовательно отрываются две фенильные группы в виде свободных радикалов:



На первой стадии процесса появляется производное 3-валентного титана. Две циклопентадиенильные связи с титаном остаются незатронутыми, доказательством этому служит превращение темноокрашенного продукта термораспада в устойчивый дихлорид $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ под действием галоидсодержащих соединений (CCl_4 , HgCl_2 , хлористого бензила и др.)^{35, 36}.

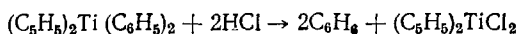
Термическая нестабильность титанорганических соединений является следствием электрононенасыщенной структуры центрального атома титана. Стабилизация осуществляется при заполнении *d*-электронных ячеек за счет доноров и максимальном приближении электронной структуры к оболочке ближайшего инертного газа — криптона. Для наименее устойчивого тетраметилтитана имеется дефицит в 10 электронов, у более стабильного $(C_5H_5)_2TiR_2$ недостает лишь 4 электрона. Заполнение *d*-уровней титана может быть выполнено такими электронодонорами, как амины, фосфины, эфиры. Комплексы, полученные с перечисленными лигандами, более устойчивы. Так, метилтитантрихлорид образует растворимый в органических растворителях тетрагидрофуранат, очень чувствительный к кислороду и влаге, но термически более стабильный (т. пл. 107—108°). Он реагирует с металлической ртутью в среде CCl_4 по свободнорадикальной схеме, давая метилмеркурхлорид³⁷. Известны нерастворимые комплексы метилтитантрихлорида с трифенилфосфином и диоксаном⁵. Диметилтитандихлорид также образует диоксанат. Описан аммиакат дифенилтита, который легко окисляется на воздухе и при гидролизе выделяет аммиак²⁵. При взаимодействии дифенилтита с тетрагидрофураном получается тетрагидрофуранат. Это — вещество черного цвета, легко окисляется с образованием дифенила и фенола. С ртутными производными реагирует подобно дифенилтитану.

Действие воды, кислот и спиртов. σ -связь $Ti-R$, как правило, разрушается под действием воды, спиртов и других гидроксилсодержащих соединений. В случае простейших алкильных производных: CH_3TiCl_3 , $(CH_3)_2TiCl_2$, $(CH_3)_4Ti$ и др., реакция проходит с количественным выделением метана. $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)X$, $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$, $C_5H_5Ti(CH_3)_3$ устойчивы к действию воды, однако количественно разлагаются при действии разбавленных кислот²⁷. Фенильные производные реагируют с водой, растворами кислот или спиртами с образованием бензола. В продуктах гидролиза $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3$ обнаружены изопропиловый спирт и бензол²³. Дифенилтитан реагирует с разбавленным раствором соляной кислоты с выделением водорода, бензола и $TiCl_3$:



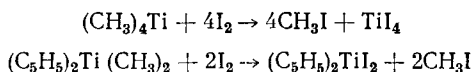
Реакция $(C_6H_5)_2Ti$ с изопропиловым спиртом приводит к образованию в качестве основного продукта бензола²⁴. Моноциклопентадиенилтрифенилтитан с изопропиловым спиртом образует бензол, количества которого соответствуют трем фенильным группам. При этом связь циклопентадиенил—титан не затрагивается. Кроме того обнаружены небольшие количества ацетона³².

Бисциклопентадиенилдифенилтитан устойчив к действию воды. Разбавленные неорганические кислоты при комнатной температуре количественно расщепляют связь $Ti-C_6H_5$, но не действуют на $(C_5H_5)_2Ti$ -группу. При действии соляной кислоты образуется бензол и дихлорид бисциклопентадиенилтита:



Со спиртами реакция идет при повышенной температуре с выделением бензола, ацетона и, по-видимому, диалкоксибисциклопентадиенилтита³⁵.

Действие галоидов, галоидопроизводных. Аналитической реакцией на σ -связь алкил—титан является взаимодействие с галоидом. Количественное образование иодистых алкилов наблюдалось для CH_3TiCl_3 ; $(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$; $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$:



В ряду фенильных производных эта реакция проходит неполностью. Так, взаимодействие при комнатной температуре бензольного раствора дифенилтитана с иодом приводит к образованию 20% иодбензола и TiI_4 .

В дифенилтитане легко расщепляются связи фенил—титан под действием хлороформа, четыреххлористого углерода. Реакция с хлороформом проходит при комнатной температуре, о чем свидетельствует изменение окраски от черной до желтовато-коричневой. Продуктами реакции являются: бензол, дифенил, четыреххлористый титан; производные 2- или 3-валентного титана не обнаружены²⁵.

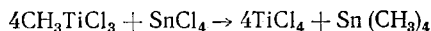
Моноциклопентадиенилтрифенилтитан разлагается хлороформом при $-70 \div -50^\circ$ с образованием почти расчетного количества бензола и трихлорида бисциклопентадиенилтитана³².

Термо- и фотореакции бисциклопентадиенилдифенилтитана в растворе хлороформа дают, аналогично предыдущему, бензол и дихлор бисциклопентадиенилтитана. С четыреххлористым углеродом образуется хлорбензол^{35, 36}.

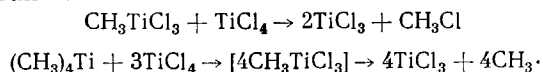
Выше отмечалось, что реакции метилтитантрихлорида с четыреххлористым углеродом приводили к выделению значительных количеств хлористого метила^{7, 33, 37}.

Из тетраметилтитана при реакции с CF_3I наряду с триметилтитаниодидом образуется иодистый метил, однако механизм взаимодействия неясен¹⁷.

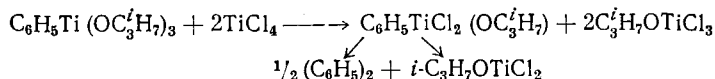
Действие галоидных солей металлов. Галогениды металлов не индифферентны к связи R—Ti . Отмечалось действие галогенидов олова, титана, ртути и других металлов на разнообразные титанорганические соединения. При действии SnCl_4 на метилтитантрихлорид идет образование четыреххлористого титана и метильного производного олова:



Выше отмечалось каталитическое действие TiCl_3 на распад метильных производных титана. Аналогичное влияние оказывает дихлорид титана. Четыреххлористый титан разрушает метилтитантрихлорид⁷ и тетраметилтитан¹⁴:



Фенилтриизопропоксититан гетеролитически обменивает фенил на галоид по реакции с сулемой с образованием фенилмеркурхлорида. При добавлении к фенилтитантриизопропилату четыреххлористого титана был получен катализатор, вызывающий интенсивную полимеризацию пропилена³⁸. Реакция с TiCl_4 более подробно изучалась в среде гексана или бензола при комнатной температуре. Из реакционной смеси были выделены дифенил, трихлоризопропилат титана и соединение трехвалентного титана:

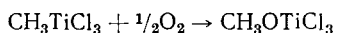


Дифенил, выделенный из продуктов реакции, проводимой в среде меченого бензола, практически был неактивным.

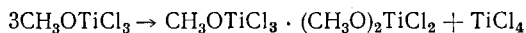
Для доказательства наличия σ -связи $C-Ti$ широко применяется реакция с сулемой, которая приводит к образованию несимметричного ртутьорганического соединения и галогенидов титана. Так, метилтитантрихлорид дает метильное производное ртути³³; фенилмеркурхлорид является основным продуктом взаимодействия фенильных соединений титана^{24, 32, 34, 35}.

Окисление. Характерной реакцией для связи $Ti-R$ является окисление. Окисление производных титана низшей валентности проходит очень энергично, часто с самовозгоранием. Так, дифенилтитан, особенно в мелкодисперсном состоянии, загорается на воздухе²⁴. Окисление дифенилтитана в растворе бензола проходит при комнатной температуре за 1—2 часа; в продуктах реакции обнаружены фенол и дифенил. Специальные опыты по окислению в среде меченого бензола показали отсутствие в продуктах метки из растворителя²⁵. Пирофорны продукты распада тетраметилтитана¹⁶, энергично окисляется циклопентадиенилфенилтитан³².

В ряду четырехвалентных производных устойчивость к действию кислорода увеличивается с введением циклопентадиенильных групп в молекулу соединения. Метилтитантрихлорид быстро реагирует с поглощением $1/2$ моля O_2 на 1 моль. Из раствора при этом выпадает осадок, окрашенный примесями в светло-коричневый цвет:



Далее идет диспропорционирование алкокситрихлорида титана:



Легко окисляются другие представители алкилов и арилов 4-валентного титана: диалкилтитандигалогениды, тетраметилтитан, монофенильные производные $C_6H_5TiX_3$, тетрафенилтитан.

Алкилы или арилы моноциклопентадиенилтитана также энергично окисляются, циклопентадиенилтриметилтитан — пирофорное соединение³¹.

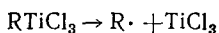
Бисциклопентадиенильные соединения $(C_5H_5)_2TiR_2$ более устойчивы к кислороду. В твердом состоянии они стабильны на воздухе при низких температурах. В растворах окисление проходит быстрее. Дифенилбисциклопентадиенилтитан легко окисляется кислородом воздуха в растворах бензола, хлороформа, четыреххлористого углерода при 50—60°.

Окисление в изопропиловом спирте сопровождается образованием фенола, циклопентадиена, ацетона и окисленного металлоорганического соединения. В среде CCl_4 , наряду с дифенилом, хлорбензолом и фосгеном обнаружен дихлорид бисциклопентадиенилтитана; это указывает на инициированное кислородом взаимодействие с растворителем.

Сэндвич-группа $(C_5H_5)_2Ti$ в указанных условиях не затрагивалась. При окислении водными растворами перекиси водорода (40—50°) молекула исходного соединения полностью разрушается до CO и CO_2 . Кроме фенола в продуктах окисления найдены значительные количества ацетофенона³⁹.

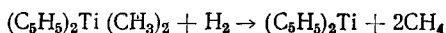
Восстановление. Открытие и изучение катализаторов полимеризации типа Циглера — Натта способствовало развитию работ по восстановлению титанорганических соединений. Алкилирование галогенидов титана, проходящее в системах таких катализаторов, приводит к вос-

становлению четырехвалентного титана до трех- и двухвалентного. Вторым компонентом катализатора является металлоорганическое соединение лития, магния и, чаще всего, алюминия. Мы не останавливаемся на рассмотрении широко исследованных процессов образования и механизма действия «мостиковых» катализаторов полимеризации α -олефинов. Отметим только, что восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} часто происходит при синтезе титанорганических соединений, если реакция проходит при более высоких температурах. Монозамещенный продукт $RTiCl_3$ при распаде образует $TiCl_3$:



Восстановление моно- и диалкильных соединений сопровождается выделением метана, этана — в случае метильных производных; этана, этилена, бутана — для этильных. Это объясняется диспропорционированием или димеризацией радикалов.

В недавно опубликованной работе²⁷ исследовались реакции титанорганических алкилов с водородом. В то время, как CH_3TiCl_3 , а также смесь его с $(CH_3)_2AlCl_{3-n}$ совершенно не реагирует с H_2 , $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$ при комнатной температуре в алифатических и циклоалифатических углеводородах моментально восстанавливается. При этом образуется 2 моля метана и труднорастворимый темно-зеленый дициклопентадиенилтитан:



В галоидсодержащих растворителях реакции с водородом не проходят. Хлорид монометилбисциклопентадиенилтитана при 20° не реагирует с водородом. Дифенилбисциклопентадиенилтитан в толуоле заметно восстанавливался только при 60° .

Интересно отметить явную аналогию восстановительных реакций при действии водорода или других металлоорганических соединений с термическими реакциями распада соединений титана, проходящих с образованием производных низшей валентности.

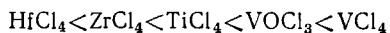
Качественная реакция на связь C—Ti. Качественной реакцией на связь радикала с металлом первых трех групп Периодической системы является взаимодействие с кетоном Михлера. Титанорганические алкильные производные также дают положительную пробу Гильмана. Однако конечные продукты реакции для соединений титана отличаются от аналогичных для алюминийорганических производных.

Медленная положительная реакция с кетоном Михлера отмечалась для $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3$, а также для продуктов взаимодействия тетраизопропилата титана с фениллитием в соотношениях 1:2 и 1:4, причем с увеличением числа фенильных групп цветная реакция ускоряется²³. С бензофеноном фенилтитантриизопропилат реагирует с образованием трифенилкарбинола. Дифенилтитан дает цветную реакцию с кетоном Михлера.

Цирконий и гафний

В литературе имеются отдельные сведения относительно цирконий- и гафнийорганических соединений. В обзоре Коттона³ отмечено, что четыреххлористый цирконий не реагирует с диэтилцинком, а металлический цирконий не взаимодействует с иодистым этилом и диэтилртутью. Однако по последним данным в системе $ZrCl_4 + R_2Hg$ или $RMgX$ наблюдается обмен радикалами. $ZrCl_4$ взаимодействует с диэтил- и дифенилртутью⁴⁰, литий- и магнийорганическими соединения-

ми⁴¹. С фенилмагниихлоридом выход дифенила по реакции с $ZrCl_4$ составляет 56%; с метиллитием $ZrCl_4$ или $Zr(OC_6H_5)_4$ дает до 70% метана⁴². При гидролизе реакционной смеси наряду с углеводородами образуется водород. Недавно появилась заметка о взаимодействии фенильного гриньяровского реактива с четыреххлористым цирконием с образованием соединения типа $RZrCl_3$ ⁴³. Хлориды гафния и циркония использовались в качестве добавок к триизобутилалюминия с целью изучения образующихся при этом катализаторов полимеризации пропилена. Относительная реакционная способность катализатора увеличивается в ряду:



Вероятно, в этих случаях возможно образование металлоорганических соединений гафния и циркония за счет реакций обмена галоид — радикал. В патентах промелькнуло сообщение о получении $Zr(C_5H_{11})_2$ из гидридов и диазоуглеводородов при низких температурах⁴⁴.

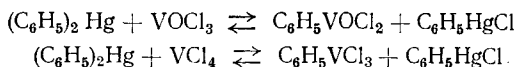
В ГРУППА

Ванадий

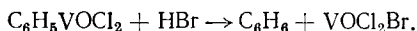
Ранние работы, цитированные в обзоре Коттона³, не содержали убедительных доказательств образования алкильных или арильных соединений ванадия. При взаимодействии $VOCl_3$ с реактивом Гриньяра образуется темно-зеленое кристаллическое вещество, которое горит на воздухе коптящим пламенем и содержит ванадий⁴⁵. Это вещество ближе не исследовалось.

За последние годы появились работы с надежными доказательствами образования связи фенил — ванадий. Так, при взаимодействии на холоду 10 молей фениллития с 1 молем тетрагидрофураната хлористого ванадия в эфире в отсутствие влаги и воздуха получен парамагнитный комплекс $4C_6H_5Li \cdot V(C_6H_5)_2 \cdot 3,5(C_2H_5)_2O$. Комплекс очень чувствителен к воздуху, влаге; в вакууме при 50° теряет эфир, выше 80° разлагается с выделением дифенила. Химические реакции подтверждают наличие σ -связи фенил — ванадий. Разложение кислотами, водой, спиртами приводит к образованию бензола. Иодбензол является продуктом реакции с иодом, при взаимодействии с сулемой выделен фенилмеркурхлорид. С фенилмагниихлоридом тетрагидрофуранат хлористого ванадия реагирует с образованием комплекса, содержащего ванадий и магний⁴⁶. Галоидные соли ванадия обменивают атомы галоида на фенильные группы при взаимодействии с металлоорганическими соединениями алюминия, ртути и титана. Было показано, что триизобутилалюминий с добавками галогенидов переходных металлов IV—VI групп (Ti, V, Cr) образуют катализаторы полимеризации α -олефинов, причем наиболее активными оказались галогениды ванадия^{47, 48}. При этом наблюдается восстановление 4- и 5-валентного ванадия до 2- и 3-валентного, а также выделение черного осадка, дымящего на воздухе и содержащего в своем составе алюминий, ванадий, галоид и углеводородный радикал. На примерах аналогичных систем металлоорганических соединений алюминия с галогенидами титана убедительно показано, что комплексы «мостикового» строения являются промежуточными продуктами при получении истинных титанорганических соединений. В случае галогенидов ванадия также можно было ожидать получения индивидуальных производных.

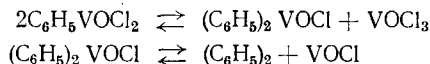
Было показано, что дифенилртуть реагирует в растворе циклогексана при обычных условиях с галогенидами и оксогоалогенидами ванадия с количественным образованием фенилмеркурхлорида и красного раствора фенильных производных ванадия:



Образование их подтверждается спектральными данными, а также гидролизом, который проходит с образованием бензола. Бензол выделяется также при действии бромистого водорода:



В чистом виде фенильные производные ванадия не выделены, так как они термически неустойчивы. При распаде образуется дифенил, очевидно за счет диспропорционирования:

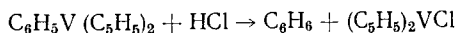


Доказано, что свободные фенил-радикалы на этой стадии не образуются⁴⁹.

В системе $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn} + \text{VCl}_4 (\text{VOCl}_3)$ обмен фенильными радикалами наблюдается в более жестких условиях (100°)⁵⁰. Быстрое восстановление ванадия и выделение дифенила наблюдалось с введением AlCl_3 , AlBr_3 или $\text{Al}(\text{O}i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Дифенилцинк и CH_3TiCl_3 частично восстанавливает ванадий из 4-валентного до 2-валентного и дают катализаторы полимеризации этилена⁴⁷.

Фенильные производные ванадия могут быть получены заменой циклопентадиенильной группы $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ на фенил. Если в бензольный раствор $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ попеременно пропускать ток хлористого водорода, затем смесь $\text{HCl} + \text{O}_2$ и, наконец, чистый кислород, то при этом наблюдается изменение окраски от фиолетовой к голубой. После удаления растворителя и возгонки в высоком вакууме получен $\text{C}_6\text{H}_5\text{VOCl}_2$, растворимый в бензоле, хлороформе, эфире, хлористом метиле и других органических растворителях⁵¹.

При замене галоида в $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$ на фенильную группу при действии 1 моля фениллития удалось выделить в чистом виде $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ⁵². Это же соединение получено при действии 2 молей фениллития на $\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ в растворе диметилцеллольва при -50° . Растворитель удален в вакууме и остаток проэкстрагирован петролейным эфиром. При вымораживании до -80° выделены с 50%-ным выходом черные кристаллы $\text{C}_6\text{H}_5\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ с т. пл. 92° . Раствор фенилбисциклопентадиенилванадия устойчив в отсутствие кислорода при комнатной температуре в течение недели. Наличие σ -связи фенил—ванадий доказано образованием бензола при разложении HCl , при этом первоначальный зеленый цвет раствора переходит в синий, затем в зеленый; из реакционной смеси выделены кристаллы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$:



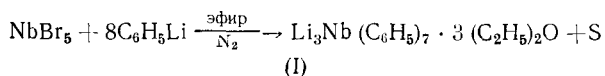
Производные ванадия очень чувствительны к кислороду.

Ниобий и тантал

Имеются противоречивые данные относительно реакций галогенидов ниобия и тантала с ароматическими углеводородами³. Реакции NbCl_5 и TaCl_5 с бензолом, нафталином, антраценом и тетралином при кипении растворителей (бензол, CCl_4 , CS_2) приводили к образованию соединений, содержащих металл, галоид и органический остаток⁵³. Веществам приписывались формулы RMX_4 или R_2MX_3 . Однако в чистом виде они не были выделены за исключением комплекса $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{NbCl}_5$. Попытки повторить эти реакции со специально очищенным бензолом были неудачны⁵⁴.

Отмечалось, что при взаимодействии реактива Гриньяра с соединениями тантала образуются красные растворы, нестабильные по отношению к воде и кислороду, содержащие соединения тантала в растворенном состоянии. При полном гидролизе выделена окись Ta_2O_5 ⁵⁵.

Совсем недавно опубликовано получение комплекса тетрафенилنيобия с фениллитием при взаимодействии NbBr_5 с фениллитием в эфирном растворе⁵⁶



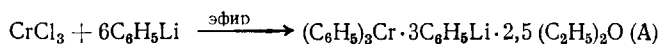
Комплекс (I) кристаллизуется в виде черно-фиолетового соединения, пирофорного в сухом состоянии. Эфир удаляется в высоком вакууме при комнатной температуре. Вещество нелетуче, устойчиво до 40—50°, легко окисляется и гидролизуется. Магнитный момент составляет 1,66μВ, что характерно для Nb^{4+} . ИК спектры подтверждают наличие σ-связи фенил—ниобий; веществу приписана формула $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

VI ГРУППА*Хром*

Еще в 20-х годах этого столетия в результате работ Хейна стали известны фенилхромовые соединения. Они были получены по реакции фенилмагнийбромида с возогнанным безводным хлорным хромом при —10°. Из реакционной смеси удалось выделить три ряда соединений, названных в то время производными «трифенилхрома», «тетрафенилхрома» и «пентафенилхрома». Станным казалось, что все эти соединения имели одинаковую оранжевую окраску, казалось бы, указывавшую на одинаковую степень окисления. При восстановлении литийалюминийгидридом во всех случаях получалось больше дифенила, чем бензола, а из «пента»-производного выделялся также фенол⁵⁷. При восстановлении LiAlD_4 было показано, что дифенил образуется на этой стадии, а не при гидролизе. Таким образом было установлено, что в состав каждого из этих трех продуктов входят дифенильные группы, а не фенильные. Строение полифенилхромовых соединений Хейна стали объяснять в свете бисареновой π-структуры, аналогичной бисбензолхром.

Идентичность бисдифенилхромидида, полученного по реакции Гриньяра⁵⁸, а также из дифенила и хлорного хрома в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса⁵⁹ была доказана измерением магнитных свойств, рентгеновскими и ИК спектрами, а также данными анализов.

Дальнейшие работы показали возможность существования истинных металлоорганических соединений хрома. В 1956 г. было постулировано образование промежуточных продуктов — фенилхромовых соединений типа $C_6H_5CrCl_2$ или $(C_6H_5CrCl_2)_2CrCl$ ⁶⁰. При взаимодействии трифенилалюминия с $CrCl_3$ упомянуто об образовании тетрагидрофураната фенилхрома $C_6H_5CrCl_2 \cdot 3ТГФ$ * ⁶¹. Безводный хлорный хром с фениллитием в эфирном растворе образует красное твердое соединение (А) ⁶².

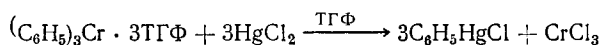


Последнее вещество крайне чувствительно к кислороду и воде. Гидролиз проходит с образованием бензола, в отсутствие кислорода выделяется дифенил. С иодом образуется дифенил и иодбензол:

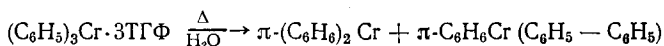


Продукт (А) парамагнитен (3,87; 3,61 μB), что соответствует трехвалентному хрому и подтверждает наличие трех σ -связей фенил — хром. Свободный от эфира комплекс трифенилхрома может быть получен растворением А в бензоле с последующей кристаллизацией. Растворы при нормальных условиях поглощают водород и образуют пентафенилгидрид $Li_3[(C_6H_5)_5CrH] \cdot 3(C_2H_5)_2O$ в виде блестящего красного кристаллического продукта. Дальнейшее действие водорода приводит к комплексным продуктам ⁶³. При взаимодействии $3C_6H_5Li \cdot (C_6H_5)_3Cr \cdot 2,5(C_2H_5)_2O$ с литийалюминийгидридом в эфире в токе сухого и чистого аргона получено пирофорное, разлагающееся при $>75^\circ$ вещество состава $Li_6CrAl_3H_{16} \cdot \frac{1}{3}(C_2H_5)_2O$ (по-видимому, комплексный гидрид одновалентного хрома). Оно нерастворимо в обычных растворителях, легко выделяет хром, восстанавливает азобензол до анилина, с фениллитием при обычных условиях дает гидрид состава $Li[Al(C_6H_5)_3H]$ ⁶⁴.

По реакции фенилмагнибромид с хлорным хромом в растворе тетрагидрофурана при -20° выделен тетрагидрофуранат: $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3ТГФ$ — легко гидролизующийся до зеленого $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и реагирующий с сулемой с количественным выделением фенилмеркурхлорида ^{65, 66}:



При нагревании в вакууме, а также при добавлении диэтилового эфира осадок теряет весь тетрагидрофуран, и образуется черное вещество, которое после гидролиза в отсутствие кислорода дает π -комплексы бисбензолхрома и бензолдифенилхрома ⁶⁷:

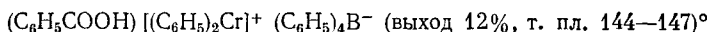


Кроме того выделено двойное соединение $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3ТГФ \cdot 3(MgBrCl \cdot ТГФ)$ (Б) ⁶⁸. При действии эфира на Б получают тетрагидрофуранат трифенилхрома. При высушивании в вакууме ($20-40^\circ$) образуется чрезвычайно пирофорный продукт, который при осторожном гидролизе также дает смесь π -комплексов бисбензолхрома и бензолдифенилхрома.

* ТГФ — тетрагидрофуран.

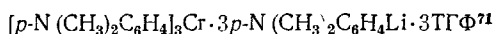
π -Комплексы могут быть получены также соответствующей обработкой Б. При действии D_2O на черный промежуточный продукт в атмосфере азота образуется смесь бисмонодейтеробензолхрома и монодейтеробензолдифенилхрома⁶⁹.

Карбоксилирование черного промежуточного продукта приводит к образованию карбоксипроизводных. Так, хлористый хром в эфирном растворе реагирует с фенильным гриньяровским реактивом при -10° ; затем, через 4 часа реакционная смесь насыщается углекислотой и после гидролиза водным раствором тетрафенилбората натрия осаждается красно-оранжевый осадок состава⁷⁰:

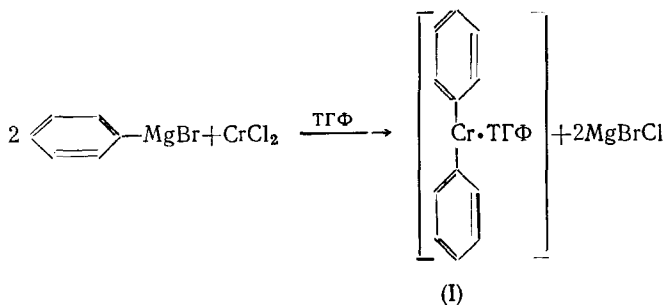


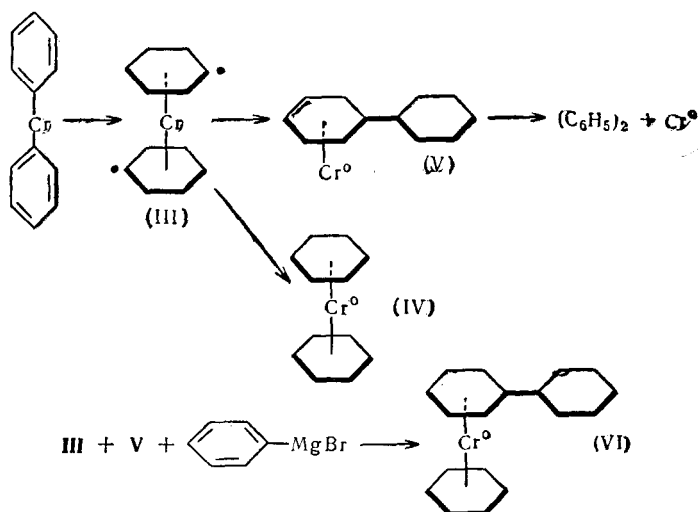
В последнее время описаны замещенные фенильные производные хрома. При действии *o*-анизиллития на галогенид хрома образуется мелкокристаллический желтый ди-*o*-анизилхром, пирофорный на воздухе, медленно разлагающийся спиртом, обладающий заниженным магнитным моментом ($0,55\mu_B$). Попытки синтеза ди-*o*-анизилхрома из анизилита лития и тетрагидрофураната бромистого хрома привели к образованию красно-коричневого кристаллического комплексного продукта: $LiCr(o-CH_3OC_6H_4)_4 \cdot L$ где L — растворитель. Последний получен также диспропорционированием дианизилхрома с эфирным раствором анизиллития⁷¹.

Три-[ω -N-диэтиламино]-толилхром получен по реакции хлорного хрома в эфире с N-литийбензилдиэтиламино. Соединение образует блестящие гранатово-красные кристаллы, относительно устойчивые на воздухе и еще более устойчивые в спиртовом растворе; ему приписывается внутрикомплексное строение⁷². Аналогично, через $p-N(CH_3)_2C_6H_4Li$ удалось синтезировать чувствительное к воздуху слабо растворимое в эфире желтое вещество состава



Цуцуи рассматривает образование истинных фенилхромовых соединений как промежуточную стадию при получении более устойчивых ареновых π -комплексов. По его мнению⁷³, при взаимодействии хлористого хрома с фенильным или мезитильным гриньяровским реактивом в первый момент идет образование дифенил- или димезитилхрома. Дифенилхром не был выделен из продуктов реакции, он немедленно перегруппировывается в дибензолхром и бензолдифенилхром. Первоначально образующиеся истинные хроморганические соединения далее перегруппировываются в переходное состояние — π -радикальный гибрид, которое может быть стабилизировано в виде дирадикального сэндвич π -комплекса (III) или полусэндвич π -комплекса (V). При этом двухвалентный хром восстанавливается до нульвалентного.





В зависимости от условий реакции π -комплексы (III) и (V) перегруппировываются в сэндвич-соединения с устойчивой электронной конфигурацией инертного газа (IV) или (VI) или разлагаются с образованием дифенила. Перегруппировка в дибензолхром и бензолдифенилхром проходит в результате гидролиза или последующей реакции с гриньяровским реактивом в условиях реакции Хейна. Разложение до дифенила наступает при более жестких условиях.

Цуцуи полагает, что в промежуточном состоянии между дифенилхромом и π -комплексами (III) или (V) образуется π -радикальноэлектронный гибридный комплекс (VII), в котором две фенильные группы наклонены по отношению к атому хрома:



В случае димезитилхрома происходит усиление σ -связи мезитил—хром. Димезитилхром — устойчивое соединение, может быть выделено в чистом виде, ни при каких условиях не перегруппировывается в π -комплекс⁷⁴. Это объясняется стерическими препятствиями для свободного вращения мезитильных групп относительно центрального атома хрома. Образование π -комплексных сэндвич-соединений в этом случае не может произойти, так как для этого необходима копланарность двух мезитилгрупп. Для димезитилхрома остается возможным только один путь: образование диарила при более жестких экспериментальных условиях. И, действительно, при кипячении тетрагидрофуранового раствора димезитилхрома с количественным выходом образуется димезитил.

Тетрагидрофуранат трифенилхрома, полученный взаимодействием фенилмагнибромидом с хлорным хромом также может быть превращен в сэндвич-соединение путем перегруппировки через промежуточное образование π -радикального гибридного комплекса, подобного дифе-

нилхрому. В момент распада, проходящего по свободнорадикальному механизму, возможно образование высокоактивного «радикального металла», который может атаковать арен с образованием устойчивых π -комплексов (IV) или (VI). Предположение об образовании «радикального металла» при восстановлении галогенида переходного металла подтверждено новыми синтезами бис-ареновых комплексов⁷⁵. Для этого в качестве восстановителя с успехом применен триэтилалюминий. Из мезитилена, хлорного хрома и триэтилалюминия в растворе *n*-гептана при комнатной температуре получен бис-мезитиленовый π -комплекс хрома. Таким же методом получен мостиковый бисбензолхром 1,1'-(β,γ -дифенилтетраметилен)-бисбензолхромид⁷⁶.

Алкильные производные хрома в чистом виде до сих пор не выделены. Упоминание о них встречается при реакции метиллития с хлористым хромом, которое проходит с образованием черного раствора, по-видимому, диметилхрома; с хлорным хромом образуется коричнево-красный раствор, очевидно, триметилхрома¹⁴.

σ -Триалкильные производные хрома особенно интересны в связи с их применением для каталитической циклизации дизамещенных ацетиленов⁷⁷. Триэтилхром циклизует толан до гексафенилбензола, одновременно образуется тетрафенилбензол. В присутствии триметилхрома из толана получен тетрафенилциклопентадиен. С арильными производными хрома также идут конденсации дизамещенных ацетиленов. Тетрагидрофуранат трифенилхрома с бутином-2, в зависимости от условий опыта, дает гексаметилбензол и 1, 2, 3, 4-тетраметилнафталин⁷⁸. Предположено промежуточное образование комплекса трифенилхрома с тремя молекулами ацетилена $R_3Cr \cdot (H_3CC \equiv CCH_3)_3$. При конденсации ацетилена с трифенилхромом или триэтилхромом в тетрагидрофурановом растворе получается только гексаметилбензол. Триметилхром с бутином-2 реагирует экзотермически, продуктом реакции наряду с гексаметилбензолом является 2-мезитил-бутен-2⁷⁹. При взаимодействии трифенилхрома с диметилацетиленкарбоксилатом в растворе тетрагидрофурана при комнатной температуре экзотермическая реакция приводит к присоединению двух фенильных групп и образованию *цис*-диметилдифенилмалеата.

Присоединение арильных групп с образованием производных стирола или стильбена, а также конденсация с замыканием цикла объясняется следующим образом. Промежуточный комплекс хроморганического соединения с ацетиленом образуется путем постепенного замещения молекул растворителя. В зависимости от количества молекул ацетилена, координированных с молекулой триарилхрома, изменяются конечные продукты реакции. Из однозамещенного комплекса образуется стирол или стильбен, из двузамещенного — полиядерные ароматические углеводороды (например, производные нафталина), если орто-положение арила открыто для замыкания цикла. Из трехзамещенных комплексов получают производные бензола.

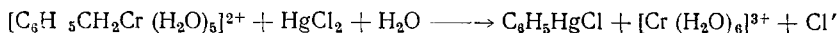
Другим важным фактором, влияющим на механизм процесса, является эффект электронооталкивающих групп на делокализацию ацетиленовых π -электронов. Так, при наличии электронооталкивающих карбометокси-групп продукты циклической конденсации не выделены. Реакция диметилацетилендикарбоксилата с трифенилхромом проходит с присоединением двух арильных групп к производному ацетилена.

Такие олефины, как гексены, изопрен, стильбен и стирол не реагируют с трифенилхромом. Если олефин способен образовать комплекс с производными хрома, то наблюдаются реакции присоединения. Такими свойствами обладают 2,2,1-бициклические диены, например, 2,2,1-

гептадиен-2,5 и конъюгированные олефины (малеиновый ангидрид). Показано, что циклизация олефинов на фенилхромовых комплексах не происходит⁸⁰.

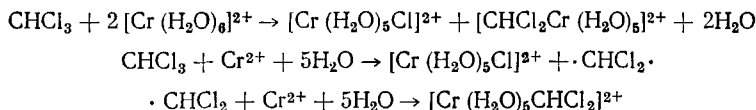
В настоящее время эта область исследований быстро развивается, так как путем подбора соответствующих производных арилхрома и непредельных соединений можно расширить синтез разнообразных конденсированных ароматических систем и других соединений.

Особняком стоят производные хрома, полученные при восстановлении галогидных алкилов перхлоратом двухвалентного хрома. При взаимодействии хлористого бензила с водным молярным раствором перхлората хрома в растворе разбавленной хлорной кислоты получен желто-коричневый раствор бензильного производного хрома — $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$. Раствор окисляется на воздухе с образованием бензальдегида, в отсутствие воздуха наблюдается образование дибензила, очевидно, за счет димеризации бензил-радикалов. Период полураспада при комнатной температуре составляет приблизительно 1,5 суток. С сулемой проходит быстрая реакция, в результате которой образуется бензил-меркурхлорид и ион хрома без изменения рН среды⁸¹



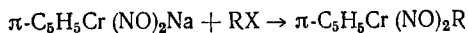
Растворы бензилпентааквохромата разлагаются сернистым газом, но устойчивы по отношению к углекислоте; с водородом в присутствии палладия дают толуол.

Хлористый метил и хлористый метилен не восстанавливаются перхлоратом хрома. Хлороформ и четыреххлористый углерод очень легко восстанавливаются в указанных условиях. В обоих случаях голубая окраска двухвалентного хрома за несколько минут переходит в красную. CCl_4 с перхлоратом хрома образует нестойкие растворы, ближе не исследованные. Предполагается, что восстановление хлороформа происходит по следующему механизму:



В чистом виде производное хлороформа не выделено. Связь хрома с группой CHCl_2 , очевидно, подобна ковалентной связи со слабо полярным характером. В отличие от реакций бензильного производного последнее не реагирует с сулемой, кислородом или сернистым газом⁸², но восстанавливается водородом в присутствии Pd-катализатора; при нагревании тетрахлорэтан или дихлорэтилен не образуются. Вместо этого выделяется хлор-ион; летучие органические соединения не получены.

Усиление σ -связи переходного металла, в частности хрома с углеродом, наблюдается под влиянием π -циклопентадиенильной группы, входящей в состав молекулы. Это положение наглядно иллюстрируется примерами хроморганических соединений. Известны смешанные циклопентадиенилнитрозильные производные хрома с σ -связанными алкильными и арильными группами. Они получены через натриевое производное $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Na}$ по реакции с алкил- или арилгалогенидами.



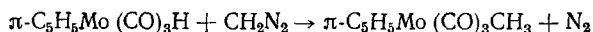
Таким путем получены метильное, этильное, циклопентадиенильное производные с σ -связями, а также соединение, где $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ^{83, 84}. Это —

диамагнитные окрашенные кристаллические или маслообразные ($R=C_2H_5$; C_6H_5) вещества, хорошо растворимые в органических растворителях, возгоняющиеся в высоком вакууме. На воздухе медленно разлагаются. Стабильность соединений уменьшается в ряду $C_6H_5 > CH_3 > C_2H_5$.

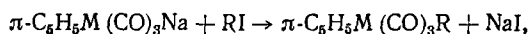
Молибден и вольфрам

Галогениды молибдена и вольфрама реагируют с фениллитием или реактивами Гриньяра; в ряде случаев удалось выделить только продукт димеризации — дифенил³. Однако в качестве промежуточных продуктов возможно образование соединений типа $(C_6H_5)_2Mo(OH, X)$; $C_6H_5MoO_2OH$; $C_6H_5MoO_2O_4H_4$; $(C_6H_5)_3Mo_2O_7H_7$; $(C_6H_5)_2Mo_3O_9H_4$ ⁸⁴. Аналогичные вольфрамовые производные получены из WCl_6 или $W(OC_6H_5)_6$ с фенильными соединениями лития или магния⁸⁵. Свойства таких соединений молибдена и вольфрама напоминают свойства фенильных производных хрома; но они менее устойчивы, что не позволило выделить их в чистом виде.

В настоящее время известны смешанные π -циклопентадиенилкарбонильные соединения молибдена и вольфрама, имеющие σ -связь металла с радикалом. В таких производных стабилизация связи металл — углерод обусловлена влиянием π -циклопентадиенильной группы. Получены σ -замещенные π -циклопентадиенилтрикарбонила молибдена и вольфрама из гидридов с диазометаном:

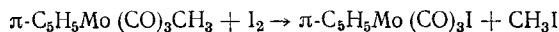


или взаимодействием натриевой соли π -циклопентадиенилтрикарбонила металла с галоидалкилами^{26, 86}



для $M=Mo$; $R=$ метил, этил, изопропил; для $M=W$; $R=$ метил, этил.

Полученные соединения выделены с выходом 75—85%. Они представляют собой относительно устойчивые желтые кристаллические вещества с т. пл. от 80 до 150°. Устойчивость соединений на воздухе падает в ряду метил > этил > изопропил. Метильное соединение вольфрама более устойчиво по сравнению с молибденовым. Все они нерастворимы в воде, медленно разлагаются под действием кислот и оснований. Галоиды количественно расщепляют связь алкил — металл по уравнению:



Соединения не реагируют ни с $FeCl_2$ в растворе тетрагидрофурана, ни с малеиновым ангидридом в бензоле. На основании данных ИК, УФ и спектров ядерного магнитного резонанса установлено, что все эти производные имеют π -связь циклопентадиенил — металл и σ -связь металл — радикал.

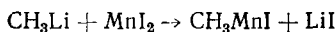
При взаимодействии пятибромистого вольфрама с эфирным раствором фениллития в токе чистого азота получено кристаллическое соединение вольфрама, которому вначале приписывали формулу $(C_6H_5)_3W \cdot 3C_6H_5Li \cdot 3(C_2H_5)_2O$ ⁸⁷. Это — черное вещество, хорошо растворимое в бензоле, легко воспламеняется на воздухе. По последним данным⁸⁸ состав вещества $(C_6H_5)_4W \cdot 2C_6H_5Li \cdot 3(C_2H_5)_2O$.

VII ГРУППА

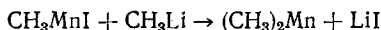
Марганец и рений

Реакция стехиометрического купелирования фенилмагнийгалогенида в присутствии хлористого марганца в эфирном растворе приводит к количественному выходу дифенила⁷³. При каталитическом купелировании (реакция Хараша) в системе $C_6H_5MgX + C_6H_5X + 3-5 \text{ мол. \% } MnX_2$ получен 21% дифенила. При действии бромистого марганца на этилмагнийбромид при 25° в соотношении 1:2 выделено 63% этана и 29% этилена⁴². Предположено образование промежуточных нестойких марганецорганических производных, что подтверждено последующими работами. Реакции фенилмагнийиодида с иодистым марганцем в растворе эфира в отношении 3:1 проходят с образованием коричневых твердых осадков смеси фенильных производных марганца $(C_6H_5)_2Mn$ и C_6H_5MnI , неустойчивых на воздухе³.

Реакции алкильных и арильных гриньяровских реактивов (метил-, этил-, бензилмагнийбромид и др.) с галогенидами марганца приводили к образованию коричневатых маслянистых жидкостей, нерастворимых в органических растворителях, неустойчивых на воздухе, легко реагирующих с иодом в растворах тетрагидрофурана или хлороформа. С бензилмагнийбромидом был получен дибензил. И в других случаях выделить в чистом виде соединения марганца не удалось⁸⁹. При замене магнийорганического соединения на RLi удалось получить индивидуальные продукты. При взаимодействии метиллития с иодистым марганцем получено коричневое масло нерастворимого в эфире метилмарганециодида:

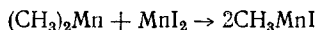


Со следующей молекулой метиллития идет образование бесцветного аморфного диметилмарганца:

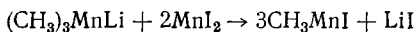


Диметилмарганец получен в виде желтого самовозгорающегося порошка, взрывающегося при ударе. Он, очевидно, полимерен. Дифенилмарганец подобно диметильному производному полимерен, но может кристаллизоваться из тетрагидрофурана.

Диметилмарганец легко диспропорционируется с иодистым марганцем по схеме:



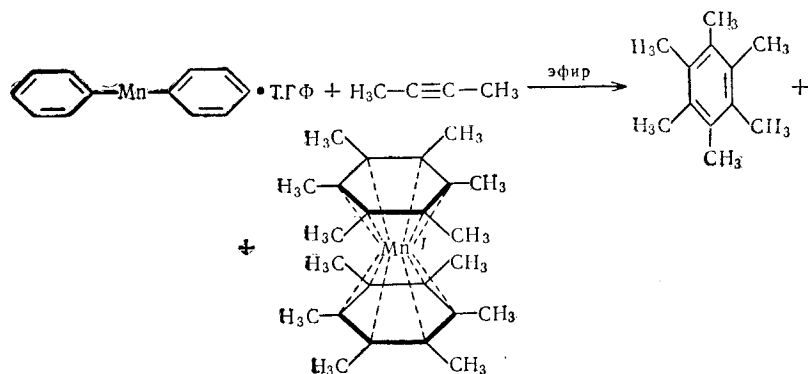
С избытком метиллития образуется бесцветный, аморфный комплекс $[(CH_3)_3Mn]Li$, нерастворимый в эфире. Последний с MnI_2 также диспропорционируется до диметилмарганца и метилмарганециодида:



Получены также комплексные продукты состава $(C_2H_5)_3MnLi$ — желтый аморфный порошок, нерастворимый в эфире, а также $(n-C_4H_9)_3MnLi$; $(C_6H_5)_3MnLi$; $(p-CH_3C_6H_4)_3MnLi$; $(p-CH_3OC_6H_4)_3MnLi$ ⁸⁹.

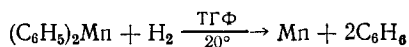
Дифенилмарганец может быть получен по реакции фенилмагнийбромид с хлористым марганцем или фениллития с иодистым марган-

цем при -50° в растворе тетрагидрофурана⁹⁰. Диметилмарганец представляет собой бледный желто-зеленый осадок, достаточно устойчивый. С мезитилмагнийбромидом хлористый марганец при молярном отношении 2:1 в растворе тетрагидрофурана дает твердый осадок, по-видимому, димезитилмарганца, однако структура его не установлена. Вещество нерастворимо в органических растворителях, очень чувствительно к действию воздуха и влаги; не реагирует с ацетиленами, в частности с бутином-2. Дифенилмарганец в растворе тетрагидрофурана также не реагирует с бутином-2. При добавлении к тетрагидрофурановому раствору дифенилмарганца двух объемов диэтилового эфира наступает циклическая тримеризация бутин-2 до гексаметилбензола и соответствующего π -комплекса:



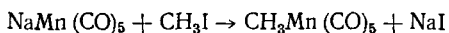
Mn^{II} обладает не такими окислительными способностями, как Cr^{III} , поэтому валентное состояние марганца в этом комплексе равно единице, что делает комплекс изoeлектронным с нульвалентным комплексом хрома⁹¹. У фенилмарганца способность координировать молекулы растворителя понижена по сравнению с хромом⁹⁰. Конденсации с образованием производных нафталина не наблюдается. То, что дифенилмарганец не реагирует с бутином в тетрагидрофурановом растворе рассматривается, как доказательство сравнительной устойчивости связи фенил — марганец. Это также иллюстрируется данными Цуцуи об относительной устойчивости тетрагидрофуранатов дифенил- и димезитилмарганца⁷³. Тетрагидрофуранат дифенилмарганца разлагается при кипении растворителя, в то время как тетрагидрофуранат димезитилмарганца вполне устойчив при этой температуре. Это подтверждает общее положение автора о том, что димезитильные производные переходных металлов, как правило, устойчивее соответствующих фенильных аналогов.

Дифенил- и диметилмарганец разрушается под действием газообразного водорода. Существенную роль в этом процессе играет растворитель. Если в толуоле дифенилмарганец не изменяется при 24-часовом стоянии и перемешивании с водородом, то в тетрагидрофуране при 20° быстро наступает реакция с образованием бензола и черного порошка, очевидно, пирофорного металла²⁷. Расход водорода составляет 0,85 моля на 1 моль вещества; реакция идет по уравнению:

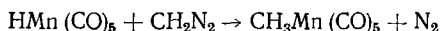


Аналогично проходит восстановление диметилмарганца.

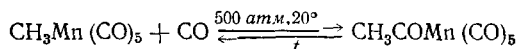
Известны устойчивые σ -связанные органические производные пентакарбонила марганца. Донорные карбонильные группы, связанные с металлом, усиливают σ -связи марганца с такими заместителями, как метил, бензил, аллил, а также ацетил, бензоил и другие ацилы. Метильное производное получено по реакции натриевой соли пентакарбонила марганца с диметилсульфатом или иодистым метилом⁹²:



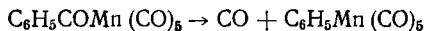
Пентакарбонилметилмарганец образует бесцветные кристаллы с т. пл. 95°, устойчивые на воздухе, летучие с током газа. Диамагнитный $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ может быть получен действием диазометана на карбонилгидрид⁹⁴:



С окисью углерода пентакарбонилметилмарганец превращается в ацильное производное; этот процесс обратим:



Ацетильное производное — белый летучий кристаллический продукт, т. пл. 54—55°, может быть получен с выходом 51% из натриевой соли пентакарбонилмарганца с хлористым ацетилом⁹²: σ -бензилмарганец-пентакарбонил получен аналогично метильному аналогу и представляет собой светло-желтое твердое соединение (т. пл. 37,5—38,5°), устойчивое к действию воздуха в твердом состоянии, менее летуче с водяным паром, нежели метильное производное⁹². Фенилзамещенный продукт (т. пл. 95—96°) получен декарбонилированием бензоилпентакарбонилмарганца:



Наличие связей алкил- и ацилмарганец доказывается образованием соответственно бромистого алкила или ацила при бромировании⁹².

σ -Аллилмарганецпентакарбонил — маслянистая лимонно-желтая жидкость, перегоняющаяся в вакууме — получена с выходом 82% при действии хлористого аллила на натриевую соль пентакарбонилмарганца в растворе тетрагидрофурана⁹³.

Пиролизом в запаянной трубке при 80° в течение 12 часов σ -аллилпентакарбонилмарганец может быть переведен в π -аллилтетракарбонилмарганец с выделением ~ 1 моля окиси углерода.

В обзоре Коттона³ отмечено, что метилмагнийиодид в эфире энергично реагирует с трихлоридом рения. После гидролиза реакционной смеси и отгонки растворителя фракционированием при 60° выделено бесцветное масло — триметилрений, которое горит с образованием Re_2O_7 . При повторении этой работы получены значительные количества метана и этана⁹⁵, однако ренийорганическое соединение не было выделено. Аналогично марганцу, рений образует устойчивые производные пентакарбонилметалла с σ -связью алкил — металл⁹⁶.

VIII ГРУППА

Железо

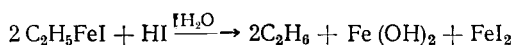
Ковалентные соединения Fe^{2+} и Fe^{3+} в чистом виде не выделены. В литературе имеются указания на возможность их образования в растворах при взаимодействии галогенидов железа с металлоорганическими соединениями лития, магния, цинка и др.³. Об этом свидетельствует

изменение окраски реакционных растворов, адсорбция водорода, ацетилена⁹⁷, а также восстановление железа. Органические радикалы реагирующих металлоорганических производных при этом димеризуются или диспропорционируются. Так, при реакции метиллития с FeCl_2 при обычной температуре образуется 56% метана и 24% этана⁴².

Наибольшее число попыток получения производных железа было предпринято с алкильными и арильными магнийорганическими соединениями. Этилмагнийбромид образует по реакции с FeCl_2 при 35° 49% этана и 40% этилена. Фенилмеркуриодид в присутствии галогенидов железа и других металлов VIII группы (RuCl_3 , OsCl_3) превращается на 53—99% в дифенил⁴². При действии на бромистый фенилмагний двойного молярного количества хлорного железа в обычных условиях продуктом реакции является хлорбензол, выделенный с выходом 40%²⁸.

Отмеченное выше восстановление металла в ходе синтеза может свидетельствовать о распаде промежуточных неустойчивых металлоорганических соединений железа. Восстановление Fe^{3+} при реакции с фенилмагнийбромидом идет до Fe^{2+} , и в ряде случаев до металлического железа. Выделение мелкодисперсного металла наблюдалось при повышении температуры выше —40° реакционной смеси состава⁹⁸: $6\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} + 2\text{FeCl}_3$.

При замене магнийорганического соединения на $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnI}$, распад промежуточных железоорганических продуктов не проходил. В этом случае исследовано изменение соотношения $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ во времени для гидролизованных образцов эфирных растворов реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnI} + \text{FeI}_2$. Было установлено, что соотношение постепенно увеличивалось и через 6 часов в растворе не осталось иодистого этилцинка. При гидролизе конечных растворов количество этана и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ соответствовало образованию в качестве промежуточного продукта иодистого этилжелеза⁹⁹:



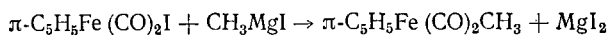
В чистом виде это соединение выделить не удалось.

Косвенные данные о возможности образования производных железа получены при взаимодействии FeCl_3 или FeCl_2 с тетраэтилсвинцом, тетраэтилкремнием, трифенилвисмутом и др.¹⁰¹. Крайне сомнительны данные об образовании железоорганических соединений при взаимодействии чистого железа с бромистыми алкилами¹⁰⁰.

Данные о получении диарилпроизводных железа при взаимодействии соответствующих замещенных ртути с порошкообразным железом при 120—125°¹⁰² оказались ошибочными¹⁰³. Более устойчивы тетрагидрофуранаты дифенил- и димезитилжелеза, однако и они претерпевают разложение при температурах ниже —10°⁷³.

В чистом виде выделены более устойчивые смешанные π -циклопентадиенильные соединения типа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$, имеющие σ -связь с метил-, этил-, фенил- и циклопентадиенил-группой^{26, 104}.

Метильное производное получено с выходом 50% взаимодействием метилмагнийгалогенида с галогенидом дикарбонил π -циклопентадиенильного соединения железа в эфирном растворе:



Выход последнего может быть увеличен до 70%, если галоидалкил реагирует с натриевой солью π -циклопентадиенильного производного.

С нодистым этилом эта реакция проходит с образованием 60% этил-замещенного. Выход фенильного аналога составляет лишь 2—5%.

При действии циклопентадиенилнатрия в растворе тетрагидрофурана на бромид $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ получено соединение $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$, в котором вторая циклопентадиенильная группа связана с атомом металла простой σ -связью.

Описанные соединения представляют собой диамагнитные окрашенные продукты с определенной т. пл.²⁶. Они растворимы в органических растворителях, легко сублимируются в высоком вакууме при 25—50° и имеют характерный запах. В растворах все соединения разлагаются воздухом. Стабильность железоорганических соединений падает в ряду: фенил > метил > этил. Эти соединения не растворимы в воде и не реагируют с ней; разлагаются кислотами и основаниями. При действии кислот образуется катион $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ (возможно, в гидратированном состоянии), дающий характерные рейнекаты. При действии пода количественно образуется иодид и соответствующий арил- или алкилиодид. За исключением σ -циклопентадиенильного производного, указанные соединения не реагируют с малеиновым ангидридом. Взаимодействие с последним приводит к быстрому изменению окраски, однако получаемый аддукт с малеиновым ангидридом нестабилен и не может быть выделен и идентифицирован.

Кобальт

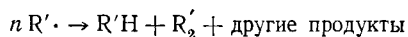
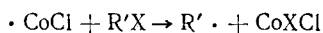
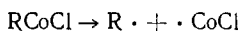
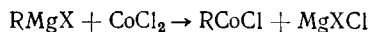
Реакции купелирования $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$ легко проходят в присутствии добавок хлористого кобальта. При стехиометрической реакции купелирования 0,03 моля фенилмагниийиодида с 0,01 моля CoCl_2 получено 98% дифенила⁴². При каталитической реакции купелирования выход дифенила несколько ниже и составляет 86%.

Первые сообщения о получении металлоорганических соединений кобальта типа RCoX_3 и R_2CoX_2 появились в 1949—1951 гг. Указывалось, что по реакции магнийорганических производных с бромистым или иодистым кобальтом синтезированы продукты с R =метил, этил, пропил, изопропил, α - и β -нафтил^{105, 106, 107}. Соединения представляли собой окрашенные продукты, разлагающиеся при 65—160°. Некоторые их свойства, казалось, противоречили приписанным формулам. Например, гидролиз нафтильного производного водой или разбавленными кислотами проходил с образованием, в основном, бинафтила. Это создавало впечатление, что нафтильные группы соединены друг с другом наподобие фенильных в полифенилхромовых соединениях Хейна. Кроме того вызывала сомнение возможность образования соединений четырехвалентного кобальта в условиях восстановительной среды гриньяровских реакций³.

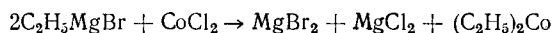
В литературе имеются патентные указания на получение диаллил-кобальта, предложенного в качестве добавки к высыхающим маслам^{108, 109}. Однако сведения о методах синтеза и свойствах этого соединения отсутствуют.

На образование элементоорганических соединений кобальта указывают ненормальные реакции магнийорганических соединений, проходящие в присутствии добавок солей кобальта. Работами Хараша с сотрудниками было показано, что 2—5 моль-процентные добавки CoCl_2 к реактиву Гриньяра вызывали изменение механизма реакций, переводя их с ионного пути в реакции, протекающие с участием свободных радикалов^{110—114}. Аналогичный, но менее заметный эффект вызывают хлористое железо и хлористый никель. Эти результаты объяснялись

при помощи гипотезы о существовании промежуточных нестабильных кобальторганических соединений, которые распадаются с образованием субгалогенида кобальта, последний вызывает цепной процесс распада арил- или ацилгалогенидов.

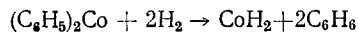


Условия распада $RCoX$ могут характеризовать относительную устойчивость алкил- и арил-кобальтовых связей. Было замечено¹¹⁰, что реакционная смесь метилмагнийбромида с добавками хлористого кобальта теряет способность вызывать димеризацию фенилрадикалов из бромбензола после 1,5-часового нагревания. Со свежеприготовленным эфирным раствором купелирование проходит количественно. В тех же условиях фенилмагнийбромид с добавками $CoCl_2$ без предварительного нагревания дает 98—99% дифенила за счет фенилрадикалов бромбензола, а после полуторачасового нагревания выход дифенила составляет 50%. Это свидетельствует о том, что связь метил — кобальт менее прочна, нежели фенил — кобальт. Однако вопреки мнению Хараша, сейчас считается более вероятным образование симметричных кобальторганических соединений при действии $CoCl_2$ на магнийорганическое соединение¹¹⁵:



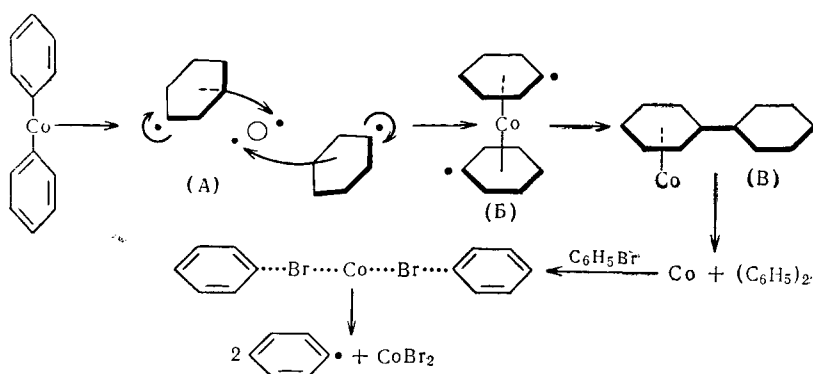
Распад последних проходит с выделением мелкодисперсного металлического кобальта, вызывающего цепной процесс.

Доказательством существования диариллов кобальта является способность растворов фенилмагнийбромида в присутствии CoX_2 поглощать водород. Образование при этом бензола и гидрида кобальта объясняется гидрированием промежуточного нестойкого диарилкобальта⁹⁷:

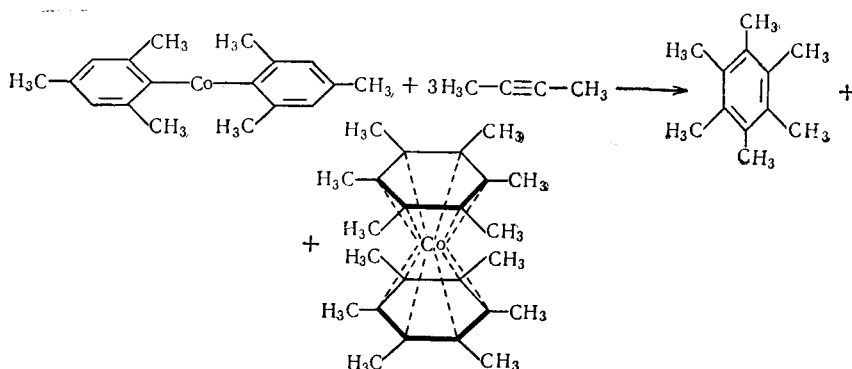


Наконец, удалось выделить в виде тетрагидрофуранатов дифенил- и димезитилкобальт^{74, 90}. Последний получен по реакции мезитилмагнийбромида с хлористым кобальтом в растворе тетрагидрофурана. Это желто-зеленый порошок, устойчивый в виде тетрагидрофураната при -10° , при комнатной температуре начинает быстро разлагаться. Наличие связи мезитил — кобальт доказано количественным образованием мезитилртутихлорида по реакции с сулемой⁹⁰.

Цуцуи описывает переходы в π -комплексы диарилкобальтовых соединений. Образующийся вначале нестойкий дифенилкобальт перегруппировывается постепенно с поворотом ароматических колец через π -радикальный гибрид (А) и дирадикальный π -комплекс (Б) в полусэндвич π -комплекс (В)⁷³.



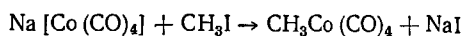
Димезитилкобальт является катализатором циклической конденсации бутина-2. Реакция проходит при $-30 \div -50^\circ$ в растворе тетрагидрофурана с образованием гексаметилбензола (выход колеблется в пределах 50—100% в расчете на 1 моль кобальторганического соединения) и π -комплекса гексаметилкобальта, выход которого не зависит (20%) от концентрации ацетилена⁹¹:



Исключительные каталитические особенности димезитилкобальта в этой реакции связываются с необычной электронной структурой π -комплекса.

Для кобальторганических соединений подтверждается общее положение о том, что комплексы органических производных переходных металлов более стабильны, нежели диарилы. Стабилизация связи арил—кобальт наблюдается в комплексных соединениях диарилкобальта с фосфинами¹¹⁶. Транспланарные комплексы димезитил- и ди-(метилнафтил)-кобальта с диэтилфенилфосфином $\{C_6H_5P(C_2H_5)_2\}_2CoR_2$ имеют очень малый или равный нулю дипольный момент, что соответствует их строению.

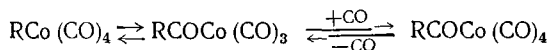
Связь метил—кобальт имеется в смешанном карбониле кобальта, полученном по реакции натриевой соли карбонила с иодистым метилом¹¹⁷:



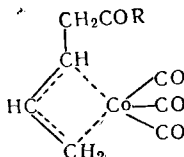
Для этого неустойчивого продукта описан ряд интересных превращений.

Метилкобальттетракарбонил легко перегруппировывается в ацетилкобальттрикарбонил, а последний под действием окиси углерода пре-

вращается в ацилкобальттетракарбонил:



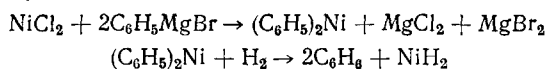
Алкил- и ацил-кобальттетракарбонилы реагируют с сопряженными диенами — бутadiеном, изопреном, цикlopentadiеном и др., образуя комплексы типа ¹¹⁸:



Такого же типа комплекс, имеющий связь между кобальтом и олефином, наподобие олефиновых комплексов платины ¹¹⁹, получен при взаимодействии калиевой соли карбонила кобальта с бутadiеном ¹²⁰. Проведенные исследования протонного резонанса, ИК и УФ спектров указывают на диамагнетизм соединения и отсутствие сопряженного диена.

Никель

Многочисленные косвенные данные говорят о существовании в растворах простейших никельорганических соединений, не выделенных, однако, в чистом виде ^{121–123}. В первую очередь необходимо отметить реакции купелирования фенильных гриньяровских реактивов, легко проходящие в присутствии солей никеля. С алифатическими магнийорганическими соединениями наблюдается выделение этилена, ацетилена и др. В присутствии газообразного водорода свежеприготовленная реакционная суспензия фенилмагниброма в эфире с добавкой NiCl_2 адсорбирует два моля водорода на 2 атом никеля, давая черный пирофорный гидрид никеля ¹²⁴. Авторы предположили, что последний получался при восстановлении гипотетического дифенилникеля, образующегося на первой стадии:

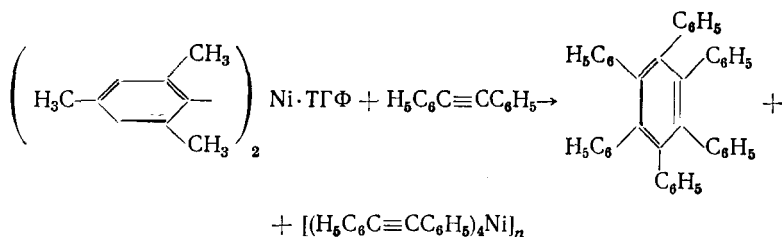


О нестабильности дифенилникеля свидетельствуют следующие факты. Если реакционная суспензия с NiCl_2 выдерживается до взаимодействия с водородом, то выход гидрида сильно уменьшается. После 4-часового выдерживания при комнатной температуре система не поглощает водород; гидрид никеля в продуктах реакции не был обнаружен.

На образование фенильных и мезитильных соединений никеля указывает глубокая окраска, возникающая при действии хлористого никеля на соответствующее магнийорганическое соединение в растворе тетрагидрофурана. Красновато-коричневый цвет приписывается тетрагидрофуранатам дифенил- и димезитилникеля. Так, при взаимодействии 0,01 моля NiCl_2 в 50 мл тетрагидрофурана с 0,02 молями RMgBr при $-30 \div -70^\circ$ образуются тетрагидрофуранаты, в чистом виде не выделенные из-за крайней термической нестабильности. Они начинают разлагаться при температурах ниже -10° ⁷³.

Термически нестойкие тетрагидрофуранаты R_2Ni в растворах используются в своеобразных реакциях циклизации двузамещенных ацетиленов. Диэтилникель превращает толан в тетрафенилциклогексадиен ¹²⁵.

Из толана с тетрагидрофуранатом димезитилникеля образуются гексафенилбензол и никелевый полимер. При соотношении исходных веществ 1:4 основным продуктом реакции является никелевый полимер, осаждающийся из растворов в виде аморфного темно-оранжевого нерастворимого осадка:



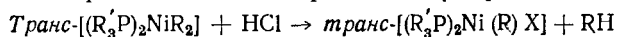
При повышении отношения от 1:4 до 1:6 главным продуктом реакции становится гексафенилбензол, который может быть выделен с выходом 1,7—2,0 моля в расчете на 1 моль никельорганического соединения^{74, 91}. Циклизация такого типа объясняется в свете образования промежуточного циклобутadiенового соединения.

Более устойчивы комплексы R_2Ni с триэтил- или трифенилфосфином $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{NiR}_2$ и $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{R})\text{X}$. Они могут быть получены взаимодействием соответствующего дигалогенида с магнийорганическим соединением в жидком аммиаке¹¹⁶. Это яркоокрашенные продукты, большей частью желто-коричневого цвета с характерными температурами плавления. Выделены производные с R =фенил, *о*-толил, *о*-хлор- и *о*-бромфенил, *о*-метоксифенил, мизитил, бифенилил, пентахлорфенил, нафтил; R' =фенил, этил, пропи́л и смешанные.

Термическая стабильность полученных комплексов сильно зависит от природы радикала из магнийорганического соединения и возрастает в ряду: алкил < фенил < *m*- и *p*-замещенный фенил < *о*-замещенный фенил¹²⁶. Алкильные комплексы менее стабильны и не выделены в чистом виде. Фенильное производное быстро разлагается в растворе этанола и плавится с разложением при 125—130°. Симметричное мезитильное соединение плавится при 148—150°, несимметричное — возгоняется в вакууме без разложения при 150°.

Влияние *о*-заместителей объясняется стерическим эффектом, затрудняющим свободное вращение арильных групп вокруг связи никель — углерод. При этом электронные системы ароматических колец более энергично взаимодействуют с *d*-орбитами металла.

Описанные соединения диамагнитны, симметричны и имеют небольшой дипольный момент. Для симметричных и несимметричных производных отмечено транспланарное расположение групп относительно атома никеля. Химические реакции указывают на подвижность связи металл — радикал. Хлористый водород легко расщепляет ее и с образованием углеводорода и несимметричного продукта:



В несимметричных производных легко проходят обмены атома хлора на бром, иод, нитро- или родан-группу¹²⁶.

* *
*

Из приведенного обзора видно, что органические соединения металлов переходных периодов с ковалентной связью металл — углерод являются своеобразным классом соединений. В отличие от металлоорга-

нических соединений непереходных элементов, отличающихся характерными химическими свойствами по группам Периодической системы, алкилы и арилы переходных металлов обладают рядом общих химических свойств. Так, например, ковалентная связь металл—углерод легко расщепляется под действием гидроксилсодержащих соединений: воды, спиртов, кислот и др. Характерно взаимодействие алкилов и арилов переходных металлов с галоидом и галоидными солями. Эти реакции часто применяются в качестве аналитических для доказательства наличия σ -связи элемент—радикал. Кроме того, для большинства производных типична легкая окисляемость под действием кислорода и других окислителей.

Наиболее характерное свойство этих соединений — термическая неустойчивость — является следствием незаполненной электронной оболочки центрального атома переходного металла. Вопросы общих особенностей электронной структуры переходных элементов и связанных с этим видов гибридизации при образовании σ -связей неоднократно рассматривали Краузе и Гроссе¹, Цейсс⁴, Джаффе¹²⁷ и другие исследователи.

Наличие вакантных d -электронных уровней у атома переходного элемента дает возможность заполнения их разнообразными электронодонорными лигандами, такими как амины, фосфины, эфиры, а также карбонильными, нитрозильными, π -циклопентадиенильными и другими. Как правило, такие смешанные сэндвичи, карбонилы или комплексы с фосфинами и другими лигандами более стабильны термически, а также по отношению к окислению и действию других агентов.

Описанные соединения представляют большой интерес для изучения природы химической связи. Однако усиленное развитие этой области объясняется не только теоретической важностью проблемы, но и большим прикладным значением.

В обзоре не затрагивались исключительно важные вопросы, связанные с применением каталитических систем на базе металлоорганических производных переходных металлов.

Механизм стереорегулярной полимеризации α -олефинов во многом зависит от свойств промежуточных ковалентных соединений титана, ванадия и других переходных металлов^{28, 128, 129}.

В обзоре кратко упоминались интересные процессы циклизации дизамещенных ацетиленов, проходящие с участием соединений хрома, никеля, кобальта и др.^{77, 78, 91, 130}.

Молодая, быстро развивающаяся область металлоорганических соединений переходных металлов обещает много интересного в будущем, как в теоретическом, так и в прикладном отношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Krause, A. von Grosse, *Die Chemie der Metallographischen Verbindungen*, Berlin, 1937.
2. А. Н. Несмеянов, Усп. химии, **28**, 1163 (1959).
3. F. A. Cotton, *Chem. Rev.*, **55**, 551 (1955).
4. H. H. Zeiss, *Organometallic Chemistry*, New York, 1960.
5. C. Beerman, H. Bestian, *Angew. Chem.*, **71**, 618 (1959).
6. C. Beerman, K. Clauss, Пат. ФРГ, 1100022 (24.08.1961); РЖХим., **1963**, 12Н79П.
7. H. D. Vries, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **80**, 866 (1961).
8. C. E. H. Bawn, J. Gladstone, *Proceed. Chem. Soc.*, **1959**, 227.
9. E. H. Butts, Ам. пат. 3021349 (13.02.1962); РЖХим., **1963**, 10Н78П.
10. C. Beerman, Пат. ФРГ 1089382 (16.03.1961); РЖХим., **1962**, 12Л173.
11. K. Clauss, H. Bestian, Пат. ФРГ 1037446 (12.03.1959), РЖХим., **1961**, 3Л175.
12. C. Beerman, R. Graf, H. Bestian, Пат. ФРГ 1023766 (24.07.1958); РЖХим., **1959**, 58013.

13. Pechiney, Франц. пат. 1157195 (27.05.1958); РЖХим., 1960, 81993П.
14. C. Beerman, K. Clauss, *Angew. Chem.*, **71**, 627 (1959).
15. K. Clauss, C. Beerman, Пат. ФРГ 1046048 (25.06.1959); РЖХим., 1961, 2Л37.
16. H. J. Berthold, G. Groh, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **319**, 230 (1963).
17. H. J. Berthold, G. Groh, *Angew. Chem.*, **75**, 576 (1963).
18. F. H. C. Edgecombe, *Can. J. Chem.*, **41**, 1265 (1963).
19. H. L. Finkbeiner, G. D. Cooper, *J. Org. Chem.*, **26**, 4779 (1961).
20. Г. А. Разуваев, И. Ф. Богданов, *ЖОХ*, **3**, 367 (1933).
21. D. F. Herman, W. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2693 (1952).
22. H. Halloway, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 214.
23. D. F. Herman, W. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3877, 3882 (1953).
24. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, А. В. Малышева, Г. А. Килякова, *ДАН*, **150**, 556 (1963).
25. V. N. Latjaeva, G. A. Razuvaev, A. V. Malisheva, G. A. Kiljakova, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 388 (1964).
26. T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956/57).
27. K. Clauss, H. Bestian, *Ann. Chem.*, **654**, 8 (1962).
28. H. Sinn, F. Patat, *Angew. Chem.*, **75**, 805 (1963).
29. L. Summers, R. H. Uloth, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2278 (1954).
30. L. Summers, R. H. Uloth, A. Holmes, *Там же*, **77**, 3604 (1955).
31. U. Giannini, S. Cesca, *Tetrahedron*, **1960**, 19.
32. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Н. Н. Вышинский, *ДАН*, **156**, 1121 (1964).
33. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, *ДАН*, **150**, 325 (1963).
34. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, *ДАН*, **134**, 612 (1960).
35. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, *ЖОХ*, **31**, 2667 (1961).
36. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, *ДАН*, **159**, 383 (1964).
37. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, *ДАН*, **152**, 1363 (1963).
38. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, *ДАН*, **127**, 581 (1959).
39. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, *ЖОХ*, **32**, 1354 (1962).
40. W. Peters, *Chem. Ber.*, **41**, 3173 (1958).
41. H. Gilman, R. G. Jones, *J. Org. Chem.*, **10**, 505 (1945).
42. H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3615 (1954).
43. D. F. Herman, Ам. пат. 3027392 (27.03.1963); РЖХим., 1963, 13Н97П.
44. A. Walter Henry, Ам. пат. 2864842 (16.12.1958); РЖХим., 1961, 3Л66.
45. C. C. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3831 (1931).
46. E. Kurras, *Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin*, **2**, 109 (1960).
47. W. L. Carrick, F. J. Karol, G. L. Karapinka, J. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1503 (1960).
48. W. L. Carrick, R. W. Kluiber, E. F. Bonner, *Там же*, **82**, 3883 (1960).
49. W. L. Carrick, W. T. Reichle, F. Pennella, J. J. Smith, *Там же*, **82**, 3887 (1960).
50. W. L. Carrick, A. G. Chasar, J. J. Smith, *Там же*, **82**, 5319 (1960).
51. E. O. Fischer, S. Vigoureux, Пат. ФРГ 1085156 (29.12.1960); РЖХим., 1962, 13Л96.
52. H. J. Liefde Meyer, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Chem. Ind.*, **1960**, 119.
53. H. Funk, K. Niederländer, *Ber.*, **61**, 1385 (1928).
54. В. Н. Афанасьев, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **245**, 381 (1941).
55. В. Н. Афанасьев, *Chem. Ind.*, **59**, 631 (1940).
56. B. Saray, V. Dobrusskin, *Angew. Chem.*, **74**, 509 (1962).
57. H. H. Zeiss, M. Tsutsui, L. Onsager, Abstracts of 126th meeting of the Am. Chem. Soc., New York, September, 1954.
58. F. Hein, *Chem. Ber.*, **89**, 1816 (1956).
59. E. O. Fischer, D. Seus, *Chem. Ber.*, **89**, 1809 (1956).
60. H. H. Zeiss, W. Herwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5959 (1956).
61. F. Hein, *Angew. Chem.*, **70**, 401 (1958).
62. F. Hein, R. Weiss, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **295**, 145 (1958).
63. F. Hein, R. Weiss, *Naturwiss.*, **46**, 321 (1959).
64. F. Hein, E. Brink, *Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss., Berlin*, **4**, 209 (1962).
65. H. H. Zeiss, W. Herwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6561 (1957).
66. H. H. Zeiss, W. Herwig, *Там же*, **81**, 4798 (1959).
67. M. Tsutsui, H. Zeiss, *Там же*, **81**, 1367 (1959).
68. H. H. Zeiss, W. Herwig, Ам. пат. 3033878 (8.05.1962); РЖХим., 1963, 17Н96П.
69. H. H. Zeiss, W. Herwig, *Ann.*, **606**, 209 (1957).
70. T. F. Burger, H. Zeiss, *Chem. Ind.*, **1962**, 183.
71. F. Hein, D. Tille, *Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss., Berlin*, **4**, 414 (1962).
72. G. Bahr, H. Zohm, *Angew. Chem.*, **75**, 110 (1963).
73. M. Tsutsui, *Annals of New York Acad. sci.*, **93**, 133 (1961).

74. M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6255 (1960).
75. M. Tsutsui, G. Chang, Can. J. Chem., **41**, 1255 (1963).
76. M. Tsutsui, M. M. Levy, Proceed. Chem. Soc., **1963**, 117.
77. W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6203 (1959).
78. H. H. Zeiss, W. Herwig, Там же, **80**, 2912 (1958).
79. W. Metlesics, H. Zeiss, Там же, **81**, 4117 (1959).
80. W. Metlesics, P. J. Wheatley, H. Zeiss, Там же, **84**, 2327 (1962).
81. F. A. L. Anet, E. Leblanc, Там же, **79**, 2649 (1957).
82. F. A. Anet, Can. J. Chem., **37**, 58 (1959).
83. T. S. Piper, G. Wilkinson, Chem. Ind., **41**, 1296 (1955).
84. F. Hein, W. Melms-Bode, Ztschr. anorg. Chem., **51**, 503 (1938).
85. F. Hein, E. Nebe, Naturwiss., **28**, 93 (1940).
86. T. S. Piper, G. Wilkinson, Там же, **42**, 625 (1955).
87. H. Funk, W. Hanke, Angew. Chem., **71**, 408 (1959).
88. B. Sarry, M. Dettke, Там же, **75**, 1022 (1963).
89. R. Riemschneider, H. G. Kassahn, W. Schneider, Naturforsch., **15b**, 547 (1960).
90. M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **83**, 825 (1961).
91. H. H. Zeiss, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1500.
92. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, J. Org. Chem., **22**, 598 (1957).
93. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, Naturforsch., **15b**, 682 (1960).
94. W. Hieber, G. Wagner, Там же, **12b**, 478 (1957).
95. H. Gilman, R. G. Jones, F. W. Moore, M. J. Kolbezen, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2525 (1941).
96. W. Hieber, G. Braun, Naturforsch., **14b**, 132 (1959).
97. T. Weichselfelder, B. Thiede, Ann., **447**, 64 (1926).
98. G. Champetier, Bull. Soc. Chim. France, **47**, 1131 (1930).
99. A. Job, R. Reich, C. r., **174**, 1358 (1922).
100. Б. Н. Афанасьев, П. А. Цыганова, ЖОХ, **21**, 485 (1951).
101. З. М. Манулкин, ЖОХ, **18**, 299 (1948).
102. В. Ф. Мартынова, ЖОХ, **32**, 2702 (1962).
103. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, ЖОХ, **33**, 3113 (1963).
104. B. F. Hallam, P. L. Pauson, Chem. Ind., **23**, 653 (1955).
105. D. L. Ingles, I. B. Polia, J. Chem. Soc., **1949**, 2280.
106. D. A. E. Briggs, I. B. Polia, Там же, **1951**, 1615.
107. I. B. Polia, D. L. Ingles, Nature, **164**, 447 (1949).
108. G. M. Williams, Ам. пат. 2441738; C. A., **42**, 5688 (1948).
109. G. M. Williams, Ам. пат. 2528937; C. A., **45**, 3170 (1951).
110. M. S. Kharasch, E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2316 (1941).
111. W. H. Urry, M. S. Kharasch, Там же, **66**, 1438 (1944).
112. M. S. Kharasch, W. H. Urry, J. Org. Chem., **13**, 101 (1948).
113. W. H. Urry, N. Nicolaides, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5163 (1952).
114. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard Reaction of Nonmetallic Substances, Prentice Hall, New York, 1954.
115. A. L. Wilds, W. B. McCormack, J. Org. Chem., **14**, 45 (1945).
116. I. Chatt, B. L. Shaw, Chem. Ind., **1959**, 675.
117. W. Hieber, O. Vohler, G. Braun, Naturforsch., **13b**, 192 (1958).
118. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3381 (1963).
119. D. M. Adams, I. Chatt, Chem. Ind., **1960**, 149.
120. H. B. Jonassen, C. L. Aldridge, Pulkkinen, Chem. Ind., **1960**, 374.
121. A. Job, R. Reich, C. r., **179**, 330 (1924).
122. W. Schlenk, T. Weichselfelder, Ber., **56**, 2230 (1923).
123. T. Weichselfelder, M. Kossodo, Ber., **62B**, 769 (1929).
124. T. Weichselfelder, B. Thiede, Ann., **447**, 64 (1926).
125. M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6090 (1959).
126. I. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1960**, 1718.
127. H. H. Jaffe, G. O. Doak, J. Chem. Phys., **21**, 196 (1953).
128. F. Patat, H. Sinn, Angew. Chem., **70**, 496 (1958).
129. H. Bestain, K. Clauss, Там же, **75**, 1068 (1963).
130. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, ДАН, **155**, 414 (1964).

Институт химии
при Горьковском гос. университете