

УДК 541.49:547.313:547.314.213

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ОЛЕФИНАМИ И АЦЕТИЛЕНАМИ

М. А. Беннет\*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	303
II. Комплексы Ag, Cu, Hg, Rh, Ru и Re с олефинами и ацетиленами	304
III. Комплексы карбониллов железа с олефинами	310
IV. Комплексы карбониллов металлов VI группы с олефинами	316
V. Комплексы дикальцийкарбонила $\text{Co}_2(\text{Co})_8$ с олефинами	320
VI. $\pi$ -Циклопентадиенилметаллоолефины	321
VII. $\pi$ -Циклопентадиенилолефинметаллкарбонилы	322
VIII. Комплексы металлов с циклическими ненасыщенными кетонами	324
IX. Азуленметаллкарбонилы и подобные им соединения	327
X. «Енильные» комплексы металлов	329
XI. Реакции карбониллов металлов с ацетиленом	332
XII. Теоретическое обсуждение	336

## I. ВВЕДЕНИЕ

«В настоящее время известно, что вполне устойчивые комплексы с олефинами образуют элементы  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Pt}^{II}$ ,  $\text{Hg}^{II}$ . Имеются также комплексы железа типа (бутадиен)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , но строение их неизвестно».

Это утверждение взято из статьи, опубликованной в конце 1957 г.<sup>1</sup> Свидетельством успеха, достигнутого в области изучения комплексов металлов с олефинами, является то, что четыре года спустя их существование было установлено для более чем половины переходных металлов. В прямоугольнике, ограниченном VI группой переходных металлов, с одной стороны, и благородными металлами, с другой,— только технеций и золото не образуют комплексов с олефинами.

Причины такого быстрого развития этой области следующие: 1) открытие в 1952 г. нового типа связи, так называемой «сэндвич»-связи в молекуле ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и последующее выявление множества аналогичных соединений других переходных металлов, содержащих сэндвичеобразно связанные ароматические системы, такие как  $(\text{C}_5\text{H}_5)$ —и  $\text{C}_6\text{H}_6^{2-5}$ ; 2) возросшее использование в качестве лиганд бидентатных и сопряженных олефинов, металлические комплексы которых часто очень устойчивы, в то время как комплексы моноолефинов или неустойчивы, или вовсе не существуют; 3) стимулированный успехами в химии «сэндвич»-соединений пересмотр известных реакций карбониллов металлов с ацетиленами, которые, помимо их важного синтетического применения в органической химии, приводят к получению как многих новых олефинов, так и ацетиленовых и других типов металлоорганических комплексов.

\* Chem. Rev., 62, 611 (1962). Сокращенный перевод с английского Э. И. Кан и В. А. Дубовицкого, под ред. С. П. Губина.

Данный обзор является попыткой рассмотреть в основном экспериментальные работы в области комплексов переходных металлов с олефинами; при составлении обзора приняты следующие ограничения. Во-первых, многочисленные комплексы платины и палладия в нем не рассматриваются, так как они вошли в недавний обзор Дойля<sup>6</sup>. Во-вторых, приводятся только редкие ссылки, и то с целью сравнения, из родственной области  $\pi$ -циклопентадиенильных и  $\pi$ -ареновых комплексов металлов, так как эти комплексы рассматриваются в недавно вышедших обзорах<sup>2-5</sup>. В-третьих, не упоминаются комплексы, образованные ацетилидным ионом с переходными металлами<sup>7</sup>; мы будем рассматривать только такие ацетиленовые комплексы, в которых связь металла с ацетиленом, в основном, сходна со связью, существующей в комплексах металлов с олефинами.

Последний обзор, специально посвященный комплексам металлов с олефинами, появился в 1941 г.<sup>8</sup> С тех пор о них было кратко упомянуто в ряде обзоров, относящихся к родственным вопросам<sup>5, 9-11</sup>. Особый интерес вызывают недавно появившиеся обзоры по органическим комплексам переходных металлов<sup>12-16</sup>. В данном обзоре сделана попытка охватить литературу по март 1961 г. включительно.

## II. КОМПЛЕКСЫ Ag, Cu, Hg, Rh, Ru и Re С ОЛЕФИНАМИ И АЦЕТИЛЕНАМИ

Для этих элементов характерна способность растворов их простых солей (обычно галоидных, нитратов или перхлоратов) реагировать непосредственно с олефином, образуя олефиновый комплекс металла. Эта реакция часто сопровождается уменьшением валентности металла. Наиболее устойчивыми комплексами, образованными этим путем, являются комплексы  $Rt^{II}Pd^{II}$ <sup>6</sup>, они почти не разлагаются водой до исходного олефина. С другой стороны, олефиновые комплексы серебра являются значительно менее прочными в этом отношении, и основные сведения об их существовании получены из сравнения распределения различных олефинов между водным нитратом серебра и четыреххлористым углеродом с распределением тех же олефинов между водным нитратом калия с той же ионной силой и четыреххлористым углеродом<sup>17-24</sup>.

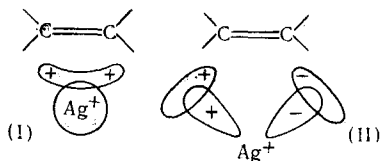
Из этих работ можно сделать некоторые общие выводы: 1) во всех случаях образуются комплексы 1:1, которые можно изобразить в виде (олефин Ag)<sup>+</sup>. В некоторых случаях указывается на образование еще и комплексов состава (олефин 2 Ag)<sup>+</sup> и (2 олефин Ag<sup>+</sup>), 2) Степень комплексообразования больше для *цис*-, чем для *транс*-изомеров и уменьшается от присутствия заместителей при двойной связи. По-видимому, влияние заместителей по своей природе в значительной степени стерическое. 3) В случае циклических и бициклических олефинов константы образования изменяются в том же порядке, что и сравнительная напряженность циклов. Так, циклопентен и циклогептен являются более напряженными, чем циклогексен, и оба образуют комплексы с серебром легче, чем циклогексен<sup>21</sup>. Тем не менее, циклопентеновый комплекс значительно более устойчив, чем циклогептеновый, хотя эти циклоолефины обладают почти одинаковым напряжением; это влияние, вероятно, является результатом трансаннулярной водородной интерференции. Многие олефины образуют комплексы с нитратом или перхлоратом серебра, которые достаточно устойчивы и обычно выделяются в виде белых или желтых кристаллических веществ; они распадаются на исходные компоненты как при нагревании, так и при обработке водой, водным раствором хлористого натрия или аммиака. Многие из олефинов, образующих устойчивые

комплексы серебра, являются бидентатными лигандами. Это означает, что олефины существуют или могут существовать в такой конформации, которая допускает занятие двойными связями двух координационных мест вокруг атома металла.

Сообщалось<sup>25</sup> об образовании безводным нитратом серебра жидких комплексов с пропеном и бутеном-1, содержащих 1,3 моля олефина на 1 моль соли, однако они устойчивы только при низких температурах под давлением, близким к давлению пара данного олефина.

Следует заметить, что стехиометрия твердого олефинового комплекса серебра не обязательно должна соответствовать стехиометрии, полученной путем изучения распределения главных составных частей, присутствующих в растворе. Это видно на примере реакции нитрата серебра с бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диеном (норборнадиеном). Аналогичное положение, по-видимому, существует в случае комплексов нитрата серебра с циклогексеном<sup>21, 22, 24, 26, 27</sup>. Другой характерной чертой этих комплексов является тенденция к изменению состава при стоянии на воздухе или при перекристаллизации<sup>28</sup>. Поэтому трудно в каждом случае по наблюдаемой стехиометрии комплексов определять точное число двойных связей, взаимодействующих с каждым ионом серебра, хотя изучение распределения ясно показывает, что преобладающей тенденцией является присоединение одного иона серебра к каждой двойной связи. Неоднократно обсуждались структура и характер связи в этих соединениях<sup>24</sup>.

Дьюар<sup>29</sup> дал наиболее удовлетворительное изображение типа связи в таких комплексах, которое, по-видимому, является общепринятым (I) и (II):



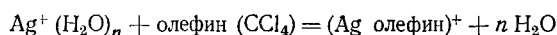
Считают, что связь состоит из  $\sigma$ -связи, образованной путем перекрывания свободной  $5s$  орбиты серебра с заполненной  $2p\pi$ -орбитой олефина (I), и из  $\pi$ -связи, образованной  $2p\pi^*$ -несвязующей орбитой олефина (II). Образование  $\pi$ -связи приводит к снятию отрицательного заряда с атома металла, который иначе бы накапливался благодаря образованию  $\sigma$ -связи. Концепция Дьюара объясняет, почему большинство устойчивых комплексов металлов с олефинами этого типа образуется металлами, стоящими у конца или близко к концу рядов переходных металлов, так как именно эти элементы имеют заполненные  $d$ -орбиты, пригодные для взаимодействия с несвязующими орбитами олефина. Это представление<sup>30</sup> может быть также распространено на объяснение характера связи в квадратных плоских комплексах  $Pt^{II}$ ,  $Pd^{II}$  и  $Rh^I$  с олефинами, если принять, что  $\sigma$ -связь в данном случае образуется путем перекрывания  $dsp^2$ -гибридных орбит металла с  $2p\pi$ -орбитами олефина, в то время как  $\pi$ -связь образуется в результате перекрывания заполненных  $d$ - или  $dp$ -гибридных орбит металла с  $2p\pi$ -несвязующими орбитами олефина.

По концепции Дьюара, двойная связь олефина не должна значительно изменяться при комплексообразовании с серебром. В связи с этим изучение спектров комбинационного рассеяния света ряда олефинов в растворе азотнокислого серебра показывает, что частота колебания  $C-C$ -связи снижается только на  $50-60\text{ см}^{-1}$  и что, следовательно, двой-

ная связь<sup>31, 32</sup> остается почти незатронутой в олефиновых комплексах серебра. На это также указывают спектры протонного резонанса этих комплексов, не отличающиеся сильно от спектров свободных олефинов<sup>32</sup>. Подробный рентгеноструктурный анализ комплекса  $C_8H_8 \cdot AgNO_3$  показывает, что циклооктатетраен сохраняет конфигурацию «ванны» с чередующимися простыми и двойными связями длиной соответственно 1,46 и 1,37 Å<sup>33, 34</sup>. Ион серебра располагается несимметрично по отношению к паре несопряженных двойных связей. Были получены также некоторые данные в пользу ковалентной связи нитратной группы с атомом металла.

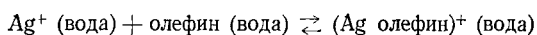
В случае комплекса нитрата серебра с одним из димеров циклооктатетраена рентгеноструктурный анализ показал, что ион серебра ассоциируется с двумя двойными связями из разных молекул димера<sup>35</sup>. Аналогично этому, в комплексе перхлората серебра с бензолом ион серебра ассоциируется равным образом с двумя атомами углерода каждого из двух бензольных колец<sup>36, 37</sup>.

Из величин констант образования триметилэтиленовых и циклогексеновых комплексов серебра при 0 и 25° можно вычислить величину энтальпии реакции, равную 6 ккал<sup>24</sup>



Это дает величину 20—30 ккал для энергии связи серебро — олефин, колеблющуюся из-за того, что  $n$  может быть либо 4, либо 6<sup>38</sup>.

Были сделаны попытки установить соотношение между константами образования комплексов серебра с олефинами и параметрами других химических реакций олефинов, которые могут иметь переходное состояние, близкое к  $\pi$ -комплексу. Хорошая линейная зависимость наблюдалась между  $\log K$  для реакции



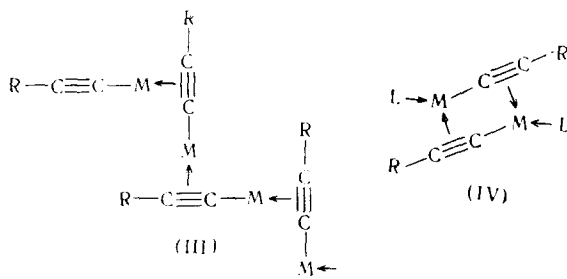
и теплотами гидрогенизации олефинов<sup>39</sup>. С другой стороны, нет очевидного соответствия между образованием олефиновых комплексов серебра и образованием комплексов с йодом для ряда циклических и бициклических олефинов<sup>22</sup>.

Соответствующие комплексы  $Cu^I$ , вероятно, аналогичны комплексам серебра, но они менее широко изучены. Твердая хлористая медь поглощает под давлением моноолефины такие, как этилен, пропилен и бутен-2, образуя комплексы с общей формулой  $CuCl (\text{олефин})$ <sup>40, 41</sup>. С бутadiеном и изопреном образуются комплексы с формулой  $2CuCl$  (диолефин)<sup>42, 43, 44</sup>. Их точное строение неизвестно, но в работе<sup>43</sup> обсуждается способность бутadiена реагировать либо в качестве хелата, либо мостикового лиганда. Хлористая медь легко растворяется также в растворах различных ненасыщенных спиртов и кислот, и было проведено широкое изучение растворимости<sup>45—50</sup> с целью доказать существование комплексов состава:  $(H_2M)CuCl$ ,  $H_2MCu^+$ ,  $HMCuCl^-$  и  $HMCu$  ( $H_2M$  = двухосновная непредельная кислота). В случае малеиновой кислоты может быть выделено твердое соединение  $CuC_4H_3O_4 \cdot H_2O$ <sup>45</sup>. Комплексы закисной меди и ненасыщенных спиртов значительно более устойчивы, чем соответствующие комплексы серебра<sup>49</sup>, однако более чем сомнительно, применимо ли это обобщение для всех олефиновых комплексов обоих металлов, как это утверждают Бэзолю и Пирсон<sup>51</sup>. Опыт с норборнадиеновыми комплексами  $Ag^I$  и  $Cu^I$  показал<sup>52</sup>, что последние теряют свой координационно связанный олефин (например, в вакууме, или при продолжительном промывании органическими растворителями) гораздо легче, чем первые. В случае ненасыщенных спиртов и кислот имеется возможность

связывания как с двойной связью, так и с атомом кислорода, и связь с кислородом может быть сильнее в случае  $\text{Cu}^I$ , чем в случае  $\text{Ag}^I$ . Комплекс бромистой меди с норборнадиеном  $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot 2\text{CuBr}$  интересен тем, что он образуется прямой реакцией олефина с бромной медью<sup>52</sup>. Вероятно, норборнадиен одновременно окисляется; эта реакция ясно указывает на мощную комплексообразующую силу этого олефина, о чем упоминается в последующих разделах данного обзора.

Намного меньшая работа проведена в области ацетиленовых комплексов серебра и меди. Изучение распределения<sup>53</sup> и растворимости<sup>54</sup> было проведено на примере взаимодействия гексина-3, метильных замещенных гексина-3 и гептина-2 с нитратом серебра, и было доказано образование комплексов, содержащих одну и две молекулы ацетилена на ион серебра. Как это найдено в олефиновых комплексах, главное влияние заместителей при тройной связи заключается в торможении комплексообразования. В некоторых случаях комплексы могут быть выделены в виде твердых веществ<sup>55</sup>. Рентгеноструктурный анализ некоторых ацетиленовых комплексов хлористой меди указывает на то, что их строение очень сходно со строением олефиновых комплексов серебра и платины, однако о длинах связи углерод — углерод подробных данных нет<sup>56</sup>. Предполагалось<sup>57</sup>, что комплексы меди и серебра общей формулы  $\text{RC}\equiv\text{CM}$  ( $\text{R}$ =алкил, арил,  $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$ ) являются не обычными ацетиленидными, а координационными полимерами, в которых атом металла связан с тройной связью (III). При реакции с фосфинами и арсинами полимерная структура разрушается, давая кристаллические комплексы:

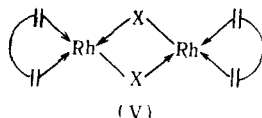
$\text{LMC}=\text{CR}[\text{L}=(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}, \text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{R}=\text{алкил, арил}]$ , в которых степень ассоциации изменяется от двух до четырех в различных органических растворителях. Для этих комплексов предполагается существование структуры рис. (IV), в которой медь и серебро достигают координационного числа 3. Следует заметить, что в этом ряду медные комплексы значительно более устойчивы на воздухе и на свете, чем их серебряные аналоги.



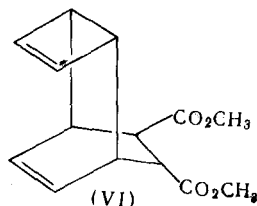
В этом обзоре мы не будем обсуждать подробно олефиновые комплексы  $\text{Hg}^{II}$ <sup>58, 59</sup>.

Связь олефина с металлом очень сходна по типу со связью металла с окисью углерода в карбонилах металлов, и этим объясняется часто отмечавшееся сходство стехиометрии и химических свойств комплексов галогенидов металлов с олефинами и комплексов карбониллов металлов с галоидами, особенно  $\text{Pt}^{II}$  и  $\text{Pd}^{II}$ . Такое положение имеет место у олефиновых комплексов  $\text{Rh}^I$ , которые исключительно похожи как на комплексы изоэлектронного палладия<sup>6</sup>, так и на галоидные комплексы карбониллов  $\text{Rh}^I$ . При действии треххлористого родия или  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  на избыток бидентатного диолефина циклоокта-1,5-диена Чатт и Венанци<sup>1, 60</sup> получили устойчивый, оранжевый димерный комплекс  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}$ ,

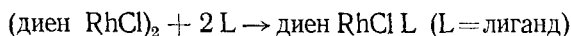
для которого была принята структура (V) ( $X=Cl$ ) на основании химических реакций и диамагнетизма:



Вероятно, уменьшение валентности металла происходит за счет восстановления избытком олефина. Соответствующие димерные соединения с  $X=Br, I$  и  $OAc$  были получены реакцией замещения в хлоридных комплексах, и было отмечено изменение устойчивости в порядке  $Cl > Br > I$ . Чатт и Венанци<sup>1</sup> сумели также получить соответствующие хлоридные комплексы с дициклопентадиеном, однако им не удалось получить чистые комплексы с циклооктатетраеном, гекса-1,5-диеном и стиролом. Недавно, при проведении реакции в менее жестких условиях, были получены устойчивые комплексы  $Rh^I$  той же общей формулы с норборнадиеном, циклооктатетраеном и некоторыми из его аддуктов реакции Дильса — Альдера (VI)<sup>52</sup>:



Присутствие мостиковых галоидных групп в комплексах (диен  $RhCl$ )<sub>2</sub> было установлено с помощью реакции «расщепления моста», хорошо известной в химии платины. Было показано<sup>1,61</sup>, что комплексы родия с норборнадиеном и циклоокта-1,5-диеном реагируют по уравнению



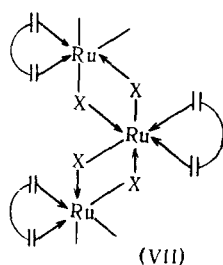
с рядом лиганд таких, как амины и третичные фосфины, образуя мономерные комплексы со структурой плоского квадрата.

Были также получены некоторые доказательства существования неустойчивых катионной и анионной форм комплексов родия с олефинами<sup>1</sup>.

Комплекс родия с циклооктатетраеном ( $C_8H_8RhCl$ )<sub>2</sub> интересен тем, что он дает два пика в спектре протонного резонанса, очевидно, потому, что циклооктатетраен в этом комплексе так же, как и в соответствующем комплексе серебра<sup>61</sup>, имеет конфигурацию «ванны».

Существование устойчивых квадратных плоских олефиновых комплексов  $Pt^I$ ,  $Pd^I$  и  $Rh^I$  привело Чатта и Венанци<sup>1</sup> к предположению, что наличие свободной  $p_z$ -орбиты у атома металла является необходимым условием образования олефиновых комплексов, так как она может образовать гибридные орбиты с заполненными  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитами, подходящие для образования прочных  $\pi$ -связей несвязующими орбитами олефина. При этом считалось, что одни  $d$ -орбиты не всегда дают достаточно хорошее перекрывание с орбитами олефина и что для хорошего перекрывания всегда необходимо наличие некоторого  $p$ -характера у  $d$ -орбит. В согласии с этим не удастся выделить шести-координационные олефиновые комплексы  $Pt^{IV}$  и  $Rh^{III}$  при присоединении галогенов к соответствующим комплексам  $Pt^{II}$  и  $Rh^{I}$ <sup>1,61</sup>. Выделением устойчивых

шести координационных олефиновых комплексов  $Ru^{II}$  показано, что критерий некоторого  $p$ -характера связи пригоден не для всех переходных металлов. Они имеют общую формулу диен- $RuX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) и получают при продолжительном взаимодействии галогенидов рутения с бидентатными диолефинами норборнадиеном и циклоокта-1,5-диеном<sup>52,62</sup>. В противоположность родиевым комплексам они почти совсем нерастворимы в органических растворителях; для объяснения этих свойств и диамагнетизма предположена полимерная структура с шести координационным  $Ru^{II}$  (VII):



Наличие галогидных мостиков в (VII) было установлено типичной реакцией расщепления мостика  $p$ -толуидином. При реакции комплекса состава диен- $RuCl_2$  с пиридином не только разрушаются галогидные мостики, но наряду с этим происходит замещение олефина с образованием мономерного  $RuPy_4Cl_2$ . Следует отметить, что аналогия между комплексами галогенидов металлов с олефинами и комплексов карбониллов металлов с галоидами продолжается и в соединениях рутения, так как соответствующий йодид карбонила рутения  $Ru(CO)_2I_2$  также красновато-коричневого цвета, нерастворим в органических растворителях и, вероятно, имеет полимерную структуру<sup>52,63</sup>. Недавно было доказано, что  $Ru^{II}$  образует комплексы состава 1:1 с этиленом и пропиленом, а аналогичный комплекс с малеиновой кислотой, вероятно, образуется промежуточно при гомогенном гидрировании малеиновой кислоты в янтарную в присутствии  $Ru^{II}$ <sup>64</sup>. Невозможность получения олефиновых комплексов  $Rh^{III}$ , которые изоэлектронны с  $Ru^{II}$ , должна быть приписана возрастанию положительного заряда и уменьшению размеров катиона, который, вероятно, так сжимает орбиты металла, что препятствует хорошему перекрыванию с орбитами олефина<sup>1,61</sup>. Комплексы родия с ацетиленами неизвестны.

Недавно был описан ряд комплексов рения<sup>65</sup> с олефинами и ацетиленами. Комплекс состава  $ReCl[(C_6H_5)_3P](C_{10}H_{12})_2$ , полученный из  $ReCl_3[(C_6H_5)_3P]$  и дициклопентадиена, является, вероятно, мономерным шести координационным комплексом  $Re^I$ , а комплекс состава  $ReCl_2(C_{10}H_{12})_2$ , полученный из  $ReCl_3$  и дициклопентадиена, представляет собой черное, нерастворимое и, вероятно, полимерное вещество<sup>66</sup>. Реакцией фенилацетилена с треххлористым рением также был получен комплекс состава  $ReCl(C_6H_5-C_2H)_2$ . Как показывает частота валентных колебаний  $C-C$ -связи ( $1700\text{ см}^{-1}$ ), в этом комплексе  $C\equiv C$ -связь в результате комплексообразования фактически восстанавливается в  $C=C$ -связь, так что ацетилен, вероятно, связан с атомом металла двумя  $\sigma$ -связями, как в некоторых аналогичных комплексах платины<sup>6</sup>.

Полагают, что в аналогичных комплексах, образованных некоторыми ацетиленовыми спиртами, молекула спирта выступает как бидентатный лиганд со связью от группы  $C\equiv C$  и от кислорода гидроксила<sup>65</sup>.

Ряд комплексов иридия с олефинами был описан в обзоре Келлера<sup>8</sup>. Кратко упомянут комплекс иридия с аллиловым спиртом неустановлен-

ного состава<sup>67, 68</sup>. Странно, что до сих пор было получено очень мало олефиновых комплексов иридия и осмия с олефинами, аналогичных комплексам родия и рутения.

В ИК-спектрах большинства олефиновых комплексов, описанных в этом разделе, наблюдались полосы в области  $1500\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть приписаны валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$ -связи, видоизмененной благодаря координации с атомом металла. Такое отнесение было сделано вполне определенно в случае некоторых комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с моноолефинами<sup>30, 32, 69</sup>. В этих комплексах частота  $\text{C}=\text{C}$ -колебаний понижается в результате координации на  $150\text{ см}^{-1}$ , что дает возможность предположить, в соответствии с химическими данными, что связь металл — олефин прочнее в комплексах платины, родия и рутения, чем в комплексах серебра и меди. Однако количественных закономерностей в этой области не было выявлено. Из сказанного вытекает, что в реакциях олефинов с солями переходных металлов наиболее устойчивые комплексы образуются элементами главным образом второго и третьего ряда с бидентатными диолефинами. С сопряженными олефинами известно очень немного комплексов этого типа. В настоящее время описано сравнительно мало ацетиленовых комплексов, аналогичных олефиновым комплексам. Полностью подтвердилось предсказание Чатта и Венанци<sup>1</sup> о том, что при уменьшении размеров ядра (и валентности) элементы, расположенные левее VIII группы, будут способны к образованию комплексов с олефинами в той мере, в какой их  $d_{xz}$ -орбиты смогут образовывать достаточно прочные связи в комплексах с олефинами без дополнительного участия  $p$ -орбит; это предположение подтвердилось не только выделением комплексов рутения и родия с олефинами, но также получением комплексов элементов VI группы в их 0-валентном состоянии (стабилизированных наличием  $\text{CO}$ -групп).

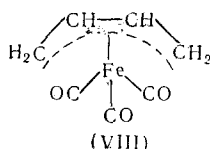
### III. КОМПЛЕКСЫ КАРБЕНИЛОВ ЖЕЛЕЗА С ОЛЕФИНАМИ

#### А. Комплекс трикарбонила железа с бутadiеном и родственными соединениями

Комплекс трикарбонила железа с бутadiеном — предшественник всех органических производных карбенилов металлов, был впервые получен Райленом в 1930 г. реакцией пентакарбонила железа с бутadiеном под давлением<sup>70</sup>. Это бледно-желтое диамагнитное вещество значительно термически устойчиво и легко растворимо в органических растворителях.

При тщательном повторном исследовании в 1958 г. Хэлэм и Посон<sup>71</sup> установили, что структура вещества, предложенная Райленом, неверна.

Хэлэм и Посон<sup>71</sup> сделали предположение о том, что связь бутadiен-железо возникает в результате перекрывания подходящей орбиты металла с  $\pi$ -орбитой бутadiена, охватывающей все четыре атома углерода, больше напоминающей «сэндвич»-связь, чем обычную связь олефин — металл, рассмотренную в разделе II; они предложили для этого соединения структуру (VIII):





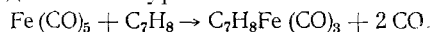
Тот факт, что бутadiен в этом комплексе должен быть в *цис*-форме, был доказан получением из циклогекса-1,3-диена и карбонила железа комплекса состава (циклогекса-1,3-диен)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  — первого представителя комплексов карбонила железа с циклоолефинами.

Рентгеноструктурный анализ<sup>72</sup> этого комплекса показывает, что бутadiен действительно является плоским и имеет *цис*-конфигурацию, хотя он и не копланарен с  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -группой. Длины C—C-связи почти равны (1,45 Å), что соответствует предположению о делокализации связей, причем это значение почти такое, которое ожидалось для простой связи, образованной двумя  $sp^2$ -гибридизированными атомами углерода. Кроме того, углы C—C—C половины молекулы бутadiена равны  $\sim 118^\circ$ . Представляет интерес координация у атома железа. Из трех карбонильных групп и двух концевых атомов углерода бутadiеновой цепи образуется квадратная пирамида, а другие два углеродных атома не занимают нормальных координационных мест.

Недавно были исследованы реакции карбонила железа с замещенными бутadiенами и циклогекса-1,3-диенами<sup>73</sup>; результаты этой работы наглядно показали важность сопряжения для стабилизации комплексов трикарбонила железа с диолефинами. Изопрен реагирует с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при облучении УФ-светом, или с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  при кипячении в бензоле; при этом образуется оранжевое маслянистое вещество (изопрен)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Несопряженные диолефины типа пента-1,4-диена и 1,3,5-триметилциклогекса-2,5-диена реагируют с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с образованием комплексов трикарбонила железа с соответствующими изомерными сопряженными диолефинами — пента-1,3-диеном и 1,3,5-триметилциклогекса-2,4-диеном, которые по свойствам и термической устойчивости очень напоминают комплексы трикарбонила железа с бутadiеном<sup>73</sup>.

Карбонилы железа образуют большое число комплексов с сопряженными диолефинами. Это находится в полном противоречии с положением у олефиновых комплексов Pt, Pd, Rh, Ru и т. д., рассмотренных в разделе II, у которых главным фактором, по-видимому, является пространственная конфигурация двойных связей, так что наиболее устойчивые комплексы образуются бидентатными диолефинами, например, циклоокта-1,5-диеном.

Наиболее устойчивым комплексом трикарбонила железа с формально несопряженным диеном является жидкость оранжевого цвета состава  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ , получаемая путем термической или фотохимической реакции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с норборнадиеном<sup>74–76</sup>. Эта реакция значительно более сложна, чем это представлено уравнением



так как наряду с основным продуктом получается также ряд кетонов и димеров, производных норборнадиена<sup>76, 77</sup>, а при более высоких температурах образуются также  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , вероятно, в результате расщепления норборнадиена до циклопентадиена и ацетилена. Норборнадиен, являясь сильным бидентатным диолефином, в то же время с трудом вступает в диеновый синтез<sup>78</sup>. Это дает возможность предполагать, что двойные связи могут быть настолько стянуты друг к другу, что возникает перекрывание между  $\pi$ -орбитами, так что в момент реакции с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  норборнадиен может вести себя наподобие «сопряженного» диолефина. В противоположность этому, комплекс состава (циклоокта-1,5-диен)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , полученный при нагревании  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  и олефина в бензоле, является летучей оранжевой жидкостью, очень неустойчивой по сравнению как с его бутadiеновыми, так и норборнадиеновыми аналогами<sup>73, 79</sup>. Даже в азоте он разлагается в течение нескольких часов при комнатной температуре.

## В. Комплексы карбониллов железа с циклооктатетраеном

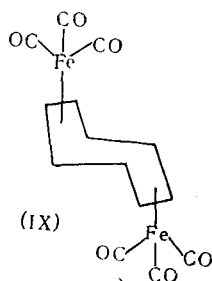
Комплексы карбониллов железа с циклооктатетраеном были открыты независимо друг от друга тремя группами ученых; опубликованные результаты исследований, в основном, совпали<sup>80-83</sup>. Термическая реакция эквимолекулярных количеств циклооктатетраена и пентакарбонила железа в инертном растворителе дает в виде главного продукта (циклооктатетраен)Fe(CO)<sub>3</sub> с выходом 60%, одновременно с более низкими выходами получают два комплекса состава C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> и C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>. Такие же результаты были получены при облучении эквимолекулярных количеств исходных веществ солнечным или лучше УФ светом, комплекс состава C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> получается с высоким выходом либо при большом избытке Fe(CO)<sub>5</sub>, либо при облучении смеси Fe(CO)<sub>5</sub> и C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>.

Комплекс C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> — красное, кристаллическое, диамагнитное вещество, которое очень устойчиво на воздухе, легко возгоняется в вакууме и растворяется в большинстве органических растворителей. Так как от восьмичленного кольца необходимо всего 4π-электрона для образования связи в C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>, мы ожидали найти химические и физические доказательства существования в этом комплексе двух свободных двойных связей. Такие доказательства если и существуют, то их явно недостаточно<sup>81-83</sup>. Этот комплекс медленно разлагается бромом с выделением окиси углерода, он не гидрируется каталитически и не реагирует с такими диенофилами, как малеиновый ангидрид. ИК-спектр не содержит полос поглощения в области 1600 см<sup>-1</sup>, принадлежащих свободным двойным связям, хотя наблюдается полоса при 1416 см<sup>-1</sup>, которая может быть приписана валентным колебаниям C=C-связей олефина, видоизмененных благодаря координации с металлом. Область C—H-колебаний содержит только две полосы, даже при высоком разрешении. В спектре протонного резонанса наблюдается лишь один пик. Собранные воедино, эти доказательства дают возможность предполагать, что комплекс C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> содержит плоское или почти плоское восьмичленное кольцо и что связь с атомом металла состоит в перекрывании соответствующих орбит металла с общей π-орбитой олефина, равномерно охватывающей все восемь атомов углерода<sup>81, 83</sup>.

С помощью проводимого в настоящее время рентгеноструктурного исследования может быть решен вопрос о том, одинаковы ли длины связей C—C в C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub><sup>84</sup>. Попытки провести реакции ароматического замещения в восьмичленном кольце так, как это описано для π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub><sup>85, 86</sup> и π-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub><sup>87, 88</sup>, не дали пока устойчивых продуктов, хотя получены косвенные доказательства реакции ацилирования<sup>81</sup>. Если это действительно так, то это должно указывать на равномерное распределение π-электронной плотности в восьмичленном кольце, связанном с металлом. Интересно, что трифенилфосфин замещает циклооктатетраен в C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> с образованием продукта состава [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>, в то время как трифениларсин и трифенилстибин замещают предпочтительно CO-группы, и при этом получают соответственно C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>As] и C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sh]<sup>81</sup>.

Двухядерный комплекс C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> представляет собой желтое, устойчивое на воздухе, диамагнитное вещество, умеренно растворимое в органических растворителях<sup>80-83</sup>. В ИК спектре этого соединения имеются три частоты валентных колебаний концевых CO-групп, отсутствуют частоты, характерные для мостиковых CO-групп и несвязанных комплексно C=C-групп; ИК спектр содержит одну частоту при 1414 см<sup>-1</sup>, вероятно, принадлежащую комплексно связанной C=C-груп-

пе. Результаты рентгеноструктурного исследования<sup>89</sup> подтверждено предположение<sup>81, 90</sup> о том, что циклооктатетраеновое кольцо помещается между двумя атомами железа, как показывает структура, причем каждый атом железа получает четыре  $\pi$ -электрона от двух двойных связей.



Неожиданными особенностями такого строения комплекса  $C_8H_8Fe_2(CO)_6$  является то, что циклооктатетраен в нем имеет конформацию кресла и длины связей, отличающиеся от длин связей в комплексе  $C_8H_8AgNO_3$ <sup>33, 34</sup>. Каждая  $Fe(CO)_3$ -группа связана с плоской группировкой из четырех атомов углерода, подобно тому, как это происходит в  $(\text{бутадиен})Fe(CO)_3$ , хотя в данном случае длины  $C-C$ -связей в каждой половине молекулы не одинаковы, а равны соответственно 1,44; 1,39 и 1,44 Å. Обе половины циклооктатетраена связаны простыми  $C-C$ -связями длиной в 1,49 Å, а у четырех центральных  $C-C-C$  углов наблюдаются отклонения  $\sim 10^\circ$  от обычного угла в  $120^\circ$  для  $sp^2$  гибридизации. Вокруг каждого атома железа устанавливается октаэдрическая координация за счет трех  $C-C$ -связей, располагающихся ступенчато по отношению к трем карбонилам. Интересно, что хотя вещество с такой структурой в твердом состоянии должно обладать неэквивалентными протонами, этот комплекс в растворе дает только один пик в спектре протонного резонанса. Это дает возможность предполагать, что либо структура этого вещества изменяется в растворе и приводит к плоскому циклооктатетраеновому кольцу, либо что здесь имеется некоторый динамический эффект, как в самом  $C_8H_8$ <sup>89</sup>.

Двухъядерный комплекс состава  $C_8H_8Fe_2(CO)_7$  представляет собой черное, нелетучее вещество; можно предположить, что он является производным  $Fe_2(CO)_9$ , в котором группа  $C_8H_8$  замещает две концевые  $CO$ -группы, так как ИК спектр содержит не только три частоты концевых карбониллов, но также и частоту мостикового карбонила при  $1802\text{ см}^{-1}$ <sup>80, 81</sup>.

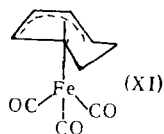
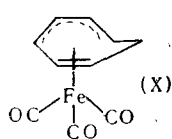
В заключение следует отметить, что качественное рассмотрение комплексов  $C_8H_8Fe(CO)_3$  и  $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ <sup>90</sup> методом молекулярных орбит обсуждается в разделе XV.

### С. Комплексы карбониллов железа с циклогептатриеном

Так как циклогептатриен может дать шесть  $\pi$ -электронов атому переходного металла, то можно было ожидать, что реакция с карбонилами железа даст диамагнитный дикарбонил состава  $C_7H_5Fe(CO)_2$ ; оранжевая жидкость такого состава была действительно описана<sup>74</sup>. Дальнейшее исследование<sup>91, 92</sup> показало, что идущая с выделением тепла реакция пентакарбонила железа с циклогептатриеном дает смесь трех металлоорганических комплексов, относительные количества которых изменяются в зависимости от условий реакции; ни один из них не был ожи-

даемым дикарбонилем. Были выделены следующие комплексы: а) (циклогептатриен)Fe(CO)<sub>3</sub> в виде оранжево-желтой диамагнитной жидкости; б) (циклогепта-1,3-диен)Fe(CO)<sub>3</sub>, также оранжево-желтая, диамагнитная жидкость; в) бис(циклогептатриен)Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>, желтое кристаллическое диамагнитное вещество.

В работах <sup>91, 92</sup> дано убедительное доказательство того, что одна из двойных связей циклогептатриена в C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> не вступает в связь с железом или, по крайней мере, не так прочна, как две другие. ИК-спектр содержит полосу при 1660 см<sup>-1</sup>, которой нет в спектрах соответствующих комплексов циклогекса-1,3-диена или циклогепта-1,3-диена и которая принадлежит валентному колебанию не связанной комплексно C=C-связи. В спектре протонного резонанса имеются пики, принадлежащие протонам, связанным со свободной двойной связью. Этот комплекс восстанавливается водородом при комнатной температуре в присутствии никеля Ренея и переходит при этом в циклогептадиеновый комплекс; при более жестких условиях получается циклогептан. Однако свободная двойная связь в этом комплексе не дает большинства обычных реакций двойных связей олефинов, как например, с OsO<sub>4</sub>, вероятно, из-за полного разложения комплекса; некоторое доказательство наличия двойной связи было получено при кратковременном образовании аддукта с нитратом серебра <sup>91</sup>. Следовательно, наиболее простая и правдоподобная структура для (циклогептатриен)Fe(CO)<sub>3</sub> должна отражать взаимодействие сопряженных двойных связей с атомом железа (X):



Комплекс с циклогепта-1,3-диеном (XI), который может быть получен не только таким путем, но и прямо при нагревании Fe(CO)<sub>5</sub> с этим диолефином, вероятно, получается в ходе реакции циклогептатриена с карбонилем железа в результате переноса водорода от избытка триена, имеющегося в реакции, к уже координированному триену.

Меньше известно о трехъядерном комплексе: была предложена структура <sup>91</sup>, в которой обе первоначально не участвующие в комплексообразовании двойные связи обоих циклогептатриеновых колец присоединяют третью Fe(CO)<sub>3</sub>-группу.

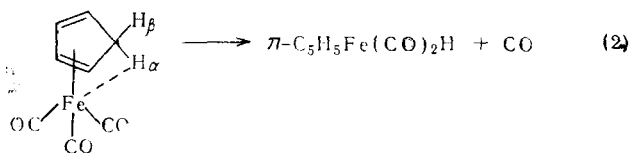
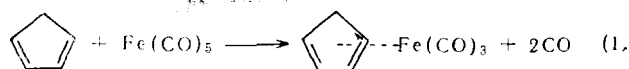
#### Д. Комплексы карбониллов железа с циклооктатриеном

Фишер, Пальм и Фритц <sup>93</sup> сообщили о том, что реакция смеси изомерных циклооктатриенов с любым из карбониллов железа приводит к образованию двух продуктов: а) золотисто-желтой жидкости состава C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> с т. пл. 8°, которая, вероятно, содержит 1,3,6-изомер, связанный с железом сопряженными двойными связями; это предположение основано на сравнении ИК спектра этого соединения со спектром триена, не связанного в комплекс; б) красного кристаллического вещества Fe<sub>2</sub>C<sub>25</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, структура которого не установлена. Сообщается, однако, что из-за довольно большого дипольного момента (3,66 D в циклогексане) для этого соединения невозможна такая симметричная структура, как для C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>. Менюель и Стоун <sup>81</sup> независимо от этих исследований получили в этой реакции тот же комплекс состава C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> и на основании реакций расщепления пришли к выводу, что он содержит бициклический изомер циклооктатриена.

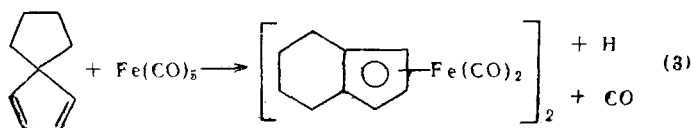
Это противоречие было удовлетворительно разрешено в пользу последнего предположения, когда было выяснено, что при взаимодействии в мягких условиях чистого циклоокта-1,3,5-триена с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в бензоле<sup>94</sup> получают два изомерных комплекса  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Первый комплекс имеет состав (бицикло[4,2,0]окта-2,5-диен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ; этому соответствуют данные ЯМР спектра<sup>91</sup>. Второй изомер  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$  значительно менее устойчив, чем первый, и превращается в него при нагревании с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в кипящих растворителях. Второй, неустойчивый изомер  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$  является комплексом состава (циклоокта-1,3,5-триен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , хотя это и не вполне установлено. Не ясно, может ли циклоакта-1,3,6-триен образовать трикарбонильный комплекс с железом, отличный от двух описанных.

### Е. Циклопентадиенжелезотрикарбонил

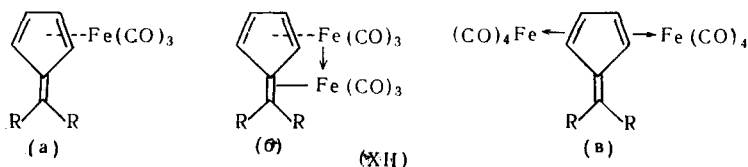
На первый взгляд кажется странным, учитывая заметную устойчивость трикарбонильных комплексов железа с сопряженными диенами, что никогда не сообщалось о комплексе  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ , содержащем циклопентадиен, ведущем себя как донор четырех  $\pi$ -электронов, особенно после того, как были охарактеризованы циклопентадиеновые комплексы других металлов, как например,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_5$ . Реакция циклопентадиена в кипящих инертных растворителях с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  приводит с потерей водорода к  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ <sup>2, 5</sup>. Однако было показано, что этот водород не выделяется, а переносится к циклопентадиену, при этом получается циклопентен и циклопентан<sup>11</sup> (ср. с реакцией  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}]$  с CO, см. раздел VII). Это наблюдение может быть объяснено<sup>15</sup>, если допустить, что первоначальным продуктом является  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  [уравнение (1)] и что он разлагается, переходя в карбонилгидрид  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$ , который был недавно выделен в виде желтой, термически неустойчивой жидкости<sup>95</sup>. Гидрид передает затем свой водород циклопентадиену, в результате образуется циклопентен и двухъядерный комплекс [уравнение (2)]:



В соединениях типа  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_6$  (раздел VI) существует значительное взаимодействие между метиленовым водородом  $\text{H}_\alpha$  и атомом металла, и это, очевидно, должно облегчать разложение  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Попытки остановить реакцию на стадии (I), применяя спираны, т. е. циклопентадиен, у которого метиленовое положение заблокировано, привели к образованию замещенного  $\pi$ -циклопентадиенилкарбонила и потере водорода<sup>96</sup>:



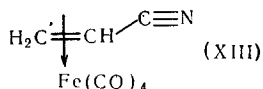
Тем не менее возможно, что если будут найдены достаточно мягкие условия этой реакции, то комплекс  $C_5H_6Fe(CO)_3$  можно будет выделить в виде достаточно устойчивого соединения. В соответствии с этим находится описанное недавно получение фульвенжелезокарбониллов при взаимодействии соответствующих фульвенозов с  $Fe_2(CO)_9$  в мягких условиях<sup>97</sup>. Как полагают авторы, комплексы, образованные  $\omega,\omega$ -дифенилфульвеном и циклопентаметиленфульвеном, имеют строение, изображенное формулами (XII а, б, в)



из дифенилфульвена также получается комплекс (фульвен) $Fe_2(CO)_5$ , структура которого не установлена; очевидно, он аналогичен комплексам азулена и тианафтена со сходной стехиометрией (раздел IX).  $\omega,\omega$ -Диметилфульвен образует комплексы типа (фульвен) $_2Fe(CO)_2$  и (фульвен) $_2Fe_2(CO)_5$ , которые, как полагают, содержат димер фульвена, координированный с железом. Следует заметить, что при термически более жестких условиях, фульвены реагируют с карбонилами железа<sup>97</sup> и карбонилами металлов VI Б группы с образованием замещенных  $\pi$ -циклопентадиенильных комплексов карбониллов металлов; водород в этих случаях отрывается либо от растворителя, либо от самого фульвена.

#### Г. Комплексы карбониллов железа с моноолефинами

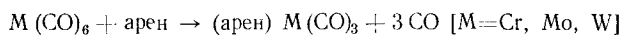
Только один комплекс этого класса подробно охарактеризован — это (акрилонитрил) $Fe(CO)_4$ , который получается с низким выходом из  $Fe(CO)_5$  и акрилонитрила на солнечном свете или при нагревании  $Fe_2(CO)_9$  и акрилонитрила<sup>98</sup>. Это диамагнитное, желтое вещество, мало устойчивое к нагреванию и окислению, сублимирующееся в вакууме. Для него была предложена структура (XIII). Совсем недавно было кратко упомянуто о комплексе (акрилонитрил) $_2Fe(CO)_3$ <sup>99</sup>:



Описана также реакция *транс*-гекса-1,3,5-триена с  $Fe_3(CO)_{12}$ <sup>100</sup>.

#### IV. КОМПЛЕКСЫ КАРБЕНИЛОВ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ С ОЛЕФИНАМИ

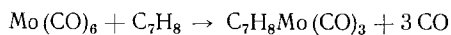
В 1958 г. три группы ученых независимо друг от друга сообщили, что гексакарбонилы металлов VI группы реагируют без катализатора при нагревании с рядом ароматических соединений; при этом образуются ареновые комплексы карбониллов металлов<sup>101–105</sup>.



Это побудило к исследованию реакции указанных карбониллов с циклическими олефинами и привело к открытию существования нового

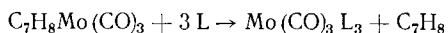
ряда олефиновых комплексов металлов, во многом аналогичных таким же комплексам железа.

Первым из таких комплексов был открыт циклогептатриенмолибдентрикарбонил, полученный реакцией гексакарбонила молибдена с циклогептатриеном в соответствии с уравнением <sup>106, 107</sup>.

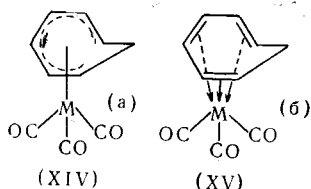


Эта реакция в дальнейшем была распространена на хром и вольфрам <sup>100</sup> и на ряд замещенных циклогептатриенов <sup>106, 108</sup>.

Эти комплексы представляют собой диамагнитные, легко растворимые в обычных органических растворителях и, как правило, возгоняющиеся в вакууме кристаллические вещества красного или оранжево-красного цвета. ИК спектры всех без исключения комплексов содержат три частоты валентных колебаний карбонила <sup>106</sup>, в то время как обычно желтые аренметаллтрикарбонилы, как правило, показывают только две таких частоты <sup>109</sup>. Это дает возможность предполагать, что комплексы с циклогептатриеном менее симметричны, чем ареновые. Интересно отметить, что 1-фенилциклогептатриен образует комплексы с трикарбонилами хрома и молибдена, красный цвет которых и ИК спектры дают основание предполагать, что металл соединяется предпочтительно с семичленным, а не с шестичленным кольцом <sup>106</sup>. Дициклогептатриенил дает два комплекса, в которых металлтрикарбонильные группы, в зависимости от условий реакции, связаны либо с одним, либо с двумя кольцами. Одна молекула циклогептатриена легко замещается в этих комплексах различными лигандами, создавая удобный метод получения замещенных трикарбонильных комплексов металлов VI группы <sup>110</sup>:



Очевидно, что в комплексах с металлами VI группы циклогептатриен полностью использует свои возможности и дает 6  $\pi$ -электронов металлтрикарбонильному остатку (XIV), (XV):



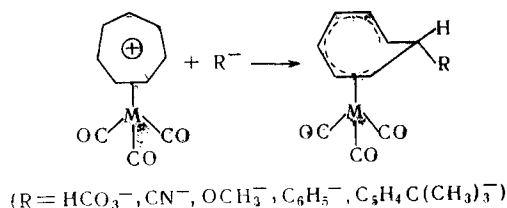
Считается, что в соединении (XIV) связь атома металла с плоской квазиароматической системой из 6  $\pi$ -электронов, не затрагивающей метиленовую группу, аналогична связи в «сэндвич»-соединениях и бутадиенжелезотрикарбониле. В соединении (XV) атом металла связан с тремя изолированными двойными связями, из которых каждая дает по два  $\pi$ -электрона; аналогичный тип связи имеется в олефиновых комплексах серебра и платины (см. разд. II). Результаты недавно проведенного рентгеноструктурного исследования циклогептатриенмолибдентрикарбонила скорее соответствуют структуре (XV), чем (XIV) <sup>111</sup>.

Три СО-группы имеют приближенно тригональную симметрию по отношению к оси, проходящей через атом металла, причем одна из них лежит почти в зеркальной плоскости кольца. Метиленовая группа кольца удалена от атома металла; остающиеся шесть атомов углерода являются почти копланарными, и межатомные расстояния почти такие же, какие можно было ожидать для чередующихся простых и двойных связей в со-

пряженном триене. Это в значительной мере противоречит данным, полученным для (бутадиен)Fe(CO)<sub>3</sub><sup>72</sup> и (бензол)Cr(CO)<sub>3</sub><sup>112</sup>, однако этот результат согласуется с недавно опубликованными исследованиями бис-бензолхрома (0); в этом комплексе также наблюдались длины связей, соответствующие чередующимся простой и двойной связям<sup>113</sup>.

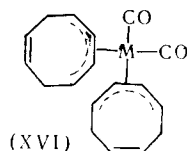
Оказалось возможным отделить гидридный ион от концевой метиленовой группы комплекса C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> при действии тритилборфторида; в результате было получено вещество состава π-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Mo(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>114</sup>, содержащее тропиий. Это соединение в ИК спектре имеет только одну сильную частоту валентных колебаний C—H-связи и дает только один протон в спектре протонного резонанса в D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, тогда как циклогептатриеновый комплекс имеет по крайней мере четыре частоты C—H-колебаний и сложный спектр протонного резонанса. Поэтому тропилиевый комплекс рассматривается как ареновый комплекс.

Взаимодействие тропилиевого комплекса с различными анионами дает удобный путь синтеза 1-замещенных циклогептатриеновых комплексов металлов<sup>115</sup>



Однако, как ни странно, при реакции с C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>-анионом получается бензолхромтрикарбонил, а соответствующая метилтропилиевая соль с циклопентадиенил-анионом дает толуолхромтрикарбонил, причем оба продукта, вероятно, получаются вследствие распада семичленного кольца<sup>115</sup>.

Реакция циклооктатриенов с гексакарбонилами металлов VI группы в некоторых отношениях аналогична реакции циклогептатриена<sup>93, 116</sup>. 1,3,5-Изомер дает красные, диамагнитные, возгоняющиеся кристаллические комплексы состава C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M=Cr, Mo), которые очень сходны со своими циклогептатриеновыми аналогами, хотя они несколько менее устойчивы на воздухе и на свету; причина может быть в том, что система из шести углеродных атомов и трех двойных связей, образующаяся из восьмичленного кольца, не настолько копланарна, как аналогичная система из семичленного кольца. Были получены также очень устойчивые, желтые, диамагнитные, возгоняющиеся комплексы состава (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>M(CO)<sub>2</sub> (M=Mo, W), которые, вероятно, содержат координированный циклоокта-1,3,6-триен. Они имеют дипольные моменты около 2D, что дает возможность предполагать, что СО-группы расположены в *цис*-положении друг к другу в приближенно октаэдрической конфигурации<sup>93</sup> (XVI)

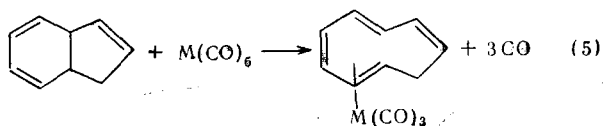


Возможно, что здесь, так же как в комплексах железа, в образовании комплекса участвует димер — бицикло-[4,2,0]-окта-2,4-диен, а не циклоокта-1,3,6-триен.



В ряду ареновых циклогептатриеновых и циклооктатриеновых комплексов существует общее правило, связывающее устойчивость комплексов с легкостью их образования. Установлено, что из трех гексакарбониллов металлов  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  реагирует менее легко и с гораздо меньшим выходом с этими циклическими системами,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  — легко и с наибольшим выходом, в то время как  $\text{W}(\text{CO})_6$  по своей реакционной способности является промежуточным. В то же время устойчивость комплексов изменяется в обратном порядке: комплексы трикарбонила молибдена наименее устойчивы на воздухе, комплексы хрома наиболее устойчивы, а комплексы вольфрама по устойчивости занимают промежуточное положение. На основании измерений дипольных моментов  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  и  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ <sup>117</sup> было сделано предположение, что бензол при комплексообразовании выступает как более сильный донор, чем циклогептатриен.

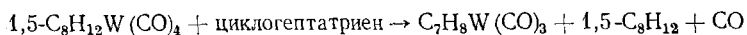
Аналогичные комплексы, содержащие девятичленное кольцо, были получены взаимодействием бицикло-[4,3,0]-нонтриена с  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{W}(\text{CO})_6$ <sup>118, 119</sup> (5):



Красные комплексы состава  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) оказались не очень устойчивыми к окислению, особенно в растворе. Соединение с молибденом при каталитическом гидрировании поглощает моль водорода; это дает возможность предполагать, что с атомом металла связана одна молекула циклононтриена. Соединение с молибденом более устойчиво, чем его вольфрамовый аналог. При реакции  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  с нонатриеном образуется очень неустойчивый продукт. Устойчивости комплексов нонатриена с карбонилами металлов VI группы противоположна устойчивости комплексов с циклогептатриеном, однако этому нет ясного объяснения.

Бидентатные диолефины типа норборнадиена и циклоокта-1,5-диена при кипячении с этими карбонилами образуют белые или желтые, возгоняющиеся диамагнитные комплексы состава (диолефин)  $\text{M}(\text{CO})_4$ , которые и более многочисленны, и более устойчивы, чем комплексы состава (диолефин)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , содержащие несопряженные диолефины<sup>26, 62, 76, 79 108, 120, 121</sup>.

По-видимому, нет общей закономерности в изменении устойчивости комплексов  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  с бидентатными диолефинами<sup>108, 120</sup>. Была сделана попытка<sup>79</sup> на основе реакций замещения типа:



составить порядок изменения устойчивости комплексов вольфрама с различными ароматическими и олефиновыми системами. Получился следующий ряд: гексаметилбензол > *p*-цимол > циклоокта-1,5-диен > гекса-1,5-диен. Как правило, ИК спектры этих тетракарбонильных комплексов содержат три или четыре частоты валентных колебаний карбонила и частоту  $\text{C}=\text{C}$ -колебаний, сниженную почти на  $150\text{ см}^{-1}$  из-за координации; комплексы обладают дипольным моментом порядка  $4\text{--}5\text{D}$ . Их лучше рассматривать как продукты замещения карбонильных групп в октаэдрических гексакарбонилах двумя двойными связями, занимающими *цис*-положение в октаэдре; при этом может иметь место некоторое искажение октаэдра. Спектры протонного резонанса (норборнадиен)  $\text{M}(\text{CO})_4$

( $M = Cr, Mo$ )<sup>108</sup> и  $(1,5-C_8H_{12})Mo(CO)_4$ <sup>62</sup> мало отличаются от спектров исходных олефинов, что, вероятно, указывает на отсутствие взаимодействия между двойными связями в этих комплексах.

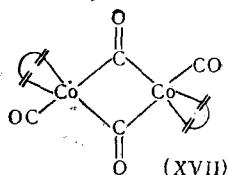
Наоборот, сопряженные диолефины, такие, как бутадиен и циклогекса-1,3-диен, реагируют с гексакарбонилами либо при нагревании, либо при облучении с образованием обычно с небольшим выходом желтых, диамагнитных, возгоняющихся комплексов общей формулы  $(\text{диен})_2M(CO)_2$ <sup>122, 123</sup>. Эта разница в поведении пока не нашла объяснения. Циклооктатриеновые комплексы этого типа уже обсуждались, а комплексы сопряженных диенов имеют, вероятно, аналогичное строение. Ограниченные дипольные моменты указывают на то, что обе СО-группы, вероятно, расположены в *цис*-положении друг к другу в почти октаэдрических комплексах<sup>122, 123</sup>. Комплекс  $(C_5H_6)_2-Cr(CO)_2$ , в котором циклопентадиен ведет себя как донор четырех  $\pi$ -электронов, образуется в качестве побочного продукта при реакции  $(\pi-C_5H_5)_2Cr$  с СО и водородом, причем главным продуктом является гидрид состава  $\pi-C_5H_5Cr(CO)_3H$ <sup>124</sup>. Возможно, что эту формулу можно заменить на  $\pi-C_5H_5Cr(CO)_2C_5H_7$ ; эта реакция служит подтверждением того, что водород как свободный, так и связанный с переходным металлом, может атаковать  $\pi$ -циклопентадиенильное кольцо.

При реакции акрилонитрила с  $Mo(CO)_6$  образуется диамагнитный комплекс состава  $(\text{акрилонитрил})_2 Mo(CO)_2$ , который почти нерастворим в обычных органических растворителях<sup>125</sup>. Было сделано предположение о полимерном строении этого вещества, так как интерпретация его как продукта замещения четырех СО-групп в октаэдрическом  $Mo(CO)_6$  акрилонитрилом, который, вероятно, является донором четырех  $\pi$ -электронов, не дает объяснения его нерастворимости. Неоднократно отмечалось, что при реакции олефинов с карбонилами металлов помимо металлоорганических комплексов всегда образуются димеры олефинов. Реакция  $Mo(CO)_6$  с циклооктатетраеном интересна тем, что дает комплекс состава  $C_{16}H_{16}Mo(CO)_4$ , который, как полагают, содержит димер циклооктатетраена, координированный с молибденом<sup>62</sup>. Этот комплекс имеет одну «свободную» двойную связь<sup>108</sup>.

## V. КОМПЛЕКСЫ ДИКОБАЛЬТОКАРБОНИЛА $Co_2(CO)_8$ С ОЛЕФИНАМИ

Целый ряд диолефинов способен при небольшом нагревании<sup>126–128</sup> или под действием УФ света заместить концевые СО-группы в  $Co_2(CO)_8$ <sup>129</sup> с образованием димерных продуктов замещения. Обычно они бывают двух типов,  $Co_2(CO)_6$  (диен) и  $Co_2(CO)_4$  (диен)<sub>2</sub>, хотя первый из них не всегда может быть выделен. Подобно исходному карбонилу, эти комплексы имеют полосы, характерные для мостикового карбонила в ИК спектре, так что основная структура карбонила, вероятно, сохраняется. В комплексах полосы мостиковых карбониллов обычно находятся в области более низких частот, чем в  $Co_2(CO)_8$ .

Хотя для двузамещенных комплексов и возможны изомеры, ни один из них пока не обнаружен. В случае бутадиенового комплекса<sup>4</sup> данные ИК спектра говорят в пользу структуры (XVII):

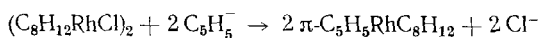


Особенно легко с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  реагируют сопряженные диены, а из формально несопряженных диолефинов только норборнадиен дает устойчивые комплексы.

## VI. $\pi$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМЕТАЛЛОЛЕФИНЫ

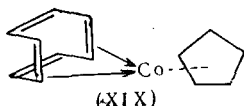
Этот термин охватывает класс комплексов металлов с олефинами, в которых  $\pi$ -( $\text{C}_5\text{H}_5$ )-группа и олефиновая система координированы с одним атомом металла. Эти комплексы подчиняются правилу инертного газа, если считать по пять  $\pi$ -электронов от каждой  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -группы (или по шесть  $\pi$ -электронов от каждого  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -аниона) и по два  $\pi$ -электрона от каждой двойной связи олефина.

Первый пример был описан Чаттом и Венанци<sup>1</sup>, которые обработали димерный комплекс родия с циклоокта-1,5-диеном циклопентадиенил-натрием и получили мономерное, желтое, диамагнитное соединение  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_8\text{H}_{12}$

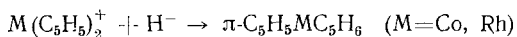


Возможно, что существует семейство родственных комплексов  $\text{Co}^{\text{I}}$  и  $\text{Ir}^{\text{I}}$ . При реакции  $^{130}\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  с циклооктатетраеном с 7%-ным выходом образуется оранжевого цвета комплекс  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_8\text{H}_8$ ; возможно, что эта реакция может быть расширена на другие сопряженные и несопряженные диолефины.

Кольцо  $\text{C}_8\text{H}_8$  в  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_8\text{H}_8$  не плоское, как в  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ , а, вероятно, имеет форму «ванны» (XIX)

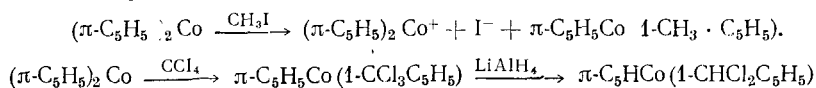


Комплексы типа  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_6$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ), в которых циклопентадиен проявляет себя как донор четырех  $\pi$ -электронов, были получены двумя методами: а) реакцией  $\text{RhCl}_3$  или  $\text{IrCl}_3$  с  $\text{KC}_5\text{M}_5$  и избытком циклопентадиена в высококипящем эфире<sup>131, 132</sup>; выходы очень низки (1—2%). Родиевый комплекс был также получен в тетрагидрофуране с  $\text{NaC}_5\text{H}_5$ <sup>133</sup>. Выход очень мал; в обоих методах требуется длительная очистка. б) Восстановлением безводных катионов кобальтициния и родициния  $\text{NaBH}_4$  или  $\text{LiAlH}_4$ <sup>133</sup>

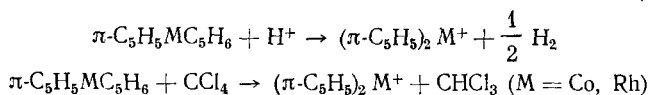


Этот метод дает высокие выходы комплексов и имеет еще то преимущество, что при применении  $\text{LiAlD}_4$  может быть получено соединение  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5\text{D}$ , что и было доказано спектроскопическими исследованиями комплексов<sup>133</sup>. Так как никакие другие восстановители, кроме комплексных гидридов металлов, не вызывают восстановление катионов  $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ , то можно считать, что здесь, по-видимому, происходит прямая атака гидридного иона либо на  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -кольцо, либо первоначально на атом металла.

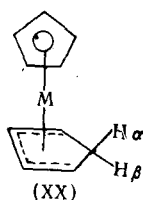
Исходя из кобальтициена был получен ряд замещенных комплексов кобальта следующим путем<sup>133</sup>:



Цвет незамещенных комплексов переходит от красного через оранжевый к желтому в ряду Co, Rh и Ir. Химические исследования указывают на наличие активного реакционного атома водорода в соединениях  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_6$  <sup>123</sup>:



В ИК спектрах комплексов  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_6$  содержатся полосы около  $1450\text{ см}^{-1}$ , приписываемые валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$ -связи в комплексах; характеристические полосы обусловленные колебаниями  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольца и полосы в области валентных колебаний алифатических  $\text{C}-\text{H}$ -связей <sup>131, 133</sup>. Однако, кроме того, спектры содержат интенсивные полосы около  $2750\text{ см}^{-1}$ , которые сдвигаются приблизительно на  $1/\sqrt{2}$  в соответствующих дейтерийсодержащих соединениях; они могут быть приписаны  $\text{C}-\text{H}$ -колебаниям:



Уилкинсон и сотрудники <sup>133</sup> полагают, что очень низкое значение частоты валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ -связи обусловлено пространственным или электростатическим взаимодействием одного из атомов водорода ( $\text{H}_\alpha$ )  $\text{CH}_2$ -группы  $\text{C}_5\text{H}_6$ , приближенного к атому металла (XX).

В соответствии с этим имеется заметное различие между метиленовыми атомами водорода  $\text{H}_\alpha$  и  $\text{H}_\beta$  в спектре протонного резонанса. Неожиданно то, что в 1-замещенных комплексах, содержащих  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CCl}_3$  и  $-\text{CHCl}_2$ -группы в качестве заместителя, по-видимому,  $\text{H}_\alpha$  атом находится ближе к металлу, чем  $\text{H}_\beta$  атом, который замещен, так как полоса при  $2750\text{ см}^{-1}$  в этих комплексах исчезает <sup>133</sup>.

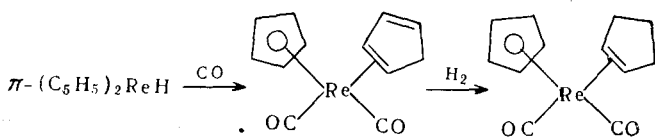
Аналогичные комплексы типа (арен) $\text{FeC}_5\text{H}_6$  были получены восстановлением  $\text{LiAlH}_4$  катионов  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\pi\text{-арен}))^+]$ , причем в качестве арена были взяты бензол и мезитилен <sup>75</sup>. Оба комплекса содержат в ИК спектрах интенсивную полосу валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}_\alpha$ -связи при низких значениях частоты.

Следует отметить, что структура, приписываемая этим комплексам железа, предполагает, что восстанавливается  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ , а не ареновое кольцо. Так как теперь известно (см. разд. XI), что координированные ареновые кольца также могут быть восстановлены гидридным ионом, то необходимо пересмотреть строение этих комплексов железа и дать им новую формулу, например,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_7$ .

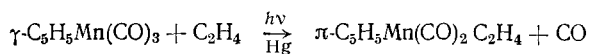
## VII. $\pi$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ- $\pi$ -ОЛЕФИНМЕТАЛЛКАРБОНИЛЫ

Первым комплексом этого класса было белое, устойчивое на воздухе соединение состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$ , полученное из  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$  и окиси углерода при  $100^\circ$  ( $250\text{ атм}$ ) <sup>134</sup>. Первоначально ему была дана формула комплексного гидрида состава  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{ReH}(\text{CO})_2\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$  <sup>134</sup>. Однако проведенные затем исследования ИК и ЯМР спектров <sup>135</sup> позволили при-

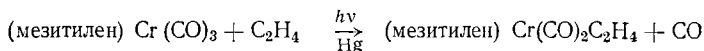
писать этому соединению формулу  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_6$ , в которой циклопентадиен координирован с атомом металла только одной из своих двойных связей. Свободная двойная связь может быть прогидрирована; при этом образуется аналогичный по строению циклопентеновый комплекс  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_8$  <sup>135</sup>



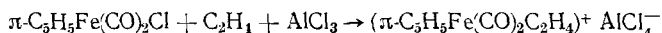
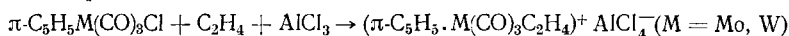
Безуспешными оказались попытки синтезировать эти и аналогичные комплексы прямым замещением при нагревании  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$  с соответствующими олефинами; СО-группы в циклопентадиенильных комплексах карбониллов металлов с трудом отщепляются под действием других лигандов. Недавно Фишер и сотрудники <sup>123</sup> показали, что замещение СО-групп в  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  бутадиеном и циклогекса-1,3-диеном протекает легко при умеренной температуре под действием УФ облучения и в присутствии ртути. Были получены устойчивые красные диамагнитные комплексы состава  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2$  (диен) и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})$  (диен). Оранжево-желтый комплекс с формулой  $\text{C}_5\text{H}_6\text{CrC}_4\text{H}_6(\text{CO})_2$  получен из  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3)_2$  и бутадиена в тех же условиях, однако он может оказаться и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_7$  (см. разд. XI). Этот препаративный метод, безусловно, будет дальше расширяться; особый интерес представляют сообщения <sup>123, 136</sup> о том, что этим методом получают комплексы, содержащие простейший моноолефин — этилен:



выход 1 %



Аналогичные комплексы были получены из  $\pi$ -циклопентадиенилкарбонилгалогенидов молибдена, вольфрама и железа с этиленом под давлением в присутствии хлористого алюминия <sup>137</sup>



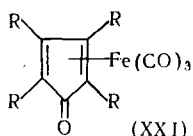
Катионы выделены в виде солей с анионами  $\text{PtF}_6^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ . ИК спектр  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$  содержит по крайней мере четыре сильных частоты валентных колебаний СО-групп вместо двух ожидавшихся для двух расположенных линейно и не находящихся в транс-положении СО-групп; возможно, что наличие этилена обуславливает отсутствие линейности в одной или обеих СО-группах <sup>136</sup>. Аналогичный эффект наблюдается в  $(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  (1,3- $\text{C}_6\text{H}_8$ -циклогекса-1,3-диен), который содержит три частоты валентных колебаний СО-групп вместо ожидаемых двух <sup>122</sup>. Небольшое отклонение от линейности одной из СО-групп наблюдалось при рентгеноструктурном исследовании (циклопентадиен)  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  <sup>111</sup>. При нагревании  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  с циклогептатриеном образуется  $\pi$ -тропилиевый комплекс состава  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}-\pi\text{-C}_7\text{H}_7$ , который парамагнитен и содержит один неспаренный электрон <sup>138</sup>. Эта реакция, вероятно, протекает через промежуточный комплекс  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})\text{C}_7\text{H}_8$ , который затем теряет СО и Н.

# VIII. КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ КЕТОНАМИ

## A. Комплексы с циклопентадиеноном

Циклопентадиенон и его производные, такие как тетрафенилциклопентадиенон (тетрациклон) образуют обширный ряд комплексов с металлами, которые заслуживают отдельного рассмотрения ввиду их поразительного сходства с циклопентадиенильными соединениями металлов. Многие из простейших циклопентадиенонов не могут быть выделены в свободном состоянии из-за их стремления к димеризации, и тот факт, что, несмотря на это, они образуют устойчивые комплексы с металлами, является примером стабилизации неустойчивых олефинов путем комплексообразования с металлами.

В 1955 г. Джонс, Уэлс и Уайтинг<sup>139</sup> реакцией  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с фенилацетиленом в присутствии карбонила никеля получили устойчивый желтый кристаллический комплекс, которому была дана формула  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2$ . В дальнейшем эта реакция была подробно исследована, независимо друг от друга, несколькими группами ученых<sup>140–146</sup>; на основании спектроскопических данных и исследования деструкции комплекса было показано, что в действительности это (2,5-дифенилциклопентадиенон) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (XXI)

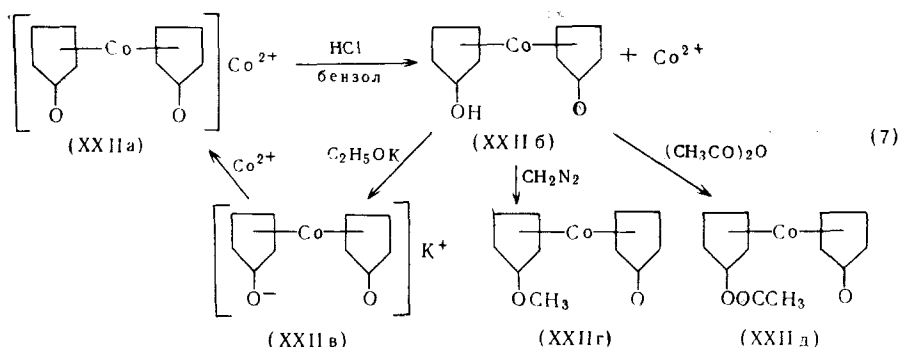


Следовательно, в этой реакции в момент комплексообразования олефиновый лиганд создается из более простых исходных веществ. Реакция замещенных ацетиленов с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  дает удобный путь синтеза замещенных циклопентадиенонжелезотрикарбониллов<sup>141</sup>. Первый член этого ряда (циклопентадиенон) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  получен реакцией  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с ацетиленом под давлением в полярных и неполярных растворителях<sup>75, 147, 148</sup>. Фотохимическая реакция  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с алкилацетиленами протекает несколько иначе, при этом получают замещенные хинонжелезокарбонилы. Некоторые арилзамещенные циклопентадиенон-железотрикарбонилы могут быть получены непосредственным взаимодействием  $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$  с соответствующим циклопентадиеноном, или с его димером, если он способен к обратимой диссоциации<sup>146</sup>. Обычно это желтые, устойчивые на воздухе, диамагнитные соединения, которые разлагаются при сильном нагревании, регенерируя кетон или продукты его димеризации. В их ИК спектрах присутствуют три интенсивные полосы валентных колебаний концевых СО-групп. Особый интерес представляет влияние координации с металлом на свойства кето-группы диенона. Найдено, что эти комплексы не дают характерных реакций на кето-группу и что частота валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$ -группы кетона смещается в результате координации с  $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  в область  $1600\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ <sup>141, 142, 146</sup>. Эти наблюдения говорят об уменьшении порядка связи в кето-группе при комплексообразовании в результате стремления пятичленного кольца сохранить свой ароматический секстет; к тому же, это способствует уменьшению отрицательного заряда на атоме металла (XXII).

Такие лиганды, как трифенилфосфин и трифенилфосфит, замещают одну СО-группу в циклопентадиенонжелезотрикарбонилах, не затраги-

вая органическую часть молекулы; при этом, например, образуются комплексы (тетрациклон)Fe(CO)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и (тетрациклон)Fe(CO)<sub>2</sub>P·(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>146</sup>. Такое поведение противоположно действию тех же лигандов на C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub><sup>81</sup>.

Реакция тетрациклона с различными карбонилами металлов описана довольно подробно<sup>146</sup>. Так, Mo(CO)<sub>6</sub> и тетрациклон при 160°, как и следовало ожидать, для сопряженной диеновой системы образуют желтый диамагнитный, устойчивый на воздухе комплекс (тетрациклон)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>. Ртутное производное карбонила кобальта Hg[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> дает темно-красный [(тетрациклон)Co(CO)<sub>2</sub>]Hg. При реакции карбонила кобальта и тетрациклона при 130—160° получается фиолетовый, устойчивый на воздухе комплекс состава (тетрациклон)<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>, который не разрушается при нагревании до 400°. Этот изумительный комплекс, как полагают на основании ряда приведенных реакций, является солью Co<sup>2+</sup>[Co·(тетрациклон)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (7):



На схеме (7) для наглядности опущены фенильные заместители. В этих комплексах полосы валентных колебаний кетонной CO-группы еще сильнее, чем в комплексах железа, сдвинуты в низкочастотную область (1480—1600 см<sup>-1</sup>), а их интенсивность значительно уменьшена. Это особенно справедливо в отношении солей (XXIIa) и (XXIIб), поляризация кетонной группы в которых очевидна благодаря присутствию катиона. Высказано предположение<sup>146</sup>, что этот комплексный анион кобальта лучше рассматривать как производное (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co.

Комплекс (XXIIб) не содержит полос OH-группы в ИК спектре, вероятно, из-за образования межмолекулярной или внутримолекулярной водородной связи. В производных (XXIIг) и (XXIIд) метильная и ацетильная группы связаны с атомом кислорода того кольца, которое ведет себя как ароматическая система, в то время как оставшееся кольцо аналогично кольцу в комплексах железа и дает полосу кетонной группы около 1600 см<sup>-1</sup>. Были также кратко описаны<sup>146</sup> изоэлектронные соединения [(тетрациклон)<sub>2</sub>Fe]<sup>2-</sup> и (тетрациклон)<sub>2</sub>Ni.

Фотохимическое взаимодействие π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>2</sub> с ацетиленами, такими как диметилацетилен и толан, приводит к получению с высокими выходами комплексов общей формулы π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(циклопентадиенон)<sup>149</sup>, оранжевых или красных кристаллических веществ, устойчивых на воздухе и обладающих значительной термической устойчивостью. Полоса поглощения C=O-связи кетонной группы в ИК спектре этого соединения находится при 1569 см<sup>-1</sup>, с HCl оно образует продукты присоединения состава 1:1; это указывает на значительную поляризацию кето-группы.

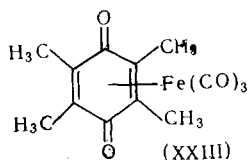
Дополнительным доказательством такой поляризации является существование гигроскопичного и легко растворимого в воде комплекса с тетраметилциклопентадиеноном. Проведенное недавно рентгеноструктурное исследование этого соединения показало, что длины С—С-связи в циклопентадиеноновом кольце по существу одинаковы (1,43 Å), а кетогруппа выведена из плоскости кольца в сторону, противоположную атому Со<sup>150</sup>.

Во всех описанных комплексах циклопентадиеновое кольцо выступает как донор четырех  $\pi$ -электронов, благодаря которым атом металла приобретает конфигурацию инертного газа.

### В. Комплексы других циклических ненасыщенных кетонов

В соответствии с теоретическими предположениями<sup>151</sup>, опубликованные до настоящего времени данные дают возможность предположить, что 6- и 7-членные циклические ненасыщенные кетоны менее склонны к комплексообразованию, чем циклопентадиеноны.

При фотоиндуцированном взаимодействии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с диметилацетиленом были выделены оранжевые кристаллы с эмпирической формулой  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot (\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3)_2$ <sup>152</sup>. В ИК спектре этого комплекса имеются частоты, соответствующие колебаниям концевых карбонильных групп, и две полосы в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , приписываемые колебаниям кетонного карбонила. При действии кислот на это соединение получается дуригидрохинон, а разложение на воздухе дает дурихинон; на этом основании ему была приписана структура (XXIII):




Аналогичные комплексы были получены, исходя из  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ; все они, по-видимому, значительно менее термически устойчивы и легче окисляются, чем комплексы циклопентадиенона.

Совсем недавно при реакции карбонила никеля и дурихинона в бензоле был получен красный кристаллический мономерный комплекс (дурихинон)<sub>2</sub>Ni<sup>153</sup>. Это вещество диамагнитно и содержит в ИК спектре полосу поглощения в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую кетонному карбонилу. По-видимому, оно представляет собой тетраэдрический комплекс с нульвалентным никелем; в то же время устойчивость к действию кислорода воздуха и разбавленным кислотам и ограниченная растворимость в органических растворителях весьма интересны для такого соединения. Эти комплексы очень чувствительны к наличию и природе заместителей в кольце.

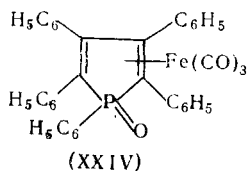
Комплекс трикарбонилжелеза с циклогептатриеном (тропоном) — один из продуктов реакции ацетилена с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в неполярных растворителях (см. разд. XII) — может быть получен нагреванием  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с тропеном до  $80^\circ$ <sup>154</sup>. Образуются красные кристаллы, которые существуют в двух модификациях, обладающих идентичными ИК спектрами. Неизвестно, все ли двойные связи семичленного кольца участвуют в комплексообразовании с атомом металла, или, как в (циклогептатриен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>91</sup>, есть одна свободная двойная связь.



### С. Комплексы гетероциклических ненасыщенных систем

Был описан ряд комплексов, содержащих олефиновую систему типа , где X — некоторая группа, не содержащая углерод. Пентафенилфосфол ( $X = \text{PC}_6\text{H}_5$ ) реагирует с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , при этом образуется

оранжевый комплекс, в котором атом металла связан координационной связью с атомом фосфора, и желтый комплекс, где металл связан с двумя двойными связями <sup>155</sup>. Когда донорная способность атома фосфора блокирована, как например, в пентафенилфосфолоксиде, координационная связь может возникать за счет двойных связей; в этом случае был выделен желтый комплекс (XXIV)



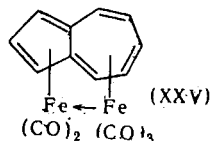
Аналогичные комплексы также были получены из тиофендиоксидов ( $X = \text{SO}_2$ ) и карбониллов железа <sup>146</sup>. Сам тиофен ( $X = \text{S}$ ), образующий ареновые комплексы с металлами VI группы  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$  <sup>156</sup>, с железом, по-видимому, не дает комплексов ни аренового, ни олефинового типа. При реакции тиофена с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  получен двухъядерный комплекс состава  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (см. разд. XII), причем в процессе реакции сера выделяется в виде сульфида железа <sup>157</sup>. Сообщение о получении аренового комплекса  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SFe}(\text{CO})_2$  <sup>74</sup> не следует принимать во внимание, хотя возможность образования такого комплекса требует дальнейших исследований.

### IX. АЗУЛЕНМЕТАЛЛКАРБОНИЛЫ И ПОДОБНЫЕ ИМ СОЕДИНЕНИЯ

Азулен имеет десять  $\pi$ -электронов, и поэтому трудно предсказывать стехиометрию его комплексов с металлами, исходя из простого подсчета электронов на основании правила эффективного атомного числа.

При продолжительном взаимодействии азулена с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  или с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в инертном растворителе получены два комплекса: а)  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$  — диамагнитное, темно-красное кристаллическое вещество, стабильное на воздухе, умеренно растворяющееся в полярных и хуже в неполярных органических растворителях <sup>74</sup>, <sup>158</sup>; б)  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Fe}_5 \cdot (\text{CO})_{13}$  — светло-коричневое твердое вещество, плохо растворимое почти по всех органических растворителях <sup>158</sup>. ИК спектры указывают на наличие мостиковых карбонильных групп; установлено также, что эти комплексы парамагнитны <sup>158</sup>.

Дипольный момент ( $3,97 D$ ), определенный для  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ , позволяет отдать предпочтение *цис*-конфигурации <sup>158</sup> (XXV):



Исследование ЯМР спектров высокого разрешения комплексов  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$  с азуленом, 1,3-дидейтероазуленом и 4,6,8-триметилазуленом показало, что, в противоположность свободным углеводородам, протоны или группы в положениях 1, 8 и 7 не эквивалентны протонам и группам в положениях 3, 4 и 5, т. е. молекула азулена в комплексах асимметрична относительно аксиальной плоскости, проходящей через  $\text{C}_2$ — $\text{C}_6$ . Это означает, что комплекс, полученный из симметрично замещенного азулена, имеет энантиоморфные формы, а комплекс, полученный из несимметрично замещенного азулена, имеет два геометрических изомера, каждый из которых энантиоморфен<sup>158</sup>. В случае комплекса (гвайазулен) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$  хроматографически были отделены друг от друга два геометрических изомера. Оба изомера дают исходный азулен при разложении и имеют почти идентичные ИК и УФ спектры, однако их спектры ЯМР и температуры плавления заметно отличаются. Попытки выделить каждый геометрический изомер в виде его энантиоморфного соединения с *d*-лактозой оказались безуспешными<sup>158</sup>.

Основываясь на рассмотрении этих комплексов с помощью метода молекулярных орбит, Браун<sup>159</sup> предположил, что группа  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  должна быть присоединена к пятичленному кольцу азулена, однако так как при этом в основу расчета была положена *транс*-конфигурация комплекса неизвестно, является ли это предположение обоснованным.

Комплексы других металлов с азуленами недостаточно глубоко исследованы физическими методами, главным образом из-за их плохой растворимости в органических растворителях. Взаимодействием  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с азуленами был получен ряд комплексов общей формулы (азулен) $\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ <sup>158, 160</sup>. Это черные, диамагнитные твердые вещества, слабо растворимые даже в полярных растворителях, дающие темно-красные растворы\*.

Неизвестно, как расположены атомы металла — *цис*- или *транс*-, однако была предложена *цис*-структура, которая удовлетворяет требованиям диамагнетизма. С  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  азулен дает диамагнитный желтый димерный комплекс, устойчивый на воздухе, эмпирической формулы (азулен)· $\text{Mn}(\text{CO})_3$ , который, вероятно, является продуктом замещения  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>158</sup>.

Несколько комплексов, родственных комплексам с азуленами, было получено при реакции некоторых полициклических углеводородов с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Так, тионафтен, который, подобно азулену, имеет 10  $\pi$ -электронов, дает оранжево-красный диамагнитный комплекс  $\text{C}_8\text{H}_6\text{SFe}_2(\text{CO})_5$ , который, по-видимому, подобен азуленовому соединению, однако отличается от него наличием только одного пика в спектре протонного резонанса в растворе<sup>119</sup>.

Аценафтилен, который имеет 12  $\pi$ -электронов, реагирует с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с образованием красно-фиолетового диамагнитного соединения  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Fe}_2 \cdot (\text{CO})_6$ , которое формально аналогично  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ <sup>119</sup>. Аналогия с  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  требует наличия двух свободных двойных связей, однако этот комплекс не гидрируется. Вероятно, среди комплексов полициклических углеводородов с металлами различие между «сэндвич»-комплексом и олефиновым комплексом становится менее ясным, чем в других случаях. Следует отметить, что как тионафтен, так и аценафтилен образуют также комплексы аренового типа (арен) $\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ). Инден интересен тем, что образует два типа соединений: комплекс с  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (металл присоединен к 6-членному кольцу)<sup>161</sup> и комплекс с  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  — [(инден) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ]<sub>2</sub> (металл присоединен к 5-членному кольцу)<sup>119</sup>.

\* Предварительное сообщение о парамагнетизме азуленового комплекса неправильно<sup>160</sup>.

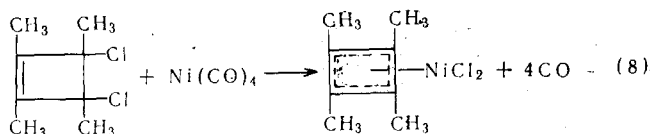
## Х. КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ЦИКЛОБУТАДИЕНОМ

В 1956 г. было отмечено, что циклобутadiен, который не удалось синтезировать классическими органическими методами<sup>162</sup>, может быть стабилизирован в виде комплекса с переходным металлом<sup>163</sup>. Экспериментальное подтверждение такого предсказания важно не только для этого отдельного случая, но и как часть общего вопроса стабилизации нестабильных олефинов образованием комплексов с металлами.

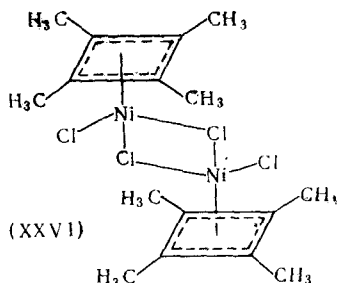
На основании теории молекулярных орбит, циклобутadiен имеет дважды вырожденную несвязующую орбиту симметрии  $e_{1g}$ , содержащую два неспаренных электрона; эта орбита пригодна для перекрывания с  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитами переходного металла, которые также имеют  $e_{1g}$ -симметрию (возможно, эти орбиты гибридизованы соответственно с  $p_x$  и  $p_y$ -орбитами). Выводы теории МО относились к гипотетическому комплексу  $C_4H_4MA_2$  ( $A$ =лиганд) и из них следовало, что 16-электронный комплекс, например,  $C_4H_4PdCl_2$ , должен быть устойчив для металлов в 2- или 3-валентном состоянии, тогда как 18-электронный комплекс должен быть стабилен для металлов в низшем валентном состоянии, например,  $C_4H_4Fe(CO)_3$ <sup>163</sup>. Некоторые реакции солей палладия и золота с ацетиленом были предположительно объяснены образованием комплекса с циклобутadiеном. В частности, предполагалось, что полимеризация ацетилена в неводных растворах цианида никеля в циклооктатетраен, а не в термодинамически более выгодный бензол, объясняется образованием промежуточного комплекса  $C_4H_4Ni(CN)_2$ , который затем дает  $C_8H_8$ .

### А. Тетраметилциклобутadiенникель (II) дихлорид

Осуществляя поиски теоретически предсказанного комплекса типа  $C_4H_4NiA_2$ , Криге и Шредер<sup>164, 165</sup> провели реакцию между 3, 4-дихлор-1, 2, 3, 4-тетраметилциклобутен-1-ом и карбонилем никеля; при кипячении в инертном органическом растворителе происходит замена всех четырех СО-групп карбонила и получается красно-фиолетовый диамагнитный комплекс эмпирической формулы  $C_8H_{12}NiCl_2$  (8).

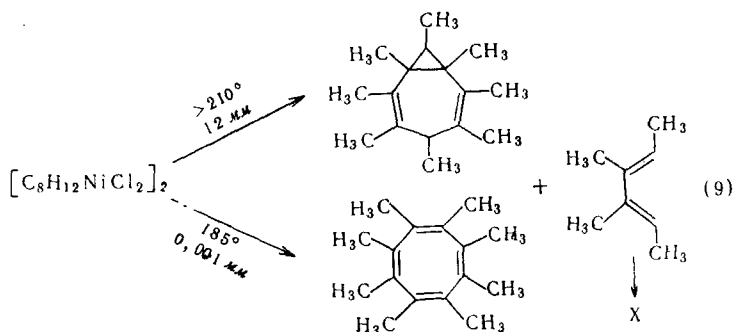


Этот комплекс нерастворим в неполярных органических растворителях, умеренно растворим в полярных, таких, как ацетон, и хорошо — в хлороформе и хлористом метиле. Относительная простота ИК спектра этого комплекса, наличие только одного сигнала в спектре протонного резонанса, образование 3,4-дигидрокси-1,2,3,4-тетраметилциклобутена-1 при разложении комплекса водным раствором нитрата натрия — все это свидетельствует о наличии в нем метилзамещенного циклобутadiенового кольца<sup>165</sup>; полное подтверждение структуры было получено при рентгеноструктурном исследовании<sup>166</sup>. Этот комплекс, однако, обладает некоторыми неожиданными свойствами: он образует продукт присоединения с хлороформом, а его молекулярный вес в бромформе в 10 раз больше молекулярного веса мономера<sup>165</sup>. Рентгеноструктурное исследование показало, что в твердом состоянии молекула  $C_8H_{12}NiCl_2$  образует димер (XXVI):



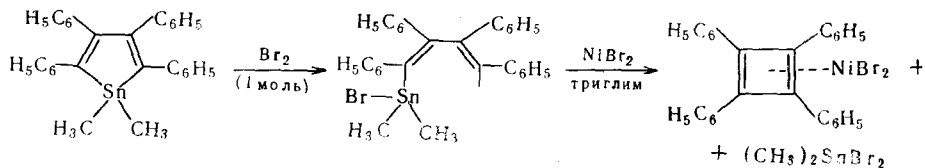
По-видимому, взаимодействие с хлороформом отражает тенденцию 5-координационного никеля (II) использовать свою свободную *p*-орбиту для связи с различным лигандами; подобное поведение было отмечено в случае  $\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4^+$  <sup>167</sup>. Примечательно также, что никелевый комплекс легко растворяется в воде с сохранением циклобутadiенового кольца, причем получается ярко-красный раствор, обладающий электропроводностью. Это, по-видимому, можно объяснить содержанием в растворе ионов следующего вида:  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  <sup>165</sup>.

Ниже приводится схема термического разложения никелевого комплекса (9):



Продукты разложения легко могут получаться из промежуточно образующегося неустойчивого тетраметилциклобутadiена. Вероятно, получающийся в этой реакции тетраметилбутadiен возникает в результате отрыва водорода от промежуточно образующихся продуктов; известно, что бутadiен обычно получают в результате реакции высокотемпературного элиминирования, включающей в качестве промежуточной стадии образование циклобутadiена <sup>162</sup>.

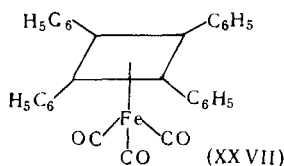
Недавно был получен тетрафенилциклобутadiенникельдибромид двумя последовательными реакциями <sup>168</sup> (10):



Этот комплекс по свойствам подобен тетраметильному производному.

### В. Тетрафенилциклобутadiенжелезотрикарбонил

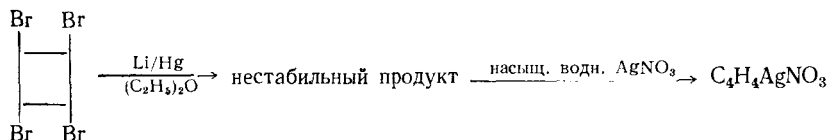
Тетрафенилциклобутadiенжелезотрикарбонил был получен с очень низким выходом при реакции  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с толаном в инертном растворителе в виде ярко-желтого твердого вещества с т. пл.  $234^\circ$ <sup>141</sup>. Более высокий выход был получен в реакции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с ацетиленом при высокой температуре. Этот комплекс относительно термически устойчив, возгорается в вакууме без разложения при  $180^\circ$ . Восстановление его  $\text{LiAlH}_4$  дает 1,2,3,4-тетрафенилбутadiен, а натрием в жидком аммиаке — 1,2,3,4-тетрафенилбутан; химическое исследование показало отсутствие свободных двойных связей. Все эти данные соответствуют, правда, не очень убедительно, комплексу тетрафенилциклобутadiена с карбонилем железа. Рентгеноструктурное исследование ясно показало наличие циклобутadiеновой части (XXVII):



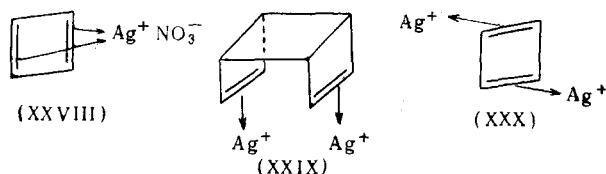
CO-группы обладают тригональной симметрией; фенильные группы выходят из плоскости кольца и направлены в сторону, противоположную  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -группе<sup>169</sup>.

### С. Комплекс нитрата серебра с циклобутadiеном

Этот комплекс является единственным до сих пор полученным веществом, которое, как полагают, содержит незамещенный циклобутadiен<sup>170, 171</sup>:



Промежуточный продукт содержит ртуть и не содержит галоида; он, вероятно, является комплексом ртути с циклобутadiеном. Комплекс циклобутadiена с серебром — белое кристаллическое вещество, которое можно перекристаллизовать из этанола. Не говоря уже о структуре, содержащей координационно связанный циклобутadiен (XXVIII), необходимо для этого соединения рассматривать возможность структуры (XXIX), в которой два иона серебра связаны с димером циклобутadiена, образующимся в результате реакции циклоприсоединения:



ИК спектр комплекса относительно прост. Полагают, что наиболее вероятна цепочечная структура (XXX), хотя нельзя полностью исключить и структуру (XXVIII), при этом вряд ли следует считать, что циклобутадиеновое кольцо совершенно симметрично<sup>172</sup>. Спектр этого соединения резко отличен от спектра комплекса серебра с циклооктатетраеном.

Промежуточно образующееся нестабильное ртутное соединение не реагирует ни с карбонилем никеля, ни с хлоридом никеля, однако с ацетатом никеля в диоксане был получен циклооктатетраен с выходом 12%, хотя никакого комплекса с никелем выделить не удалось<sup>173, 174</sup>. Это дает некоторые доказательства правильности гипотезы, объясняющей синтез циклооктатетраена по Реппе через промежуточное образование циклобутадиена.

Вероятно, чрезвычайная подвижность атомов водорода делает циклобутадиен нестабильным даже в том случае, когда он присоединен к атому металла; он может быть устойчивым в виде комплекса только тогда, когда 4 атома водорода кольца замещены алкильными или арильными группами. В связи с этим можно отметить заметное нежелание  $C_8H_{12}NiCl_2$  давать октаметилциклооктатетраен<sup>165</sup>.

## XI. «ЕНИЛЬНЫЕ» КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

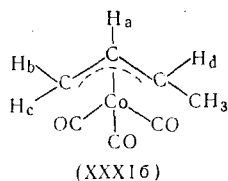
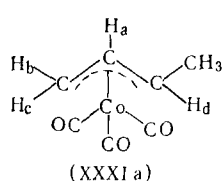
Работы, рассмотренные в предыдущих разделах, показывают, что сопряженные ди- и триолефины являются донорами 4 или 6  $\pi$ -электронов за счет перекрывания делокализованных  $\pi$ -орбит олефина соответствующими орбитами металла. Таким путем образуется ряд комплексов, особенно многоядерных, которые можно рассматривать как продукты замещения олефинами соответствующих карбониллов металлов; при этом каждая двойная связь замещает одну СО-группу. Комплексы сопряженных олефинов с металлами сходны, с одной стороны, с  $\pi$ -циклопентадиенильными и  $\pi$ -ареновыми комплексами металлов, с другой стороны, с комплексами моноолефинов и несопряженных диолефинов. Фактически термин « $\pi$ -комплекс» часто используют для обозначения целой гаммы циклопентадиенильных, ареновых и олефиновых комплексов переходных металлов.

Исходя из этого, непонятно, почему число  $\pi$ -электронов, подаваемых олефином атому металла, должно ограничиваться 2, 4 или 6; на самом деле сейчас известен ряд комплексов, в которых олефин отдает 3 и 5  $\pi$ -электронов. Весь имеющийся экспериментальный материал заставляет предполагать, что здесь, так же как в случае сопряженных диенов, в образовании связи с атомом металла участвуют электроны, расположенные на делокализованных орбитах, охватывающих все атомы углерода. Комплексы такого типа, в которых 3 и 5  $\pi$ -электронов подаются от олефина к атому металла, принято называть «енильными» комплексами. С другой стороны, «енильные» комплексы можно рассматривать как системы, в которых олефин переносит свой формальный отрицательный или положительный заряд на атом металла и подает ему 4 или 6  $\pi$ -электронов. Эти определения лучше всего могут быть проиллюстрированы на конкретных соединениях.

### А. Аллилкобальттрикарбонил и подобные ему соединения

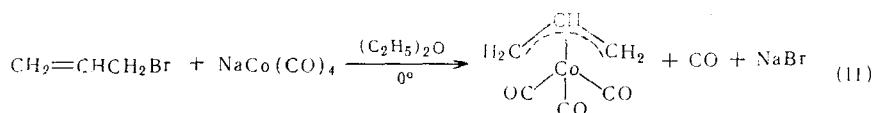
Первым примером «енильного» соединения является красно-коричневая жидкость состава  $C_4H_7Co(CO)_3$ , полученная при взаимодействии  $Co(CO)_4H$  с бутадиеном<sup>175</sup>. Найдено, что это вещество диамагнитно и мономерно; в нем отсутствует связь металл — водород, как в исходном гидриде. Подробное исследование<sup>176–179</sup> показало, что в этой реакции по-

лучаются два изомерных комплекса, причем менее стабильный изомер превращается при нагревании в более стабильный. Спектры протонного резонанса показали, что изомеры имеют строение, представленное формулами (XXXIa) и (XXXIб), причем XXXIa более стабильно<sup>179</sup>. Две



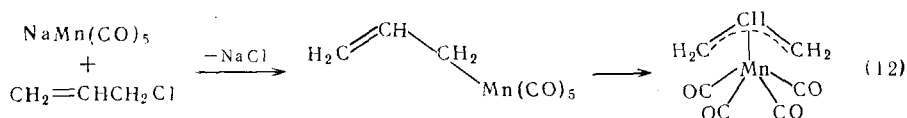
алленовые C—C-связи эквивалентны, а 4 протона и метильная группа, как полагают, приблизительно копланарны. Таким образом, этот комплекс может быть назван 1-метилаллилкобальттрикарбонил; аллильная группа может рассматриваться как донор 3 π-электронов.

Незамещенный аллилкобальттрикарбонил был получен в виде низкоплавкого желтого кристаллического вещества по следующей реакции<sup>177, 178, 180</sup> (11):



Этот комплекс также диамагнитен, а его спектр протонного резонанса имеет 3 пика, интенсивности которых относятся как 2 : 2 : 1. Две метиленовые группы эквивалентны, но атомы водорода в каждой группе различны, причем один расположен ближе к атому кобальта, а другой — удален от него. Этот комплекс реагирует с трифенилфосфином с образованием стабильного продукта замещения, который все же содержит координированную аллильную группу:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Механизм образования аллилкобальттрикарбонила и родственных соединений представляет значительный интерес в связи с предполагаемым механизмом оксо-синтеза (гидроформилирования)<sup>11, 181–185</sup>.

π-Аллильные комплексы марганца исследованы менее тщательно, чем их кобальтовые аналоги, хотя имеются указания, что как σ-, так и π-связанные комплексы марганца должны быть более стабильны. При реакции  $\text{NaMn}(\text{CO})_5$  с хлористым аллилом с высоким выходом получен желтый жидкий (σ-аллил) $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , который при нагревании под уменьшенным давлением даст желтый кристаллический (π-аллил) $\text{Mn}(\text{CO})_4$ <sup>178, 186</sup> (12):

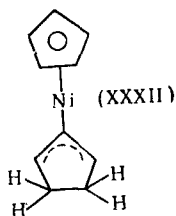


В ИК спектре σ-комплекса содержится частота  $1617 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям свободной C=C-группы, а ЯМР спектр этого соединения совпадает со спектром аллилбромид. С другой стороны, π-аллильный комплекс имеет слабую полосу поглощения в области

1560  $\text{см}^{-1}$ , которая принадлежит колебаниям связанной  $\text{C}=\text{C}$ -группы, а его ЯМР спектр очень похож на спектр аллилкобальттрикарбонила. Недавно были получены несколько замещенных  $\pi$ -аллильных комплексов марганца<sup>178</sup>. Все имеющиеся данные дают возможность предполагать, что аллильный радикал  $\text{C}_3\text{H}_5$  способен к образованию комплексов с металлами, в которых имеет место образование делокализованной связи, как в  $\pi$ -циклопентадиенильных соединениях металлов. Вероятно, аллильный радикал дает 3 $\pi$ -электрона атому металла. Можно считать, что связь образована аллиланионом  $(\text{C}_3\text{H}_5)^-$ , который дает 4  $\pi$ -электрона атому металла. Обе точки зрения безусловно эквивалентны.

Признание возможности делокализованной связи переходного металла с трехчленной углеродной цепью привело к пересмотру некоторых других комплексов металлов с олефинами. При реакции карбонила никеля с циклопентадиеном выделяются темно-красные кристаллы состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Ni}$ <sup>187</sup>. Этот комплекс мономерен и диамагнитен, Фишер и Вернер<sup>187</sup> приписали ему структуру диолефинового комплекса с нульвалентным тетраэдрическим никелем  $(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Ni}$ , аналогичную карбонилу никеля. Структура этого комплекса за последнее время была пересмотрена, независимо друг от друга, различными группами исследователей<sup>188–192</sup>.

В настоящее время это вещество рассматривается как  $\pi$ -циклопентадиенил- $\pi$ -циклопентенилникель,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$  (XXXII), в котором циклопентенильный радикал выступает как донор трех  $\pi$ -электронов, подобно аллильному радикалу



Основания для пересмотра структуры были получены главным образом из спектра протонного резонанса, который содержит острый пик, однозначно приписываемый пяти эквивалентным протонам  $\pi$ -циклопентадиенильного кольца, наряду с пиками трех олефиновых и четырех алифатических протонов циклопентенильного кольца<sup>188, 189, 191</sup>. Был проведен встречный синтез этого комплекса обработкой безводного бромида никеля смесью  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  и циклопентенилмагнийбромида<sup>188</sup>. Первоначальный метод получения представляет интерес, так как он показывает, что в реакциях карбониллов металлов с олефинами всегда следует учитывать возможность увеличения или уменьшения числа атомов водорода (см. также раздел III, С и III, Е).

Здесь следует отметить, что описаны аналогичные комплексы палладия, содержащие аллильную и циклогексенильную группы; они рассматриваются в обзоре Дойла<sup>6</sup>. Кроме того, совсем недавно, при взаимодействии карбонила никеля с бромистым аллилом, был получен димерный  $\pi$ -аллилникельбромид  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ <sup>193</sup>. Этот комплекс, вероятно, содержит  $\pi$ -аллильные группы и мостиковые атомы брома; при реакции его с  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  получен мономерный  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni} \cdot \pi\text{-C}_3\text{H}_5$ , аналогичный  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$ <sup>178, 193</sup>. Вполне возможно, что комплексы хрома  $(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$  и  $(\text{C}_5\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6$  (см. разд. VII) могут оказаться комплексами состава  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_7$  и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_7$ .

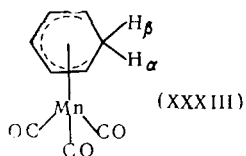


### В. Циклогексадиенилмарганецтрикарбонил и подобные ему соединения

Наилучшим примером делокализованной связи металла с пятичленным кольцом служат цикlopentadiенильные производные металлов; однако в настоящее время известен ряд комплексов металлов с олефинами, которые также содержат связь металла с псевдо-пятичленным кольцом.

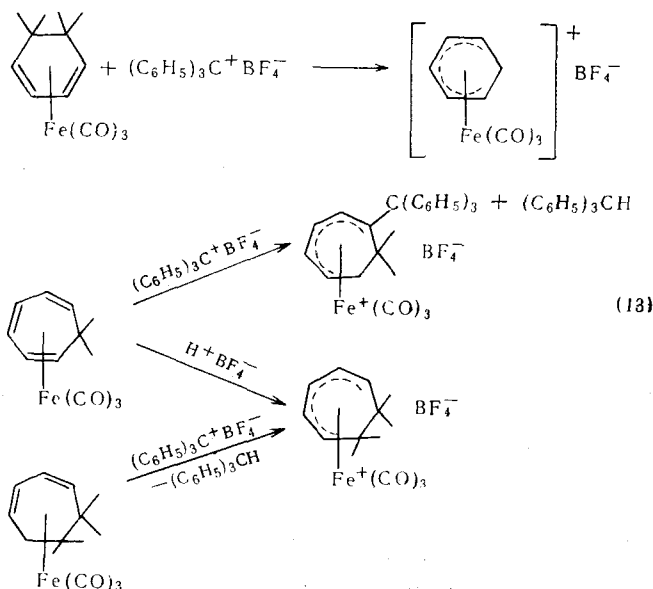
Циклогексадиен-1,3 реагирует с карбонилем марганца с образованием желтого устойчивого диамагнитного комплекса; он неожиданно оказался циклогексадиенилмарганецтрикарбонилем  $C_6H_7Mn(CO)_3$ <sup>194</sup>. Карбонилы железа, кобальта и молибдена также реагируют с циклогексадиеном-1,3, но, в отличие от карбонила марганца, они образуют комплексы, в которых группа  $C_6H_8$  остается неизменной. Вероятно, выделяющийся при реакции карбонила марганца водород восстанавливает часть циклогексадиена в циклогексан. Этот комплекс получен также восстановлением  $NaBH_4$  катиона  $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$  в водном растворе; это удобный метод получения замещенных комплексов<sup>194</sup>. По-видимому, связь осуществляется за счет перекрытия орбит металла и  $\pi$ -орбит, делокализованных между пятью углеродными атомами кольца; примечательно, что физические свойства  $C_6H_7Mn(CO)_3$  очень сходны с физическими свойствами  $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$ . ИК спектр содержит полосу валентных колебаний C—H-связи в области низких частот ( $2800\text{ см}^{-1}$ ); вероятно, она принадлежит паре метиленовых атомов водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ , так же, как в соединениях типа  $\pi-C_5H_5MnC_5H_6$  (разд. VI).

Спектр протонного резонанса этого соединения находится в соответствии со структурой (XXXIII)<sup>194</sup>



Возможно, что в свете этих результатов, комплекс, получаемый при восстановлении гидридом бора катиона  $[\pi-C_6H_6Fe\pi-C_5H_5]^+$ , которому приписана формула  $\pi-C_6H_6FeC_5H_7$ <sup>75</sup>, должен быть  $\pi-C_5H_5FeC_6H_7$ .

Очевидно, другой возможный путь получения циклогексадиенильных комплексов заключается в отщеплении гидрид-иона циклогексадиеновых комплексов подобно тому, как  $\pi$ -тропилиевый комплекс  $\pi-C_7H_7Mn(CO)_3^+$  получается из (циклогептатриен)- $Mn(CO)_3$ <sup>114</sup>. Взаимодействие (циклогексадиен-1,3) $Fe(CO)_3$  и (циклогептadiен-1,3) $Fe(CO)_3$  с борфторидом трифенилметила дает трифенилметан и катионы циклогексадиенил- и циклогептadiенилжелезотрикарбониллов,  $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+BF_4^-$  и  $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+BF_4^-$ <sup>92, 195</sup>. Первый из них изоэлектронен  $C_6H_7Mn(CO)_3$ . Катион  $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$  можно также получить присоединением иона водорода к циклогептатриенжелезотрикарбонилу; для этого используются безводные  $HCl$ ,  $HBr$  или  $HBrF_4$ , катион может быть выделен либо в виде тетрахлорферрата, либо — борофторида<sup>91, 92</sup>. Эта реакция ясно показывает, что (циклогептатриен) $Fe(CO)_3$  имеет свободную двойную связь, которая может протонироваться (разд. III, С). Ряд реакций этих комплексов приведен ниже (13):



Опубликовано сообщение, что катион  $\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3^+$  реагирует с йодид-ионом с образованием комплекса  $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2$ <sup>92</sup>, однако не ясно, содержит ли этот комплекс долгожданный катион  $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ , или йод ковалентно связан с атомом железа.

Представляет интерес взаимодействие  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  с безводными кислотами, поскольку есть сообщения о растворимости других диолефиновых комплексов карбонила железа (например, комплексов бутадиена и циклооктатетраена) в концентрированной серной кислоте без разложения и выделения их неизменными при разбавлении<sup>71, 81</sup>. Спектр протонного резонанса циклогептатриенжелезотрикарбонила в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  четко показывает наличие  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ; показано также, что в растворе  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  присутствует катион  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ <sup>196</sup>. Вполне возможно, что протонирование олефиновых комплексов — обычное явление; протон может присоединяться либо к «свободной» двойной связи, либо к атому переходного металла<sup>197</sup>.

## ХИ. РЕАКЦИЯ КАРБЕНИЛОВ МЕТАЛЛОВ С АЦЕТИЛЕНОМ

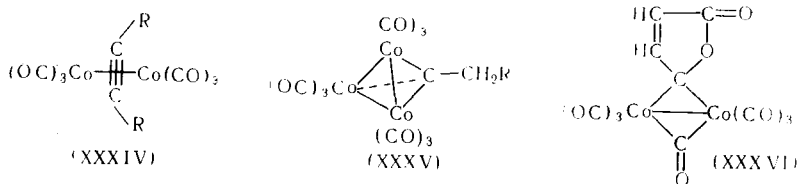
В этом разделе рассматриваются реакции, в которых олефин, необходимый для образования комплекса с металлом, синтезируется в процессе реакции из более простых исходных веществ. Наиболее известная из них — взаимодействие карбенилов металлов с ацетиленами, которое впервые было исследовано Реппе с сотрудниками и имеет огромное значение в органическом синтезе<sup>198</sup>.

Хотя типы комплексов, которые образуются при взаимодействии карбенилов металлов с ацетиленом, почти безгранично разнообразны, можно отметить две основные тенденции: либо ацетилен, входящий в комплекс, остается неизменным, т. е. тройная связь, хотя и несколько видоизмененная в результате координации с атомом металла, все же присутствует в комплексе, либо, с другой стороны, две или более молекул ацетилена сочетаются, часто кроме того с несколькими СО-группами, образуя циклический олефин, например, циклобутадиен, цикlopentadiенон или хинон, которые связываются с атомами переходного металла.

### А. Ацетиленметаллкарбонилы

Карбонил кобальта реагирует с большим числом ацетиленов при комнатной температуре, причем получаются красные или фиолетовые диамагнитные комплексы общей формулы  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$ <sup>199, 200, 201</sup>. Молекулы ацетилена замещают две мостиковые CO-группы в  $Co_2(CO)_8$ , поскольку в ИК спектрах этих соединений нет частот, характерных для мостиковых CO-групп. (Ср. реакцию  $Co_2(CO)_8$  с диолефинами, разд. V, в которой мостиковые карбонилы сохраняются). В спектре нет также поглощения, характерного для  $C\equiv C$ -группы. Довольно высокий дипольный момент (2,1 D) комплекса с дифенилацетиленом исключает симметричную структуру<sup>200</sup>. Рентгеноструктурное исследование этого комплекса показало, что молекула толана расположена над осью Co—Co и находится почти под прямым углом к ней<sup>202</sup>. Вероятно, ацетилен использует свои дважды вырожденные  $p_x$  и  $p_y$ -орбиты, которые взаимноперпендикулярны, для связи с двумя атомами металла (XXXIV). В теоретических исследованиях<sup>203</sup> подчеркивалась важность связи металл—металл в этих комплексах. Кратко упоминается о получении комплексов состава  $Co_4(CO)_{10}RC_2R'$ , производных  $Co_4(CO)_{12}$ <sup>142</sup>. Реакция  $Co_2(CO)_8$  с ацетиленами — одна из немногих реакций замещения этого типа, кинетика которых изучена<sup>204</sup>.

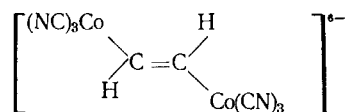
При действии кислот на комплексы типа  $(RC_2H)Co_2(CO)_6$ , в которых ацетилен имеет  $\alpha$ -водород, образуются новые трехядерные комплексы общей формулы  $Co_3(CO)_9(RC_2H)H$ <sup>205</sup>. В одной из последних работ предполагается, что это вещество не относится ни к ацетиленовым, ни к олефиновым комплексам, а содержит  $\sigma$ -связи металл—углерод (XXXV)<sup>206</sup>



При обработке окисью углерода под давлением комплексы типа  $Co_2(CO)_6(RC_2R')$  переходят в новый тип комплексов общей формулы  $Co_2(CO)_9(RC_2R')$ <sup>207</sup>; химическое<sup>207</sup> и рентгеноструктурное<sup>208</sup> исследования показали, что их нельзя отнести ни к ацетиленовым, ни к олефиновым комплексам; оказалось, что они содержат лактонное кольцо, связанное с одной из мостиковых карбонильных групп в  $Co_2(CO)_8$  (XXXVI). Образование таких комплексов важно с точки зрения механизма синтеза янтарной кислоты и хемосорбции ацетилена. Более подробные сведения и ссылки на литературу можно получить в<sup>11</sup>.

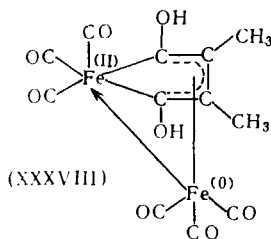
Ряд комплексов общей формулы  $[\pi-C_5H_5Ni]_2RC_2R'$ , которые полностью аналогичны комплексам  $[Co(CO)_3]_2RC_2R'$ , может быть получен либо замещением мостиковых карбонильных групп в  $[\pi-C_5H_5Ni(CO)]_2$  ацетиленом<sup>209, 210</sup>, либо прямой реакцией никелецена с ацетиленом<sup>211</sup>. Фторацетилены ведут себя также<sup>199</sup>. В большинстве случаев это зеленовато-черные диамагнитные твердые вещества; содержащийся в них ацетилен связан мостиковой связью с двумя  $\pi-C_5H_5Ni$ -группами. Следует заметить, что хотя  $Co_2(CO)_8$ ,  $[\pi-C_5H_5Ni(CO)]_2$  и  $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  содержат каждый по две мостиковые карбонильные группы, комплекс железа, по-видимому, не дает соединений с ацетиленами. Считается, что в  $Co_2(CO)_8$  и  $[\pi-C_5H_5Ni(CO)]_2$  мостиковые CO-группы не копланарны с атомами металла, так что они имеют валентные координационные места,

к которым первоначально может присоединяться молекула ацетилена. В  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  мостиковые СО-группы копланарны с атомами металла и не имеют вакантных координационных мест<sup>208, 210</sup>. Взаимодействие  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$  с дифенилбутadiеном приводит к двум продуктам:  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}]_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$  и  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}]_4\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , соответствующих координации одной или двух тройных связей диена<sup>209</sup>. Используя тот же самый диен, можно получить смешанные комплексы металлов: железа и никеля, никеля и кобальта<sup>209</sup>. Комплексы железа, аналогичные  $(\text{RC}_2\text{R}')\text{Co}_2(\text{CO})_6$  и  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}]_2\text{RC}_2\text{R}'$ , рассматриваются в разд. XII, С. Предполагается, что ацетилен является мостиковой группой в комплексе  $2\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученном пропусканием ацетилена в раствор цианида кобальта(II). Для этого аниона предполагается структура (XXXVII):



### В. Комплекс Реппе — Веттера, $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$

В 1953 г. Реппе и Веттер<sup>147</sup> при взаимодействии ацетилена с щелочным раствором гидроксида карбонила железа при повышенных температуре и давлении выделили желтый кристаллический комплекс  $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$ . Более поздние работы<sup>212, 213</sup> показали, что активной формой карбонила железа в этой реакции является анион  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ . Реппе и Веттер не высказали предположений о возможном строении комплекса; они отметили лишь его кислотные свойства.  $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$  и аналогичные комплексы, полученные из замещенных ацетиленов, были более детально изучены двумя группами исследователей независимо друг от друга<sup>212, 213, 214</sup>. Хотя у обеих групп исследователей были различные догадки относительно структуры  $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$ , вопрос не был решен полностью, как это часто бывает в этой области химии, до тех пор, пока не было проведено рентгеноструктурное исследование. Структура комплекса диметилацетилена<sup>215, 216</sup> представлена схематически формулой (XXXVIII).

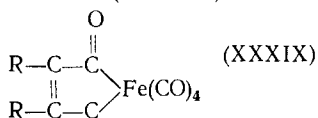


Следует отметить, что определение этой структуры не только решает эту частную задачу, но также прокладывает путь для интерпретации других реакций карбонила железа с ацетиленами, рассматриваемых в других разделах. Ацетиленовое звено в этих комплексах образует пятичленное кольцо с двумя СО-группами и группой  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , а эта диеновая система координируется с другой группой  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

Подачей неподеленной пары электронов от второго атома железа в первом достигается конфигурация инертного газа. Длины связей  $\text{C}-\text{C}$  в координированной диеновой системе практически равны друг другу (1,42 Å), так же как в (бутадиен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$  (тетраметилциклопентадиеноне). Расстояние между атомами железа (2,49 Å) сходно с расстоянием в  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  и  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ . Оба атома железа заметно

отличаются как по формальной валентности (0 и 2), так и своей стереохимией.  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -группа с нульвалентным атомом железа практически не отличается от такой же группы в (бутадиен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , тогда как координация вокруг двухвалентного атома железа является четырехугольной пирамидой<sup>216</sup>.

Интересно, что при действии кислого водного раствора  $\text{FeCl}_3$  комплекс  $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$  разрушается, причем сохраняется  $\sigma$ -связь  $\text{Fe}-\text{C}$  и мигрирует одна  $\text{CO}$ -группа<sup>217</sup>. Получающееся вещество является алкильным производным гидрида карбонила железа (XXXIX):



Было проведено качественное рассмотрение  $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$  методом МО<sup>218</sup>.

### С. Взаимодействие додекакарбонила железа с дифенилацетиленом

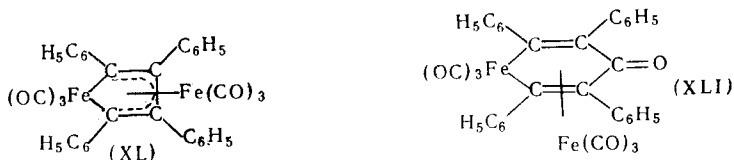
Реакция  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с толаном в инертном неполярном растворителе, которая была тщательно изучена независимо друг от друга двумя группами исследователей<sup>141, 142, 219, 220</sup>, приводит к смеси шести металлоорганических комплексов, которую можно разделить хроматографически или фракционированной кристаллизацией. В них максимально содержится две молекулы толана на молекулу комплекса, кроме того, всегда образуются небольшие количества гексафенилбензола и тетрациклона, возникающие в результате тримеризации толана и разложения комплексов. Ниже суммируются результаты исследования структуры этих комплексов.

1.  $\text{Fe}(\text{CO})_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2]_2$ . Рентгеноструктурное исследование<sup>169</sup> показало, что это комплекс трикарбонила железа с тетрафенилциклобутадиеном (см. разд. X, В).

2.  $\text{Fe}(\text{CO})_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2]_2$ . Это (тетрациклон) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , что было доказано выделением тетрациклона при термическом разложении этого соединения и встречным синтезом его из  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  и тетрациклона.

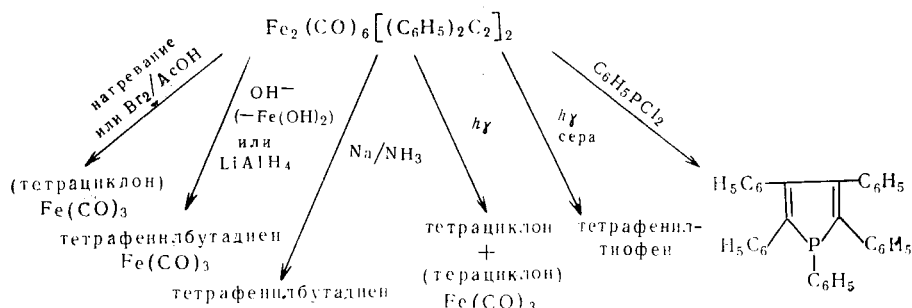
3.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2]$ . Предполагается, что этот комплекс, образующийся с незначительным выходом, является истинным ацетиленовым комплексом типа  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}_2\text{R}')$ .

4.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2]_2$ . Этот оранжевый комплекс, строение которого представлено формулой (XL), является главным продуктом реакции; он почти полностью идентичен комплексу Реппе и Веттера (см. разд. XII, В):



5.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2]_2$ . Предполагается, что это вещество имеет структуру (XLI). Подтверждением этого является выделение тетрафенилпарахинона с небольшим выходом при обработке комплекса  $\text{LiAlH}_4$ , натрием в жидком аммиаке<sup>141</sup> или разбавленной азотной кислотой<sup>220</sup>. Однако почти во всех термических или фотохимических реакциях разложения главным продуктом реакций является тетрациклон или его комплекс с трикарбонилем железа, по-видимому, образующиеся в результате

разрушения 6-членного кольца, содержащего  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  в качестве гетерогруппы. Это согласуется с общими наблюдениями, что 6-членные ненасыщенные кетоны менее устойчивы, чем 5-членные (разд. VIII, В).



6.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_8[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2]_2$ . Этот комплекс реагирует с трифенилфосфин, при этом получается известное вещество  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2]_2$  и  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ; при его восстановлении образуется 1,2,3,4-тетрафенилбутан и (1,2,3,4-тетрафенилбутадие)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . ИК спектр содержит частоты мостиковых CO-групп; однако точная структура неизвестна.

#### Д. Взаимодействие карбониллов железа с фенилацетиленом

В 1960 г. появилось сообщение, что при взаимодействии  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с фенилацетиленом образуются по крайней мере семь различных металлоорганических комплексов, не считая органических продуктов, таких, как 1,2,4-трифенилбензол<sup>221</sup>; однако опубликовано очень мало сведений о строении этих комплексов.

Желтый комплекс  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H})_2$  идентичен комплексу, полученному впервые реакцией  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с фенилацетиленом в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_6$  (разд. VIII, А); впоследствии он оказался (2,5-дифенилциклопентадиенон)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>140, 141, 143, 145, 222</sup>. Возможны три изомера дифенилциклопентадиенона, однако всегда образуется только один 2,5-изомер, т. е. образование кольца стереоспецифично.

Комплекс  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H})_2$ , несомненно, имеет строение дифенилацетиленового аналога.

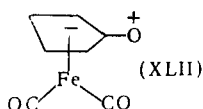
Уже отмечалось (разд. VIII, В), что диметилацетилен при реакции с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  дает комплекс (дурохинон)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>152</sup>, содержащий 6-членное кольцо, тогда как толан образует в этих условиях почти исключительно 5-членные кольца.

#### Е. Взаимодействие карбониллов железа с ацетиленом

Реппе и Веттер<sup>147</sup> впервые исследовали взаимодействие  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и ацетилена в водном спирте под давлением, причем продуктами реакции были этилакрилат, гидрохинон и желтый комплекс состава  $\text{FeC}_{11}\text{H}_7\text{O}_5$ , который легко разлагается горячей водой или разбавленными кислотами, образуя гидрохинон, и второй комплекс состава  $\text{FeC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ . После обработки основанием и последующего мягкого окисления получен третий комплекс  $\text{FeC}_7\text{H}_4\text{O}_3$ , которому была приписана в 1956 г.<sup>163</sup> формула комплекса циклобутадиена  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

Двумя группами исследователей на основании сравнения ИК-спектров комплекса  $\text{FeC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  со спектрами комплексов с циклопентадиеноном было установлено, что  $\text{FeC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  является (циклопентадиенон)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>75, 148</sup>. Он растворим не только в полярных органических

растворителях, но и в воде, по-видимому, вследствие повышенной полярности кето-группы (разд. VIII, А). Обе группы исследователей<sup>75, 148</sup> считают, что комплекс  $C_7H_4O_3Fe$  является (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_2$ , в котором циклопентадиенон формально является донором шести  $\pi$ -электронов. Химические доказательства этого предположения приведены Вайссом, Мерени и Хюбелем<sup>148</sup>. Этот комплекс присоединяет под давлением одну молекулу окиси углерода, вновь образуя (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_3$ , а с трифенилфосфином дает (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_2[P(C_6H_5)_3]$ , идентичный продукту, полученному непосредственным замещением (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_3$ . На самом деле эти наблюдения неоднозначны, принимая во внимание известную подвижность окиси углерода, присоединенной к переходному металлу, и известную тенденцию к образованию комплексов с пятичленными кольцами. Однако в ИК спектре имеется полоса  $1567\text{ см}^{-1}$ , которая, вероятно, обусловлена валентными колебаниями сильно поляризованной кето-группы<sup>75</sup>. Вайсс, Мерени и Хюбель получили данные, говорящие в пользу димерного строения (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_2$ , в то время как Грин, Пратт и Уилкинсон<sup>75</sup> считают, что этот комплекс мономерен. Можно считать почти несомненным, что комплекс в твердом состоянии ассоциирован, так как в противоположность (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_3$ , он нерастворим в воде, хуже растворим в органических растворителях, не возгоняется в вакууме и имеет высокую температуру разложения. Кроме того, полоса колебания концевых карбонильных групп заметно расщепляется в твердом состоянии, что указывает на ассоциацию<sup>75</sup>; это дало возможность предполагать<sup>75</sup>, что поляризация в дикарбонильном комплексе прямо противоположна поляризации, предложенной для других циклических диеноновых комплексов (XLII):



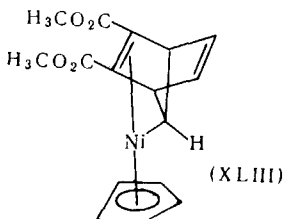
В соответствии с этим, частота колебаний концевых CO-групп значительно ниже, чем в (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_3$ . Возможно, что в растворе существует равновесие между мономерной и димерной формой (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_2$ ; однако до сих пор нет объяснения димеризации в твердом состоянии.

Окисление  $FeC_8H_4O_4$  до  $FeC_7H_4O_3$ , вероятно, проходит через промежуточное образование карбонилгидрида: (циклопентадиенон)  $-Fe(CO)_2H_2$ <sup>10</sup>.

Комплекс  $C_{11}H_7O_5Fe$ , вероятно, димерен; он оказался идентичен аддукту (циклопентадиенон)  $Fe(CO)_3$  с гидрохиноном в соотношении 2:1 (см. разд. VIII, А<sup>148</sup>).

Опубликовано краткое сообщение<sup>154</sup> о реакции  $Fe_3(CO)_{12}$  с ацетиленом в инертных растворителях, в результате которой выделены: а) оранжевый  $C_4H_4Fe_2(CO)_3$ , который также получается в качестве побочного продукта в описанной выше<sup>75</sup> реакции Реппе, и, по-видимому, имеет структуру типа XL; то же самое вещество было получено при взаимодействии тиофена с карбонилами железа<sup>157</sup>; б) два изомерных комплекса  $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$ , один из которых является фульвеновым комплексом<sup>97</sup>; в) тропонжелезотрикарбонил, идентичный продукту, полученному из  $Fe_3(CO)_{12}$  и тропона; г) комплекс  $C_2H_2Fe(CO)_4$ , который обладает структурой (XXXI) ( $R=H$ ). Установлено, что карбонилы других металлов также образуют металлоорганические комплексы с ацетиленами<sup>142</sup>. Имеются сообщения, что карбонил марганца реагирует с ацетиленом с образованием  $\pi$ -дигидропенталенилмарганецтрикарбонила<sup>223, 224</sup>.

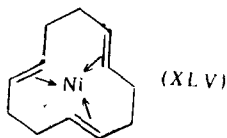
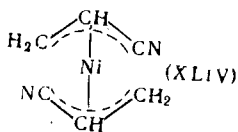
Отмеченный результат (замещение в реакциях с ацетиленом) хорошо иллюстрируется сравнением реакций никелецена с ацетиленом, — с одной стороны, и с диметилацетилендикарбоксилатом — с другой. В первом случае, как уже было показано (разд. XII, А), получен мостиковый комплекс с ацетиленом. Во втором, — ацетилен присоединяется к одному из цикlopentadiенильных колец по Дильсу — Альдеру с образованием комплекса (XLIII), структура которого до некоторой степени аналогична структуре  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$  (разд. XI, А)



### Теоретическое обсуждение

Оргел<sup>10</sup> дал некоторые общие соображения о промежуточных стадиях реакций синтеза комплексов металлов с олефинами и ацетиленами. В его трактовке особое значение придается «координационно ненасыщенным» и «координационно перенасыщенным» частицам как возможным промежуточным соединениям в таких реакциях. У «координационно ненасыщенных» частиц электронов меньше, чем требуется для заполненной электронной конфигурации, и поэтому они имеют тенденцию присоединять любой подходящий свободный лиганд, тогда как «координационно перенасыщенные» частицы имеют избыток электронов и поэтому стремятся выталкивать лиганды, чтобы достигнуть заполненной электронной конфигурации. Роль «ненасыщенных» и «перенасыщенных» промежуточных соединений наглядно проявляется в способности ряда олефинов менять число  $\pi$ -электронов, которое они подают атому переходного металла; например, циклогептатриен дает четыре  $\pi$ -электрона в комплексе с трикарбонилем железа и шесть  $\pi$ -электронов в комплексе с трикарбонилем хрома.

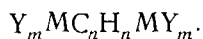
В настоящее время известно несколько олефиновых комплексов, выделенных в виде устойчивых соединений, в которых не достигается электронная конфигурация ближайшего инертного газа. Например, при реакции карбонила никеля с акрилонитрилом образуется красный кристаллический комплекс состава  $(\text{акрилонитрил})_2\text{Ni}$ <sup>99, 222</sup> (XLIV). В этом соединении максимально возможное число электронов вокруг атома никеля формально равно 16. Аналоги *бис*-акрилонитрилникеля были получены только в тех случаях, когда двойная связь активирована одним или более электроноакцепторными заместителями в  $\alpha$ -положении. Другой пример — комплекс, образующийся в виде красных диамагнитных кристаллов при обработке ацетилацетоната никеля *транс*-, *транс*-, *транс*-циклододекатриеном-1,5,9 в присутствии триалкилалюминия<sup>226</sup> (XLV). В этом соединении никель (0) имеет 16-электронную оболочку, считая 6  $\pi$ -электронов от трех двойных связей, и также не достигает конфигурации ближайшего инертного газа.





В большинстве работ, рассмотренных в настоящем обзоре олефиновые комплексы металлов в низковалентном состоянии получались реакцией замещения лигандов в наиболее стабильных низковалентных комплексах металлов — карбонилах металлов. Однако в большинстве случаев не удается заместить все СО-группы в карбонилах металлов, что, по мнению Посона, является ограничением этого метода. Наиболее общий метод — получение комплексов металлов в низковалентном состоянии — обработка соли металла лигандом в присутствии сильного восстановителя, каким иногда может служить сам лиганд<sup>227</sup>.

Рассмотренные в этом обзоре олефиновые комплексы группируются вместе с циклопентадиенильными и ареновыми комплексами в отдельный класс металлоорганических соединений под общим названием « $\pi$ -комплексы переходных металлов». Комплексы моноолефинов и несопряженных диолефинов можно рассматривать как простейшие примеры  $\pi$ -комплексов переходных металлов. Описание связей в этих комплексах с помощью метода молекулярных орбит теоретически ничем не отличается от рассмотрения связей в циклопентадиенильных комплексах и, в особенности, в «полу-сандвичевых» карбонилах и нитрозилах металлов<sup>5, 228</sup>. Простейшим объектом таких исследований служили комплексы состава  $C_nH_nMY_3$ <sup>151, 228</sup>, в которых молекулярные  $\pi$ -орбиты циклической плоской полиолефиновой системы  $C_nH_n$  симметрично связаны с атомом переходного металла. В одной из работ предсказывается стабильность комплексов циклобутадиена состава  $C_4H_4NiA_2$ <sup>163</sup>. На комплексы, образованные системами с гетерогруппами, например с циклическими ненасыщенными кетонами, также может быть распространен подход метода молекулярных орбит<sup>229, 230</sup>. Качественное рассмотрение можно также распространить и на двухядерные комплексы, в которых  $\pi$ -система расположена между двумя атомами металла<sup>151</sup>



В работе<sup>230</sup> применимость правила инертного газа к  $\pi$ -комплексам переходных металлов рассмотрена критически с теоретических позиций. Установлено, что подача электронов от  $\pi$ -орбит лигандов на свободные орбиты металла привела бы к возникновению непомерно большого заряда на атоме металла и что, следовательно, в  $\pi$ -комплексах должны существовать гибридные орбиты металла подходящей симметрии, способные перекрываться с разрыхляющими орбитами органической системы, уменьшая тем самым заряд на атоме металла. В то же время следует отметить, что правило инертного газа является формальным правилом и не претендует на отражение полной картины распределения электронной плотности в  $\pi$ -комплексах; оно лишь позволяет подойти с единой точки зрения к целому ряду комплексов переходных металлов.

\*   \*  
\*

Нетрудно предсказать, что в ближайшее время будет открыто много новых  $\pi$ -комплексов, и, в частности, можно ожидать выделения устойчивых комплексов, содержащих избыток или недостаток электронов по сравнению с оболочкой ближайшего инертного газа. Безусловно, будет сделано много открытий в области органических реакций, протекающих через промежуточное образование лабильных  $\pi$ -комплексов переходных металлов. Большой интерес, по-видимому, будет проявляться к выделению и изучению полиядерных комплексов, содержащих связи металл — металл.

Что касается методов исследования, то здесь на первое место следует поставить тщательное рентгеноструктурное изучение ряда ключевых  $\pi$ -комплексов переходных металлов, значение которого вряд ли можно переоценить. В дальнейшем необходимо измерить теплоты сгорания многих комплексов, рассмотренных в настоящем обзоре, что даст сведения об энергии связи металл — олефин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., **1957**, 4735.
2. E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, N. Y., vol. 1, p. 55, 1959.
3. P. L. Pauson, *Non-benzeneoid Aromatic Compounds*, Interscience Publishers, Inc., N. Y., chap. 3, p. 107, 1959.
4. P. L. Pauson, A. C. S. Monograph on Organometallic Compounds, chap. 7, p. 346 (1960).
5. G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Progress in Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., N. Y., vol. 1, p. 1, 1959.
6. J. R. Doyle, Chem. Revs., (в печати) \*.
7. R. Nast, *Angew. Chem.*, **72**, 26 (1960).
8. R. N. Keller, Chem. Revs., **28**, 229 (1941).
9. E. O. Fischer, Lecture delivered at the International Conference on Coordination Chemistry, London, Chem. Soc. Spec. Publ., 1959, No 13, p. 73.
10. L. E. Orgel, Там же, стр. 93.
11. H. W. Sternberg, I. Wender, Там же, стр. 35.
12. J. Chatt, P. L. Pauson, L. M. Venanzi, A. C. S. Monograph on Organometallic Chemistry, Ed. Zeiss Reinhold Publishing Corp, N. Y., chap. 10, p. 468 (1960).
13. G. E. Coates, *Organometallic Compounds*, 2nd Ed., Methuen, London, chap. 6, p. 233, 1960.
14. G. E. Coates, F. Glockling, см. <sup>12</sup> chap. 9, p. 426.
15. P. L. Pauson, Tilden Lecture, 1960; *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 297.
16. H. H. Zeiss, см. <sup>12</sup>, chap. 8, p. 380 (1960).
17. W. F. Eberz, H. J. Welge, D. M. Yost, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **59**, 47 (1937).
18. F. R. Hepner, K. N. Trueblood, H. J. Lucas, Там же, **74**, 1333 (1952).
19. H. J. Lucas, F. W. Billmeyer, D. Pressman, Там же, **65**, 220 (1943).
20. H. J. Lucas, R. S. Moore, D. Pressman, Там же, **65**, 227 (1943).
21. J. G. Traynham, M. F. Sehnert, Там же, **78**, 4024 (1956).
22. J. G. Traynham, J. R. Olechowski, Там же, **81**, 571 (1959).
23. K. N. Trueblood, H. J. Lucas, Там же, **74**, 1338 (1952).
24. S. Winstein, H. J. Lucas, Там же, **60**, 836 (1938).
25. A. W. Francis, Там же, **7**, 3709 (1951).
26. M. Avram, E. Sliam, C. D. Nenitzescu, *Ann.*, **636**, 184 (1960).
27. A. E. Comyns, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4339 (1957).
28. A. C. Cope, F. A. Hochstein, Там же, **72**, 2515 (1950).
29. M. J. S. Dewar, *Bull. soc. chim. France*, **18**, C79 (1951).
30. J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
31. H. J. Taufen, M. J. Murray, F. F. Cleveland, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3500 (1941).
32. D. B. Powell, N. Sheppard, J. Chem. Soc., **1960**, 2519.
33. F. S. Mathews, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4745 (1958).
34. F. S. Mathews, W. N. Lipscomb, J. Phys. Chem., **63**, 845 (1959).
35. S. C. Nyburg, J. Hilton, J. Acta Cryst., **12**, 116 (1959).
36. R. E. Rundle, J. H. Goring, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5337 (1950).
37. R. E. Rundle, H. Smith, Там же, **80**, 5075 (1958).
38. D. D. Eley, *Cationic Polymerization*, Heffer and Sons, Cambridge, 1953, p. 6.
39. P. D. Gardner, R. L. Brandon, N. J. Nix, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1363.
40. E. R. Gilliland, J. E. Seebold, J. R. Fitzhugh, P. S. Morgan, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1960 (1939).
41. H. Tropsch, W. J. Mattox, Там же, **57**, 1102 (1935).
42. E. R. Gilliland, H. L. Bliss, C. E. Kip, Там же, **63**, 2088 (1941).
43. P. E. Slade, Jr., H. B. Jonassen, Там же, **79**, 1277 (1957).

\* К сожалению, до октября 1965 г. обзора на такую тему не было опубликовано. (Прим. редактора).

44. K. F. Watterson, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1959**, 991.
45. L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3261 (1948).
46. L. J. Andrews, R. M. Keefer, Там же, **71**, 2379 (1949).
47. R. M. Keefer, L. J. Andrews, Там же, **71**, 1723 (1949).
48. R. M. Keefer, L. J. Andrews, R. E. Kepner, Там же, **71**, 2381 (1949).
49. R. M. Keefer, L. J. Andrews, R. E. Kepner, Там же, **71**, 3906 (1949).
50. R. E. Kepner, L. J. Andrews, J. Org. Chem., **13**, 208 (1918).
51. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley and Sons, N. Y., Chap. 8, p. 352.
52. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1959**, 3178.
53. W. S. Dorsey, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1665 (1956).
54. G. K. Helmkamp, F. L. Carter, H. J. Lucas, Там же, **79**, 1306 (1957).
55. A. E. Comyns, H. J. Lucas, Там же, **79**, 4341 (1957).
56. F. L. Carter, E. W. Hughes, Acta Cryst., **10**, 801 (1957).
57. D. Blake, G. Calvin, G. E. Coates, Proc. Chem. Soc., **1959**, 396.
58. J. Chatt, Chem. Rev., **48**, 7 (1951).
59. F. A. Cotton, J. R. Leto, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4823 (1958).
60. J. Chatt, L. M. Venzani, Nature, **177**, 852 (1956).
61. M. A. Bennett, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1961**, 1418.
62. M. A. Bennett, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1959**, 1516.
63. R. J. Irving, J. Chem. Soc., **1956**, 2879.
64. J. Halpern, J. F. Harrod, B. R. James, J. Am. Chem. Soc., **83**, 754 (1961).
65. R. Colton, R. Levitus, G. Wilkinson, Nature, **233**, 186 (1960).
66. E. W. Abel, G. B. Hargreaves, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1958**, 3149.
67. J. Chatt, B. L. Shaw, Chem. a. Ind., **1960**, 931.
68. J. Chatt, R. G. Hayter, J. Chem. Soc., **1961**, 896.
69. D. Adams, J. Chatt, Chem. a. Ind., **1960**, 149.
70. H. Reihlen, A. Gruhl, G. Hessling, O. Pfrenkle, Ann., **482**, 161 (1930).
71. B. F. Hallam, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1958**, 642.
72. O. S. Mills, G. Robinson, Proc. Chem. Soc., **1960**, 421.
73. R. B. King, T. A. Manuel, F. G. A. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 233 (1961).
74. R. Burton, M. L. H. Green, E. W. Abel, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1958**, 1592.
75. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1960**, 989.
76. R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1266 (1959).
77. G. W. Bird, R. C. Cookson, J. Hudee, Chem. a. Ind., **1960**, 20.
78. F. F. Ulman, Там же, **1958**, 1173.
79. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, Там же, **1960**, 231.
80. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, Proc. chem. Soc., **1959**, 90.
81. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 366 (1960).
82. A. Nakamura, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc., Japan, **32**, 880 (1959).
83. M. D. Rausch, G. N. Schrauzer, Chem. a. Ind., **1959**, 957.
84. W. N. Lipscomb, Cm<sup>80</sup>.
85. F. A. Cotton, J. R. Leto, Chem. a. Ind., **1958**, 1368.
86. E. O. Fischer, K. Plesszke, Ber., **91**, 2719 (1958).
87. R. Ercoli, F. Calderazzo, E. Manica, Chimica e Industria, **41**, 1404 (1959).
88. R. Riemschneider, O. Becker, H. Franz, Monatsh., **90**, 571 (1959).
89. B. Dickens, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **83**, 481 (1961).
90. F. A. Cotton, J. Chem. Soc., **1960**, 400.
91. R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, Там же, **1961**, 594.
92. H. J. Dauben, Jr., D. J. Bertelli, J. Am. Chem. Soc., **83**, 497 (1961).
93. E. O. Fischer, C. Palm, H. P. Fritz, Ber., **92**, 2645 (1959).
94. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6240 (1960).
95. M. L. H. Green, C. N. Street, G. Wilkinson, Naturforsch., **14b**, 738 (1959).
96. B. F. Hallam, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1958**, 646.
97. W. Hübel, E. Weiss, Angew. Chem., **73**, 298 (1961).
98. S. F. A. Kettle, L. E. Orgel, Chem. a. Ind., **1960**, 49.
99. G. N. Schrauzer, Ber., **94**, 642 (1961).
100. J. Xavier, M. Thiel, E. R. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2403 (1961).
101. E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, Naturforsch., **13b**, 458 (1958).
102. E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, Ber., **91**, 2763 (1958).
103. G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, Chimica e Industria, **40**, 287 (1958).
104. B. Nicholls, M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc., **1958**, 152.
105. B. Nicholls, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1959**, 551.
106. E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, Там же, **1958**, 4559.
107. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc., **1958**, 152.

108. M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2037.
109. R. D. Fischer, *Ber.*, **93**, 165 (1960).
110. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2323.
111. J. D. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 2188 (1960).
112. P. Corradini, G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2271 (1959).
113. F. Jellinek, *Nature*, **187**, 871 (1960).
114. H. J. Dauben, Jr., H. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5570 (1958).
115. J. D. Munro, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 267.
116. E. O. Fischer, C. Palm, *Naturforsch.*, **14b**, 347 (1959).
117. E. W. Randall, L. E. Sutton, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 93.
118. R. B. King, F. G. A. Stone, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 232.
119. R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4557 (1960).
120. E. O. Fischer, W. Fröhlich, *Ber.*, **92**, 2995 (1959).
121. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1349.
122. E. O. Fischer, W. Fröhlich, *Naturforsch.*, **15b**, 266 (1960).
123. E. O. Fischer, H. P. Kögler, P. Kuzel, *Ber.*, **93**, 3006 (1960).
124. E. O. Fischer, K. Ulm, *Naturforsch.*, **15b**, 59 (1960).
125. A. G. Massey, L. E. Orgel, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 436.
126. E. O. Fischer, C. Palm, *Naturforsch.*, **14b**, 598 (1959).
127. G. Winkhaus, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1083.
128. G. Winkhaus, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 602.
129. E. O. Fischer, P. Kuzel, H. P. Fritz, *Naturforsch.*, **16b**, 138 (1961).
130. A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 425 (1960).
131. E. O. Fischer, U. Zahn, *Ber.*, **92**, 1624 (1959).
132. E. O. Fischer, U. Zahn, F. Baumgärtner, *Naturforsch.*, **14b**, 133, (1959).
133. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3753.
134. E. O. Fischer, A. Wirzmüller, *Naturforsch.*, **12b**, 737 (1957).
135. M. L. H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4314.
136. H. P. Kögler, E. O. Fischer, *Naturforsch.*, **15b**, 676 (1960).
137. E. O. Fischer, K. Fichtel, *Ber.*, **94**, 1200 (1961).
138. R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5263 (1959).
139. E. R. H. Jones, P. C. Wailes, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4021.
140. F. A. Cotton, J. R. Leto, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1592.
141. W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 250 (1959).
142. W. Hübel, E. H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krüerke, D. A. Brown, G. S. D. King, C. Hoogzand, *J. Inorg. Tam же*, **9**, 204 (1959).
143. J. R. Leto, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2970 (1959).
144. G. N. Schranzer, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1404.
145. G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1008 (1960).
146. E. Weiss, W. Hübel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 42 (1959).
147. W. Reppe, H. Vetter, *Ann.*, **582**, 133 (1953).
148. E. Weiss, R. Merenyi, W. Hübel, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 407.
149. R. Markby, H. W. Sternberg, I. Wender, *Tam же*, **1959**, 1381.
150. L. F. Dahl, D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 752 (1961).
151. D. A. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 39 (1959).
152. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1009 (1958).
153. G. N. Schrauzer, H. Thyret, *Tam же*, **82**, 5420 (1960).
154. W. Hübel, E. Weiss, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 703.
155. E. H. Braye, W. Hübel, *Tam же*, **1959**, 1250.
156. E. O. Fischer, K. Öfele, *Ber.*, **91**, 2395 (1958).
157. H. D. Kaesz, R. B. King, T. A. Manuel, L. D. Nichols, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4749 (1960).
158. R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4290.
159. D. A. Brown, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 126.
160. R. Burton, G. Wilkinson, *Tam же*, **1958**, 1205.
161. E. O. Fischer, N. Kriebitzsch, *Naturforsch.*, **15b**, 465 (1960).
162. W. Baker, J. F. W. McOmie, *Non-benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience Publishers, N. Y., Chap. 2, p. 43, 1959.
163. H. G. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1969.
164. R. Criegee, G. Schröder, *Angew. Chem.*, **71**, 70 (1959).
165. R. Criegee, G. Schröder, *Ann.*, **623**, 1 (1959).
166. J. D. Dunitz, H. C. Mez, H. M. M. Shearer, paper presented at the 17th International Congress for Pure and Applied Chemistry, Munich, 1959.
167. L. Malatesta, L. Vallarino, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1867.
168. H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2194 (1961).
169. R. P. Dodge, V. Schomaker, *Nature*, **186**, 798 (1960).
170. M. Avram, E. Marica, C. D. Nenitzescu, *Ber.*, **92**, 1088 (1959).
171. M. Avram, G. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica, C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1961**, № 1, 21.

172. H. P. Fritz, J. F. W. McOmie, N. Sheppard, Там же, **1960**, № 26, 35.
173. M. Avram, E. Marica, J. Pogany, C. D. Nenitzescu, *Angew. Chem.*, **71**, 626 (1959).
174. M. Avram, D. Dinu, C. D. Nenitzescu, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 257.
175. H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttamaa, D. W. Moore, A. G. Whitaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2586 (1958).
176. C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, E. Pulkkinen, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 374.
177. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1097 (1961).
178. W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettterties, B. W. Howk, Там же, **83**, 1601 (1961).
179. D. W. Moore, H. B. Jonassen, T. B. Joyner, A. J. Bertrand, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1304.
180. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 750 (1960).
181. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, abstracts of papers presented at the International Conference on Coordination Chemistry, London, April 1959, Chemical Society Special Publication № 13, p. 126.
182. K. A. Keblys, A. H. Filbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4204 (1960).
183. D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 467.
184. M. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4428 (1958).
185. M. Kirch, M. Orchin, Там же, **81**, 3597 (1959).
186. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **15b**, 682 (1960).
187. E. O. Fischer, H. Werner, *Ber.*, **92**, 1423 (1959).
188. M. Dubeck, A. H. Filbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1257 (1961).
189. E. O. Fischer, H. Werner, *Tetrahedron Letters*, **1961**, № 1, 17.
190. H. P. Fritz, *Ber.*, **94**, 1217 (1961).
191. D. Jones, G. W. Parshall, L. Pratt, G. Wilkinson, *Tetrahedron Letters*, **1961**, № 2, 48.
192. B. L. Shaw, N. Sheppard, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 517.
193. E. O. Fischer, G. Bürger, *Naturforsch.*, **16b**, 77 (1961).
194. G. Winkhaus, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 311.
195. E. O. Fischer, R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, **72**, 919 (1960).
196. A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 553.
197. A. Davison, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 356.
198. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, *Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1949.
199. J. L. Boston, D. W. A. Sharp, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1137.
200. H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1629 (1959).
201. H. W. Sternberg, H. Greenfield, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, Там же, **76**, 1457 (1954).
202. W. G. Sly, Там же, **81**, 18 (1959).
203. D. A. Brown, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1637 (1960).
204. M. R. Tirpak, J. H. Wotiz, C. R. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4265 (1958).
205. R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton, H. W. Sternberg, Там же, **80**, 6529 (1958).
206. U. Krücker, W. Hübel, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1264.
207. H. W. Sternberg, J. G. Shukys, C. D. Donne, R. Markby, R. A. Friedel, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2339 (1959).
208. O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 156.
209. J. F. Tilney-Bassett, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 577.
210. J. F. Tilney-Bassett, O. S. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4757 (1959).
211. M. Dubeck, Там же, **82**, 502 (1960).
212. H. W. Sternberg, R. A. Friedel, R. Markby, I. Wender, Там же, **78**, 3621 (1956).
213. I. Wender, R. A. Friedel, R. Markby, H. W. Sternberg, Там же, **77**, 4946 (1955).
214. R. Clarkson, E. R. Jones, P. C. Wailes, M. C. Whiting, Там же, **78**, 6206 (1956).
215. A. A. Hock, O. S. Mills, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 233.
216. A. A. Hock, O. S. Mills, *Acta Cryst.*, **14**, 139 (1961).
217. J. R. Case, R. Clarkson, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 150.
218. D. A. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 9 (1959).
219. G. N. Schrauzer, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1403.
220. G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5307 (1959).
221. W. Hübel, C. Hoogzand, *Ber.*, **93**, 103 (1960).
222. G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5210 (1959).

223. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Burns, Там же, **82**, 1204 (1960).
224. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Burns, Там же, **82**, 4209 (1960).
225. M. Dubeck, Там же, **82**, 6193 (1960).
226. G. Milke, paper presented at meeting of German Chemical Society, April, 1960, Stuttgart; Angew. Chem., **72**, 581 (1960).
227. J. Chatt, lecture delivered at the International Symposium on the Chemistry of Coordination Compounds, Rome, September, 1957; J. Inorg. Chem., **8**, 515 (1958).
228. L. E. Orgel, An Introduction to Transition Metal Chemistry, Methuen, London, Chap. 10, p. 150, 1960.
229. D. A. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 49 (1959).
230. D. A. Brown, Там же, **13**, 212 (1960).

Факультет химии Южно-Калифорнийского  
университета,  
Лос-Анжелос

---