

У С П Е Х И Х И М И И

XXXV

1966

Вып. 3

УДК 541.57 : 547.1'13

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ σ -СВЯЗИ УГЛЕРОД — ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

И. И. Крицкая

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	393
II. Теоретические предпосылки	394
III. Экспериментальные данные	397
1. VIII группа	397
Платина, палладий, никель	397
Железо, рутений, осмий	403
Кобальт, родий, иридий	408
Продукты взаимодействия карбонилов и карбонильных комплексов с ацетиленами. Присоединение металла по типу Дильса — Альдера	414
2. VII группа. Марганец, рений	417
3. VI группа. Хром, молибден, вольфрам	418
4. V группа. Ванадий, ниобий, tantal	421
5. Переходы σ -производное $\rightarrow \pi$ -комплекс и обратно	421

I. ВВЕДЕНИЕ

Новая, интенсивно развивающаяся область химии — органическая химия переходных металлов — насчитывает уже сотни исследований и большое число синтезированных комплексов различных типов. Вслед за открытием ферроцена и других ценов последовало открытие аналогично построенных сэндвичевых бис-ареновых комплексов, были получены циклопентадиенилкарбонильные и аренкарбонильные комплексы, а примерно с 1957 г. фронт исследований значительно расширился за счет привлечения широкого круга олефинов, как циклических, так и не замкнутых. Существование комплексов от этиленовых до тропилиевых говорит о том, что с атомом металла одновременно могут быть связаны от двух до семи углеродных атомов одной и той же молекулы. Наилучшими комбинациями лигандов в таких комплексах, делающими их наиболее стабильными, оказываются комбинации олефинов с CO-группами, фосфинами, аминами, сульфидами, ацетилацетоном или просто электроотрицательными атомами, такими как галоид. В последнее время получены также чисто олефиновые комплексы и показана их значительно меньшая устойчивость по сравнению со смешанными. Установлено, что все без исключения переходные металлы способны образовывать π -комpleксы с олефинами. Для объяснения строения этих соединений обычно привлекают схему Дьюара—Чэтта^{1,2}. Опубликован ряд обзорных статей и монографий, посвященных этой области, среди которых жно рекомендовать обзоры Уилкинсона и Коттона³ и Дяткиной⁴ — циклопентадиенильным и ареновым комплексам, Несмиянова и Петовой⁵ и Рауша⁶ — по химии ферроцена, Беннета⁷, Гуи и Шоу⁸, графию Фишера и Вернера⁹ по олефиновым и ацетиленовым комплексам переходных металлов, обзор Трайхл и Стоун¹⁰ по фтор-

н-4927.

алкильным производным металлов. Спектроскопическим данным посвящена обзорная статья Фритца¹², а теоретическая сторона проблемы изложена в вышедших на русском языке книгах Оргела¹³ и Бальхаузена¹⁴.

Одновременно с изучением условий π -комплексообразования были в значительной степени выяснены условия образования и стабилизации ковалентных σ -производных переходных металлов. И хотя проблема связи углерод — переходный металл полностью не решена, накопившийся эмпирический материал позволяет сделать некоторые выводы. Кроме синтеза значительного числа смешанных комплексов, включающих σ -связанные органические группы, в настоящее время известны условия переходов σ -производное $\rightarrow \pi$ -комплекс и обратно. Повторное изучение некоторых структур показало, что в ряде случаев, где ранее предполагалась структура π -комплекса, на самом деле имеет место присоединение металла к системе двойных связей по типу Дильса—Альдера, и связывание с органической молекулой осуществляется за счет двух σ - и одной μ -связи. Получена большая группа фторуглеродных σ -комплексов различных типов. Кроме сравнительно старых обзоров, книги¹⁵ и обзора Коттона¹⁶ материал по σ -производным переходных металлов не обобщался. Предлагаемый нами обзор представляет собой попытку такого обобщения и охватывает литературу по декабрь 1964 г. Таблицы производных не исчерпывают имеющихся данных, а лишь иллюстрируют их.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Проблема ковалентной связи переходный металл — углерод долгое время оставалась загадкой. Как хорошо известно, углеводородные σ -производные большинства переходных металлов почти невозможно выделить в индивидуальном состоянии, они неустойчивы, существуют лишь при низких температурах, чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Последнее присуще, однако, алкильным производным некоторых непереходных металлов, например щелочных, но не свойственно производным Hg, Sn, Pb и т. п. Кроме того, алкильные производные металлов — главных групп заметно более устойчивы термически, чем их аналоги с переходными металлами.

Прочность ковалентной связи зависит от степени перекрывания валентных орбит обоих атомов. Неустойчивость ковалентных производных переходных металлов связывали с недостаточным перекрыванием заполненных $3d$ -, а также $4s$ - и $4p$ -орбит металла в первой переходной серии с типичными σ -орбитаами лигандов из-за малых размеров названных орбит металла. В подтверждение справедливости такого вывода приводили факты получения алкильных производных металлов, d -орбиты которых имеют наибольшие размеры. Однако признавали, что расхождение в величине интегралов перекрывания не очень велико и, возможно, трудности получения этих соединений объясняются не их термодинамической неустойчивостью, а высокой реакционной способностью. В том случае, когда ковалентная связь образуется как донорно-акцепторная, большей прочности связи способствует большая поляризуемость донорной молекулы и большее сродство иона акцептора к электрону. С возрастанием заряда иона металла, его электроотрицательности, в пределах одного и того же ряда периодической системы, а также поляризуемости лиганда, ковалентность таких ординарных связей должна возрастать.

Связь переходный металл — углерод может быть как простой, нарной, так и связью кратного характера. Карбонилы, цианиды и представляют собой примеры сравнительно устойчивых и давно известных углеродистых производных переходных металлов. Порядок

металл — углерод в соединениях этих классов выше единицы благодаря дополнительному перекрыванию подходящих по симметрии заполненных орбит металла и свободных орбит лиганда. На рис. 1 приведены различные способы отображения возрастания степени кратности связи металл — углерод в карбонилах.

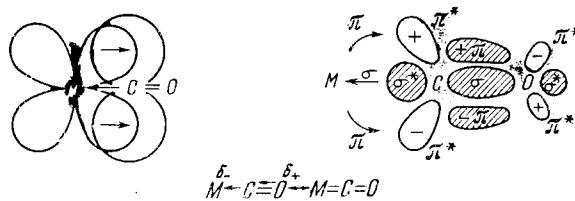


Рис. 1. Различные способы изображения повышения кратности связи металл — углерод в карбонилах металлов

Дополнительное перекрывание называется π -связью или дативной компонентой связи. Обычно π -связыванию и, следовательно, образованию заметно кратных связей способствует соседство с углеродом электроотрицательного атома, такого как кислород в карбонилах, азот в цианидах и т. п. При объяснении свойств производных переходных металлов π -компоненте связи приписывают важную роль. С ее помощью происходит удаление избыточного отрицательного заряда от металла в сторону лиганда, и появляется характер двоечественности, что в совокупности приводит к усилению связи и увеличивает стабильность молекулы в целом. Действительно, без такого предположения обратной подачи электронов от металла к лиганду трудно было бы понять тот факт, что переходные металлы в большинстве своих наиболее стабильных производных имеют электронную конфигурацию благородного газа, т. е. принимают от 8 до 15 электронов, что в общем-то металлам не свойственно. В случае простых алкильных производных обратная подача не имеет места, так как последние не имеют низко лежащих свободных орбит. Кроме того, осуществление замкнутой конфигурации за счет только σ -групп, по-видимому, невозможно уже из пространственных соображений.

Все это не объясняет, однако, почему алкильные производные переходных металлов должны быть менее устойчивыми, чем алкильные аналоги с непереходными металлами и почему именно углерод так плохо связывается с переходным металлом. Как будет показано ниже с помощью экспериментальных фактов, переходные металлы могут в определенных условиях образовывать устойчивые σ -связи с углеродом. В таких молекулах, кроме σ -связанной группы, присутствуют стабилизирующие лиганды — карбонильные, фосфиновые, цианидные или цикlopентадиенильные группировки. Комбинированные комплексы часто очень стабильны и представляют собой контраст с чрезвычайно неустойчивыми простыми органическими производными типа MR_n .

По мнению Чэтт и Шоу^{17, 18}, особенность переходных металлов состоит в том, что d -орбиты предпоследнего слоя энергетически близки к их валентным s - и p -орбитам. Это создает возможность легкого перехода несвязывающих электронов с высшей занятой d -орбиты на разрыхляющую орбиту связи металл — углерод. Если же d -орбита пуста, то возможен обратный переход с орбиты связи металл — углерод на эту пустую орбиту. То и другое должно ослабить связь $M-C$, переход электронов является первой стадией распада этой связи. На рис. 2 приведена схема.

энергетических уровней свободных и занятых орбит атома металла. Для того, чтобы образовался устойчивый комплекс, разность энергий наивысшей занятой и наименее занятой вакантной орбит ΔE должна быть больше некоторого критического значения. Чэтт и сотрудники синтезировали ряд алкильных и арильных производных металлов VIII группы, стабилизированных третичными органическими фосфинами. Стабилизаци-

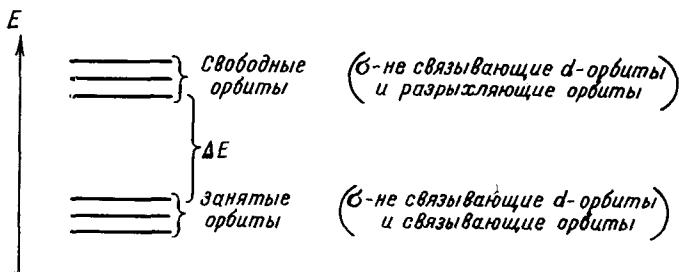


Рис. 2. Предполагаемое условие стабильности ковалентных органических производных переходных металлов

ющую роль лигандов авторы связывают с тем, что присоединение их к металлу позволяет увеличить ΔE . Достигается это образованием сильной дативной связи с металлом в результате вовлечения несвязывающих электронов высшего занятого уровня в образование связи с этим лигандром, что приводит к снижению уровня, т. е. к возрастанию ΔE . В плоских квадратных и октаэдрических комплексах стабилизирующее влияние таких лигандов больше, чем в тетраэдрических. У более тяжелых переходных металлов имеет место большее расщепление орбит по сравнению с более легкими и большая способность к образованию дативных связей. Поэтому тяжелые металлы должны давать более стабильные органические δ-производные, что и имеет место в действительности. Эта закономерность обратна той, которая наблюдается для всех других элементов перидической системы, где наиболее тяжелые в каждой из подгрупп элементы образуют наименее стабильные органические производные. Исключение представляет группа цинка, где нет правильной закономерности: термически более устойчивыми оказываются производные ртути, а химическая реакционноспособность полностью обращена. Чэтт считает, что в группе цинка имеется еще оттенок характера переходных металлов.

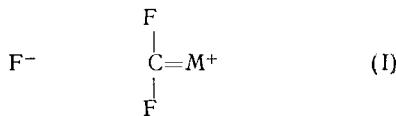
Расщепление связи металл — углерод носит необратимый характер, по-видимому, потому, что в результате образуется очень реакционноспособная частица — радикал или карбанион. В отличие от этого связь металл — галоид, например, может расщепляться обратимо, так как анион галоида стабилен и может существовать до тех пор, пока не появится возможность восстановить нарушенную связь.

В понятие стабильности, в общем не очень определенное, входит также отношение к кислороду и влаге, т. е. к химическому воздействию. По-видимому, комплексы, имеющие доступные свободные или только частично занятые орбиты, будут чувствительными к пуклеофильным атакам.

Джаффе и Доук¹⁹ рассчитали энергию связи у алкильных и арильных производных переходных металлов и сделали следующие выводы о причинах неустойчивости этих соединений: 1) связи с переходным металлом имеют лишь $1/3$ той энергии ионного резонанса, которая делает стабильными алкильные производные щелочных металлов, 2) они

имеют лишь $1/2$ той ковалентной энергии, которая делает стабильными связи со всеми остальными элементами. Арильные σ -производные несколько более устойчивы, чем σ -алкильные. Это объясняют возрастанием s -характера связей, образованных за счет sp^2 -орбит по сравнению с sp^3 -орбитаами, что благоприятно отражается на потенциале ионизации, интеграле перекрывания и ионной резонансной энергии связи $M—C$, а также большей электроотрицательностью sp^2 -орбит углерода по сравнению с sp^3 -орбитаами. Те же выводы сделаны в отношении винильных и этинильных производных и также экспериментально подтверждаются.

Исходя из выводов Джонса и Доука о том, что нестабильность простой связи переходный металл — углерод может быть связана с низкой ионной резонансной энергией, группа исследователей^{20, 21} пришла к выводу, что должны существовать σ -связанные фторуглеродные производные переходных металлов. Эффективная электроотрицательность CF_3 -группы равна $\sim 3,3$ по шкале Полинга и находится между таковой для фтора (4,10) и хлора (3,0)²². Эффективная электроотрицательность C_6F_5 группы приблизительно равна таковой для брома (2,8). Поэтому ионный характер связи металл — углерод должен возрасти при переходе от углеводородных производных к фторуглеводородным. И хотя фторалкилы, так же, как и алкилы, не могут участвовать в π -связывании, связь металл — фторалкил должна быть значительно устойчивее. Связывающие электроны таких связей оттягиваются к фторуглеродной группе, уменьшая тем самым заряд на металле. Спектроскопические данные для них подтверждают существенный вес структуры (I):



Синтез большого числа фторуглеродных производных разного типа, легкость, с которой они получаются, и стабильность большинства из них как термическая, так и химическая, подтверждают в общем правильность предпосылок.

Устойчивость комплекса, таким образом, зависит от разных факторов, влияние которых не всегда понятно и априори не может быть предсказано и объяснено. Мы обратимся поэтому к экспериментальным данным, придерживаясь групп периодической системы. Фторированные σ -комплексы рассматриваются параллельно.

Так как недавно опубликован обзор на сходную тему Разуваева и Латяевой¹¹, где подробно изложена химия титанорганических соединений, мы исключаем из рассмотрения IV группу. Подгруппа меди также не рассматривается здесь, так как имеется достаточно полный обзор¹⁵.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

1. VIII группа

Платина, палладий, никель

Для этой группы металлов, кроме сравнительно устойчивых алкильных производных платины состава R_3PtX , R_4Pt , $[R_2PtX_2]_n$, получены следующие типы смешанных комплексов: $L_2PtR_2X_2$, L_2MXR , L_2MR_2 , L_2MR_f X и $L_2MR_{f_2}$, где M — Pt, Pd, Ni; L — монодентатный лиганд типа органического фосфина; X — галоид; R — алкил, арил; R_f — фторуглерод-

ный радикал; $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{R}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{R}_f$; $\text{K}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ и $\text{K}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ для всех трех металлов. Систематическое сравнение устойчивости сделано на примере плоских квадратных фосфиновых комплексов L_2MR_2 и показано, что стабильность их изменяется в порядке: $\text{L}_2\text{NiR}_2 < \text{L}_2\text{PdR}_2 < \text{L}_2\text{PtR}_2$.

Среди известных алкильных производных переходных металлов алкильные производные Pt^{IV} наиболее устойчивы. Первые из них — иодистая триметилплатина и некоторые ее производные были получены еще в 1907 г.^{23, 24}.

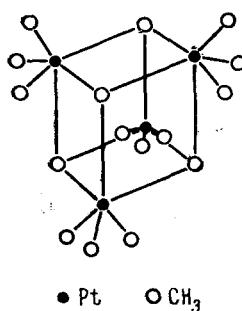
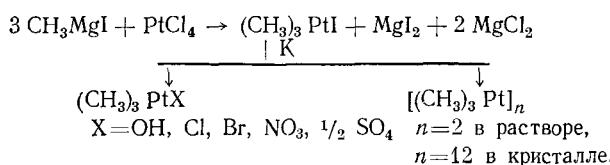
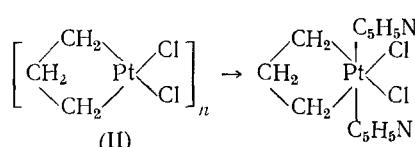


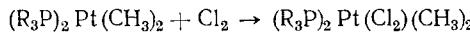
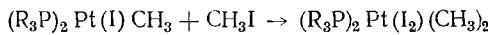
Рис. 3. Структура тетраметилплатины по Рундле³⁰



Впоследствии при повторении этой работы^{25, 26, 27} были выделены кроме иодистой триметилплатины еще и тетраметилплатина, дииодометилплатина, трииодометилплатина и т. п. Есть и другие пути получения иодистой триметилплатины, например, алкилированием *цикло*-диридинового комплекса хлорной платины реагентом Гриньяра²⁸ или взаимодействием метилмагнийиода с солью Цейзе или Na_2PtCl_4 в присутствии избытка иодистого метиля^{2, 29}. Гилман и сотрудники нашли^{25, 26}, что выделенная вначале как побочный продукт тетраметилплатина удовлетворительно получается из иодистой триметилплатины и метилнатрия. Она представляет собой кристаллическое вещество без определенной температуры плавления или разложения. Интересной особенностью тетраметилплатины и др. является их тетramerная структура³⁰, изображенная на рис. 3. Необычайной, хотя и небеспрецедентной, является мостиковая функция метильных групп. В такой роли чаще всего выступают атомы галоида, серы или фосфора, имеющие свободные пары электронов. Образование тетрамера, а также сольватация и ассоциация в растворах отражают координационную ненасыщенность атома платины и тенденцию присоединить больше, чем четыре группы. В этих соединениях, а также в алкилацетилацетонатах и им подобных димерах^{31–34}, платина стремится стать 6-координационной. В отличие от них триметилцикlopентадиенилплатина мономерна³⁵. Чэт и сотрудники выделили полимерный комплекс (II) из реакции H_2PtCl_6 с циклопропаном³⁶. Полимеризация осуществляется за счет галоидных мостов, что подтверждено расщеплением полимера аминами. Фосфина замещают циклопропановый лиганд как в полимерном комплексе, так и в пиридинсодержащем мономере.

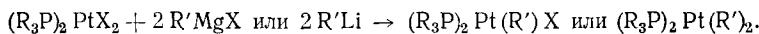


Производные Pt^{IV} получаются также присоединением галоидного алкила к некоторым комплексам Pt^{II} или окислением последних галоидами¹⁷.



Аналогично получены σ -арилфосфиновые комплексы. Производные типа $(Ar)_4Pt$ в чистом виде не были получены, хотя есть указания на то, что образуется смесь фенильных производных при взаимодействии $PtCl_4$ с фенилмагнийбромидом²⁷.

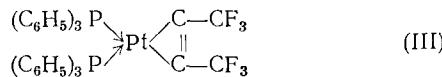
Простейшие производные Pt^{II} состава R_2Pt неизвестны. Но комплексные соли Pt^{II} легко алкилируются, давая устойчивые кристаллические плоские квадратные комплексы, существующие в виде *цис*- и *транс*-изомеров^{17, 37}:



Алкильные группы таких комплексов отщепляются под действием кислот или солей вроде иодида магния¹⁷. Получены аналогичные арильные и этинильные комплексы, которые, как правило, стабильнее алкильных.

Для алкилгалогенидфосфиновых комплексов платины и палладия известна реакция карбонилирования, при которой CO из газовой фазы внедряется по связи R—M³⁸. Эта интересная реакция, характерная для многих комплексов, подробно будет рассмотрена ниже. В данном случае получаются типичные ацильные производные, способные обратно декарбонилироваться с возвращением исходного.

Как известно, взаимодействие производных платины с ацетиленами приводит к образованию π -комплексов типа соли Цейзе, где место этилена занимает ацетилен. Такое строение подтверждается ИК спектрами, в которых есть частоты координированных тройных связей, а также регенерацией ацетиlena в результате различных воздействий. *Бис*-трифторметилацетилен представляет исключение и, по данным³⁹, присоединяется двумя σ -связями, давая (III):

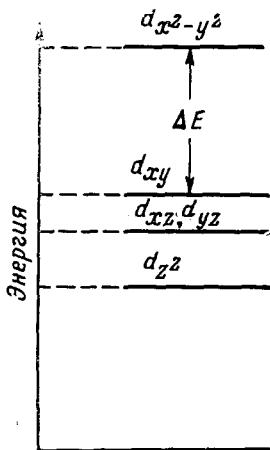


Получен еще один тип ацетиленовых производных платины, палладия и никеля. Это — комплексные ацетилениды, например $K_2Pt(C\equiv CR)_4$ невзрывывающиеся, диамагнитные комплексы, из которых восстановлением получают пирофорные $K_2Pt(C\equiv CR)_2$, легко окисляющиеся в тетраалкинилплатинаты⁴⁰.

Простейшие органические производные палладия и никеля не описаны, хотя попытки их получения делались¹⁶ и имеются косвенные подтверждения их существования. Для палладия, так же как и для платины, характерны плоские квадратные смешанные комплексы состава L_2MR_2 или L_2MRX , у которых R может быть алкилом, арилом или этинилом⁴¹. Для никеля получены только арильные и этинильные производные^{42, 43}. Для этих комплексов Pd и Ni выделены только *транс*-формы. Арильные производные Ni обладают умеренной стабильностью за исключением тех, арильные группы которых имеют орто-заместители. Так, например, (мезитил) $(Br)Ni[P(C_2H_5)_3]_2$ возгоняется в атмосфере воздуха при нормальном давлении $\sim 160^\circ$.

Общие теории устойчивости и стабилизирующего эффекта некоторых лигандов были рассмотрены выше. На рис. 4 показано расщепление уровней d -орбит в плоских комплексах типа d^8 , аналогичных рассматриваемым.

ваемым металлоорганическим производным⁴⁴. Стабильность этих комплексов зависит, таким образом, от разности энергии наименее устойчивой $d_{x^2-y^2}$ -орбиты и орбиты d_{xy} , лежащих в плоскости молекулы. По-видимому, в алкилфосфиновых производных никеля расщепление d -уровней недостаточно, чтобы стабилизировать их, а достигает нужного значения лишь в арильных комплексах. Незамещенные фенильные группы способны свободно вращаться вокруг связи металл — углерод, их π -орбиты при этом перекрываются с d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитаами, несколько понижая все эти уровни и увеличивая тем самым ΔE .



Связь металл — фенил приобретает, таким образом, некоторую степень кратности, усугубляющуюся мезомерным электронным сдвигом от металла к фенильной группе. Это делает их более стабильными по сравнению с алкилпроизводными. У орто-замещенных арильных производных объемистые заместители предотвращают свободное вращение, арильная группа удерживается в плоскости, перпендикулярной плоскости комплекса. В таком положении π -орбиты арильной группы должны взаимодействовать преимущественно с орбитой d_{xy} , таким образом, ΔE будет больше, чем в случае свободного вращения. Возрастание ΔE предотвращает термическую диссоциацию комплекса, приводящую к отрыву свободного радикала, а экранирование атома металла орто-заместителями затрудняет атаку химических реагентов. Мета- и пара-замещенные арильные комплексы аналогичны незамещенным фенильным и, в зависимости от характера заместителя, несколько повышают или понижают ΔE .

Рис. 4. Схема уровней энергии d -орбит для плоской квадратной конфигурации

Все эти комплексы получаются из комплексных галогенидов металлов и реагентов Гриньяра или литийалкилов, некоторые из них приведены в табл. 1.

Недавно появилось сообщение Ямазаки и Хагихара⁴⁵ о получении первых σ -алкильных комплексов никеля, содержащих в молекуле π -циклопентадиенильную и фосфиновую группы.



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}\equiv\text{CH}$ и т. д. Наименее устойчивыми среди них также оказываются алкильные. Термически все они разлагаются сравнительно трудно, но растворы, особенно на воздухе, неустойчивы. Интересно отметить, что попытки получения $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{R}$ положительного результата не дали, хотя образование лабильного невыделяемого метильного производного было констатировано спектроскопически.

Таким образом, комбинация π -циклопентадиенила и фосфина оказывается настолько эффективной, что позволяет получить устойчивые алкильные производные никеля.

Высокая электроотрицательность R_f -групп обуславливает псевдогалоидный характер перфторалкилиодидов. По отношению к переходным металлам это выражается в их способности вытеснять часть карбонильных групп из карбонилов или карбонильных комплексов, так же как это делает элементарный иод. Эта реакция, идущая в исключительно мягких условиях, представляет собой один из методов синтеза перфторал-

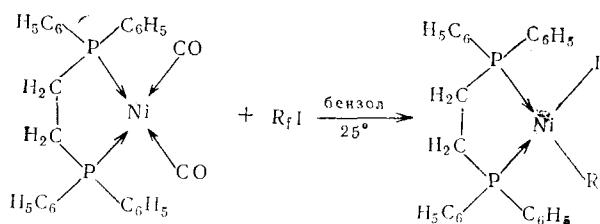
ТАБЛИЦА 1
σ-Производные платины, палладия, никеля

Производное	Цвет	Т. пл., °C	Ссылки на литературу			
			получение	ИК	ЯМР	диполь- ный момент
$(CH_3)_4 Pt$	Белый	—	26	—	—	—
$(CH_3)_3 PtI$	Оранжево-желтый	195—200 (разл.)	26	—	—	—
$(CH_3)_2 PtI_2$	Черный	—	26	—	—	—
CH_3PtI_3	То же	—	26	—	—	—
$(CH_3)_3 Pt$ (пиридин) ₂	Белый	168	28, 31	—	—	—
$[(CH_3)_3 Pt$ (акетилацетон)] ₂	То же	200 (разл.)	31, 32	—	—	—
$[(CH_3)_3 Pt$ (CH_3CH_2CO) ₂ CH_2] ₂	» »	190 (разл.)	32	—	—	—
$[(CH_3)_3 Pt]$ ₂	Светло-желтый взрыв	—	26	—	—	—
$[(CH_3)_3 = PtCl_2]$ _n	Желтый	148 (разл.)	36	36	36	—
$(CH_2)_3 = PtCl_2$ (пиридин) ₂	Белый	140—145	36	36	36	—
$(CH_3)_3 PtC_5H_5$	То же	65	35	—	35	—
$(CH_3)_2 Pt$ [Cl] ₂ [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	114—117	17	—	—	17
$(C_6H_5)_2 Cl$ Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	153—155	17	—	—	17
Cis -(CH_3) ₂ Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	81—82	17	37	—	17
$Trans$ -(CH_3) ₂ Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	76—79	17	—	—	17
$Trans$ -(C_6H_5) ₂ Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	176—180	17	—	—	17
Cis -(CH_3) Cl Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	113—116	17	37	—	17
$Trans$ - CH_3 (SCN) Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	93—95	17	37	—	17
$Trans$ -(C_6H_5) ₂ Pt [$As(C_2H_5)_3$] ₂	» »	138—141	17	—	—	17
$Trans$ -(<i>o</i> -толили), Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	192—196	17	—	—	17
Cis -(мезитил) $BrPt$ [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	182—185	17	—	—	17
$Trans$ -($CH \equiv C$) ₂ Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	62—63	17	—	—	17
$Trans$ -($C_6H_5C \equiv C$) ₂ Pt [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	186—187 (разл.)	17	—	—	17
CH_3COPt (Cl) [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Светло-желтый	70—71	38	38	—	38
C_6H_5COPt (Cl) [$P(C_2H_5)_3$] ₂	То же	87—89	38	38	—	38
$Trans$ -(CH_3) ₂ Pd [$P(C_2H_5)_3$] ₂	—	—	41	—	—	—
$Trans$ - CH_3 (Br) Pd [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Белый	73—74	41	—	—	—
$Trans$ -(C_6H_5) ₂ Pd [$P(C_2H_5)_3$] ₂	—	95 (разл.)	41	—	—	—
$[(CH_3)_2 NC_6H_4]_2 Pd$ [$P(C_2H_5)_3$] ₂	—	99—100	41	—	—	—
$Trans$ -($C_6H_5C \equiv C$) ₂ Pd [$P(C_2H_5)_3$] ₂	—	164—166	41	—	—	—
CH_3CO (Cl) Pd [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Светло-желтый	65—67	38	38	—	38
(Бипиридин) Pd (<i>n</i> - C_3H_7) ₂	То же	180—181	50	50	—	—
(Бипиридин) Pd (CH_3) (<i>n</i> - C_3E_7)	Желтый	206—207 (разл.)	50	50	—	—
$(C_6H_5)_2 Ni$ [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Светло-желтый	125—130 (разл.)	43	—	—	—
(Мезитил) ₂ Ni [$P(C_2H_5)_3$] ₂	То же	148—150 (разл.)	43	—	—	42
(<i>o</i> -Толил) (Cl) Ni [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Оранжево-красный	75—77, 5	43	—	—	43
(Мезитил) (Br) Ni [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Коричневый	159—160	42, 43	—	—	42, 43
(C_6Cl_5) (Cl) Ni [$P(C_2H_5)_3$] ₂	То же	156—158	43	—	—	42, 43
(Нафтил) (Br) Ni [$P(C_2H_5)_3$] ₂	» »	150—152, 5 (разл.)	43	—	—	—
$Trans$ -($HC \equiv C$) ₂ Ni [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Светло-желтый	36—36, 5	42, 43	—	—	42
$Trans$ -($C_6H_5C \equiv C$) ₂ Ni [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Оранжевый	170—172 (разл.)	42, 43	—	—	42, 43
$CH_3 Ni (CO) C_6H_5$	—	—	48	48	—	—
CH_3Ni [$P(C_2H_5)_3$] C_6H_5	Темно-зеленый	115—118 (разл.)	45	—	45	—
C_6H_5Ni [$P(C_2H_5)_3$] C_6H_5	To же	90—110 (разл.)	45	—	45	—
C_6H_5Ni [$P(C_2H_5)_3$] C_6H_5	» »	137—139	45	—	—	—
$HC \equiv CNi$ [$P(C_2H_5)_3$] C_6H_5	» »	111, 5—112, 5	45	45	—	—
$C_6H_5C \equiv CNi$ [$P(C_2H_5)_3$] C_6H_5	» »	135	45	45	—	—
$(C_6F_5)_2 Ni$ [$P(C_2H_5)_3$] ₂	Светло-желтый	213—214	47	47	—	—
$(C_6F_5)_2 Ni$ (бипиридин)	Темно-желтый	255 (разл.)	47	47	—	—

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

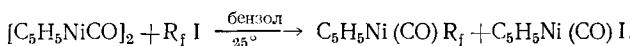
Производное	Цвет	Т. пл., °С	Ссылки на литературу			
			получение	ИК	ЯМР	дипольный момент
$(C_6F_5)(Br)Ni[P(C_6H_5)_3]_2$	Желтый	199—200 (разл.)	47	47	—	—
$(C_6F_5)(SCN)Ni[P(C_6H_5)_3]_2$	То же	149—150	47	47	—	—
$(C_6F_5)(I)Ni[P(C_6H_5)_2CH_2]_2$	Красно-коричневый	(разл.) > 260	46	—	—	—
$(n-C_3F_7)(I)Ni[P(C_6H_5)_2CH_2]_2$	То же	220—222 (разл.)	46	—	—	—
$CF_3Ni(CO)C_6H_5$	Красный	Жидкий	48	48	48	—
$C_2F_5Ni(CO)C_6H_5$	Пурпурный	То же	48	48	48	—
$n-C_3F_7Ni(CO)C_6H_5$	То же	» »	48	48	48	—
$CF_2=CF-CF_2Ni(CO)C_6H_5 +$	Темно-красный	» »	48	—	48	—
$+ CF_2=CF=CFNi(CO)C_6H_5$	Темно-зеленый	164—165	48	48	48	—
$C_2F_5Ni[P(C_2H_5)_3]C_6H_5$	То же	114—115	48	48	48	—

кильных производных переходных металлов (**метод А**). Для никеля она была использована Мак-Брайдом и сотрудниками⁴⁶, которые получили перфторалкильниодиды, содержащие в своем составе хелатный дифосфин. Это диамагнитные кристаллические вещества с плоским квадратным расположением лигандов, пример комплексов, у которых правило эффективного атомного номера не соблюдается. Тем не менее это устойчивые, с т. разл. выше 200° вещества, что очень знаменательно в связи с неспособностью к существованию аналогичных алкильных производных:

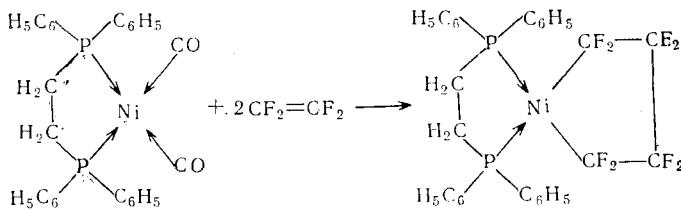


Перфторарильные комплексы $(R_3P)_2NiAr_f$ и $(R_3P)_2NiAr_f X$ устойчивы даже в растворах⁴⁷. Многие из них плавятся без разложения и могут быть расплавлены повторно.

Димерный циклопентадиенилкарбонилникель также легко расщепляется при действии перфторалкилиодидов с образованием циклопентадиенилкарбонилперфторалкильных комплексов⁴⁸:



Карбонилы и карбонильные комплексы некоторых металлов вступают в реакцию с перфторэтиленом, замещая часть карбонильных групп. При этом образуется, однако, не π -комплекс, как можно было бы ожидать, а σ -гетероцикл с атомом металла в цикле. Для никеля, кобальта и железа это один из способов получения устойчивых перфторированных σ -производных (**метод Б**)⁴⁹:



Известны единичные примеры перфторалкильных производных платины и палладия. Так, при обработке бипиридилидиметилпалладия перфторпропилиодидом происходит замещение метильных групп⁵⁰, одной или обеих

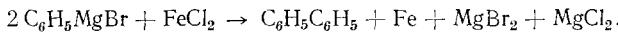


Есть упоминание о ди-перфторэтильном комплексе платины $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(C_2F_5)_2$, получающемся в результате присоединения перфторэтилена к комплексному фториду в среде плавиковой кислоты¹⁰.

Пример никеля — яркая, убедительная иллюстрация стабилизирующего влияния фтора на σ -связь переходный металл — углерод.

Железо, рутений, осмий

Многочисленные попытки ввести в реакцию с реагентом Гриньяра галоидные соли двух- и трехвалентного железа оканчивались восстановлением металла и образованием продукта димеризации радикала арилирующего агента

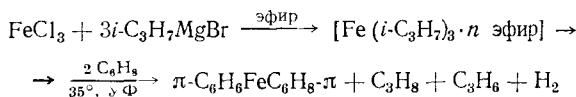


Реакция димеризации впоследствии стала препаративным методом и, как хорошо известно, одно из двух открытий ферроцена связано с попыткой получения дициклопентадиенила из циклопентадиенилмагний-бромида и $FeCl_3$. С другой стороны, эта реакция рассматривалась как мера устойчивости промежуточно образующегося σ -производного, и с этой точки зрения были изучены все металлы VIII группы по отношению к фенилмагнийбромиду^{27, 51}. Если мерой нестабильности σ -производного считать выход бифенила, то следует сделать вывод, что фенильные производные железа, кобальта, никеля, рутения, родия и палладия, по-видимому, совсем неустойчивы и существуют непродолжительное время. Платина, как было показано выше, дает устойчивые метильные производные. Вероятно и фенильные ее производные достаточно стабильны, так как в сравнимых условиях образуются лишь следы бифенила. Низкий выход бифенила получается также с хлоридами Os^{III} и Ir^{III} , их фенильные производные, по-видимому, обладают умеренной стабильностью. Каталитическая реакция димеризации, протекающая в присутствии нестехиометрических количеств соли переходного металла, была изучена Карапешем и сотрудниками⁵²⁻⁵⁶ и было показано, что среди всех прочих $CoCl_2$ обладает наибольшей активностью. Предложенные механизмы ее для разного сорта R учитывали прочность связи металл — углерод в предполагаемых $M R_n$.

Впоследствии образование на первой стадии неустойчивых алкильных производных было использовано в оригинальных синтезах π -олефин-

* Тетрагидрофуран.

новых комплексов Фишером и сотрудниками^{57–60}, например

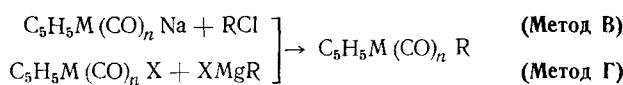


Лабильный эфирный комплекс триизопропилжелеза под действием облучения распадается и освободившиеся координационные места занимают олефин. При этом, если структура олефина по геометрическим или электронным свойствам металлу не подходит, то одновременно происходит перестройка олефина, в данном случае дегидрирование. Этим путем были получены недоступные другими методами мало устойчивые чисто олефиновые π -комpleксы железа, рутения, осмия, хрома.

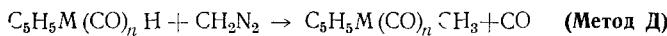
По аналогичному механизму осуществляется, по-видимому, полимеризация ацетиlena в присутствии производных Cr, Ni и т. п. Таким образом, невыделяемые, неустойчивые σ -производные переходных металлов в силу своей реакционноспособности играют существенную роль на промежуточных стадиях многих процессов.

Кроме тех органических производных железа, рутения и осмия, которые, по-видимому, существуют в растворах, но не выделяются в индивидуальном состоянии, получен ряд вполне устойчивых смешанных комплексов. Для железа это в первую очередь производные циклопентадиенилкарбонилжелеза и соответствующие бинуклеарные комплексы, некоторые тетракарбонильные комплексы и их фторированные аналоги, а также комплексы типа L_2MR_2 , хотя последние, по-видимому, наименее характерны. Для рутения и осмия известны только 4-координационные комплексы состава L_2MXR .

Производные циклопентадиенилкарбонилов получают двумя основными методами (**B**) и (**Г**), разработанными Пайпер и Уилкинсоном⁶¹:

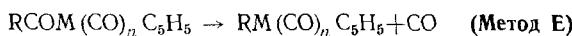


Методом, имеющим ограниченное применение для получения лишь метильных производных, является метилирование циклопентадиенилкарбонилгидридов диазометаном^{61, 62}:



Метод В лежит в основе получения двухядерных комплексов^{63, 64}, при этом применяют дигалогениды. По методу В получаются также ацильные и фторуглеродные производные. Было показано, что метилирующим агентом в методе В может служить триметилсульфонийиодид⁶⁵. Выходы во всех трех методах сильно колеблются. Физические свойства некоторых представителей этого класса комплексов приведены в табл. 2. Как правило, *i*-алкильные производные значительно менее устойчивы, чем *n*-алкильные. Многие из них — жидкости, легко окисляющиеся даже при низких температурах.

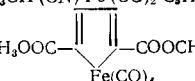
Следующий способ получения σ -алкильных и арильных производных состоит в декарбонилировании соответствующих σ -ацильных производных



Этот метод широко применен в химии карбонильных комплексов марганца и кобальта, где ацильные производные более доступны, чем

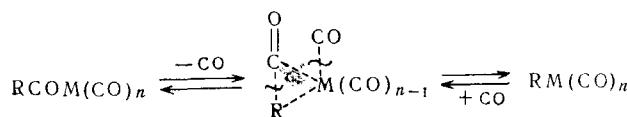
ТАБЛИЦА 2

 σ -Производные железа, рутения, осмия

Производное	Цвет	Т. пн., °C	Ссылки на литературу			
			получение	ИК	ЯМР	дипольный момент
$(C_6Cl_5)_2 Fe [P(C_2H_5)_2 C_6H_5]_2$	Желтый	135—142 разл.	72	—	—	—
$CH_3Fe(CO)_2 C_6H_5$	То же	78—82	61,65	61	61	—
$C_2H_5Fe(CO)_2 C_6H_5$	»	жидкий	61	61	61	—
$\sigma\text{-}C_6H_5Fe(CO)_2 C_6H_5\text{-}\pi$		46	61	61	61	—
$C_6H_5Fe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжевый	35—36	61,69	61,69	61,69	—
$CH_2=CHFe(CO)_2 C_6H_5$	Желтый	35—36	61,69	61,69	61,69	—
$HC\equiv CCH_2—Fe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжевый	жидкий	69	69	69	—
$CH_2=CH—CH_2—Fe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжево-красный	96—96,5	188	188	188	—
$n\text{-}C_6H_7—Fe(CO)_2 C_6H_5$	Янтарный	т. кип. 45/10 ⁻³	68	68	68	—
$(CH_3)_2 CD—Fe(CO)_2 C_6H_5$	То же	жидкий	186	186	186	—
$(CH_3)_3 C—Fe(CO)_2 C_6H_5$	—	—	186	186	186	—
$CNCH_2Fe(CO)_2 C_6H_5$	Желтый	жидкий	186	186	186	—
$CNCH_2CH_2Fe(CO)_2 C_6H_5$	разл. > 20					
$CH_3CH(CN)Fe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжево-желтый	123	190	190	190	—
CH_3COOC  $COOCH_3$	То же	29,5	190	190	190	—
$CH_3CH(CN)Fe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжево-красный	86—87	190	190	190	—
$(CH_2)_3 [Fe(CO)_2 C_6H_5]_2$	Желто-оранжевый	57	71	—	71	—
$CH_2C\equiv CCH_2 [Fe(CO)_2 C_6H_5]_2$	Оранжевый	103—135	63	63	63	—
$CH_3COFe(CO)_2 C_6H_5$	То же	—	63	63	63	—
$C_2H_5COFe(CO)_2 C_6H_5$	»	56—57	64	64	64	—
$C_6H_5COFe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжево-красный	жидкий	67	67	67	—
$C_6H_5COFe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжевый	59—62	69	69	69	—
$CH_2=CHCOFe(CO)_2 C_6H_5$	То же	жидкий	69	69	69	—
$(CH_3)_2 NCO—Fe(CO)_2 C_6H_5$	»	111—112	64	64	64	—
$CO(CH_2)_3 CO [Fe(CO)_2 C_6H_5]_2$	»	110—111,5	64	64	64	—
$CF_3Fe(CO)_4 I$	Оранжево-красный	94 (разл.)	74	74	—	—
$C_2F_5Fe(CO)_4 I$	Темно-красный	15—16	74	21,74	81,69	—
$C_6F_5Fe(CO)_4 I$	То же	74	77	77	—	—
$[C_2F_5Fe(CO)_3 I]_2$	»	110—112 (разл.)	74	74	—	—
$[C_3F_7Fe(CO)_3 I]_2$	Светло-оранжевый	140—142 (разл.)	74	74	—	—
$(CF_2)_4 = Fe(CO)_4$	Белый	77	21,80	21	21	—
$(C_2F_5)_2 Fe(CO)_4$	Светло-желтый	62—63,5	74,75	74	81,69	—
$(n\text{-}C_9F_7)_2 Fe(CO)_4$	То же	88—89	74	74	81,69	—
$n\text{-}C_9F_7Fe(CO)_3 (I) P(C_6H_5)_3$	Светло-коричневый	125 (разл.)	82	82	—	—
$n\text{-}C_9F_7Fe(CO)_2 (I)$ (пиридин) ₂	Коричневый	123	82	82	—	—
$(n\text{-}C_9F_7)_2 Fe(CO)_2$ (пиридин) ₂	Светло-коричневый	138	82	82	—	—
$CF_3Fe(CO)_2 C_6H_5$	Светло-желтый	137—139	69	69	69	—
$C_2F_5Fe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжевый	43—45	69	69	69	—
$CF_3CF=CFFe(CO)_2 C_6H_5$	Желто-оранжевый	69,5—70,5	74,75,76	74, 76	74, 76	—
$(CF_2)_3 [Fe(CO)_2 C_6H_5]_2$	Желтый	168—172	75	—	—	—
$C_6F_5Fe(CO)_2 C_6H_5$	Желто-оранжевый	144,5—145	78,79	79	78,79	—
$p\text{-}HC_6F_5Fe(CO)_2 C_6H_5$	—	128—130	79	79	79	—
$p\text{-}CF_3C_6F_4Fe(CO)_2 C_6H_5$	То же	149—120	79	79	79	—
$CF_3COFe(CO)_2 C_6H_5$	Оранжевый	33—34	69	69	69	—
$C_3F_7COFe(CO)_2 C_6H_5$	То же	жидкий	69	69	69	—
$CO(CF_2)_3 CO [Fe(CO)_2 C_6H_5]_2$	»	112—113	64	64	64	—
$C_2H_5CORu (CO)_2 C_6H_5$	Светло-желтый	жидкий	67	67	67	—
$CH_3(H) Ru [CH_2P(C_6H_5)_2]_2$	От бесцветного до светло-жел- того	(разл.)	73	73	—	—
$C_3H_7(H) Ru [CH_2P(C_6H_5)_2]_2$		120—220	73	73	—	—
$CH_3(Cl) Ru [CH_2P(C_6H_5)_2]_2$		312 (разл.)	18,73	—	—	18
$C_2H_5(Cl) Ru [CH_2P(C_6H_5)_2]_2$		330 (разл.)	18,73	—	—	18
$CH_3(Cl) Os [CH_2P(C_6H_5)_2]_2$		295—296 (разл.)	18	—	—	18
$C_2H_5(Cl) Os [CH_2P(C_6H_5)_2]_2$		310—314 (разл.)	18	—	—	18

алкильные. Декарбонилирование марганцевых и кобальтовых ацилкарбонилов происходит очень легко при нагревании. Часто настолько легко, что уже при комнатной температуре и нормальном давлении образуется равновесная смесь алкильного и ацильного производных. Однако, если в комплексах имеется хотя бы одна фосфиновая или циклопентадиенильная группа, то декарбонилирование сильно затрудняется. Так, хотя и был получен ряд ацильных производных циклопентадиенилкарбонилжелеза^{64, 66, 67}, декарбонилировать их не удавалось точно так же, как не удавался переход от σ -аллил- к π -аллилциклопентадиенилкарбонильным комплексам⁶⁸.

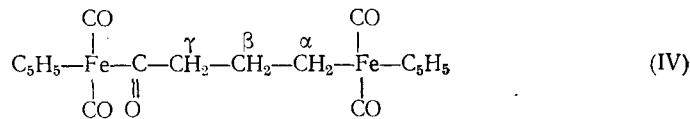
С помощью радиохимических методов было показано⁶⁶, что обратимый процесс карбонилирования — декарбонилирования протекает по согласованному механизму:



т. е. отщепляется не ацильный карбонил, а одна из CO-групп металлкарбонильного остатка. Обратная реакция карбонилирования алкильного комплекса идет таким образом, что входящая CO связывается только с металлом, а ацильная группа образуется за счет внутрисферной перегруппировки. Поэтому успех реакции декарбонилирования ацилкарбонилов, вероятно, зависит от того, насколько прочно карбонильные группы таких комплексов связаны с металлом, о чем можно судить хотя бы по способности их замещаться на фосфин. Кинг и Биснэтт установили⁶⁹, что декарбонилирование ацилов облегчается ультрафиолетовым облучением так же, как в некоторых случаях облегчается замещение CO \rightarrow фосфин. Был разработан путь синтеза некоторых недоступных ранее алкильных комплексов, например, винилциклопентадиенилкарбонилжелеза. Все сказанное относится и к перфторацилциклопентадиенильным комплексам. Они получаются методом В; в том случае, когда галоидангидриды газообразны, применяют ангидриды перфторкислот. Выходы перфторацилов обычно низкие, порядка 10%, в реакциях всегда получается большое количество димера циклопентадиенилкарбонилжелеза. Плохо получаются также ацильные производные непредельных кислот.

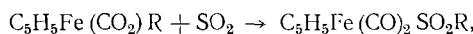
Неоднократно отмечалось^{64, 69}, что в спектрах ядерного магнитного резонанса комплексов $C_5H_5Fe(CO)_2R$ положение сигналов кольцевых протонов зависит от характера R. Так, при R=алкил это $\sim 5,27 \tau$, при R=ацил это $\sim 5,17 \tau$, при R=перфторацил это $\sim 5,04 \tau$, а при R=I это $4,93 \tau$, т. е. сдвиги находятся в обратной зависимости от электроотрицательности R. Сдвиги для кольцевых протонов у фторалкильных и фторацильных комплексов очень близки.

Сдвиги для α - и β -протонов алкильной цепочки практически одинаковы, т. е. методом ЯМР их различить нельзя.



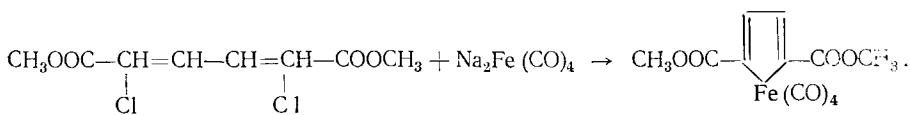
В ацильных группах видны два сорта протонов, соответствующие γ - и β -положению. Несимметричные двухядерные комплексы типа (IV) имеют два сигнала кольцевых протонов в связи с различной электроотрицательностью присоединенных к железу групп.

Совсем недавно была открыта новая реакция σ -комплексов железа с жидким SO_2 . Аналогично окиси углерода, SO_2 внедряется по связи $\text{R}-\text{Fe}$. Реакция идет легко при $-40 \div -60^\circ$ сразу при растворении комплекса в жидком SO_2 ⁷⁰:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

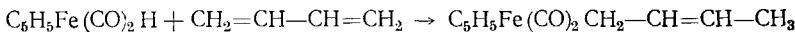
Производное так называемого феррола — пятичленного ненасыщенного гетероцикла с железом в цикле — получается при взаимодействии дигалоидолефинов с $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁷¹:



Оно представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. 57° , способное хроматографироваться в обычных условиях.

Мотив феррола повторяется в ряде комплексов, полученных из карбонилов железа и ацетиленов, которые будут рассмотрены ниже.

Комплексные гидриды способны присоединяться к олефинам, эта реакция представляет собой один из путей синтеза σ -производных (**метод Ж**). В рассматриваемой группе металлов осуществлено присоединение к бутадиеновой системе⁶⁸:



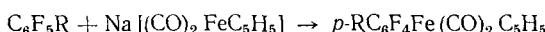
Единственный пример 4-координационного комплекса железа — *бис*-пентахлорфенил-*бис*-диэтилфенилфосфинжелезо — представляет собой кристаллическое вещество с т. разл. $\sim 130^\circ$ ⁷². Аналогичные комплексы рутения и осмия, как правило, содержат лишь одну алкильную группу и атом галоида, который может быть восстановлен и получены соответствующие алкилгидридные комплексы. В отличие от всех остальных, квадратные комплексы рутения и осмия получаются действием на комплексные дигалогениды триалкилалюминия⁷³. Судя по температурам разложения, в этой группе комплексов железные наименее устойчивы.

Выше было показано, что перфторалкилгалогениды вытесняют карбонильные группы в карбонильных комплексах никеля. Пентакарбонил железа также в мягких условиях при $25 \div 70^\circ$ реагирует с перфторалкилидами, давая смесь производных состава $\text{R}_f\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}$ и $[\text{R}_f\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}]_2$ ^{21, 74}. Последние димеризованы посредством галоидных мостов. Мономерные комплексы при нагревании теряют CO , превращаясь в димеры.

В отличие от перфторацилциклопентадиенилкарбонилов, которые декарбонилируются лишь в условиях УФ инициирования^{64, 69}, перфторацилкарбонилы железа декарбонилируются, по-видимому, совсем легко, так как при взаимодействии перфторацилхлоридов с $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ можно выделить лишь диперфторацилкарбонилы^{74, 75}. В этом отношении они скорее похожи на ацильные производные кобальта и марганца. Следует отметить, однако, что замещение хотя бы одной из карбонильных групп на фосфин делает ацильные производные устойчивыми к тер-

мическому декарбонилированию. Путем декарбонилирования перфторацильных производных получены комплексы типа $R_f Fe(CO)_2 C_5 H_5$ ⁶⁹ с различными R_f , приведенные в табл. 2. Некоторые из них могут быть получены также методом В^{74, 76} (стр. 404). Перфторарильные комплексы получаются с выходами 2—7% при действии пентафторфениллития⁷⁷ или пентафторфенилмагнийбромида⁷⁸ на соответствующие галоидпроизводные.

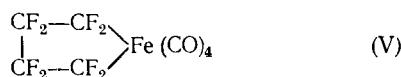
Для высоко фторированных ароматических углеводородов характерна реакция нуклеофильного замещения фтора другими группами. Эту особенность Кинг и Биснетт использовали⁷⁹ для получения фторированных ароматических σ -производных железа. При нагревании в тетрагидрофуране фторбензолов с $NaFe(CO)_2 C_5 H_5$ происходит замещение фтора анионом цикlopентадиенилдикарбонилжелеза:



где $R = H, CF_3$.

Октафортолуол замещает при этом фтор из бензольного кольца, а не из боковой цепи. 1,2,3,4-Тетрафортобензол дает 2,3,6- $C_6 F_3 H_2 Fe(CO)_2 \cdot C_5 H_5$, т. е. связь $C—Fe$ завязывается таким образом, что оба орто-положения замещены фтором. Выходы в этих реакциях достигают 30—50%, но метод не применим к $Na_2 Fe(CO)_4$, $NaMo(CO)_3 C_5 H_5$ и некоторым другим карбонилатам. Полученные комплексы устойчивы термически и к окислению, плавятся без разложения, способны хроматографироваться на $A_2 O_3$.

Еще один тип железных комплексов — гетероциклический комплекс (V), получающийся методом Б^{21, 80} и вначале считавшийся π -перфторэтиленовым комплексом, представляет собой устойчивое во всех отношениях вещество



Он не разрушается бромом, фосфины не вытесняют перфторуглеводород и лишь длительное термическое воздействие ($70^\circ, 120$ час) приводит к отщеплению перфторциклогексана.

Как видно из табл. 2, фторуглеродные комплексы не отличаются от углеводородных аналогов способностью обменивать лиганды. Одна или две карбонильные группы у них могут замещаться фосфинами или аминами⁸². Данные ЯМР для фторуглеродных комплексов см.⁸¹.

Кобальт, родий, иридий

Сообщалось^{83, 84}, что при действии β -нафтилмагнийгалогенидов на эфирные растворы солей кобальта получаются металлоорганические производные состава нафтил- CoX_3 и (нафтил)₂CoX₂. Но поскольку данные о их составе, продуктах гидролиза и термического разложения недостаточны, нельзя считать доказанным существование простейших σ -производных кобальта. Более строго изучены такие классы производных, которые кроме σ -группы содержат в своем составе карбонилы или фосфины и т. п. Совсем недавно был открыт новый класс устойчивых органических производных — пентацианоалкилкобальтаты. Для некоторых из этих комплексов получены перфторированные аналоги. Кобальт, так же как и другие элементы VIII группы, способен образовывать 4-координационные комплексы *транс*-конфигурации $Ar_2 CoL_2$, где Ar —

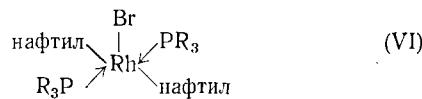
ТАБЛИЦА 3

 σ -Производные кобальта, родия, иридия

Производные	Цвет	Т. пл., °С	Ссылки на литературу			
			получение	ИК	ЯМР	дипольный момент
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$	Желтый	сущ. < -80	91,112	91,112	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	То же	140	106	106	—	—
$\text{CH}_3\text{COCO}(\text{CO})_4$	—	—	99	99	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}(\text{CO})_4$	—	—	99	99	—	—
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Желто-коричневый	95—100 (разл.)	93	93	—	—
	Светло-желтый	—	93	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Желтый	82 (разл.)	90	90	—	—
	То же	106—107 (разл.)	90	90	—	—
	Слабо окрашен	106,5—107	90	90	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Желто-коричневый	90,5—93 (разл.)	96	96	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{COCOCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	(разл.) > 100	105	—	—	—
<i>Транс</i> -(мезитил) ₂ Co[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	Желтый	143—146 (разл.)	72	—	—	—
<i>Транс</i> -(2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$) ₂ Co[P(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅] ₂	То же	145—149 (разл.)	72	—	—	72
<i>Транс</i> -(2-метил-1-нафтил) ₂ Co[P(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅] ₂	»	144—146 (разл.)	42,72	—	—	42,72
<i>Транс</i> -(C ₆ Cl ₅) ₂ Co[P(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅] ₂	Лимонно-желтый	224—228 (разл.)	72	—	—	45
CF ₃ Co(CO) ₄	Янтарный	13,31/28 мм	107,108	107,108	107	—
CF ₃ F ₅ Co(CO) ₄	То же	т. кип. 32/16 мм	106,107	106,107	107	—
<i>n</i> -C ₇ F ₁₅ Co(CO) ₄	Желто-коричневый	30	106	106	—	—
CF ₃ Co(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃	Светло-желтый	168	108	108	—	—
C ₂ F ₅ Co(CO) ₃ As(C ₆ H ₅) ₃	Темно-желтый	134	106	106	—	—
C ₂ F ₅ Co(CO) ₃ Sb(C ₆ H ₅) ₃	Желто-коричневый	120	106	106	—	—
C ₂ F ₅ Co(NO) ₂ P(C ₆ H ₅) ₃	Фиолетово-коричневый	65	106	106	—	—
(CO) ₄ CoCF ₂ CF ₂ Co(CO) ₄	Оранжевый	70 (разл.)	80	80	80	—
CF ₃ COCo(CO) ₄	Желтый	4	108	108	—	—
CF ₃ COCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃	То же	172	108	108	—	—
C ₂ F ₅ COCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃	Желтый	138	106	—	—	—
CF ₃ (I)Co(CO)C ₆ H ₅	Черный	145 (разл.)	110	111	111	—
<i>n</i> -C ₈ F ₇ (I)Co(CO)C ₆ H ₅	То же	121	110	111	69,81	—
(CF ₃) ₄ =Co(CO)C ₆ H ₅	Желтый	106	109	109	109	—
(C ₆ F ₅) ₂ Co[CH ₂ (C ₆ H ₅) ₂] ₂	То же	186 (разл.)	47	—	—	—
CH ₃ Rh(Cl)(I)[P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃] ₂	Светло-желтый	85—86	86	86	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂ Rh(Cl)(Br)[P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃] ₂	То же	109—110,5	86	86	—	—
CH ₃ CORh(I ₂)(CO)[P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃] ₂	Оранжевый	76—78	86	86	—	—
(1-нафтил) ₂ Rh(Br)[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	Белый	137—139	85	—	—	85
CF ₃ Rh(I)(CO)C ₆ H ₅	Красный	168—169	111	111	111	—
C ₂ F ₅ Rh(I)(CO)C ₆ H ₅	То же	145—147	111	111	111	—
C ₃ F ₇ Rh(I)(CO)C ₆ H ₅	»	118—119	111	111	111	—
CH ₃ Ir(Cl)(I)(CO)[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	Светло-желтый	268—269 (разл.)	86	—	—	—
CH ₃ OOCC ₂ Ir(Cl)(I)(CO)[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	То же	248—249	86	—	—	—
CH ₂ =CHCH ₂ Ir(I ₂)(CO)[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	Красно-коричневый	214	86	—	—	—

объемистый ароматический радикал типа мезитила⁷². Все они кристаллические вещества, плавящиеся с разложением выше 100°. Их несколько меньшую устойчивость, по сравнению с аналогичными производными Pt, Pd, Ni, Чэтт объясняет не плоским, а тетраэдрическим расположением лигандов. При такой конфигурации стабилизирующее влияние фосфиновых групп уменьшается.

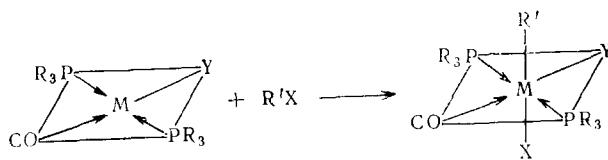
Для родия были получены 5-координационные арилфосфиновые комплексы (VI), имеющие в качестве пятого лиганда галоид⁸⁵:



Обычно 6-координационный Rh^{III} в этих соединениях координационно ненасыщен и можно было бы ожидать, что эти вещества будут неустойчивыми в отношении нуклеофильных агентов, однако они вполне устойчивы. Это объясняют почти сферической структурой, образованной объемистыми лигандами, компактно окружающими металл и закрывающими его от атакующего агента.

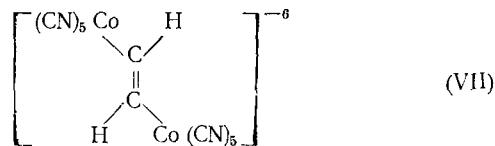
Опубликовано предварительное сообщение о том, что для иридия также получаются комплексы типа R₂ML₂¹⁸.

Получены 6-координационные σ-комплексы Ir^{III} и Rh^{III}⁸⁶. Они образуются в результате присоединения активных органических талогенидов к некоторым плоским комплексам одновалентных иридия и родия:



Металл при этом окисляется до трехвалентного. Некоторые полученные таким образом комплексы приведены в табл. 3. Все они — кристаллические высокоплавкие вещества, устойчивые на воздухе.

Гриффис и Уилкинсон⁸⁷ еще в 1959 г. обнаружили, что водные растворы пентацианокобальтата поглощают ацетилен. Они выделили кристаллическую диамагнитную соль состава K₆[Co₂(CN)₁₀C₂H₂]·4H₂O, которой на основании ИК и ЯМР анализа приписана структура (VII):



Транс-конфигурация выбрана произвольно, так как аналогий для этих соединений нет, а имеющиеся данные недостаточны для окончательного решения вопроса о конфигурации. Позже⁸⁸ было показано, что водные растворы [HCo(CN)₅]⁻³ и [Co(CN)₅]⁻³ при атмосферном давлении поглощают перфторэтилен. Были выделены соли состава K₃[(CN)₅CoCF₂CF₂H] и K₆[(CN)₅CoCF₂CF₂Co(CN)₅]. В отличие от VII, которая сравнительно мало устойчива, медленно разлагается на воздухе и быстро в вакууме при 70°, фторированные комплексные соли устойчи-

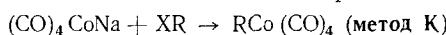
вы к окислению и термически до 300°. Реакция с перфторэтиленом идет настолько легко и однозначно, что, по мнению авторов, может быть аналитической для определения связи металла — водород в том случае, когда последняя не обнаруживается ЯМР анализом.

Вариант синтеза этого класса комплексов состоит во взаимодействии пентацианокобальтатов с галоидными алкилами⁸⁹. При этом можно исходить из смеси CoCl_2 и NaCN :

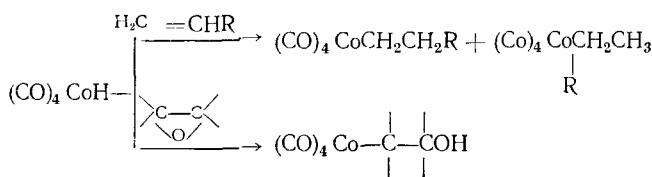


Аналогично получаются метильный, этильный и *n*-пропильный производные. Наиболее устойчивый из них бензильный комплекс медленно разлагается на воздухе, термически в вакууме отщепляет дибензил, разлагается кислотами и сулемой.

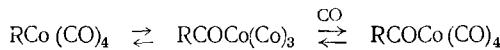
Большое число исследований посвящено ацильным и алкильным производным карбонила кобальта. Интерес к ним, несомненно, связан с выяснением механизма оксо-синтеза. Алкилкарбонилиы кобальта могут быть получены из галоидалкилов и натриевой соли карбонила^{90, 91}



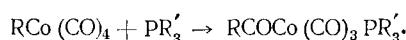
или присоединением карбонилгидрида кобальта к олефинам⁹², или эпоксидам^{93, 94}:



Алкилкарбонилиы кобальта, по-видимому, существуют в равновесии с ацильной формой. Об этом говорит

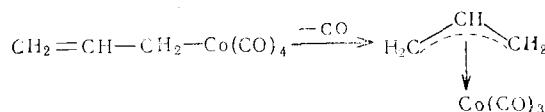


наличие полосы 5,8 μ в спектрах алкилкарбонилов в газовой фазе и в растворах. Легкость взаимных переходов и неустойчивость тех и других часто не позволяют выделить их в индивидуальном состоянии. Особенно это относится к алкилкарбонилам. Независимо от характера R они могут быть охарактеризованы лишь в форме ацилкарбонилфосфиновых комплексов. Это связано с тем, что при обработке алкилкарбонила фосфином вытесняющаяся CO не уходит во внешнюю сферу, а внедряется по связи R—Co с образованием ацильного комплекса:



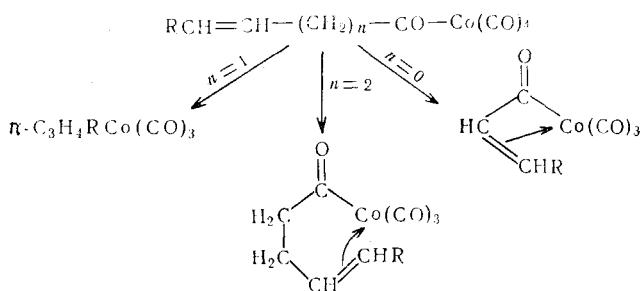
Таким образом, по методу K в присутствии фосфинов получают прямо ацильный комплекс.

В том случае, когда R представляет собой непредельный радикал, молекула стабилизируется перегруппировкой в π -комплекс. Например, стадию σ -аллильного производного выделить не удается, так как он при нагревании переходит в π -аллилкарбонил^{90, 95}:



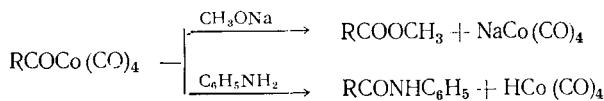
Особый характер связи в π -аллильном комплексе делает его несравненно более стабильным по сравнению с σ -комплексом, хотя в том и другом случае металл имеет замкнутую электронную конфигурацию криптона и одни и те же стабилизирующие лиганды. Действием на него фосфинов замещают одну из карбонильных групп, но ацильный комплекс при этом не получается.

Ацилкарбонильные кобальты получают карбонилированием алкилкарбонилов или методом К. В том случае, когда ацильный радикал имеет непредельное звено, реакция К протекает с выделением CO , но получающиеся продукты, однако, содержат ацильную группировку. Считают, что одна из CO -групп карбонильного остатка вытесняется двойной углерод-углеродной связью и получается σ,π -комплекс:



Промежуточные тетракарбонилацильные комплексы, как правило, не выделяются, но иногда могут быть получены их кристаллические фосфиновые производные^{90, 96, 97}.

Ацилкарбонили легко реагируют с различными нуклеофильными агентами⁹⁸:



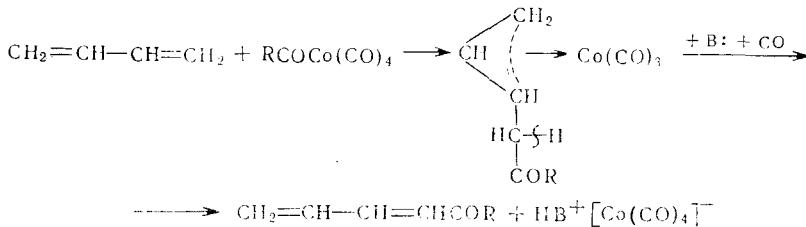
Так же, как и алкильные, они чрезвычайно неустойчивы термически. Так, метилкобальттетракарбонил существует в виде желтых кристаллов при -80° и распадается при более высоких температурах, а ацилкобальттетракарбонил представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. -33° и т. разл. -20° . Совокупность описанных свойств ацильных и алкильных производных карбонила кобальта обуславливает их роль в катализических процессах и, в первую очередь, в реакции гидроформилирования.

Круг аналогичных синтезов и превращений возможен и для карбонила марганца. Здесь также характерна обратимая реакция карбонилирования — декарбонилирования, однако как алкильные, так и ацильные производные карбонила марганца значительно устойчивее и могут быть выделены.

Фосфины замещают одну из карбонильных групп ацильных комплексов⁹⁸⁻¹⁰⁰. Некоторые пространственно напряженные третичные фосфиты способны вытеснять одну, две и даже три карбонильные группы, но получающиеся при этом ацилфосфитные комплексы оксидативно неустойчивы¹⁰¹.

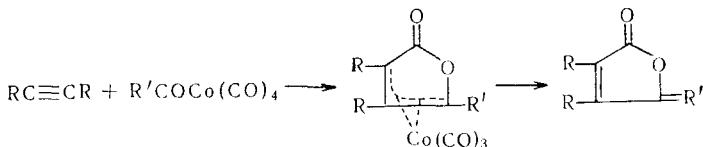
Хекк 102–104 обнаружил интересную способность ацилкарбонилов присоединяться к диеновой системе или ацетилену. В первом случае полу-

чаются замещенные π -аллилкарбонилы, которые под действием азотистых оснований распадаются с выделением ацилдиенов:



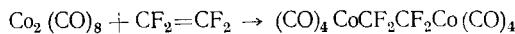
Поскольку ацильный комплекс всегда находится в равновесии с алкильным, то тот же результат получается, если исходить из алкилкарбонилов или, еще проще, брать смесь натриевой соли карбонила, галоидного алкила, диена и амина.

Присоединение ацилкарбонилов к ацетиленам приводит к комплексу типа π -енильного, образование которого подтверждается спектроскопически, а также выделением фосфиновых производных. Промежуточный комплекс, распадаясь в присутствии амина, дает непредельный лактон:

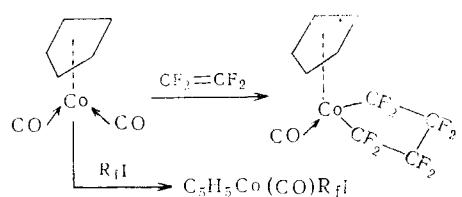


Известно несколько примеров перфторалкилкарбонилов кобальта, получающихся методом К^{106–108} (стр. 411). При попытках получения этим способом перфторацилкарбонилов одновременно происходило декарбонилирование. Однако, если проводить эту реакцию при температурах ниже комнатной, то можно выделить перфторацилкарбонилы^{106, 108}. Если же заместить у них одну из карбонильных групп фосфином, то получаются вполне устойчивые к декарбонилированию ацильные производные^{106, 108}. Оба типа σ -комплексов заметно устойчивее своих углеводородных аналогов. Следует отметить, что обратная реакция карбонилирования перфторалкилкарбонилов, по-видимому, происходит труднее, чем для алкилкарбонилов, так как при взаимодействии с фосфинами, арсинами или стибинами выделяется CO, а ацильный комплекс не образуется.

Карбонил кобальта в очень мягких условиях при комнатной температуре в тетрагидрофуране реагирует с перфторэтиленом, который внедряется между двумя атомами металла, давая двухядерный σ -комплекс⁸⁰:



В несколько более жестких условиях, в автоклаве при 160° происходит взаимодействие перфторэтилена с цикlopентаденилдикарбонилом кобальта. Одна из карбонильных групп при этом замещается перфторированным циклом¹⁰⁹:



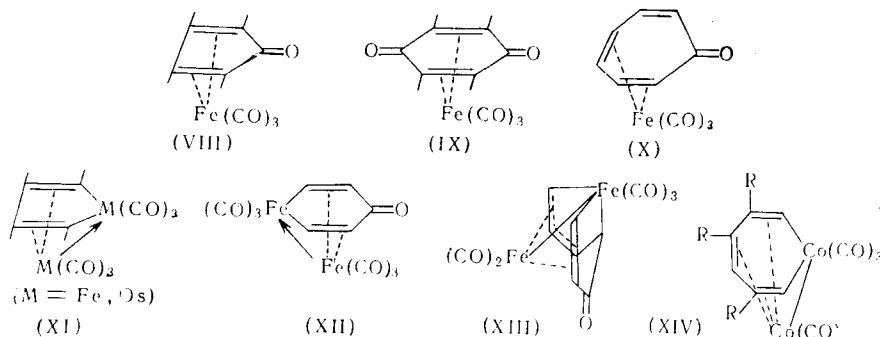
Наконец, одну из карбонильных групп можно вытеснить перфторалкилиодидом¹¹⁰. Аналогично ведет себя циклопентадиенилдикарбонилриодий¹¹¹.

Табл. 3 содержит некоторые примеры σ -комплексов кобальта, родия и иридия.

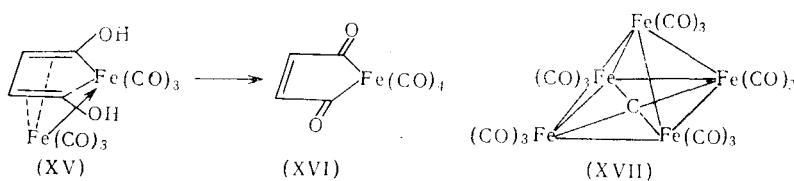
Продукты взаимодействия ацетиленов с карбонилами и карбонильными комплексами металлов VIII группы. Присоединение металла по типу Дильса — Альдера

Следует упомянуть еще о разнообразных комплексах, получающихся из ацетиленов и карбонилов или карбонильных комплексов. Хотя строение многих из них не бесспорно, продолжающееся изучение их привело к интересным гипотезам и наметило пути исследований на будущее.

Ацетилен, как таковой, почти никогда не участвует в π -комплексообразовании, хотя ацетиленовые π -комплексы, по-видимому, являются первой стадией реакции, а в случае платины могут быть выделены. Среди продуктов взаимодействия карбонилов железа и кобальта с ацетиленом, наряду с другими, выделяют два класса производных: 1) карбонильные комплексы ненасыщенных кетонов, получающихся в результате циклической полимеризации нескольких молекул ацетиlena с участием окиси углерода (VIII), (IX), (X) и т. п.; 2) 5-, 6-, 7-членные гетероциклы с атомом металла в цикле (XI), (XII), (XIII), (XIV)¹¹³⁻¹¹⁹. Строение (XIV), однако, см.¹²⁰.

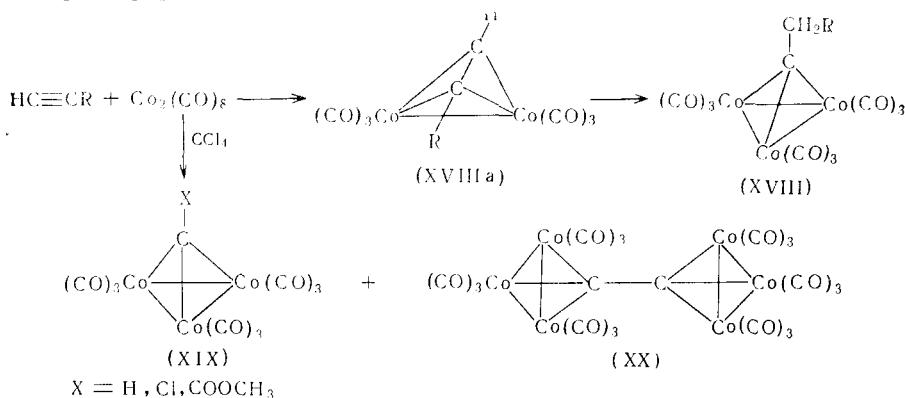


Образование гетероциклов, таким образом, осуществляется за счет σ -связывания с металлом. Молекулы стабилизируются присоединением второй металлокарбонильной группировки по типу π -комплексообразования. Строение их было подтверждено химической деструкцией, а также рентгеноструктурным анализом. Термически большинство из них достаточно устойчивы, чтобы быть выделенными в индивидуальном состоянии. Химическая устойчивость подтверждается такими, например, фактами, как возможность замены CO-группы другими лигандами, в частности SO_2 ¹²¹, или окислением **XV**—**XVI** с сохранением структуры цикла¹²²:



Реакция $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с некоторыми замещенными ацетиленами приводит к образованию **XVII** заряду с другими комплексами. Вещество диамагнитно, не имеет мостиковых CO-групп, рентгеноструктурный анализ показал для него тетрагональную пирамиду, в вершинах которой расположены железотрикарбонильные группы, а единственный углеродный атом лежит в основании пирамиды.¹²³

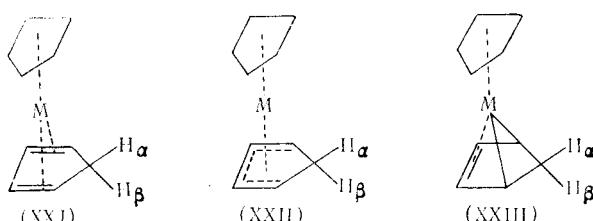
Аналогичные карбидоподобные соединения **XVIII**, **XIX**, **XX** (если не считать углерода CO-групп) получаются также из карбонила кобальта и монозамещенных ацетиленов^{114, 124, 125}, четыреххлористого углерода или бромоформа¹²⁶:



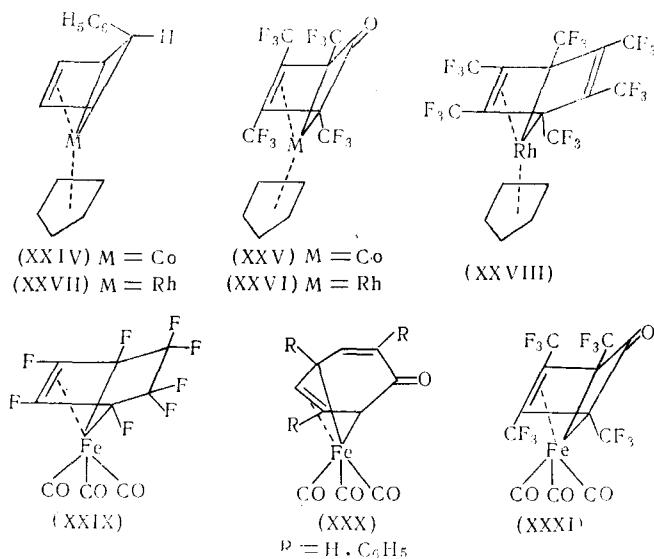
Структуры типа (XVIIIa) предложены для продуктов реакции $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ и дизамещенных ацетиленов^{127, 128}, а также для некоторых производных циклопентадиенилкарбонила никеля¹²⁹. Все это кристаллические, часто глубоко окрашенные вещества, иногда с высокими, порядка 200°, температурами плавления, устойчивые на воздухе.

Таким образом, в сложных молекулах, по-видимому, широко используются σ -связи переходный металл — углерод.

За последние два года появилась серия кристаллографических исследований, выполненных в Англии Чёрчилл, Герлох и Масоном и изменивших некоторые прежние представления о структуре ряда комплексов и характере связи. Еще в 1959 г. для соединений общей формулы $C_5H_5MC_5H_6$ Уилкинсон¹³⁰ предполагал три возможных строения (XXI), (XXII), (XXIII):



Данные спектров ЯМР, совместимые со структурой (XXIII), находились, однако, в противоречии с данными ИК и решить вопрос в пользу одной из них тогда было невозможно. Структура, аналогичная XXIII, предполагалась также для тетракис-трифторметилцикlopентадиенонжелезотрикарбонила¹³¹. Близостью H_α к центральному атому и взаимодействием с несвязывающими электронами металла объясняли его подвижность и спектроскопические характеристики. Отсутствие характеристичных полос H_α у замещенных в метиленовой группе комплексов считали признаком того, что замещается H_α , а не H_β и заместитель, таким образом, находится в *эндо*-положении^{132, 133}. Однако, как показало рентгеновское изучение фенилцикlopентадиенцикlopентадиенилкобальта^{134–136}, на самом деле имеет место присоединение к цикlopентадиеновому кольцу по типу XXIII, а группа CHC_6H_5 отклонена от плоскости остальной части цикла в сторону, противоположную от металла, и фенил занимает *экзо*-положение (XXIV):

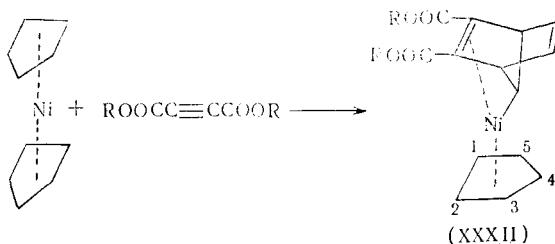


Квази-Дильс — Альдеровское присоединение металла к дисновой системе и, следовательно, регибридизация углеродных атомов кольца, участвующих в σ -связывании, показаны рентгеновским методом также для XXV^{135, 137}, XXVI^{138, 139}, XXVII¹⁴⁰, XXVIII^{138, 139, 141}, XXIX¹⁴², XXX¹⁴³, XXXI¹⁴⁴. Длины связей, конформация кольца и углы между связями указывают на то, что связь металла с диеновым остатком в этих молекулах состоит из двух σ - и одной μ -связи. XXVIII представляет собой первый пример локализованного присоединения переходного металла к бензольному кольцу, в результате чего полностью нарушается планарность и ароматичность цикла. Считают¹⁴², что структура бутадиенжелезотрикарбонила, которая по последним данным¹⁴⁵ содержит делокализованную систему, должна быть изучена более тщательно.

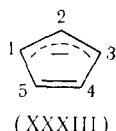
При определении степени σ -связывания играют роль как ион металла, так и другие лиганды, с ним связанные. Образование локализованной связи зависит также от понижения энергии делокализации под влиянием электроотрицательных заместителей, таких, как CF_3 -группа. Мерой σ -связывания, по мнению Бейли, Герлох и Масона¹⁴⁴, могут служить не столько длины связей, различие в которых вообще может

быть несущественным, сколько отклонение от планарности. Большее отклонение кетонной группы в циклопентадиеноных комплексах указывает на большую регибридизацию $sp^2 \rightarrow sp^3$ соседних углеродных атомов. В отличие от **XXV** тетраметилцикlopентадиенонкобальтцикlopентадиенил, по данным Даля¹⁴⁶, имеет выровненную систему и как будто сэнд维奇евый тип связи. Однако наблюдаемое незначительное отклонение карбонильной группы также можно рассматривать как указание на некоторую локализацию связи. Сделан расчет энергий локализации на соответствующих углеродных атомах¹⁴⁴.

В приведенных выше примерах была показана возможность локализованного присоединения металла к диеновой системе. Не исключена также возможность большего или меньшего искажения делокализации и в циклопентадиенильном лиганде. Впервые на это обратили внимание Даль и Чин Хсуан Вей¹⁴⁷, изучившие структуру продукта присоединения ацетилендикарбонового эфира к никелесцену (**XXXII**)¹⁴⁸:



Расстояния Ni—C и C—C в циклопентадиенильном кольце указывают на частично локализованное присоединение с μ -связью от C₁—C₂ и σ -связью от C₄. Считают, что такого рода связь с циклопентадиенилом возможна в комплексах Rh^I и Ni^I. Приближенный расчет¹⁴⁹ показывает, что для циклопентадиенильного кольца возможна структура (**XXXIII**), где порядок связи в группе атомов C₁C₂C₃ относительно более низкий, чем в группе C₄C₅, что подтверждается кристаллографически для ряда комплексов, не имеющих цилиндрической симметрии. Группа C₁C₂C₃ всегда при этом находится в *транс*-положении к лиганду с более сильным полем.



Несмотря на искажение делокализации в циклопентадиенильном лиганде ароматический характер его, по-видимому, не изменяется, так как в ЯМР спектрах по-прежнему имеется один сигнал для протонов кольца^{147, 148}. Это объясняется динамическим эффектом внутреннего вращения.

2. VII группа. Марганец, рений

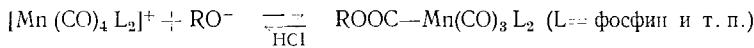
О ранних попытках получения органических производных марганца и рения см.¹⁶. Позже были получены неустойчивые к окислению, нерасторимые в эфире метилмарганециодид, диметилмарганец, дифенилмарганец^{150, 151}. С избытком литийорганического реагента они образуют бесцветные аморфные нерастворимые соли состава R₃MnLi. Соли также разлагаются на воздухе, но медленнее, чем исходные дизалкильные про-

изводные¹⁵⁰. Получены дициклопентадиенилмарганец¹⁵² и ди-метилцикло-пентадиенилмарганец¹⁵³, свойства которых указывают на ионный характер связи в молекулах. Эти соединения неустойчивы к окислению, первое из них загорается на воздухе со взрывом. Вода и кислоты мгновенно его разрушают с выделением циклопентадиена.

Более характерными для Mn и Re производными являются комплексы типа RM(CO)₅, где R = алкил, арил, соответствующий ацил или фторированный аналог. Они получаются методом K^{20, 64, 95, 154-158} (стр. 411), тем же методом получены и двухядерные комплексы (CO)₅Mn(CH₂)_n·Mn(CO)₅. Особенности строения некоторых из них см.⁶⁴. Метильное производное получается также методом D¹⁵⁹ (стр. 404). Некоторые производные с непредельным σ-лигандом получаются методом Ж⁹⁵ (стр. 407), причем так же, как и карбонилгидриды, могут присоединяться к диену уже готовые RMn(CO)₅ с образованием новых производных¹⁶⁰. Как и в случае кобальта, здесь характерны переходы типа σ-аллил → π-аллил^{20, 95} и т. п., но σ-производные марганца термически заметно более устойчивы, могут быть выделены и охарактеризованы.

Ацилкарбонилы марганца и рения по своей способности к обратимому декарбонилированию аналогичны ацильным производным карбонила кобальта, хотя и здесь следует отметить большую устойчивость. Механизм и кинетику этих превращений см.^{90, 161-163}.

Как сообщалось недавно¹⁶⁴, катионы карбонильных комплексов марганца и рения в спиртово-щелочной среде претерпевают интересное превращение в нейтральные σ-карбоалкоксикарбонильные комплексы:



Комплексная карбонильная группа при этом превращается в σ-связанный карбонил. Реакция обратима: кислоты расщепляют сложноэфирную группу и возвращается исходный катион.

Описано получение некоторых σ-производных дициклопентадиенилрения, образующихся в результате присоединения дициклопентадиенилгидрида к замещенным ацетиленам¹⁶⁵.

Перфторалкильные (арильные) и перфторацильные производные карбонилов марганца и рения получают методами K^{20, 64, 76, 77, 107, 154} и Г⁷⁸ (стр. 411 и 404). Перфторалкильные производные могут быть получены также декарбонилированием перфторацильных при температурах выше 80° для марганца и выше 120° для рения^{20, 64, 107, 154}, или присоединением RMn(CO)₅ к фторэтиленам^{75, 166-168}. Присоединение к несимметричным фторэтиленам типа CF₂=CFCl и CF₂=CCl₂ зависит от условий реакции. Обычно к металлу присоединяется более фторированный конец молекулы, но при облучении УФ получается смесь продуктов, в которой преобладает — CFCl—Mn производное^{167, 168}. Облучение облегчает присоединение метил- и фенилкарбонила марганца к фторэтиленам.

Табл. 4 содержит примеры всех классов σ-производных марганца и рения.

3. VI группа. Хром, молибден, вольфрам

Мы не будем останавливаться на хорошо известной истории фенильных производных хрома. Отметим только, что некоторые ковалентные производные, стабилизированные присоединением молекул растворителя — льюисовского основания, или карбанионов, были выделены в инди-

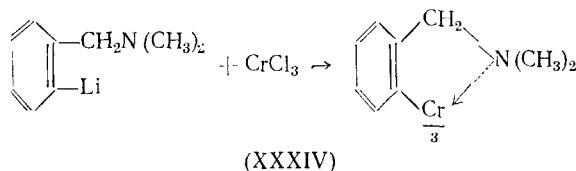
ТАБЛИЦА 4
σ-Производные марганца и рения

Производное	Цвет	Т. пл., °С	Ссылки на литературу			
			получение	ИК	ЯМР	дипольный момент
CH ₃ MnI	Красно-коричневый	жидк.	150	—	—	—
(CH ₃) ₂ Mn	Светло-желтый	крист.	150, 151	—	—	—
[(CH ₃) ₃ Mn] ₂ Li	Белый	крист.	150, 151	—	—	—
(C ₆ H ₅) ₂ Mn	Зеленый	крист.	151	—	—	—
(C ₆ H ₅) ₂ Mn	Янтарный	172—173	152	152	152	152
CH ₃ Mn(CO) ₅	Белый	94,5—95	153, 159	108, 154, 155	—	154
C ₆ H ₅ Mn(CO) ₅	То же	54	155	154	—	154
C ₆ H ₅ CH ₂ Mn(CO) ₅	Светло-желтый	37,5—38,5	155	154, 155	—	154
CH ₂ =CH—C ₆ H ₅ Mn(CO) ₅	Желтый	т. кип.	95	95	95	—
		45°/5 мм				
(CH ₂) ₃ [MnCO) ₅] ₂	Белый	30	158	—	—	—
C ₆ H ₅ OOC—Mn(CO) ₅ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	Желтый	64—65	64	64	64	—
CH ₃ Mn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	То же	крист.	164	164	—	164
CH ₃ COMn(CO) ₅	Светло-желтый	110	156, 163	156, 163	—	—
C ₆ H ₅ COMn(CO) ₅	Белый	54—55	155	108, 155	—	154
C ₆ H ₅ COMn(CO) ₅	То же	95—96	155	155	—	154
		80,5—81	158	—	—	—
CH ₃ COMn(CO) ₄ NH ₂ C ₆ H ₅	То же	83—84	161	161	—	—
CH ₃ COMn(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	»	98	163	163	—	—
CF ₃ Mn(CO) ₅	Белый	85	107, 154	107, 108, 154	107	154
C ₆ F ₅ Mn(CO) ₅	То же	16	20	20	20, 81	—
HCF ₂ CF ₂ Mn(CO) ₅	Светло-желтый	30,5—31,5	75, 166	75, 166	75, 166	—
Cl(CF ₂) ₄ Mn(CO) ₅	То же	т. кип.	107	107	—	—
		58°/1 мм				
CHCl ₂ CF ₂ Mn(CO) ₅	»	69	166	166	166	—
(CF ₂) ₃ [Mn(CO) ₅] ₂	Белый	161	64	64	64	—
C ₆ F ₅ Mn(CO) ₅	То же	121—122	77, 78	77	77, 78	—
CF ₃ CF=CFMn(CO) ₅	»	76—76,5	20, 76, 107	76, 107	76, 107	—
CF ₃ COMn(CO) ₅	Оранжево-желтый	57	107, 154	107, 108, 154	—	154
CF ₃ COMn(CO) ₄ P(C ₆ H ₁₁) ₃	Лимонно-желтый	98	156	156	—	—
(CF ₂) ₃ (CO) ₂ [Mn(CO) ₅] ₂	Светло-желтый	105—106	64	64	64	—
CH ₃ Re(CO) ₅	Белый	120	157	154	—	—
C ₆ H ₅ Re(CO) ₅	То же	46—47	157	154	—	154
C ₆ H ₅ CH ₂ Re(CO) ₅	Желтый	33—34	154	154	—	—
CH ₃ OOCCH=CH—Re(C ₆ H ₅) ₂	Оранжево-коричневый	161—162	165	165	165	—
CH ₃ CORe(CO) ₅	Светло-желтый	80—81	157	154	—	154
C ₆ H ₅ CORe(CO) ₅	Желтый	120 (разл.)	157	154	—	154
C ₂ F ₅ Re(CO) ₅	Светло-желтый	39—40	20	20	81	—
C ₂ F ₅ CORe(CO) ₅	То же	81—83	20	20	81	—
n-C ₃ F ₇ CORe(CO) ₅	»	54	20	20	81	—

видуальном состоянии. Это, в первую очередь, (C₆H₅)₃Cr·3TГФ — красное кристаллическое вещество, разлагающееся при 85° и продукт присоединения к нему соли магния (C₆H₅)₃Cr·3TГФ·3(MgBrCl·TГФ)¹⁶⁹. В растворах они существуют непродолжительное время, перегруппировываясь в π -комплексы, водой и сулевой мгновенно разлагаются. Стабилизирующее действие молекул тетрагидрофурана наглядно демонстрируется распадом комплекса при высушивании.

Фенилирование хлорного хрома избытком фениллития в эфире приводит к образованию $\text{Li}_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Cr}] \cdot 2,5 M$ эфира¹⁷⁰, который по более поздним данным¹⁷¹ следует считать $\text{Li}_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Cr}] \cdot 4 M$ эфира. Это оранжево-желтые кристаллы, чувствительные к кислороду и влаге воздуха, способные восстанавливаться до моногидрида. Получены соответствующие соли замещенного фенилхрома¹⁷² и вольфрама¹⁷³.

Имеются доказательства образования бензильных производных хрома: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ¹⁷⁴, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Cr}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CrCl}$ ¹⁷⁴, содержащих молекулы растворителя, и т. п. Коротко описан **XXXIV** — хелатный амино- σ -арильный комплекс, полученный¹⁷⁵ по схеме:



и алкинильные производные $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CR})_3]$ ¹⁷⁶. Мы не останавливаемся на роли такого sorta производных хрома в катализических процессах.

При взаимодействии хлорида молибдена с избытком циклопентадиенилнатрия Фишер и Христиду¹⁷⁷ получили тетрациклопентадиенилмolibден. Это чрезвычайно чувствительное к кислороду диамагнитное вещество, по данным авторов, имеет одну π - и три σ -циклопентадиенильные группы.

ТАБЛИЦА 5
 σ -Производные хрома, молибдена, вольфрама

Производное	Цвет	Т. пл., °С	Ссылки на литературу		
			получение	ИК	ЯМР
$\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Желтый	крист.	61	61	61
$\text{CH}_3\text{Cr}(\text{NO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Темно-зеленый	82,8—83,2	61	61	61
$\sigma\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Коричневый	66,5—67,2	61	61	61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Зеленый	жидкий	61	61	61
$\text{CII}_3\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Желтый	124 (разл.)	61	61	61
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	То же	77,5—78,5	61,180	61,180	61
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	»	29—30	61	61	61
$\text{CII}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Светло-желтый	—5	180	180	180
$\text{C}_2\text{H}_6\text{COMo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Красный	жидкий	67	67	67
$\text{CF}_3\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Желтый	153	69	69	69
$(\text{CF}_3)_3[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5]_2$	То же	200 (разл.)	69	69	69
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	»	53—54	75,178	178	178
$\text{CF}_3\text{COMo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	»	64—65	69	69	69
$\text{CH}_3\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Красно-оранжевый	144,7—145,3	61,62	61	61
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Светло-желтый	24—26	179	179	179
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Темно-желтый	т. кип. 40/10 ⁻³	179	179	179
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COW}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Оранжевый	5	67	67	67
$\text{CH}_2=\text{CHCOW}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	Желтый	57—59	69	69	69
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	То же	65—65,5 (разл.)	178	178	178
$\text{CF}_3\text{COW}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	»	80—82	69	69	69
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COW}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$	»	53—55	69	69	69

Общие способы получения циклопентадиенилкарбонильных σ -комплексов (методы В, Г, Д — стр. 404)⁶¹ в разной степени применимы для металлов VI группы. Полученные таким образом производные к некоторым их фторированные аналоги^{69, 178} приведены в табл. 5. Среди них

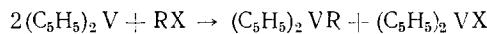
неоднократно отмечалась неустойчивость ссединений молибдена типа $\text{RCOMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$. Попытки получения их часто заканчиваются образованием димера циклопентадиенилтрикарбонилмолибдена. Даже перфторированные их аналоги при выделении декарбонилируются на 50—80 %. В противоположность им аналогичные ацильные комплексы вольфрама вполне устойчивы, не декарбонилируются даже при облучении.

σ -Аллильные производные молибдена и вольфрама, как и железные аналоги, лишь при облучении переходят в π -аллильные комплексы^{179, 180}.

Описан интересный термический распад этилтрикарбонилциклопентадиенилмолибдена, в результате которого получены среди прочих такие продукты, как $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4 - \text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$, т. е. происходит перемещение этильной группы от металла в кольцо¹⁸¹. Объясняют это особым характером связи этила с молибденом.

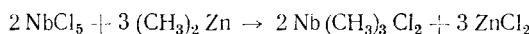
4. V группа. Ванадий, ниобий, tantal

По данным Майер и сотрудников¹⁸², дициклопентадиенилванадий способен присоединять алкилгалогениды по уравнению:



Дихлорид дициклопентадиенилванадия с RLi также дает алкилдициклопентадиенилванадий. Таким образом, были получены устойчивые в твердом состоянии производные с $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 109° , CH_3 т. разл. $80—100^\circ$ и C_2H_5 , еще менее устойчивый.

Совсем недавно Джювиналл сообщил¹⁸³ о получении первых алкильных производных Nb и Ta при алкилировании диэтилцинком галоидных солей:

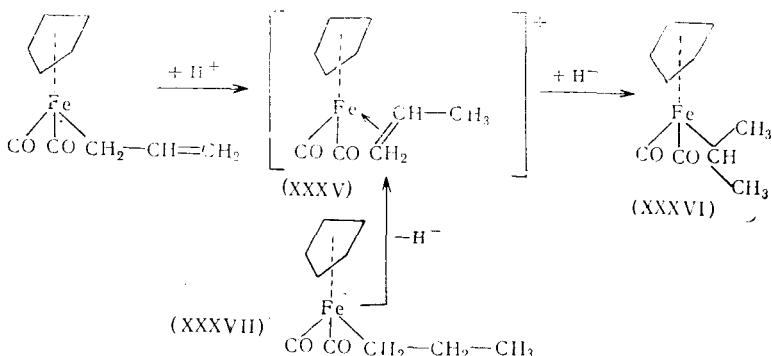


Реакцию проводят в пентане при -78° . Желтые кристаллические триалкильные производные по масс-спектроскопическим данным мономерны, летучи, при комнатной температуре разлагаются за несколько часов, но при -78° в отсутствие воды и кислорода достаточно устойчивы. Танталовый аналог термически менее устойчив. Состав их определен по соотношению продуктов щелочного гидролиза.

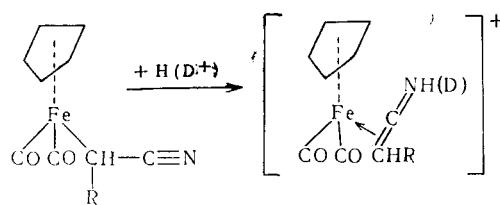
Несколько раньше Фишер и сотрудники¹⁸⁴ реакцией пентахлоридов тантала и ниobia с циклопентадиенилнатрием получили комплексы состава $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$. Это чрезвычайно чувствительные к кислороду мономерные парамагнитные вещества. На основании ИК анализа, дебаеграмм и результатов гидрирования для них предложены структуры с двумя π - и двумя $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ -группами.

5. Переходы σ -производное $\rightarrow \pi$ -комплекс и обратно

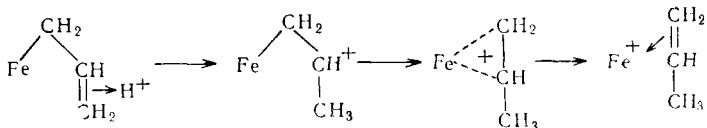
Заканчивая обзор экспериментальных данных, мы считаем необходимым остановиться на интересной реакции взаимных переходов σ -производное $\rightarrow \pi$ -комплекс и обратно, которые стали известны из работ Грина и Нэги. Грин и Нэги показали, что σ -аллилдикарбонилжелезоцикlopентадиенил очень легко протонируется газообразной HCl , давая π -пропеновый комплексный катион (XXXV)^{68, 185, 186}:



Затем было изучено протонирование σ -цикlopентадиенового¹⁸⁷, σ -пропаргильного¹⁸⁸ и σ -цианалкильных^{189, 190} комплексов Fe, σ -аллилцикlopентадиенилтрикарбонильных комплексов Mo¹⁸⁰ и W¹⁷⁹ и показано, что реакция носит общий характер и всегда приводит к π -олефиновому комплексному катиону. Хотя продукты ее с пропаргильным и цианалкильным комплексами более сложны, имеются данные, подтверждающие алленовую и кетиминную структуры у получающихся катионов:



Результаты с DCI показывают, что протонируется третий углеродный (или гетеро-) атом σ -лиганды. Был предложен следующий механизм этого перехода:



Восстановление катионов гидридными восстановителями приводит к нейтральным σ -алкильным комплексам изо-строения¹⁹¹. Было показано, что переход XXXV → XXXVI не включает стадию гидридного комплекса со связью Fe—H.

Те же авторы^{186, 191, 192} установили возможность перехода XXXVII → XXXV в результате отрыва гидрид-иона от σ -комплекса под действием подходящих солей трифенилметалкатаона. Таким образом, был осуществлен переход от *n*-пропильного к *i*-пропильному комплексу. Механизм гидридного отщепления аналогичен механизму протонирования. Структура катиона, полученного в результате отрыва гидрид-иона от $C_5H_5Fe(CO)_2CD(CH_3)_2$ указывает на то, что такой отрыв происходит от β -углеродного атома. С этим согласуется тот факт, что реакция не происходит с метильным комплексом, где нет β -углерода, а также с 2-цианэтильным и 1,1,2,2-тетрафторэтильным комплексами, где такой отрыв затруднен соседством электроотрицательных групп. Отщепление гидридного иона от σ -лиганды, по-видимому, также имеет общий характер, как и протонирование. Например, его наблюдали¹⁸⁶ для этилмарганецпентакарбонила, т. е. оно присуще не только цикlopентадиенильным

комплексам. Эти реакции считают модельными для понимания механизма изомеризации олефинов при хемосорбции.

На основании рассмотренного экспериментального материала можно сделать следующие основные выводы: 1) сравнительно устойчивые ковалентные связи углерод — переходный металл образуются лишь в смешанных комплексах; 2) соблюдение правила Сиджвика при этом не обязательно. Многочисленные примеры устойчивых R_2ML_2 в VIII группе, у которых до замкнутой электронной конфигурации металлу не хватает двух-четырех электронов и, с другой стороны, чрезвычайно лабильные $RCO(CO)_4$ или $RNi(CO)C_5H_5$ и т. п., где это условие соблюдается, подтверждают это. Пример тех же плоских комплексов показывает, какую важную роль играют пространственные факторы и характер стабилизирующих лигандов; 3) хотя в настоящее время не для всех случаев σ -алкильных (арильных) производных получены фторированные аналоги и сравнение их стабильности носит чисто качественный характер, можно сказать, однако, что для σ -углеродных производных менее вероятна такая термическая устойчивость, как для σ -фторуглеродных. Так, $CH_3Co(CO)_4$ существует лишь при температурах ниже 0° , а $CF_3Co(CO)_4$ перегоняется без разложения при 91° ; $(C_2F_5)_2Fe(CO)_4$ разлагается около 100° , тогда как $R_2Fe(CO)_4$ выделить не удается; $(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)_2$ устойчив в вакууме до 110° и разлагается при 150° , а $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ медленно разлагается при комнатной температуре и быстро — при 100° . Следует оговориться, однако, что при сравнении термической устойчивости считают, что механизм распада одинаков для обоих классов комплексов, хотя термическая диссоциация ни для тех, ни для других систематически, насколько нам известно, не исследовалась. Кроме того, в ряде случаев нет такой резкой разницы между фторированными и нефторированными аналогами.

Таким образом, факторы, обуславливающие устойчивость σ -производного, можно суммировать так: 1) валентное состояние металла, 2) природа лигандов, 3) электроотрицательность системы металл — лиганд, 4) электроотрицательность σ -связанной группы, 5) пространственные факторы. Роль их была продемонстрирована, насколько это возможно, экспериментальными данными. Степень влияния отдельных факторов не всегда можно объяснить достаточно убедительно, по-видимому, она может быть различной в каждом данном случае. Совершенно очевидно, однако, что всегда следует учитывать не какой-либо один из факторов, а совокупность всех.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. S. Dewar, Bull. Soc. chim. France, **18c**, 79 (1951).
2. J. Chatt, L. A. Dunkanson, J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
3. G. Wilkinson, F. A. Cotton, Progress in Inorg. Chem., **1**, 3 (1959).
4. М. Е. Дяткина, Усп. химии, **27**, 57 (1958).
5. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Там же, **27**, 1 (1958).
6. M. D. Rausch, Canad. J. Chem., **41**, 1289 (1963).
7. M. A. Bennett, Chem. Rev., **62**, 611 (1962); Усп. химии, **35**, 303 (1966).
8. R. G. Guy, B. L. Shaw, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. N. Y., **4**, 78 (1962).
9. E. O. Fischer, H. Werneg, Metall π-Komplexe mit di- und oligolefinischen Liganden, Weinheim/Bergst., 1963.
10. P. M. Treichel, F. G. A. Stone, Adv. Organometallic Chem. N. Y.—London, **1**, 143 (1964).
11. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Усп. хим., **34**, 586 (1965).
12. H. P. Fritz, см. ¹⁰, стр. 240.
13. Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов, М., Изд. «Мир», 1964.
14. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., Изд. «Мир», 1964.
15. Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейсса, М., Изд. «Мир», 1964.
16. F. A. Cotton, Chem., Rev., **55**, 551 (1955).

17. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1959**, 705, 4020.
18. J. Chatt, Record of Chem. Progress, **21**, 147 (1960).
19. H. H. Jaffe, G. O. Doak, J. Chem. Phys., **21**, 196, 1118 (1953); **22**, 1462 (1954).
20. H. D. KAESZ, R. B. King, F. G. A. Stone, Naturforsch., **15b**, 763 (1960).
21. T. A. Manuel, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **83**, 249 (1961).
22. J. J. Ladowski, Quart. Rev., **13**, 233 (1959).
23. W. J. Pope, S. J. Peacheay, Proc. Roy. Soc., **79**, 86 (1907).
24. W. J. Pope, S. J. Peacheay, J. Chem. Soc., **95**, 571 (1909).
25. H. Gilman, M. Lichtenwalter, J. Am. Chem. Soc., **60**, 3085 (1938).
26. H. Gilman, M. Lichtenwalter, R. A. Benkeser, Там же, **75**, 2063 (1953).
27. M. Lichtenwalter, Iowa State Coll. J. Sci., **14**, 57 (1939).
28. M. E. Foss, C. S. Gibson, J. Chem. Soc., **1951**, 299.
29. А. Д. Гельман, Е. А. Горушкина, ДАН, **57**, 259 (1947).
30. R. E. Rundle, J. H. Sturdivant, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1561 (1947).
31. R. C. Menzies, J. Chem. Soc., **1928**, 565; **1949**, 1168.
32. A. K. Chatterjee, R. C. Menzies, J. R. Steele, F. N. Joudale, Там же, **1958**, 1706.
33. A. G. Swallow, M. R. Truter, Proc. Roy. Soc., **254A**, 205 (1960).
34. A. C. Hazell, M. R. Truter, Там же, **254A**, 218 (1960).
35. S. D. Robinson, B. L. Shaw, Naturforsch., **18b**, 507 (1963).
36. J. Chatt, R. G. Guy, N. Sheppard, J. Chem. Soc., **1961**, 738.
37. D. M. Adams, J. Chatt, B. L. Shaw, Там же, **1960**, 2047.
38. G. Booth, J. Chatt, Proc. Chem. Soc., **1961**, 67.
39. J. L. Boston, S. O. Grim, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1963**, 3468.
40. R. Nast, W. Hörl, W. D. Heinz, Chem. Ber., **95**, 1470, 1478 (1962).
41. G. Calvin, F. E. Coates, Chem. a. Ind., **1958**, 160.
42. J. Chatt, B. L. Shaw, Там же, **1959**, 675.
43. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1960**, 1718.
44. J. Chatt, G. A. Gamlen, L. E. Orgel, Там же, **1958**, 486.
45. H. Jamazaki, N. Nagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 907 (1964).
46. D. W. McBride, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., **1963**, 723.
47. J. R. Phillips, D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem., **2**, 455 (1964).
48. D. W. McBride, E. Dubek, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., **1964**, 1752.
49. Chem. and Eng. News, **39**, № 40, 32 (1961).
50. P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, Chem. a. Ind. **1962**, 1865.
51. H. Gilman, M. Lichtenwalter, J. Am. Chem. Soc., **61**, 957 (1939).
52. M. S. Kharasch, E. K. Fields, Там же, **63**, 2316 (1941).
53. M. S. Kharasch, M. Kleiman, Там же, **65**, 491 (1943).
54. M. S. Kharasch, D. C. Sayles, Там же, **64**, 2972 (1942).
55. W. H. Urry, M. S. Kharasch, Там же, **66**, 1438 (1944).
56. A. L. Wilds, W. B. McCormack, J. Org. Chem., **14**, 45 (1945).
57. E. O. Fischer, J. Müller, P. Kuzel, Rev. Chim. Acad. R. P. R., **7**, 827 (1962).
58. E. O. Fischer, J. Müller, Chem. Ber., **96**, 3217 (1963).
59. E. O. Fischer, J. Müller, J. Organometal. Chem., **1**, 89 (1963).
60. E. O. Fischer, J. Müller, Naturforsch., **18b**, 413 (1963).
61. T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 104 (1956).
62. E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, Ztschr. anorg. allg. Chem., **282**, 47 (1955).
63. R. B. King, Inorg. Chem., **2**, 531 (1963).
64. R. B. King, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1918, 1922 (1963).
65. A. F. Clifford, A. K. Mukheree, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1065 (1963).
66. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Classon, Abstr. Intern. Conf. Coord. Chem. London, **1959**, 126.
67. J. A. McCleverty, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1963**, 4096.
68. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, Там же, **1963**, 189.
69. R. B. King, M. B. Bisnett, J. Organometal. Chem., **2**, 15 (1964).
70. J. P. Bibler, A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5051 (1964).
71. E. Bayer, H. A. Brune, K. L. Hock, Angew. Chem., **74**, 871 (1962).
72. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1961**, 285.
73. J. Chatt, R. G. Hayter, Proc. Chem. Soc., **1959**, 153.
74. R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3604 (1961).
75. R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, Proc. Chem. Soc., **1961**, 69.
76. E. Pitcher, F. G. A. Stone, Spectrochim. Acta, **17**, 1244 (1961).
77. P. M. Treichel, M. A. Chandhari, F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem., **1**, 98 (1963).
78. M. Rausch, Inorg. Chem., **3**, 300 (1964).

79. R. B. King, M. B. Bisnette, J. Organometal. Chem., **2**, 38 (1964).
 80. K. F. Watterson, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1960**, 1358.
 81. E. Pitcher, A. D. Buckingham, F. G. A. Stone, J. Chem. Phys., **36**, 124 (1962).
 82. R. A. Plowman, F. G. A. Stone, Inorg. Chem., **1**, 518 (1962).
 83. D. A. E. Briggs, J. B. Polya, J. Chem. Soc., **1951**, 1615.
 84. D. L. Ingles, J. B. Polya, Там же, **1949**, 2280.
 85. J. Chatt, A. E. Underhill, J. Chem. Soc., **1963**, 2088.
 86. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2796 (1964).
 87. W. P. Griffith, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1959**, 1629.
 88. M. J. Mays, G. Wilkinson, Nature, **203**, 1167 (1964).
 89. J. Halpern, J. P. Maher, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2311 (1964).
 90. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **83**, 1097 (1961).
 91. W. Hieber, O. Vohler, G. Braun, Naturforsch., **13b**, 192 (1958).
 92. R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4023 (1961).
 93. R. F. Heck, Там же, **85**, 1460 (1963).
 94. J. Takegami, C. Jokokawa, J. Watanabe, H. Masoda, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 672 (1964).
 95. W. R. McClellan, H. H. Hoch, H. N. Cripps, E. L. Muetterties, B. W. Hawk, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1601 (1961).
 96. R. F. Heck, Там же, **85**, 3116 (1963).
 97. R. F. Heck, Там же, **85**, 3387 (1963).
 98. R. F. Heck, D. S. Breslow, Advance in Chemistry of the Coordination Compounds, N. Y., 1961, стр. 281.
 99. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **85**, 651 (1963).
 100. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **84**, 2499 (1962).
 101. R. F. Heck, Там же, **85**, 1220 (1963).
 102. R. F. Heck, Там же, **86**, 2819 (1964).
 103. R. F. Heck, Там же, **85**, 3381, 3383 (1963).
 104. R. F. Heck, Chimica e Ind., **45**, 1244 (1963).
 105. R. F. Heck, J. Organometal. Chem., **2**, 195 (1964).
 106. W. Hieber, E. Lindner, Chem. Ber., **95**, 273, 2042 (1962).
 107. W. R. McClellan, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1598 (1961).
 108. W. Hieber, W. Beck, E. Lindner, Naturforsch., **16b**, 229 (1961).
 109. T. D. Coyle, R. B. King, E. Pitcher, E. L. Stafford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 172 (1961).
 110. R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3593 (1961).
 111. J. A. McCleverty, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1964**, 4200.
 112. W. Beck, R. E. Nitzschmann, Chem. Ber., **97**, 2098 (1964).
 113. E. H. Braye, C. Hoogzand, W. Hübel, U. Krüerke, R. Merenyi, E. Weiss, Adv. in Chem. Coord. Comp. N. Y., 1961, стр. 190.
 114. U. Krüerke, C. Hoogzand, W. Hübel, Chem. Ber., **94**, 2817, 2829 (1961).
 115. E. Weiss, W. Hübel, R. Merenyi, Там же, **95**, 1155 (1962).
 116. W. Hübel, R. Merenyi, Там же, **96**, 930 (1963).
 117. A. A. Hock, O. S. Mills, Proc. Chem. Soc., **1958**, 233.
 118. G. S. D. King, Acta Cryst., **15**, 243 (1962).
 119. R. P. Dodge, O. S. Mills, V. Schomaker, Proc. Chem. Soc., **1963**, 380.
 120. O. S. Mills, G. Robinson, Там же, **1964**, 187.
 121. E. H. Braye, W. Hübel, Angew. Chem., **75**, 345 (1963).
 122. J. R. Case, R. Clarkson, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc., **1959**, 150; **1962**, 256.
 123. E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübel, D. L. Wampler, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4633 (1962).
 124. R. Markby, J. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton, H. W. Sternberg, Там же, **80**, 6529 (1958).
 125. U. Krüerke, W. Hübel, Chem. a. Ind., **1960**, 1264.
 126. G. Bor, L. Marko, B. Marko, Chem. Ber., **95**, 333 (1962).
 127. G. Peyronel, A. Ragni, E. F. Trogu, Gazzetta, **92**, 738 (1962).
 128. W. G. Sly, J. Am. Chem. Soc., **81**, 18 (1959).
 129. J. F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc., **1961**, 577; **1963**, 4784.
 130. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, Там же, **1959**, 3753.
 131. L. Baston, D. W. A. Sharp, G. Wilkinson, Там же, **1962**, 3488.
 132. E. O. Fischer, G. E. Herberich, Chem. Ber., **94**, 1577 (1961).
 133. C. Furlani, J. Collamati, Там же, **95**, 2928 (1962).
 134. M. R. Churchill, R. Mason, Proc. Chem. Soc., **1963**, 112.
 135. M. R. Churchill, M. Gerloch, R. Mason, Там же, **1963**, 107.
 136. M. R. Churchill, R. Mason, Proc. Royal Soc., **279**, 191 (1964).
 137. M. Gerloch, R. Mason, Там же, **279**, 170 (1964).

138. R. S. Dickson, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1963**, 1432.
 139. R. S. Dickson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1964**, 2699.
 140. R. J. Angelici, E. O. Fischer, J. Org. Chem., **28**, 3733 (1963).
 141. M. R. Churchill, R. Mason, Proc. Chem. Soc., **1963**, 365.
 142. M. R. Churchill, R. Mason, Там же, **1964**, 226.
 143. D. L. Smith, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1745 (1962).
 144. N. A. Bailly, M. Gerloch, R. Mason, Nature, **201**, 72 (1964).
 145. O. S. Mills, G. Robinson, Acta Cryst., **16**, 758 (1963).
 146. L. F. Dahl, D. L. Smith, J. Am. Chem. Soc., **83**, 752 (1961).
 147. L. F. Dahl, Chin Hsuan Wei, Inorg. Chem., **2**, 713 (1963).
 148. M. Dubeck, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6193 (1960).
 149. M. Bennett, M. Churchill, M. Gerloch, R. Mason, Nature, **201**, 1318 (1964).
 150. R. Riemschneider, H. G. Kassahu, W. Schneider, Naturforsch., **15b**, 547 (1960).
 151. C. Beermann, K. Clauss, Angew. Chem., **71**, 627 (1959).
 152. G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 95 (1956).
 153. L. T. Reynolds, G. Wilkinson, Там же, **9**, 86 (1959).
 154. W. Beck, W. Hieber, H. Teugler, Chem. Ber., **94**, 862 (1961).
 155. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, J. Org. Chem., **22**, 598 (1957).
 156. W. Hieber, G. Faulhaber, F. Theubert, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **314**, 125 (1962).
 157. W. Hieber, G. Braun, W. Beck, Chem. Ber., **93**, 901 (1960).
 158. А. Н. Несмелянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН ССР, ОХН, **1964**, 2247.
 159. W. Hieber, G. Wagner, Naturforsch., **12b**, 478 (1957).
 160. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszldine, Proc. Chem. Soc., **1964**, 370.
 161. K. A. Keblys, A. H. Filby, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4204 (1960).
 162. F. Calderazzo, F. A. Cotton, Inorg. Chem., **1**, 30 (1962).
 163. R. J. Mowby, F. Basolo, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3994, 5043 (1964).
 164. T. Kruck, M. Noack, Chem. Ber., **97**, 1693 (1964).
 165. M. Dubeck, R. A. Scheil, Inorg. Chem., **3**, 1757 (1964).
 166. P. M. Treichel, E. Pitcher, F. G. A. Stone, Там же, **1**, 511 (1963).
 167. J. B. Wilford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, Proc. Chem. Soc., **1963**, 218.
 168. J. B. Wilford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem., **2**, 119, 371 (1964).
 169. W. Herwig, H. H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6561 (1957); **81**, 4798 (1959).
 170. F. Hein, R. Weiss, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **295**, 145 (1958).
 171. F. Glockling, R. P. A. Sneeden, H. Zeiss, J. Organometal. Chem., **2**, 109 (1964).
 172. F. Hein, D. Tille, Monatsber. Deutsche Akad. Wiss. **4**, 725 (1962).
 173. B. Sarry, M. Dettke, Angew. Chem., **75**, 1022 (1963).
 174. F. A. L. Anet, E. Leblanc, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2649 (1957).
 175. G. Bähr, H. Zohm, Angew. Chem., **75**, 94 (1963).
 176. R. Nast, H. Köhl, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **320**, 135 (1963).
 177. E. O. Fischer, J. Hristidu, Chem. Ber., **95**, 253 (1962).
 178. P. M. Treichel, J. H. Morris, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., **1963**, 720.
 179. M. L. H. Green, A. N. Stear, J. Organometal. Chem., **1**, 230 (1963).
 180. M. Causins, M. L. H. Green, J. Chem. Soc., **1963**, 889.
 181. M. J. Bennett, R. Mason, Proc. Chem. Soc., **1963**, 273.
 182. H. J. L. Meijer, M. J. Janssen, G. J. Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **80**, 831 (1961).
 183. G. L. Juvinal, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4202 (1964).
 184. E. O. Fischer, A. Treiber, Chem. Ber., **94**, 2193 (1961).
 185. M. L. Green, P. L. I. Nagy, Proc. Chem. Soc., **1961**, 378.
 186. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, J. Organometal. Chem., **1**, 58 (1963).
 187. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, Naturforsch., **18b**, 162 (1963).
 188. J. K. P. Arijaratne, M. L. H. Green, J. Organometal. Chem., **1**, 90 (1963).
 189. J. K. P. Arijaratne, M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, Proc. Chem. Soc., **1963**, 107.
 190. J. K. P. Arijaratne, M. L. H. Green, J. Chem. Soc., **1963**, 2976.
 191. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1310 (1962).
 192. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, Proc. Chem. Soc., **1962**, 74.