

УДК 661.668

КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ **Е. В. Абель*

Основным препятствием для успешного производства хлора по методу Сольвей была очень быстрая коррозия никелевых клапанов в облицованных резервуарах, где упаривался хлористый аммоний. Лабораторные исследования коррозии показали, что она вызывается присутствием незначительных количеств окиси углерода в струе двуокиси углерода, применяемой для поглощения аммиака из резервуаров¹. Более тщательные исследования взаимодействия окиси углерода с металлическим никелем привели к ставшему сейчас классическим открытию² тетракарбонила никеля (1890 г.). Подобная крайне необычная природа соединения привлекла внимание многих выдающихся химиков того времени.

Одним из интересных совпадений в науке были независимые сообщения, сделанные 15 июня 1891 г. Мондом^{3,4}. Химическому обществу в Лондоне и Бертело⁵ Академии наук в Париже об открытии следующего представителя этого нового класса соединений — карбонила железа. С тех пор количество известных соединений карбониллов металлов неизменно росло.

Так как опубликованные ранее обзорные статьи⁶⁻¹³ полностью охватывают все полученные ранее в разные промежутки времени данные по карбонилам металлов, то в настоящей статье предполагается рассмотреть только некоторые из более новых исследований в области двуядерных карбониллов металлов.

Повышенный интерес к карбонилам металлов за последнее десятилетие объясняется отчасти открытием многих новых металлоорганических соединений, в которых металлокарбонильная система составляет неотъемлемую часть структуры. Ряд вышедших недавно книг и опубликованных обзорных статей наглядно иллюстрирует большое разнообразие этих соединений⁶⁻¹⁸.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЛЛОВ МЕТАЛЛОВ

Только никель, железо и кобальт непосредственно реагируют с окисью углерода с образованием карбониллов этих металлов¹³. В других случаях восстанавливают в присутствии окиси углерода соответствующие соли или комплексы металлов. Выбор условий — температуры и давления — часто является решающим, так же как и выбор металлического производного и восстановителя. Описанные ранее реакции получения карбониллов металлов хорошо разработаны¹¹ и до сих пор широко применяются. Однако в последние годы было предложено много новых методов, позволяющих получить с хорошим выходом некоторые мало доступные прежде карбонилы металлов.

* E. W. Abel, *Quatr. Reviews*, 17, 133 (1963); Перев. с англ. Р. А. Соколик.

Карбонилирование в растворе пиридина, ацетилацетоната двух- и трехвалентного хрома, или некоторых органических солей (например, ацетата) в присутствии порошкообразного цинка или магния привело к образованию гексакарбонила хрома¹⁹ с выходом 80—90%. Аналогичным методом с применением вместо хромовых соединений, треххлористого ванадия, окиси трехвалентного ванадия, или ацетилацетоната был получен с выходом 40—50% гексакарбонил ванадия²⁰. Карбонилирование треххлористого хрома в присутствии хлористого алюминия, порошкообразного алюминия и бензола привело к образованию гексакарбонила хрома²¹ с выходом 88%; возможно, что в качестве промежуточного продукта в этой реакции образуется дибензолхром, подобно тому как производные фенилхрома²², вероятно, являются промежуточными продуктами при получении гексакарбонила хрома по методу Гриньяра в синтезе Джоба и Кассала²³.

Для восстановления различных солей металлов с последующим карбонилированием применяют триэтилалюминий в эфире. Продукты реакции образуются с высоким выходом²⁴. Описана также аналогичная реакция с применением диизобутилалюминийгидрида вместо триэтилалюминия²⁵. При восстановлении треххлористого хрома алюминидом лития с последующим карбонилированием получен гексакарбонил хрома²⁶ с выходом 65%. Раствор металлического натрия в диметилевого эфира диэтиленгликоля применяют в качестве восстановителя хлоридов металлов VI группы Периодической системы; в результате восстановления и последующего карбонилирования хлоридов хрома^{III}, молибдена^V и вольфрама^{VI} получены с высоким выходом гексакарбонилы этих металлов²⁷.

Карбонил марганца, получавшийся ранее²⁸ с выходом только ~1%, сейчас может быть получен с выходом 32% благодаря применению в качестве восстановителя до карбонилирования натрийкетилбензофенона²⁹. Этим же методом получен с выходом 60% карбонил хрома.

Реакции замещения пентакарбонила железа пентахлоридом молибдена и гексахлоридом вольфрама, хотя и не являющиеся, строго говоря, реакциями карбонилирования окисью углерода как таковой, приводят, однако, к образованию гексакарбониллов³⁰ молибдена (28%) и вольфрама (85%) соответственно.

СВЯЗИ В КАРБОНИЛАХ МЕТАЛЛОВ

а. *Связь углерод — кислород*. В окиси углерода имеются три заполненных σ -орбиты³¹. Они соответствуют σ -связи между двумя атомами (рис. 1а) и неподеленной паре электронов у атомов углерода и кислорода (рис. 1б). Кроме того, имеется дважды вырожденная связывающая π -орбита (рис. 1в). В результате образуется тройная связь $(\sigma)^2(\pi_y)^2(\pi_x)^2$. Следует подчеркнуть однако, что эта качественная картина населенности атома в действительности сильно упрощена. В частности, орбита с неподеленной парой электронов атома кислорода не так строго направлена как соответствующая орбита с неподеленной парой электронов атома углерода, которая почти полностью диагонально $C(2s) - C(2p_x)$ гибридизована. Далее, в четыре раза более вероятно, что электроны π -орбит будут расположены ближе к кислороду, чем к углероду, что приводит к достаточно полярной связи. Именно результатом такой асимметрии π -орбит является значительно менее прочная связь по сравнению с аналогичной гомеоплярной тройной связью, например азота. Малый дипольный момент окиси углерода объясняется главным образом тем, что эта полярность связи компенсирует строгую

направленность орбиты с неподеленной парой электронов атома углерода.

б. Связь металл — углерод. Окись углерода не проявляет свойств основания и способность ее как донора образовывать связь за счет неподеленной пары электронов атома углерода может проявляться лишь в незначительной мере, это видно из отсутствия обычных комплексов с вакантными орбитами атомов акцепторов. Единственным исключением является довольно неустойчивый комплекс³² $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{CO}$.

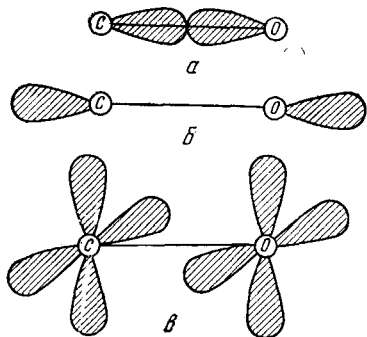


Рис. 1. а, б, в. Орбитальные связи в окиси углерода

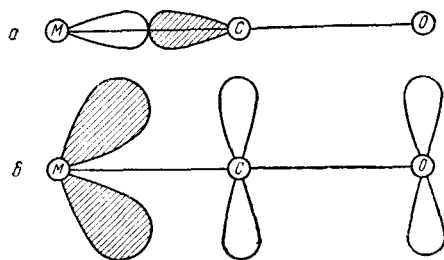


Рис. 2. а — образование σ -связи углерод — металл, б — образование π -связи металл — углерод

В карбонилах металлов^{33, 34} перекрывание орбит с неподеленной парой электронов атома углерода вакантными nd , $(n+1)s$ и $(n+1)p$ орбитами металла приводит к образованию металл — углеродной σ -связи. Однако низкая основность окиси углерода не является достаточной для объяснения устойчивости карбониллов металлов; должна существовать еще другая причина, способствующая образованию связей. Во всех карбонилах металлов имеются заполненные несвязывающие d -орбиты металла с симметрией, допускающей перекрывание с довольно низко расположенными разрыхляющими π -орбитами окиси углерода.

Очевидно, такое образование дополнительной π -связи путем переноса заряда от металла является не только дополнительной связью, но и средством упрочнения первоначальной σ -связи благодаря устранению неблагоприятно действующего заряда, индуцируемого донорной σ -связью. Упрочнение σ -связи приводит далее к образованию более делокализованной π -связи металл — лиганд. Это приводит к взаимодействию между двумя типами связей, которое описано в литературе³⁴ как «синергическое взаимодействие» и оно-то, по-видимому, и обуславливает в основном прочность связи металл — углерод.

Основным следствием наличия электронов в π -разрыхляющих орбитах окиси углерода оказывается понижение порядка $\text{C}=\text{O}$ связи. В то время как частота валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связи в самой окиси углерода составляет $\sim 2155 \text{ см}^{-1}$, значения соответствующих частот колебаний конечных металлкарбонильных групп значительно ниже и обычно составляют $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$, хотя в отдельных случаях они могут быть как более высокими, так и более низкими.

Отсюда очевидна зависимость между порядками связей металл — углерод и углерод — кислород; таким образом любой эффект, который увеличивает порядок одной из этих связей, неизбежно понижает

порядок другой. Последнее наглядно подтверждается при рассмотрении трех соединений: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$. Эти соединения изoelekтронны и изоструктурны, но с постепенно возрастающим избытком отрицательного заряда. Избыточный заряд способствует образованию делокализованной связи металл — углерод, повышая таким образом порядок металл — углеродной связи. В то же время следует

ожидать соответствующее понижение порядка связи углерод — кислород.

В табл. 1 приведен набор самосогласованных порядков связей³⁵, рассчитанных с помощью спектроскопических силовых констант.

Несмотря на то, что эти цифры получены при значительных упрощениях и довольно

о смелом предположении о пропорциональности силовых констант валентных колебаний порядку связи, они тем не менее показывают эквивалентность природы С—О и М—С-связей, последнее подтверждается близостью ΣN каждого соединения к четырем. Согласно классификации Мюлликена³⁶, этот эффект может быть описан как «дативное изовалентное сопряжение».

В дополнение к рассматриваемой линейной М—С—О связи многие соединения карбонилы металлов содержат группы окиси углерода, связанные с двумя или более атомами металла. Следует отметить, что этот так называемый «мостиковый» эффект в карбонильных соединениях практически приложим лишь к производным переходных металлов первого ряда.

Упрощая картину, можно допустить, что эти мостиковые карбонильные группы дают только один электрон каждому атому металла, образуя нормальные σ -связи с электронами металла. Вопрос относительно π -связей в этом случае более сложен, они, по-видимому, иного характера и число их больше, чем в случае конечных карбонильных групп³⁷. Это заключение вытекает из более низкого порядка связи углерод — кислород и подтверждается значениями частот валентных колебаний СО-группы $\sim 1850 \text{ см}^{-1}$. Хотя в большинстве случаев мостиковые карбонильные группы симметрично связаны с двумя атомами металла, в случае $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$ предполагается³⁸, что карбонильные группы асимметрично расположены по отношению к двум атомам никеля (см. рис. 3, б). Подобные группы занимают, по-видимому, промежуточное положение между конечной карбонильной группой и полностью мостиковой карбонильной группой. Аналогичная «частично-мостиковая» карбонильная группа была обнаружена в комплексе бут-2-ин с гидридом карбонила железа³⁹, в котором М—С—О-связь находится под углом 168° .

В настоящее время известны соединения, в которых окись углерода связана одновременно с тремя атомами металла⁴⁰ (рис. 3, в), — это $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_3(\text{CO})_2$; предполагается, что аналогичные структуры имеются^{39, 41} в ионах $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6\text{CO})_2(\text{CO})_2^+$ и $(\text{Fe}_3(\text{CO})_{11})^{-39, 41}$. Как и сле-

ТАБЛИЦА 1
Порядок связей у соединений $\text{Ni}(\text{CO})_4$,
 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$

	$N_{\text{C—O}}$	$N_{\text{M—C}}$	ΣN
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2,64	1,33	3,97
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	2,14	1,89	4,03
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1,85	2,16	4,01

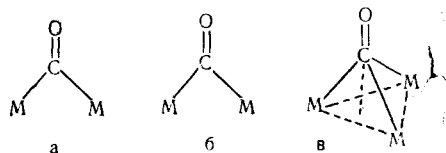


Рис. 3. а — СО-группа, связанная симметрично с двумя атомами металла, б — СО-группа, связанная несимметрично с двумя атомами металла, в — СО-группа, связанная с тремя атомами металла

довало ожидать частота валентных колебаний группы CO в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_3(\text{CO})_2$, где она связана с тремя атомами металла, составляет 1742 см^{-1} , и оказывается ниже соответствующих значений для CO-группы, связанной только с двумя атомами металла.

в. *Связь металл — металл.* Другой важный тип связи, встречающийся в карбонилах металлов, — связь металл — металл. Эта связь между двумя составными частями карбонилы металлов или их производных часто бывает единственной, как, например, в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo})_2(\text{CO})_6$; однако иногда она может существовать наряду с мостиковыми карбонильными группами, как, например, в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe})_2(\text{CO})_4$. В последнем случае связь металл — металл обычно привлекается для объяснения диамагнетизма двухатомных соединений. Указывается, однако, что подобный результирующий диамагнетизм не требует наличия прочной связи металл — металл, а только относительно слабого взаимодействия неспаренных спинов, которое может происходить в результате косвенных взаимодействий с карбонильными мостиками³⁴. Однако обычно величина расстояния металл — металл в таких соединениях является критерием существования непосредственной связи металл — металл.

Например, для $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ расстояние W — Cl в ионе $(\text{W}_2\text{Cl}_9)^{3-}$ составляет $2,44\text{ \AA}$, а расстояние W — W равно $2,41\text{ \AA}$; в соединении $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ расстояние Cr — Cr равно $3,12\text{ \AA}$. Исходя из этих значений расстояний металл — металл⁴², можно заключить, что в то время как в ионе $(\text{W}_2\text{Cl}_9)^{3-}$ существует связь металл — металл, подобная связь в соединении $(\text{Cr}_2\text{Cl}_9)^{3-}$ отсутствует.

д. *Правило конфигурации инертного газа.* За исключением недавно открытого гексакарбонила ванадия можно показать, что все двухатомные карбонилы металлов подчиняются так называемому «правилу конфигурации инертного газа». Если допустить, что в двухатомных карбонилах металлов: а) каждая из конечных карбонильных групп предоставляет пару электронов наружной оболочке атома металла, б) что каждая из мостиковых карбонильных групп дает один электрон каждому атому металла и что в) ковалентные связи металл — металл образуются путем предоставления одного электрона от каждого атома металла — общее число электронов, которое получит металл, равно числу электронов в оболочке следующего за ним инертного газа. Окись углерода, таким образом, существенно отличается от других лигандов, большинство из которых легко образует комплексы, содержащие неспаренные электроны. Даже изоэлектронные лиганды CN^- и NO^+ образуют большое число соединений, которые не подчиняются так называемому «правилу конфигурации инертного газа»⁴³.

Трудно объяснить, почему карбонилы металлов подчиняются этому правилу. Возможно, что окись углерода заставляет центральный атом в его комплексах иметь максимальное число заполненных, формально не связанных электронных пар в d -оболочке, стремясь, таким образом, лучше осуществить условия, необходимые для образования π -связей. Там, где формально один электрон может остаться неспаренным, карбонильное производное очень часто димеризуется: в результате происходит спаривание спинов нечетных электронов. Подобное спаривание особенно наглядно на примерах производных карбонилы: $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Y}(\text{CO})_4$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3)_2$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_3$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})_2$, где любой возможности потери атомом металла конфигурации инертного газа противодействует димеризация соединений.

Однако с тех пор, как были обнаружены парамагнитные свойства у гексакарбонила ванадия и у многих других производных карбонилы

металлов, становится все более очевидным, что заполненная оболочка металла не является закономерной для карбониллов металлов, хотя эта концепция все еще может оказаться полезной.

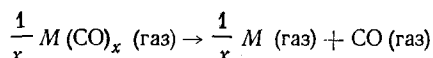
У некоторых производных карбониллов тяжелых металлов, как, например, у галогенидов карбониллов платины (II), палладия (II) и родия (I), «заполненная» оболочка содержит только 16 электронов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБЕНИЛОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

а. Термодинамические и термохимические методы измерения

В настоящее время проведены многочисленные измерения теплот сгорания, образования и сублимации для многих карбониллов металлов, однако полученные данные отрывочны и часто противоречивы. Одним из основных препятствий для получения точных результатов является самопроизвольное разложение карбониллов металлов в процессе их измерения.

По-видимому, основной интерес представляет получение значений энергии связи металл—углерод в карбонилах металлов. Исходя из непосредственных измерений теплот сгорания и других имеющихся термодинамических данных, можно получить значение ΔH_{298}° для реакции превращения металл-карбонильной связи в металл и окись углерода:



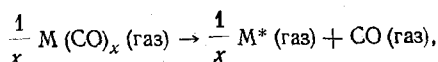
В табл. 2 приведены значения, полученные для различных исследованных карбониллов металла ^{44, 45}.

ТАБЛИЦА 2

Значения ΔH_{298}° для реакции $\frac{1}{x} M(CO)_x (\text{газ}) \longrightarrow \frac{1}{x} M (\text{газ}) + CO (\text{газ})$					
	Cr(CO) ₆	Mo(CO) ₆	W(CO) ₆	Fe(CO) ₅	Ni(CO) ₄
$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1})$	27,1	35,9	42,1	27,7	35,2

Было отмечено, что проявление химической устойчивости карбониллов хрома, железа и никеля, в основном, обратно данным табл. 2; вероятно, это зависит скорее от стерических нежели от термодинамических факторов, определяющих прочность связи.

Значения энергий связи, приведенные в табл. 2, однако, соответствуют ΔH° металл-углеродной связи для карбониллов металлов в их основном состоянии. Вероятно, более «реальное» значение энергии связи металл—углерод будет определяться величиной ΔH^* для реакции:



где $M^* (\text{газ})$ — металл в его «валентном состоянии». Энергии возбуждения для Cr($d^5s^1 \rightarrow d^6$), Fe($d^6s^2 \rightarrow d^8$) и Ni($d^8s^2 \rightarrow d^{10}$) известны, и если к каждому значению ΔH° табл. 2 прибавить соответствующее значение ($\frac{1}{x}$), можно получить значения ΔH^* , указанные в табл. 3. Любые отклонения в ΔH^* не могут иметь реального значения вследствие неточности применяемого метода определения. Однако значение

~85 ккал·моль⁻¹ для энергии диссоциации металл-углеродной связи в валентном состоянии, по-видимому, вполне приемлемо⁴⁵.

ТАБЛИЦА 3

$$\Delta H^* \text{ для реакции } \frac{1}{x} \text{M}(\text{CO})_x \rightarrow \frac{1}{x} \text{M}^*(\text{газ}) + \text{CO}(\text{газ})$$

	Cr(CO) ₆	Fe(CO) ₅	Ni(CO) ₄
ΔH^* (ккал·моль ⁻¹)	87	89	77

Значение ΔH для реакции: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{раз}) \rightarrow 2\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{газ})$ определено на основании полученных экспериментально теплот сублимации в сочетании с другими термодинамическими данными, а также исходя из спектроскопических данных для энергии перехода в валентное состояние. Значение 34 ± 13 ккал·моль⁻¹, полученное таким путем для ΔH , определяет энергию связи металл — металл в карбониле марганца. Наибольшая неопределенность этой цифры возникает при оценке энергии перехода марганца⁴⁶. Было показано, что согласно данным рентгеноструктурного анализа длина связи Mn—Mn (2,923 Å) в карбониле марганца на 0,5 Å больше соответствующей суммы ковалентных радиусов^{47, 48}. Подобное отклонение от «ожидаемой» длины связи металл — металл наблюдалось также в соединении⁴⁹ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3)_2$. Коттон⁴⁶ сомневается в том, что для тяжелых атомов с длиной связи на 0,5 Å длиннее, чем она «должна» была бы быть, прочность связи может соответствовать 34 ккал·моль⁻¹. В соответствии с этим предложенные значения нормальных ковалентных радиусов для нульвалентных переходных металлов являются сомнительными.

В дополнение к информации об энергиях связи, полученной исходя из термодинамических данных, оказалось возможным решать некоторые структурные проблемы, а также проверить правильность некоторых спектроскопических определений.

В результате измерения теплоемкости в интервале температур 20—290° K, а также теплот плавления и испарения пентакарбонила железа, были найдены значения стандартной энтропии для идеального газа, которые оказались равными $106,4 \pm 0,8$ ккал·моль⁻¹ градус⁻¹ при 25° и атмосферном давлении. Это значение сравнивалось со статистической энтропией карбонила железа, вычисленной из спектроскопических данных в приближении жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Расчет пентакарбонила железа⁵⁰ проводился для моделей тригональной бипирамиды (D_{3h}) и тетрагональной пирамиды (C_{4v}). Экспериментальные значения энтропии лучше согласуются с моделью D_{3h} ; эта структура для пентакарбонила железа была подтверждена также данными рентгеноструктурного анализа⁵¹.

В результате измерения теплоты сублимации в интервале температур 70—110°, а также из рассмотрения других термодинамических данных, было получено значение стандартной энтропии для гексакарбонила молибдена в газообразном состоянии, равное $118,0$ ккал·моль⁻¹ градус⁻¹ при 25° C и атмосферном давлении. Значения энтропии были вычислены из приведенных в литературе противоречивых определений частот колебаний. Путем сравнения экспериментальных данных и различных спектроскопических значений оказалось возможным отличить приемлемые определения частот от неприемлемых⁵².

б. *Инфракрасные спектры.* Несомненно, что в настоящее время наиболее интенсивным методом определения физических свойств карбони-

лов металлов и их производных являются инфракрасные спектры поглощения⁵³.

Зная форму молекулы, можно оценить ее симметрию и, следовательно, нормальные колебания, которые можно ожидать в данном случае. Это позволит сделать отнесение спектров и даже выбрать одну из предлагаемых для данного соединения структур. На практике, однако, спектры часто очень сложны вследствие наложения колебаний одной и той же симметрии и нередко возникают противоречивые мнения относительно правильного отнесения всех наблюдаемых полос.

Несмотря на эти трудности, ИК спектры дают много полезных сведений. В ряде случаев можно воспользоваться упрощенным приближением, учитывающим только колебания СО-группы, поскольку наложение этих колебаний на другие мало вероятно. После того, как для данного соединения произведено определение соответствующей симметрии этих колебаний, оказывается возможным определить число валентных колебаний СО-группы, которые должны быть активны в ИК спектре. Когда две или более структуры имеют различное предсказанное число активных колебаний, сравнение их с наблюдаемыми спектрами часто позволяет выделить какую-то определенную структуру. Изящным примером этого являются различные *цис*- и *транс*-формы известных в настоящее время ди- и тетра-замещенных тексакарбониллов металлов VI группы^{54, 55}. Некоторые структуры этих соединений, первоначально установленные исходя из рассмотрения валентных колебаний СО-группы, были подтверждены впоследствии данными рентгеноструктурного анализа⁵⁵. Для этих соединений наблюдалась *цис-транс*-изомеризация в растворе; скорость реакции определялась по изменениям интенсивности полос валентных колебаний СО-группы у обеих форм⁵⁵. Этот метод определения скорости реакции по исчезновению определенных видов С—О колебаний у реагирующих веществ применялся при исследовании кинетики реакций замещения галогенидов карбониллов металлов⁵⁶.

Помимо определения числа активных С—О колебаний, существенный интерес представляет количественная оценка самих частот. Для карбониллов металлов и их производных поглощение наблюдается в области $\sim 2150\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. У нейтральных двухядерных карбониллов металлов высокие частоты (такие, как $2050\text{--}1900\text{ см}^{-1}$) приписываются конечным карбонильным группам, а более низкие частоты (такие, как $1900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) — мостиковым карбонильным группам. Однако даже для такого ограниченного класса соединений наличие пиков в области поглощения $1900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ должно приниматься с осторожностью. Наглядным примером этого является поглощение в области $1820\text{--}1860\text{ см}^{-1}$ для $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в растворе⁵⁷ и 1875 см^{-1} для монокристалла⁵⁸. Эти спектры поглощения указывают на наличие мостиковых карбонильных групп в молекуле. Однако в последующих работах чрезвычайно низкая относительная интенсивность этих полос поглощения и правильность отнесения их к основным колебаниям подвергаются сомнению⁵⁹. Комплекс $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, как теперь полагают, содержит мостиковые карбонильные группы; возможно, что эти полосы поглощения возникают здесь как результат некоторых других кристаллических взаимодействий или резонанса Ферми⁶⁰.

В производных карбониллов металлов область колебаний настолько широка, что нередко бывает трудно различить колебания, относящиеся к конечной карбонильной группе и к мостиковой.

При регистрации ИК спектров карбониллов металлов ошибочные результаты часто являются следствием недостаточно тщательного под-

бора растворителя. В некоторых случаях наблюдалось заметное взаимодействие исследуемого вещества с растворителем, приводящее к существенным сдвигам наблюдаемых колебаний СО-группы^{61, 62, 63}. Поэтому важно, чтобы сравнения частот колебаний для различных соединений производились для спектров, полученных в одном и том же растворителе. Спектры, полученные в растворе, обладают преимуществом по сравнению со спектрами, полученными в эмульсии или дисках⁶⁴.

Как уже упоминалось, конечные карбонильные группы в нейтральных двухядерных карбонилах металлов содержат полосы поглощения в области 2000 см^{-1} . Одним из факторов, наиболее сильно воздействующих на значения частот колебаний, оказывается наличие заряда. В соответствии с характером связей в этих соединениях было найдено, что положительные заряды повышают частоты валентных колебаний С—О (примерно на 100 см^{-1}), а отрицательные заряды их понижают (также примерно на 100 см^{-1}). Приведенные в табл. 4 изoeлектронные и изоструктурные ряды соединений хорошо иллюстрируют сказанное.

Подобное влияние заряда на валентные колебания карбонильной группы наблюдается в настоящее время во всех типах производных карбониллов металлов.

ТАБЛИЦА 4

Валентные колебания СО-группы в ИК спектрах некоторых нейтральных карбониллов металлов, карбонил-анионов и карбонил-катионов

$\text{V}(\text{CO})_6^-$	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$		
1859 ^a	1981 ^a	2090 ^a	(?)		
	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$		
	(?)	1895 ^b	2034 ^b		
		1863	2014		
			$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
			1786 ^b	1886 ^b	2057 ^b
	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]^{2-}$	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$			
	1748 ^b	1876 ^b			
	1645	1695			
				2035 ^b	1935

^aBeck, Nitzschmann, Naturforsch., 17b, 577 (1962).

^bEdgell, Huff, Thomas, Lehmann, Angell, Astata, J. Am. Chem. Soc., 82, 1254, (1960).

^cBeck, Chem. Ber., 94, 1214 (1961).

Другой фактор, вызывающий понижение частоты колебаний СО-группы, — наличие в замещенных карбонилах металлов лигандов-доноров, таких, как фосфины, амины, сульфиды, эфиры и т. п. Эти лиганды, по-видимому, способствуют образованию прочной π -связи между металлом и карбонильными группами в молекуле. Следствием этого, по-видимому, оказывается понижение порядка связи С—О и, следовательно, понижение частоты валентных колебаний СО-группы. Этот эффект показан в табл. 5 на примере отдельных замещенных карбониллов металлов.

Из табл. 5 видно, что, например, лиганд диэтилентриамин (диэт.), не обладающий способностью к образованию обратной донорной связи, приводит к низким значениям частот валентных колебаний СО-группы в комплексе диэт. $\text{Mo}(\text{CO})_3$. Интенсивная передача заряда от металла к карбонилу в упомянутом комплексе может быть частично подавлена

избытком положительного заряда как это, например, имеет место в катионе [диэт. $\text{Mn}(\text{CO})_3$]⁺, для которого частоты валентных С—О колебаний значительно выше соответствующей частоты для изоэлектронного комплекса диэт. $\text{Mo}(\text{CO})_3$.

Однако сравнение частот валентных колебаний у комплексов диглим. $\text{Mo}(\text{CO})_3$ и диэт. $\text{Mo}(\text{CO})_3$ показывает, что электроотрицательность атома-донора также играет важную роль.

ТАБЛИЦА 5

Валентные колебания СО-группы в ИК спектре
некоторых замещенных карбониллов
металлов (см^{-1})

Диглим. $\text{Mo}(\text{CO})_3^{\Gamma}$	1905, 1835
$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3^{\Delta}$	2063, 1989
цис- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{E}}$	1934, 1835
Диэт. $\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{Ж}}$	1883, 1723
Диарс. $\text{Ni}(\text{CO})_2^3$	1996, 1940
$\text{PF}_3 \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3^{\Delta}$	2109, 2047
цис- $(\text{PCl}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{E}}$	2040, 1989
(Диэт. $\text{Mn}(\text{CO})_3$) ⁺ $\text{I}^{-\text{Ж}}$	2034, 1903

^ГWerner, Coffield, Chem. a. Ind., 1960, 936.

^ΔBigorne, Zelwer, Bull. Soc. chim. France, 1960, 1986.

^EPolblanc, Bigorne, Bull. Soc. chim. France, 1962, 1301.

^ЖAbel, Bennet, Wilkinson, J. Chem. Soc., 1959, 2323.

³Nyholm, J. Chem. Soc., 1952, 2906.

Примечание: принятые сокращения в таблицах:
Диарс.—о-фенилен-бис-диметиларсин. Диглим.—диметиловый эфир диэтиленгликоля. Диэт.—диэтиленгликоль.

Лиганды, сами способные к образованию π-связи с переходными металлами, как правило, не вызывают такого понижения частот колебаний, как лиганды, не образующие обратной связи. Далее, у лигандов, образующих π-связи, может наблюдаться вторичный эффект, где существенную роль играют присоединенные к нему группы. Так, например, треххлористый фосфор не вызывает такого сильного понижения частот колебаний, как трифенилфосфин. Атом хлора может понижать прочность σ-связи $\text{P} \rightarrow \text{M}$, ограничивая донорную способность, и повышать прочность $\text{P} \leftarrow \text{M}$ π-связи. Оба эти эффекта, как и следовало ожидать, будут способствовать повышению порядка С—О связи в карбонильных группах. В случае трехфтористого фосфора частоты колебаний карбонильных групп выше, чем у замещенных. Это показывает, что металл-углеродная связь в $\text{PF}_3 \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3$ слабее, чем в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ вследствие наличия с очень прочной π-связью PF_3 -лиганда, который сам по себе способен образовать комплекс $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, аналогичный тетракарбонилу никеля⁶⁵.

Интенсивности полос поглощения карбониллов металлов и их производных исследованы мало. Интегральная интенсивность полосы поглощения одной карбонильной группы в карбонилах металлов приблизительно в 3—7 раз выше, чем соответствующая интенсивность у насыщенных кетонов. В общем было показано, что те же факторы, которые понижают частоты колебаний, увеличивают их интенсивность и наоборот. Однако мостиковые карбонильные группы обладают и более низ-

кими частотами колебаний и более низкими удельными интенсивностями, чем у конечных карбонильных групп^{62, 63, 66}.

в. Спектры комбинационного рассеяния. Во многих случаях спектры комбинационного рассеяния карбонилы металлов трудно получить, поскольку низкая растворимость некоторых карбонилы делает затруднительным наблюдение сдвигов. Точным измерениям препятствует также интенсивное фотохимическое разложение исследуемых веществ, хотя применение тщательно выбранного активирующего облучения и фильтров в основном разрешило эту проблему⁶⁷.

Спектры комбинационного рассеяния применялись в большинстве случаев как дополнение к ИК спектрам для наблюдения колебаний, не являющихся активными в ИК области и особенно для обнаружения основных колебаний с очень низкими частотами, которые трудно наблюдаемы спектроскопическими методами.

Для пентакарбонила железа наблюдалось тринадцать линий в области 2114 до 68 см^{-1} . Эти сдвиги, по-видимому, соответствуют тринадцати основным колебаниям, которые должны проявиться, если молекула обладает симметрией D_{3h} . Эти значения в сочетании с имеющимися данными ИК спектра позволяют полностью определить все виды колебаний молекулы, а также с достаточной степенью достоверности считать доказанной тригонально-бипирамидальную структуру этого соединения⁶⁸.

Полученные с помощью спектров комбинационного рассеяния полосы поглощения 2017 см^{-1} для газообразного карбонила никеля⁶⁹ приписывают колебаниям симметрии $E^{12}\text{CO}$ в молекуле $\text{Ni}^{(13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_3$. Джонс⁷⁰ нашел аналогичные полосы поглощения 2018 см^{-1} в ИК спектре для газообразного карбонила никеля, однако, хотя они и согласуются с полосами поглощения для $\text{Ni}^{(13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_3$, он относит их к колебаниям симметрии $A_1^{13}\text{CO}$ в этой молекуле. Представляет интерес наблюдение полос поглощения в результате понижения симметрии T_d соединения $\text{Ni}(\text{CO})_4$ до симметрии C_{3v} соединения $\text{Ni}^{(13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_3$. Хотя природное содержание ^{13}CO составляет только $\sim 1\%$ от содержания $\text{Ni}^{(13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_3$, в большинстве случаев в тетракарбониле никеля содержится $\sim 4\%$ ^{13}CO , а в гексакарбонилах типа $\text{M}^{(13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_5$ с симметрией C_6 вместо симметрии O_h в соединениях $\text{M}^{(12}\text{CO})_6$ должно присутствовать примерно 6% ^{13}CO в молекуле. Вероятно из-за наличия ^{13}CO в карбонилах металлов возможны и другие отступления от отдельных правил в спектрах комбинационного рассеяния и ИК спектрах.

г. Магнитная восприимчивость. Большая часть карбонилы металлов и их производных диамагнитны, т. е. представляют собой системы с полностью спаренными электронами. Однако измерения магнитной восприимчивости, проведенные в последние годы, показали, что имеется ряд производных карбонилы металлов, которые обладают парамагнитными свойствами (см. табл. 6). Некоторые из этих соединений, такие, как трикарбонил-о-фениленбисдиметиларсинмарганец, например, парамагнитны в мономерной форме, диамагнитны при спаривании спинов в димерной форме. Обе формы находятся в равновесии⁷¹. Другие соединения, например, тетракарбонил(трифенилфосфин)марганец хотя и являются диамагнитными димерами в твердом состоянии, в растворе диссоциируют с образованием парамагнитного мономера⁷². В настоящее время, по-видимому, могут быть получены и многие другие парамагнитные карбонилы металлов, поскольку их стерические конфигурации и электронные состояния в достаточной мере изучены.

д. Спектры ядерного магнитного резонанса. Широко применяются для изучения органических производных карбонилы металлов и гид-

ТАБЛИЦА 6

Некоторые карбонилы металлов, обладающие парамагнитными свойствами

V	VI	VII
$V(CO)_6^H$	$Cr(CO)_5^K$	<i>o</i> -фен. $Mn(CO)_3^L$ диарс. $Mn(CO)_3^M$ * $(C_6H_5)_3P \cdot Mn(CO)_4^H$ $(C_2H_5)_3P \cdot Mn(CO)_4^H$ $[(C_6H_5O)_3P \cdot Mn(CO)_4]_2^{H**}$ $[C_6H_{11}]_3P \cdot Mn(CO)_4^{H**}$
VIII		
Диарс. $Fe(CO)_2I^O$	$[(\pi-C_6H_5Co)_3(CO)_2]^{+H}$	$(\pi-C_5H_5Ni)_3(CO)_2^P$

* Существует также в виде диамагнитного димера.

** Соединения парамагнитны только при диссоциации в растворе.

^H Calderazzo, Cini, Corradini, Ercoli, Natta, Chem. Ind., 1960, 500.^K Behrens, Zizlsperger, Naturforsch., 16b, 349 (1961).^L Hieber, Schrop, Naturforsch., 15b, 271 (1960).^M Nyholm, Ramana Rao, Proc. Chem. Soc., 1959, 130.^H Hieber, Freyer, Chem. Ber., 92, 1765 (1959).^O Nigam, Nyholm, Ramana Rao, J. Chem. Soc., 1959, 1397.^P Fischer, Beckert, Angew. Chem, 70, 744 (1958).^P Fischer, Palm, Chem. Ber., 91, 1725 (1958).

ридов карбониллов металлов. Измерения были сделаны главным образом для веществ, содержащих протоны⁷³ и ядра фтора⁷⁴.

Наблюдение резонанса ¹³C в пентакарбониле железа привело к неожиданным результатам: была обнаружена только одна полоса поглощения вместо ожидаемых двух с соотношением интенсивностей 3:2 для конфигурации *D_{3h}*. Это может быть объяснено тем, что химические сдвиги между двумя окружающими карбонилами меньше, чем спектральное разрешение (~40 герц), примененное в данном случае⁷⁵.

Описаны спектры ЯМР высокого разрешения ¹³C и ¹⁷O для молекул $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$ и $Fe(CO)_2(NO)_2$, а также спектры ¹⁷O для $Mn_2(CO)_{10}$ и $Co(CO)_3(NO)$. Сдвиги ¹³C относительно бензола лежат в области от —64 до —84,6 *p. p. m.*, а сдвиги ¹⁷O относительно воды в области от —355 до —418 *p. p. m.* Все исследованные соединения содержали только одну спектральную линию как для ¹³C, так и для ¹⁷O. Небольшая область химических сдвигов ¹³C и ¹⁷O, наблюдаемая для этих соединений, показывает, что связи в карбонильной группе могут быть подвержены только незначительному влиянию со стороны связи металл — углерод.

Отсутствие тонкой структуры, которую можно было бы ожидать для некоторых из этих соединений, обсуждается в литературе и возможность различия химических сдвигов ¹³C между аксиальной и экваториальной карбонильными группами в соединении $Fe(CO)_5$ только в 1 *p. p. m.* кажется вполне вероятной⁷⁶. Предположение, сделанное на основании спектра ЯМР относительно диамагнитных свойств гексакарбонила ванадия, следует считать ошибочным⁷⁷.

е. Исследование радиоизотопного обмена. Хотя физические свойства карбониллов металлов строго не охарактеризованы, автор считает

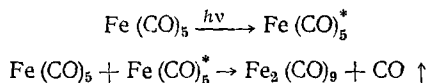
уместным включить в обзор результаты радиоизотопного обмена. Работы в этой области, опубликованные до настоящего времени, хотя и немногочисленны, однако представляют существенный интерес⁷⁸. Обмен радиоактивной окиси углерода с окисью углерода гексакарбонила хрома, додекакарбонила марганца и пентакарбонила железа в растворе (в темноте) происходит крайне медленно. Несколько более быстрый обмен наблюдается у гексакарбонила ванадия, очень быстрый — у октакарбонила кобальта и тетракарбонила никеля. Парамагнитный гексакарбонил ванадия, по-видимому, представляет особый случай, так как d^5 -системы вообще более лабильны, чем d^6 -системы, а кроме того, в этом случае имеется меньшее число электронов для образования π -связи металл—углерод, чем в гексакарбонилах металлов VI группы. Высокая реакционная способность октакарбонила кобальта может быть следствием того, что имеется путь с низкой энергией обмена, обусловленный наличием «дырки» в молекуле (см. ниже). При исследовании обмена у $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ не наблюдалось различия в поведении мостиковых и немостиковых карбонильных групп. За исключением этих двух особых случаев реакционная способность карбониллов первого рода переходных металлов должна зависеть от координационного числа. Аналогичная тенденция наблюдалась и у цианидных комплексов.

Кинетические исследования реакции обмена у карбонила никеля, проведенные в растворе толуола, показали, что это реакция первого порядка с константой скорости $7,5 \times 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$; обмен протекает по механизму S_N1 ⁷⁹.



Этот диссоциативный механизм находится в согласии с результатами, полученными как из опытов по импульсному фотолизу⁸⁰ (флеш-фотолиз), так и по термической диссоциации^{81, 82}. Энергия активации этой реакции диссоциативного обмена ($13 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) значительно ниже средней энергии связи никель—углерод ($77 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). То обстоятельство, что энергия, необходимая для разрыва первой Ni—C связи, много меньше, чем средняя энергия связи Ni—C, может быть объяснено эффектом стабилизирования π -связей в плоскостном sp^2 переходном состоянии. Возможно, что π -связи могут быть более эффективными в переходном состоянии, чем в самом тетракарбониле никеля^{78, 83}.

Внедрение меченой окиси углерода в эннеакарбонил железа при фотохимическом разложении пентакарбонила железа, в присутствии радиоактивной окиси углерода, очень незначительно. Это подтверждает тот факт, что процесс фотодиссоциации не является главным направлением реакции. Возможное направление, не включающее фотодиссоциацию, связано с необходимостью активации пентакарбонила железа:



Очевидно, подобный процесс не предполагает введения ^{14}CO в соединение⁸⁴.

Исследование обмена⁸⁵ галогенидов пентакарбонила марганца согласуется с произведенными экспериментальными наблюдениями^{86, 87, 88} относительно наличия в этих соединениях четырех активных карбонильных групп и одной менее активной. Возможное объяснение этому нужно искать в том, что связь Mn—C в положении *транс*- к атому га-

лоида прочнее, чем связь $Mn-C$ в положении *транс*- к другим карбонильным группам; результат наличия лигандов в этих d^6 -системах, образующих π -связи с одним и тем же набором d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбит.

Скорость обмена окиси углерода в этих галогенидах карбониллов марганца не зависит от концентрации радиоактивной окиси углерода, что указывает на S_N1 механизм реакции. С этой точки зрения, некоторые пятикоординационные активные промежуточные соединения должны сохранять идентичность одной неактивной карбонильной группы. Для этих промежуточных соединений постулируются тригонально-бипирамидальная конфигурация и конфигурация тетрагональной пирамиды⁸¹. При исследовании обмена этих галогенидов пентакарбонила марганца представляет также интерес соотношение скоростей обмена для трех галогенидов $I:Br:Ce = 1:8:200$. Поскольку I^- обладает наибольшей поляризуемостью и наименьшей электроотрицательностью, то он стремится сделать марганец менее положительным, что приводит к образованию более прочных π -связей металл — углерод с соответствующим понижением скорости обмена.

По аналогии с этими результатами можно ожидать, что соединение $Fe(CO)_4I_2$ будет иметь только две активные карбонильные группы. Однако в полной противоположности соединениям марганца все четыре карбонильные группы в этом случае претерпевают обмен с одинаковой скоростью, но по механизму S_N2 ⁸⁵. Это может быть результатом нуклеофильной атаки, промотируемой наличием большего положительного заряда на атоме железа. Для бимолекулярного процесса необходимым должно быть промежуточное соединение $Fe(CO)_4(^{14}CO)I_2$ и интересно, что соединение $Fe(CO)_5I_2$ было выделено при низкой температуре в результате реакции между иодом и пентакарбониллом железа⁸⁹. Структура $Fe(CO)_5I_2$, однако, пока еще не установлена.

ДВУХЯДЕРНЫЕ СИСТЕМЫ КАРБЕНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

В табл. 7 приведены известные в настоящее время нейтральные двухядерные карбонилы металлов, карбонил-анионы и карбонил-катионы.

Группа ванадия. Это группа периодической системы с наименьшей валентностью, для которой известны двухядерные карбонилы металлов, хотя описано и соединение элемента IV группы Периодической системы⁹⁰ $(\pi-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$.

ТАБЛИЦА 7

Двухядерные нейтральные карбонилы металлов,
а также карбонил-анионы и катионы

$V(CO)_6$ [V(CO) ₆] ⁻	$Cr(CO)_6$ [Cr(CO) ₆] ²⁻ [Cr ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [Cr ₃ (CO) ₁₄] ²⁻	$Mn_2(CO)_{10}$ [Mn(CO) ₅] ⁻ [Mn(CO) ₆] ⁺	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$ [Fe(CO) ₄] ²⁻ [Fe ₂ (CO) ₈] ²⁻ [Fe ₃ (CO) ₁₁] ²⁻ [Fe ₄ (CO) ₁₃] ²⁻ [Fe(CO) ₆] ²⁺ Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$ [Co(CO) ₄] ⁻	$Ni(CO)_4$ [Ni ₂ (CO) ₆] ²⁻ [Ni ₄ (CO) ₈] ²⁻
[Nb(CO) ₆] ⁻	$Mo(CO)_6$ [Mo(CO) ₆] ²⁻ [Mo ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [Mo ₃ (CO) ₁₄] ²⁻	$Tc_2(CO)_{10}$		$Rh_2(CO)_8$ [Rh(CO) ₃] ₄ (?) Rh ₄ (CO) ₁₁	
[Ta(CO) ₆] ⁻	$W(CO)_6$ [W(CO) ₆] ²⁻ [W ₂ (CO) ₁₀] ²⁻	$Re_2(CO)_{10}$ [Re(CO) ₅] ⁻ [Re(CO) ₆] ⁺	$Os(CO)_5$ $Os_3(CO)_{12}$ [Os(CO) ₆] ²⁺	$Ir_2(CO)_8$ [Ir(CO) ₃] ₄ (?)	

Из всех известных двухядерных карбонилы металлов лишь гексакарбонил ванадия обладает парамагнитными свойствами^{76, 77}. Поскольку у гексакарбонила ванадия недостает одного электрона для того, чтобы иметь оболочку инертного газа, то нет ничего удивительного, что он значительно менее устойчив, чем гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама. Диамагнитный ион $[V(CO)_6]^-$, однако, изоэлектронен с гексакарбонилами металлов VI группы и заметно более устойчив, чем парамагнитный нейтральный карбонил^{91, 92}.

Описаны в литературе анионы $[Nb(CO)_6]^-$ и $[Ta(CO)_6]^-$; однако нейтральные карбонилы ниобия и тантала до сих пор неизвестны⁹³.

Группа хрома. В настоящее время хорошо известны гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама. Исследования спектров комбинационного рассеяния, ИК спектров, электронографические и рентгеноструктурные исследования полностью подтвердили октаэдрическое строение этих соединений. Известно большое число карбонилы металлов этой группы, у которых карбонильные группы частично замещены лигандами такими, как кислород⁹⁴, сера^{95, 96}, азот¹³, фосфор¹³, мышьяк¹³, галогид^{97, 98} и др., или ненасыщенными углеводородными лигандами¹⁴⁻¹⁷.

Неустойчивый пентакарбонил вольфрама получен облучением при низкой температуре гексакарбонила вольфрама. Соединение $W(CO)_5$ обладает при комнатной температуре периодом полураспада две минуты. (Предполагается, что конфигурация молекулы — тетрагональная пирамида.) Исследования электронного парамагнитного резонанса показали, что в этом соединении отсутствуют неспаренные электроны⁹⁹. В предыдущих работах^{65, 100} установлено наличие нейтральных пентакарбонилы металлов VI группы в качестве промежуточных продуктов реакции.

Кроме нейтральных карбонилы металлов этой группы, известно большое число карбонил-анионов. Ионы $[M(CO)_5]^{2-}$ (где $M = Cr, Mo, W$) образуются в виде натриевых солей¹⁰¹⁻¹⁰⁴ при действии металлического натрия в жидком аммиаке на гексакарбонилы этих металлов. Поскольку отсутствуют какие-либо иные доказательства, то наиболее вероятно предположить, что эти ионы имеют конфигурацию тригональной бипирамиды; таким образом $[Cr(CO)_5]^{2-}$ должен быть изоэлектронен и изоструктурен с пентакарбонилем железа.

Восстановление гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама борогидридом натрия в жидком аммиаке привело к образованию анионов¹⁰⁵ $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ (где $M = Cr, Mo, W$).

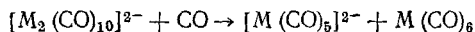
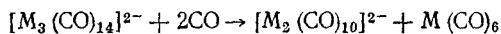
Строение этих ионов, по-видимому, такое же, как у нейтральных карбонилы металлов VII группы $M_2(CO)_{10}$, с которыми они изоэлектронны. Это подтверждается очень близкими значениями частот колебаний карбонильных групп в инфракрасной области¹⁰⁶

$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$	1945, 1922 и 1897 cm^{-1}
$[Mn_2(CO)_{10}]$	2074, 2015 и 1972 cm^{-1}
$[W_2(CO)_{10}]^{2-}$	1944, 1906 и 1889 cm^{-1}
$[Re_2(CO)_{10}]$	2049, 2013 и 1983 cm^{-1}

Профили спектров аналогичны, и максимумы поглощения сдвигаются приблизительно на 100 см^{-1} в направлении от нейтрального карбонила к соединениям, содержащим анионы, это как раз те сдвиги, которые можно было бы ожидать при более прочной π -связи металл — углерод в присутствии избытка отрицательного заряда.

Борогидрид натрия в тетрагидрофуране реагирует с гексакарбонилами хрома и молибдена с образованием тримерных анионов¹⁰⁷,

$[M_3(CO)_{14}]^{2-}$. Пока еще нет физических данных, а также сведений относительно структуры этих ионов, возможно, что имеются две связи металл—металл с образованием линейной структуры $[(CO)_5M \cdot M(CO)_4 \cdot M(CO)_5]^{2-}$, с октаэдрическим окружением каждого атома металла. Ионы могут реагировать следующим образом:



Группа марганца. Карбонилы металлов общей формулы $M_2(CO)_{10}$ известны для марганца, технеция^{108–110} и рения. Их структура представляет интерес, так как они содержат две $M(CO)_5$ группы с конфигурацией тетрагональной пирамиды, связанные металл—металл связью так, что каждый атом металла обладает октаэдрической координацией.

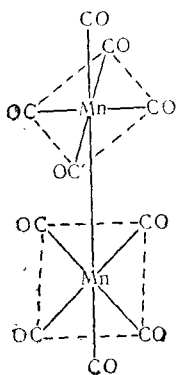
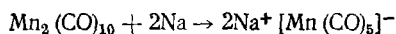


Рис. 4. Строение карбонила марганца

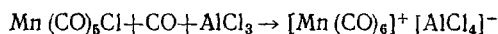
Полное рентгенографическое исследование кристаллического карбонила марганца^{47, 48} показало, что он имеет структуру, изображенную на рис. 4. Четыре группы CO каждой половины молекулы располагаются в экваториальной плоскости, а две карбонильные группы расположены на прямой Mn—Mn. Карбонильные группы в экваториальных плоскостях слегка отогнуты в сторону другой половины молекулы. В результате атомы марганца выводятся на 0,12 Å из экваториальной плоскости атомов углерода. Это искажение обусловлено упаковкой в кристалле^{47, 48}, тем не менее исключительно интересно измерить точные межатомные расстояния для этой молекулы в газообразном состоянии и в растворе.

Описано много методов^{111, 112, 113} образования иона $[Mn(CO)_5]^-$. Наиболее простой — это, вероятно, прямое образование натриевой соли при действии металлического натрия¹¹¹:



Судя по ИК спектру, можно предположить, что ионпентакарбонила марганца имеет конфигурацию тригональной бипирамиды¹¹⁴. Рений образует аналогичный ион $[Re(CO)_5]^-$; анионы $[Re_2(CO)_9]^{2-}$ и $[Mn_2(CO)_9]^{2-}$ упоминаются в литературе как промежуточные продукты реакции¹¹⁵.

Хлорид пентакарбонила марганца реагирует с окисью углерода в присутствии хлористого алюминия с образованием катиона гексакарбонила марганца¹¹⁶:



Этот катион изоэлектронен с гексакарбонилем хрома и, по-видимому, имеет октаэдрическую структуру. Подобный по структуре катион гексакарбонила рения $[Re(CO)_6]^+$ получен аналогичным способом¹¹⁷.

Группа железа. Данные относительно структуры молекулы пентакарбонила железа противоречивы.

Данные спектров комбинационного рассеяния и ИК спектров⁶⁸ подтверждают конфигурацию тригональной бипирамиды. Это согласуется с термодинамическими данными⁵⁰ и значениями диэлектрической постоянной, полученной из микроволновых спектров¹¹⁸. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов при низкой температуре окончательно

подтвердил эту структуру⁵¹. В кристалле наблюдаются незначительные отклонения от идеальной тригональной бипирамиды; атомы кислорода смещены на 0,13 Å, что, по-видимому, допускает более плотную упаковку в кристалле.

Рутений и осмий образуют пентакарбонилы¹¹ значительно менее устойчивые, чем пентакарбонил железа; это согласуется с понижающейся тенденцией образования пятикоординационных соединений во втором и третьем ряду переходных металлов. Они, по-видимому, имеют ту же структуру, что и пентакарбонил железа.

При облучении пентакарбонила железа УФ светом выделяется окись углерода и образуются темно-желтого цвета пластины эннеакарбонила железа $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Рентгеноструктурный анализ этого соединения¹¹⁹ показал, что оно имеет строение, изображенное на рис. 5. Для этой структуры характерно наличие конечных и мостиковых карбонильных групп, а также связи металл—металл. Природа этой связи, однако, не ясна. Наличие диамагнитных свойств у этого соединения можно объяснить относительно слабым взаимодействием неспаренных спинов³⁷.

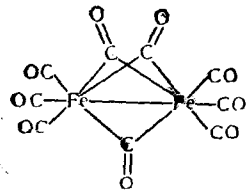


Рис. 5. Строение эннеакарбонила железа по данным рентгеноструктурного анализа

Прежде предполагалось, что эннеакарбонилы железа, рутения и осмия $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ являются членами одного и того же ряда. В дальнейшем оказалось, что эннеакарбонилы рутения¹²⁰ и осмия¹²¹ не являются членами этого ряда¹²². Эннеакарбонил железа является единственным представителем этого ряда. На основании принятой структуры очень затруднительно объяснить полную нерастворимость и нелетучесть этого соединения по сравнению с другими нейтральными карбонилами металлов. Сравнительно немного известно относительно физических и химических свойств $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; необходимы дальнейшие исследования для того, чтобы проверить возможность существования такого рода полимерных структур.

Многие реакции карбонилферрат аниона и гидрида карбонила железа используются для получения додекакарбонила железа^{11, 13} $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Строение этого соединения еще точно не установлено и является предметом обсуждений¹²³. Поглощение в ИК спектре в области 1820—1860 см^{-1} вряд ли доказывает наличие мостиковых карбонильных групп⁵⁹. Очевидно эти мостиковые группы отсутствуют. Данные рентгеноструктурного анализа додекакарбонила железа⁵⁸ показали, что атомы железа расположены в углах правильного треугольника (расстояние Fe—Fe 2,75 Å), однако точному определению положения карбонильных групп в молекуле препятствует неупорядоченность молекул в кристалле. Эта тригональная структура исключает предложенную ранее линейную структуру и в настоящее время кажется наиболее вероятным, что додекакарбонил железа состоит из трех $\text{Fe}(\text{CO})_4$ групп, соединенных только связями металл—металл. Было показано⁶⁰, что эта D_{3h} структура имеет место у аналогичного додекакарбонила осмия (рис. 6).

В первом приближении связи металл—металл структуры, изображенной на рис. 6, могут рассматриваться как перекрывание октаэдрических орбит металла, которые в молекуле не направлены непосредственно друг к другу. Подобная связь металл—металл не обладает аксиальной симметрией. Такого рода «изогнутая» («банановая») связь металл—металл была выведена из теории молекулярных орбит¹²⁴ для соединения $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$, структура которого согласуется со структурой октакарбонила кобальта. Аналогичное тригональ-

ное расположение атомов металла известно в настоящее время и для других производных карбониллов металлов⁵⁹. Описаны диамагнитные свойства додекакарбонила осмия¹²⁵. Сняты также ИК спектры¹²⁵. Эти данные согласуются со структурой, установленной рентгенографическим методом.

Четырехкоординационный карбонил железа образуется при облучении пентакарбонила железа⁹⁹. Очень низкие частоты колебаний карбонильной группы (1834 см^{-1}) этого соединения ставят под сомнение нейтральность $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

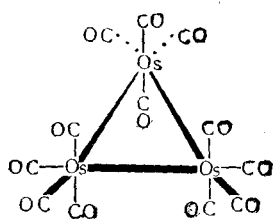


Рис. 6. Строение додекакарбонила осмия

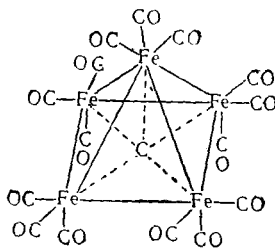


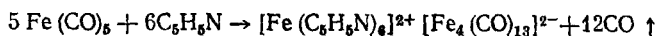
Рис. 7. Строение $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$

Хотя карбид карбонила железа $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$, строго говоря, не может быть отнесен к двухядерным карбонилам металлов, однако упоминание о нем здесь уместно, так как по многим свойствам он аналогичен полиядерным карбонилам металлов. Это соединение образуется в небольших количествах при действии некоторых алкинов на додекакарбонил железа. Измерения магнитной восприимчивости показали, что оно диамагнитно и не содержит мостиковых карбонильных групп.

Рентгеноструктурный анализ соединения (рис. 7) показал, что оно представляет собой слегка искаженную тетрагональную пирамиду атомов железа с конечными карбонильными группами, присоединенными к каждому атому железа¹²⁶. Новой структурной особенностью является наличие пятикоординационного атома углерода, расположенного ниже центра основной плоскости атомов железа и отстоящего примерно на равном расстоянии от всех этих пяти атомов. Наличие этого атома углерода позволяет всем пяти атомам железа достигнуть структуры замкнутой оболочки в основном состоянии. Приводится качественное описание характера связей этой системы методом молекулярных орбит¹²⁶.

Для соединений железа описаны также различные карбонил-анионы. При действии стехиометрических количеств щелочи на карбонилы железа^{127, 128} получены соли: $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ и $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$.

Анионы каждого из этих соединений получены иными методами¹²⁸⁻¹³¹. Анион $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ получен взаимодействием пентакарбонила железа с пиридином и другими органическими основаниями¹³²:



Предполагается, что анион $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ может образоваться из пока еще не известного полиядерного карбонила железа $\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$.

Исследование взаимного превращения карбонил-анионов, железа показало, что оно куда более сложно, чем это предполагалось ранее.

Реакция обмена зависит от ряда факторов, в том числе и от температуры реакции и pH среды¹³³.

Ион $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ изоэлектронен и изоструктурен с тетракарбонил никеля. Предполагают¹³⁴, что ион $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ имеет структуру, изображенную на рис. 8а. Эта конфигурация иона $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ находится в несоответствии с конфигурацией изоэлектронного октакарбонила кобальта, который в дополнение к металл — металл связи содержит мостиковые карбонильные группы

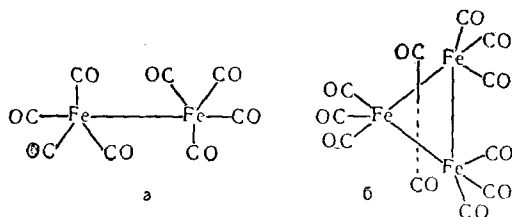


Рис. 8. Предполагаемая структура для а — $(\text{Fe}_2(\text{CO})_8)^{2-}$, б — $(\text{Fe}_3(\text{CO})_{11})^{2-}$

Для иона $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ на основании предварительных данных рентгеноструктурного анализа предлагается структура, изображенная на рис. 8б. Этот интересный вид связи с двумя карбонильными группами, каждая из которых расположена на равном расстоянии от трех атомов металла, наблюдается также у дикарбонилтрициклопентадиенилтри никеля⁴⁰.

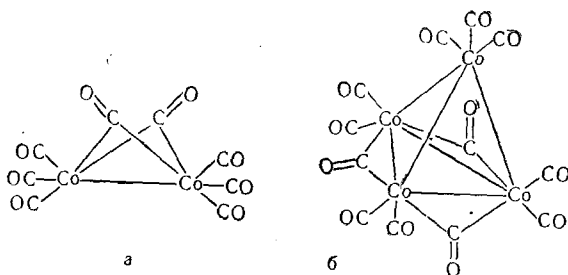
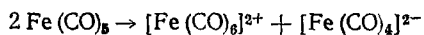


Рис. 9. Строение октакарбонила кобальта (а) додекакарбонила кобальта (б)

Предполагается образование катиона карбонила металла $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$, в качестве промежуточного продукта при реакции пентакарбонила железа; механизм этой реакции предполагает самопроизвольную ионизацию (self-ionization):



Однако отнесение частоты 2016 см^{-1} (валентное колебание СО-группы) в ИК спектре этого соединения весьма сомнительно¹³⁵. Следует ожидать, что для иона $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ частота валентных колебаний СО-группы в результате наличия большого избытка положительного заряда в этом соединении лежит в области 2150 см^{-1} . Кроме $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$, в литературе¹⁰⁴ описано, но не столь детально, также соединение $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$. По-видимому, они были получены по методу^{116, 117}, аналогичному методу получения $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ и $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$.

Группа кобальта. Известны два нейтральных карбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Можно считать, что в октакарбониле кобальта (рис. 9а), каждый из атомов кобальта находится в октаэдрическом окружении. Однако этот октаэдр искажен и один из лигандов как бы отсутствует («is missing») ^{136, 137}.

Под высоким давлением октакарбонил кобальта обратимо присоединяет одну молекулу окиси углерода ¹³⁸. Возможно, что этот особый лиганд слабо связывается с двумя атомами кобальта в имеющейся дырке («hole») молекулы, которая таким образом становится аналогичной по структуре эннеакарбонилу железа. Возможно, однако, также и образование неустойчивой соли $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

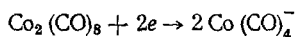
В ИК спектре фосфин-замещенных карбониллов кобальта $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{Co}(\text{CO})_3]_2$ не наблюдались валентные колебания ниже ¹³⁹ 1900 см^{-1} . Поэтому кажется вероятным, что в происходящем этим путем замещении характер связи у карбонила кобальта меняется, однако эти изменения касаются только конечных карбонильных групп и, по-видимому, связи металл — металл. Причина подобного тонкого равновесия между конечными и мостиковыми карбонильными группами пока еще не ясна. Аналогичное положение наблюдается у соединений $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ и $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$; в первом из них имеются мостиковые карбонильные группы, во втором две половинки молекулы связаны простой металл — металл связью ¹⁴⁰.

ИК спектр высокого разрешения для додекакарбонила кобальта ¹⁴¹ значительно проще, чем это можно было бы ожидать на основании структуры (рис. 9в), определенной рентгенографическим методом ¹⁴². Это яркий пример того, что отсутствие принципиально необходимого количества полос поглощения в ИК спектре еще не является окончательным доказательством неправильности строения данной модели.

Родий и иридий также образуют карбонилы типа $\text{M}_2(\text{CO})_8$; карбонилы $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_x$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_x$ должны быть, по-видимому, аналогичны $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Соединение $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$ существует в виде кристаллов; но его структура, исследуемая в настоящее время, пока еще не установлена ¹⁴³.

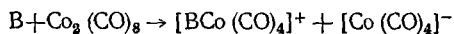
Анион тетракарбонила кобальта часто образуется при реакциях $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Окислительно-восстановительный потенциал реакции:



составляет 0,4 ¹⁴⁴.

Многие органические основания* реагируют с октакарбонил кобальта с выделением окиси углерода и образованием продуктов типа $(\text{CoV}_6)^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-_2$. Эта реакция является общей для многих карбониллов металлов ¹⁴⁵. В некоторых случаях не выделяется окись углерода, а образуются соответствующие амиды и происходит карбонилирование избытка имеющегося амина ¹⁴⁶. Было установлено, что эти реакции протекают через первоначальное образование ионов ^{147, 148}:



В литературе описано образование $[\text{VCo}(\text{CO})_4]^+$, если в качестве основания применялись пиперидин или диметиламин.

Группа никеля. Единственное нейтральное соединение этой группы — тетракарбонил никеля. Хотя как палладий, так и платина образуют галогениды карбониллов этих металлов, а платина, кроме того, — заме-

* В дальнейшем обозначаются буквой «В».

ценные карбонилы¹⁴⁹, например $(R_3P)_2Pt(CO)_2$ и $(R_3P)_3PtCO$, двухядерные карбонилы указанных металлов пока еще не получены. Причину этого следует искать в значениях энергии диссоциации, энергий возбуждения спаренных спинов и потенциала ионизации состояния со спаренными спинами у трех металлов этой группы¹⁵⁰. Хотя наличие различных видов энергии усложняет картину, основное различие между никелем и другими двумя металлами состоит в потенциалах ионизации ($d^{10} \rightarrow d^9$) состояния со спаренными спинами (Ni 4,38; Pd 8,33; Pt 8,2 eV). Эти значения показывают легкость, с которой может иметь место образование обратной связи металл \rightarrow лиганд из d^{10} орбиты металла; последнее будет в значительной степени благоприятствовать устойчивости тетракарбонила никеля по сравнению с тетракарбонилами палладия или платины. Образование соединения типа $(R_3P)_2Pt(CO)_2$ объясняется увеличением донорной способности платины, возникающей вследствие того, что электроотрицательность металла возрастает в присутствии фосфиновых лигандов.

По данным рентгеноструктурного анализа, спектра комбинационного рассеяния, ИК спектра и электронографическим данным тетракарбонил никеля имеет тетраэдрическую структуру.

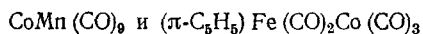
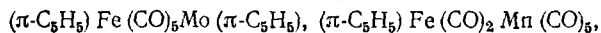
Кроме нейтрального тетракарбонила никеля, известны анионы двухядерных комплексов. Получены соли анионов^{151, 152} $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ и $[Ni_4(CO)_9]^{2-}$; однако структура анионов до сих пор неизвестна. Описан также гидрид $Ni_2(CO)_6H_2$, которому соответствует гексакарбонилдиникелат-ион¹⁵³.

Карбонилы различных металлов. Известны карбонилы металлов, содержащие больше, чем один атом металла. Простейший тип таких соединений — соли: $Na_2[Cr(CO)_5]$, $Na[Mn(CO)_5]$, $K_2[Fe(CO)_4]$, $[KCo(CO)_4]$ и т. п.; анионы этих карбониллов металлов уже упоминались выше.

Соответствующие соединения тяжелых металлов, подобные $Zn[Co(CO)_4]_2$, $Ga[Co(CO)_4]_3$, $Hg[Mn(CO)_5]_2$ и др., по-видимому, ковалентны и содержат связи непреходный — переходный металл¹⁵⁴.

Описаны реакции тетракарбонилферрат-иона с соединениями мышьяка, сурьмы, висмута, олова, свинца, таллия и др., с образованием замечательной серии соединений $PbFe_3(CO)_{12}$, $SbFe_2(CO)_8$, $Sn_2Fe_5(CO)_{20}$ и т. п. Некоторые из полученных соединений, например $As_2Fe_3(CO)_{12}$ и $SbFe_2(CO)_8$, — парамагнитны. Для некоторых из этих соединений предложены структуры¹⁵⁵.

Единственный нейтральный карбонил металлов, содержащий два различных переходных металла и окись углерода, синтезирован совсем недавно¹⁵⁶; это эннекарбонил кобальта и марганца, $CoMn(CO)_9$. По-видимому, это соединение состоит из половинки $Co(CO)_4$ и половинки $Mn(CO)_5$, соединенных связью металл — металл. Оно было получено взаимодействием $Na[Co(CO)_4]$ и $Mn(CO)_5Br$. Эта реакция образования связи металл — металл между двумя различными переходными металлами с выделением галогенида щелочного металла была впервые применена¹⁵⁷ для получения соединения $(\pi-C_5H_5W(CO)_6)Mo(\pi-C_5H_5)$, а впоследствии^{156, 158} для получения комплексов:



Дициклопентаденилникель реагирует с пентакарбониллом железа с образованием комплекса $(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_3Ni(\pi-C_5H_5)$, который

содержит связь железо — никель и две мостиковые карбонильные группы¹⁵⁹.

Комплексный ион $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$, полученный взаимодействием карбониллов железа и кобальта в среде ацетона, имеет, вероятно, структуру, аналогичную предложенной для $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, где один атом кобальта замещен атомом железа¹⁶⁰.

Что касается устойчивости уже описанных ранее карбониллов различных металлов, то такие нейтральные карбонилы металлов¹⁶¹, как $(\text{CO})_5\text{ReMn}(\text{CO})_5$ и анион $[(\text{CO})_5\text{MoW}(\text{CO})_5]^{2-}$ достаточно устойчивы и могут быть выделены в определенных экспериментальных условиях.

ЛИТЕРАТУРА *

1. Mond, J. Soc. Chem. Ind., **14**, 945 (1895).
2. Mond, Langer, Quinke, J., **57**, 749 (1890).
3. Mond, Quinke, Chem. News, **63**, 301 (1891).
4. Mond, Langer, J. Chem. Soc., **60**, 1090 (1891).
5. Berthelot, C. r., **112**, 1343 (1891).
6. Hieber, Ztschr. Elektrochem., **43**, 390 (1937); Die Chemie, **55**, 7 (1942).
7. Blanchard, Chem. Rev., **21**, 3 (1937).
8. Wardlaw, Ann. Reports, **31**, 99 (1934).
9. Trout, J. Chem. Educ., **14**, 453, 575 (1937); **15**, 77, 113 (1938).
10. Welch, Ann. Reports, **38**, 71 (1941).
11. Anderson, Quart. Rev., **1**, 33 (1947).
12. Cable, Sheline, Chem. Rev., **56**, 1 (1956).
13. Chatt, Pauson, Venanzi, in «Organometallic Chemistry», ed. Zeiss, Reinhold, New York, 1961, стр. 468.
14. Pauson, Proc. Chem. Soc., **1960**, 297; Endeavour, **21**, 175 (1962).
15. Wilkinson, Cotton, In «Progress in Inorganic Chemistry», ed. Cotton, Interscience Publ., Inc., New York, 1959, том I, стр. 1.
16. Fischer, Fritz in «Advances in Inorganic and Radiochemistry», ed. Emeleus and Sharpe, Academic Press, New York, 1959, том I, стр. 55.
17. Coates, «Organometallic Compounds», Methuen and Co., London, 2-nd ed., 1960.
18. Cuy, Shaw, in «Advances in Inorganic and Radiochemistry» ed. Emeleus and Sharpe, Academic Press, New York, 1962, том IV, стр. 77.
19. Natta, Ercoli, Calderazzo, Rabizzoni, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3611 (1957).
20. Ercoli, Calderazzo, Alberola, Там же, **82**, 2966 (1960).
21. Fischer, Hafner, Ofele, Chem. Ber., **92**, 3050 (1959).
22. Zeiss, In «Organometallic Chemistry», ed. Zeiss, Reinhold, New York, 1960, стр. 417.
23. Job, Cassal, C. r., **183**, 58 (1926).
24. Podall, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5573 (1958).
25. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 100.
26. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, В. Л. Волков, А. Э. Фриденберг, Е. П. Михеев, А. В. Медведева, Ж. неорг. химии, **4**, 1827 (1959).
27. Podall, Prestidge, Shapiro, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2057 (1961).
28. Brimm, Lynch, Sesney, Там же, **76**, 3831 (1954).
29. Closson, Buzbee, Eске, Там же, **80**, 6167 (1958).
30. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Е. П. Михеев, В. Л. Волков, З. П. Валуева, Ж. неорг. химии, **4**, 249, 503 (1959).
31. Coulson, «Valence», Oxford University Press, 2-nd ed., 1961, стр. 222.
32. Gordy, Ring, Burg, Phys. Rev., **78**, 140 (1950).
33. Richardson, in «Organometallic Chemistry», ed. Zeiss, Reinhold, New York, 1960, стр. 12.
34. Orgel, «An Introduction to Transition Metal Chemistry», Methuen and Co., London, 1960, стр. 135.
35. Stammreich, Kawai, Sala, Krumholtz, J. Chem. Phys., **35**, 2168 (1961).
36. Mulliken, Tetrahedron, **5**, 253 (1959).
37. Dunitz, Orgel, J., **1953**, 2594.
38. Palm, Doctorate Thesis, Munich, 1959, quoted by Miller in «Advances in Inorganic and Radiochemistry», ed. Emeleus and Sharpe, Academic Press, New York, 1962, том IV, стр. 133.

* Инициалы авторов в англ. тексте не приведены (Прим. ред.).

39. Mills, Hock, Robinson, Abstract A, XVII th Internat. Congress Pure Appl. Chem. Munich, 1959, стр. 143.
40. Mills, in «Advances in the Chemistry of the Co-ordination Compounds», ed. Kirschner, Macmillan, New York, 1961, стр. 640.
41. Fischer, Beckert, Angew. Chem., **70**, 744 (1958).
42. Wells, «Structural Inorganic Chemistry», Oxford Univ. Press, 3ed edn., 1962.
43. Griffith, Quart. Rev., **16**, 188 (1962).
44. Cotton, Fischer, Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5168 (1956); **79**, 2044 (1957).
45. Cotton, Fischer, Wilkinson, Там же, **81**, 800 (1959).
46. Cotton, Monchamp, J., **1960**, 533.
47. Dahl, Ishishi, Rundle, J. Chem. Phys., **26**, 1750 (1957).
48. Dahl, Rundle, Acta Cryst., **16**, 419 (1963).
49. Wilson, Shoemaker, J. Chem. Phys., **27**, 809 (1957).
50. Leadbetter, Spice, Canad. J. Chem., **37**, 1923 (1959).
51. Hanson, Acta Cryst., **15**, 930 (1962).
52. Monchamp, Cotton, J., **1960**, 1438.
53. Cotton, in «Modern Co-ordination Chemistry», ed. Lewis, and Wilkins, Interscience Publ., Inc., New York, 1960, стр. 333.
54. Chatt, Watson, J., **1961**, 4980.
55. Poiblanс, Bigorgne, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 1301.
56. Angelici, Basolo, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2495 (1962).
57. Shelіne, Там же, **73**, 1615 (1951).
58. Dahl, Rundle, J. Chem. Phys., **27**, 323 (1957).
59. Cotton, Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 752 (1957).
60. Corey, Dahl, Inorg. Chem., **1**, 521 (1962).
61. Barraclough, Lewis, Nyholm, J., **1961**, 2582.
62. Beck, Nitzschmann, Naturforsch., **17b**, 577 (1962).
63. Bor, Spectrochim. Acta, **18**, 817 (1962).
64. Orgel, Inorg. Chem., **1**, 25 (1962).
65. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5501 (1951).
66. Noack, Helv. Chim. Acta, **45**, 1847 (1962).
67. Stammreich, Spectrochim. Acta, **8**, 41 (1956).
68. Stammreich, Sala, Tavares, J. Chem. Phys., **30**, 856 (1959).
69. Bigorgne, Chelkowski, C. r., **251**, 538 (1960).
70. Jones, J. Chem. Phys., **23**, 2448 (1955).
71. Nyholm, Rao, Proc. Chem. Soc., **1959**, 130.
72. Hieber, Freyer, Chem. Ber., **92**, 1765 (1959).
73. Davison, McFarlane, Pratt, Wilkinson, J., **1962**, 3653.
74. Boston, Sharp, Wilkinson, J., **1962**, 3488; King, Pitcher, Stafford, Treichel, Stone, cm.³⁸, стр. 619.
75. Cotton, Danti, Waugh, Fessenden, J. Chem. Phys., **29**, 1427 (1958).
76. Bramley, Figgis, Nyholm, Trans. Faraday Soc., **58**, 1893 (1962).
77. Calderazzo, Cini, Corradini, Ercoli, Natta, Chem. a. Ind., **1960**, 500.
78. Basolo, Pearson, in «Advanced in Inorganic and Radiochemistry», ed. Emelёus and Sharpe, Academic Press, New York, 1961, том III, стр. 68.
79. Basolo, Wojcicki, J. Am. Chem. Soc., **83**, 520 (1961).
80. Callear, Proc. Roy. Soc., **A265**, 71 (1961).
81. Garratt, Thompson, J. Chem. Soc., **1934**, 1817, 1822.
82. Bawn, Trans. Faraday Soc., **31**, 440 (1935).
83. Kimball, J. Chem. Phys., **8**, 188 (1940).
84. Keeley, Johnson, J. Inorg. Nuclear Chem., **11**, 33 (1959).
85. Wojcicki, Basolo, J. Am. Chem. Soc., **83**, 525 (1961).
86. Abel, Wilkinson, J. Chem. Soc., **1959**, 1501.
87. Angelici, Basolo, Poe, Nature, **195**, 993 (1962).
88. Gray, Bernal, Billig, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3404 (1962).
89. Hieber, Bader, Ber., **61**, 1717 (1928).
90. Murray, J. Am. Chem. Soc., **81**, 752 (1959); **83**, 1287 (1961).
91. Hieber, Peterhans, Winter, Chem. Ber., **94**, 2572 (1961).
92. Werner, Naturforsch., **16b**, 477 (1961).
93. Werner, Podall, Chem. a. Ind., **1961**, 144.
94. Werner, Coffield, ref. 38, стр. 534; Chem. a. Ind., **1960**, 936.
95. Cotton, Zingales, Inorg. Chem., **1**, 145 (1962).
96. Mannerskantz, Wilkinson, J. Chem. Soc., **1962**, 4454.
97. Fischer, Ofele, Chem. Ber., **93**, 1156 (1960).
98. Abel, Bennett, Wilkinson, Chem. a. Ind., **1960**, 442.
99. Stolz, Dobson, Shelіne, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3589 (1962).
100. Strohmeier, Chem. Ber., **94**, 3337 (1961).

101. Behrens, Weber, Ztschr. anorg. Chem., **291**, 122 (1955).
102. Behrens, Klek, Там же, **292**, 151 (1957).
103. Behrens, Kohler, Naturforsch., **14b**, 463 (1959).
104. Behrens, Haag, Там же, **14b**, 600 (1959).
105. Behrens, Haag, Chem. Ber., **94**, 312 (1961).
106. Hieber, Beck, Braun, Angew. Chem., **72**, 795 (1960).
107. Behrens, Haag, Chem. Ber., **94**, 320 (1961).
108. Hileman, Huggins, Kaesz, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2953 (1961).
109. Hieber, Herget, Angew. Chem., **73**, 579 (1961).
110. Walloch, Acta Cryst., **15**, 1058 (1962).
111. Coffield, Kozikowski, Closson, J. Org. Chem., **22**, 598 (1957).
112. Hieber, Wagner, Naturforsch., **12b**, 478 (1957); **13b**, 339 (1958).
113. Hieber, Schropp, Там же, **15b**, 271 (1960); Chem. Ber., **93**, 455 (1960).
114. Wilson, Naturforsch., **13b**, 349 (1958).
115. Beck, Hieber, Braun, Ztschr. anorg. Chem., **308**, 23 (1961).
116. Fischer, Ofiele, Angew. Chem., **73**, 581 (1961).
117. Hieber, Kruh, Там же, **73**, 580 (1961).
118. Horrocks, DiCarlo, J. Phys. Chem., **66**, 186 (1962).
119. Powell, Ewens, J. Chem. Soc., **1939**, 286.
120. Manchot, Manchot, Ztschr. anorg. Chem., **226**, 385 (1936).
121. Hieber, Stallmann, Ztschr. Elektrochem., **49**, 288 (1943).
122. Corey, Dahl, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2203 (1961).
123. Brown, J. Inorg. Nuclear Chem., **5**, 289 (1958).
124. Brown, J. Chem. Phys., **33**, 1037 (1960).
125. Beck, Lottes, Chem. Ber., **94**, 2578 (1961).
126. Braye, Dahl, Hubel, Wampler, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4633 (1962).
127. Hieber, Leutert, Ztschr. anorg. Chem., **145**, 204 (1932).
128. Hieber, Brendel, Там же, **289**, 324 (1957).
129. Hieber, Sedlmeier, Werner, Chem. Ber., **90**, 278 (1957).
130. Behrens, Naturforsch., **7b**, 321 (1952).
131. Behrens, Weber, Ztschr. anorg. Chem., **281**, 190 (1955).
132. Hieber, Werner, Chem. Ber., **90**, 286 (1957).
133. Case, Whiting, J. Chem. Soc., **1960**, 4632.
134. Mills, quoted by Nyholm, Tilden Lecture, Proc. Chem. Soc., **1961**, 273.
135. Sternberg, Friedel, Shufler, Wender, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2675 (1955).
136. Sumner, Klug, Acta Cryst., **1963**, (в печати).
137. Mills, Robinson, Proc. Chem. Soc., **1959**, 156.
138. Metlin, Wender, Sternberg, Nature, **183**, 457 (1959).
139. Vohler, Chem. Ber., **91**, 1235 (1958).
140. См. ¹⁵, стр. 47.
141. Cotton, Monchamp, J. Chem. Soc., **1960**, 1882.
142. Corradini, J. Chem. Phys., **31**, 1676 (1959).
143. L. F. Dahl (частное сообщение).
144. Hieber, Hubel, Ztschr. Elektrochem., **57**, 331 (1953).
145. Hieber, Beck, Zeitler, Angew. Chem., **73**, 364 (1961).
146. Bird, Chem. Rev., **62**, 283 (1962).
147. Wender, Sternberg, Orchin, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1216 (1952).
148. Sternberg, Wender, Friedel, Orchin, Там же, **75**, 3148 (1953).
149. Malatesta, Corriello, J. Chem. Soc., **1958**, 2323.
150. Nyholm, Tilden Lecture, Proc. Chem. Soc., **1961**, 273.
151. Hieber, Kroder, Zahn, Naturforsch., **15b**, 325 (1960).
152. Hieber, Braun, Там же, **14b**, 132 (1959).
153. Behrens, Lohöfer, Chem. Ber., **94**, 1391 (1961).
154. Stammreich, Kawai, Sala, Krumholz, J. Chem. Phys., **35**, 2175 (1961).
155. Hieber, Gruber, Lux, Ztschr. anorg. Chem., **300**, 275 (1959).
156. Joshi, Pauson, Naturforsch., **17b**, 565 (1962).
157. Abel, Singh, Wilkinson, J. Chem. Soc., **1960**, 1321.
158. Treichel, Stone, Chem. a. Ind., **1961**, 747.
159. Tilney-Bassett, Proc. Chem. Soc., **1960**, 419.
160. Chini, Colli, Peraldo, Gazzetta, **90**, 1005 (1960).
161. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. И. Колонникер, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 194.

Бристольский университет