

УДК 547.251:1—9:547.259.2—8

 π -АЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий и В. А. Кормер**

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1158
II. Исследование структуры	1159
III. Получение и свойства	1164
IV. π -Аллильные комплексы в реакциях органического синтеза	1188

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в химии металлоорганических соединений большое внимание уделяется π -аллильным комплексам переходных металлов. В теоретическом плане этот интерес объясняется необычностью связи аллильного лиганда с металлом, которой присущи черты связей как олефиновых, так и ароматических комплексов (ферроцен, дибензолхром).

Полученные в последние годы результаты указывают на существенную роль π -аллильных комплексов как промежуточных продуктов в различных реакциях органического синтеза. π -Аллильные комплексы являются весьма эффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации и олигомеризации (как линейной, так и циклической) олефинов и диенов.

В этих комплексах связь переходного металла с аллильным лигандом, аналогично π -циклопентадиенильным и ареновым комплексам, является многоцентровой: все три атома углерода аллильной группы принимают участие в образовании связи с металлом за счет более или менее полной делокализации двойной связи.

По мнению Фритца¹, координационным компонентом в π -аллильных комплексах может быть π -аллильный анион, радикал или катион. В sp^2 -гибридизованных углеродных атомах аллильной группы, в соответствии с теорией молекулярных орбит, имеются одна связывающая, одна несвязывающая и одна разрыхляющая орбиты^{1, 2}. Из трех электронов аллильного радикала два располагаются на связывающей орбите, а один — на несвязывающей. У аллильного аниона на этих орбитах находятся по паре электронов, в то время как у катиона оба электрона располагаются на связывающей орбите. Образование комплекса происходит за счет перехода этих π -электронов на незанятую орбиту металла*.

Вследствие того, что у атомов металлов, образующих π -аллильные комплексы, имеются неподеленные пары d -электронов, появляется возможность образования дативных связей в результате взаимодействия этих электронов с разрыхляющими орбитами π -аллильных анионов. Квантомеханические расчеты показывают, что участие π -аллильного

* Однако вопрос о том, сколько электронов (2, 3 или 4) предоставляет π -аллильный лиганд для образования связи с переходным металлом, не столь важен, так как это, в свою очередь, компенсируется степенью окисления центрального атома.

лиганда в дативной связи, в отличие от олефинового лиганда, менее значительно³. Этим, в частности, можно объяснить низкую стабильность так называемых «чистых» аллильных соединений переходных металлов, т. е. таких, в которых нет других стабилизирующих лигандов. В присутствии лигандов типа CO, Cl или C₅H₅ стабильность комплексов возрастает, что объясняется более низким энергетическим уровнем разрыхляющих орбит этих лигандов (по сравнению с π-аллильным), которые и захватывают *d*-электроны металла, образуя дативную связь.

По-видимому, первый π-аллильный комплекс был синтезирован в 1952 г. Причардом⁴ при взаимодействии гидрокарбонила кобальта и бутадиена. Этому соединению автор ошибочно приписал строение 1:1 аддукта C₄H₇Co(CO)₄. Позднее Йонассен с сотрудниками⁵ установили, что реакция гидрокарбонила кобальта с бутадиеном сопровождается выделением одной молекулы окиси углерода. В образующемся соединении C₄H₇Co(CO)₃, по мнению авторов, связь кротильного лиганда с металлом осуществляется за счет одной π- и одной σ-связи⁶. Такое представление о характере связи аллильного остатка с переходным металлом было подвергнуто сомнению после того, как Сыркин с сотрудниками⁷, а также Смиidt и Хафнер⁸ получили π-аллилпалладийхлорид (C₃H₅PdCl)₂. Вскоре Хек и Бреслоу⁹ с помощью ядерного магнитного резонанса указали на π-аллильную структуру соединения C₃H₅Co(CO)₃.

В настоящее время π-аллильные комплексы получены для всех переходных металлов IV—VIII групп, кроме Hf, Re, Tc и Os.

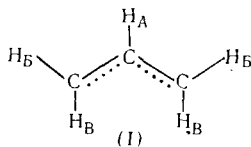
II. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

1. Спектры ядерного магнитного резонанса

Метод протонного магнитного резонанса дал возможность установить тонкие различия в строении аллильных соединений переходных металлов. На основании ЯМР спектров было установлено четыре типа аллильных соединений переходных металлов.

а. π-Аллильные соединения

Спектры ЯМР π-аллильных комплексов кобальта^{9, 10}, марганца¹⁰, галладия^{11, 12}, никеля¹² и некоторых других металлов характеризуются наличием трех типов сигналов с соотношением интенсивностей 1:2:2 (рис. 1, а). Интерпретация ЯМР спектров и приводит к такой структуре комплексов, в которой вследствие делокализации π-электронов имеет место гибридизация аллильных атомов углерода, располагающихся в одной плоскости. Атомы водорода H_A, H_Б и H_В (1), по-видимому, копланарны атомам углерода:



Различный химический сдвиг для водородов H_Б и H_В говорит о том, что они находятся на разных расстояниях от металла, причем протоны H_В, расположенные ближе к атому металла, вследствие большего экранирования последним показывают сдвиг в сторону более высоких полей. Протон у среднего углеродного атома H_A расположен дальше от атома металла, чем протоны H_Б и H_В, так как протон H_A характеризуется меньшим химическим сдвигом. Аналогичный вывод можно сделать из сравнения констант спин-

спигового взаимодействия I_{AB} и I_{AG} , из которых первая всегда больше. Взаимодействие между протонами H_B и H_B практически равно нулю, что может быть объяснено, согласно данным Гутковского с сотрудниками¹³, углом H_B-C-H_B , близким к 125° . Введение полярного заместителя (например, атома хлора) у центрального атома аллильной группы приводит к тому, что наблюдается некоторое взаимодействие между протонами H_B и H_B ($I_{BB}=2$ гц)¹⁴. При замещении водорода H_A на алкильные группы также получают простые спектры: исчезает сигнал с химическим сдвигом 4,5—4,9, относящийся к протону H_A , и наблюдается пик с химическим сдвигом $\tau=7,7-7,9$, соответствующий протонам алкильной группы, присоединенной к среднему атому углерода π -аллильной группировки¹⁵.

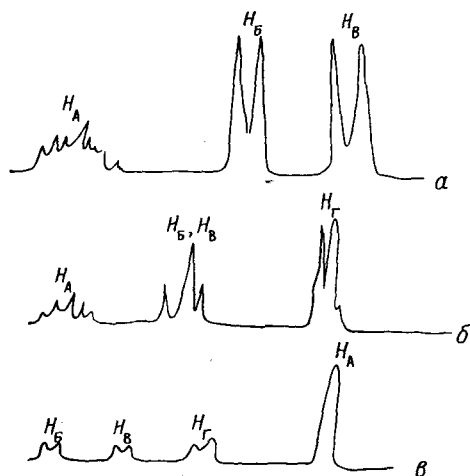
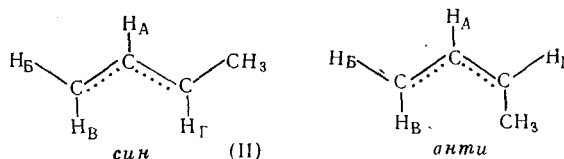


Рис. 1. ЯМР спектры аллильных соединений. а — π -аллильные, б — σ -аллильные, в — σ , π -аллильные

Спектры π -аллильных комплексов, замещенных у крайнего атома углерода аллильной группировки, имеют более сложный вид вследствие расщепления полос, обусловленного концевой

алкильной группой. Мы ограничимся для простоты рассмотрением только 1-метил- π -аллильных (π -кротильных) комплексов. Замещение H_B или H_B водородов π -аллильной группы в зависимости от положения метильной группы по отношению к водороду H_A у центрального атома π -аллильной группы приводит к двум изомерным комплексам — *син*- и *анти*-(II) соответственно.

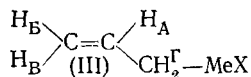


В спектрах $C_4H_7Co(CO)_3$ ^{10, 16} или $(C_4H_7NiCl)_2$ ¹² наблюдается пять типов расщепленных пиков с соотношением интенсивностей 1:1:1:3:1. На примере π -кротилкобальттрикарбонила показано, что константа спин-спигового взаимодействия I_{AG} для *син*-изомера равна 10,5 гц, а для *анти*-изомера — 6,8 гц¹⁶. В этом случае наличие π -аллильной структуры подтверждается также равенством I_{AB} и I_{AG} для *син*-изомера и близкими значениями I_{AB} и I_{AG} для *анти*-изомера.

Для комплексов с циклическими π -аллильными лигандами возможность *син*-*анти*-изомерии исключается, и поэтому спектры ЯМР таких соединений содержат в основном три типа полос. Причем, в этом случае следует отметить, что химический сдвиг для протонов H_A и H_B (II) по своему значению весьма близок к сдвигу этих же протонов незамещенной π -аллильной группы (I)¹⁷. Резонансные линии метиленовых протонов циклического лиганда появляются в области более высоких полей ($\tau=8,5-9$).

б. σ-Аллильные соединения

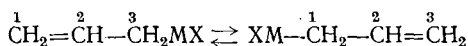
σ-Аллильные соединения (III) характерны главным образом для непере-
ходных элементов. Из переходных металлов подобные соединения известны
для Mn^{10} , Fe^{18} , W^{19} и Mo^{20} . В ЯМР спектрах соединений этой группы
наблюдаются обычно четыре сигнала с отношением интенсивностей 1:1:1:2
(рис. 1, б),



т. е. протоны H_B и H_B неэквивалентны из-за невозможности вращения вокруг $C=C$ -связи. Сигнал от протона H_A расщепляется в сложный мультиплет на ядрах H_{Γ} и H_B , причем I_{BA} значительно меньше, чем I_{AB} , как это обычно наблюдается для *цис-транс*-атомов водорода в олефинах²¹. Сигналы от протонов H_B и H_B расщепляются в дублет на ядре H_A , но так как эти протоны относятся к системе АВ, то оба дублета перекрываются, и получается обычно три линии. И, наконец, сигнал от протонов H_{Γ} расщепляется в дублет на ядре H_A .

в. «Динамические» аллильные соединения

ЯМР спектр соединений этого типа показывает два сигнала с соотношением интенсивностей 4:1, т. е. протоны CH_2 -групп становятся эквивалентными. Для аллильных соединений непереходных элементов, например магния²², это объясняется быстрой перегруппировкой типа:

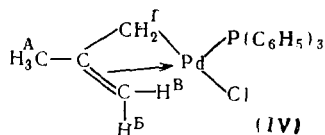


Аналогичный ЯМР спектр был получен при повышенных температурах для аддуктов π-аллил (или π-метилаллил)-палладийхлорида с трифенилфосфином²³⁻²⁶, диметилсульфоксидом²⁵⁻²⁷, трифениларсином²⁶, π-аллилникельхлорида с трифенилфосфином²³, π-аллилникельбромид и цианида с триэтилфосфином²⁸, а также аллильных соединений Th и Zr^{23, 27, 29} и комплексов $[(C_6H_5)_3P]_2X_2RhC_3H_4R$ и $[(C_6H_5)_3P]_2XPtC_3H_5$ ³⁰, где $R=H, CH_3$; $X=Cl, Br$.

Эквивалентность CH_2 -групп в вышеперечисленных комплексах может быть объяснена тем, что в результате дефицита *d*-электронов, необходимых для образования дативных связей между металлом и π-аллильным лигандом, становится возможным вращение последнего вокруг оси, проходящей через атом металла и центр ССС-плоскости. Энергетический барьер этого вращения, по данным Вилке с сотрудниками²³, составляет 10—15 ккал.

г. π, σ-Аллильные соединения

Эти промежуточные структуры были обнаружены для 1:1 аддукта π-металлилпалладийхлорида с трифенилфосфином²⁴⁻²⁵. В ЯМР спектре этого соединения (IV) присутствуют четыре сигнала с соотношением интенсивностей 1:1:2:3 (рис. 1, в):



Сигналы от протонов H^B , H^B и H^{Γ} расщеплены в дублет взаимодействием с атомом фосфора.

2. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры

Впервые подробное изучение ИК спектров ряда π -аллильных комплексов палладия и никеля было проведено Фритцем¹.

Слабые полосы при 3079, 3040, 3010 и 2907 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям CH_2 (ν_{CH_2}) и CH (ν_{CH})-связей. Валентные колебания при меньших волновых числах соответствуют связям $\text{C}-\text{H}_\text{B}$ (I), расположенным ближе к атому металла. Для $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ и $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdBr})_2$ эти полосы поглощения были обнаружены при более низких частотах (2865 и 2849 см^{-1} соответственно)¹².

Наиболее ценной для определения строения комплексов является расшифровка полос, относящихся к колебаниям углеродного скелета π -аллильной группы. Ланфер³¹ показал, что аллильные анионы имеют полосы поглощения в области 1500—1560 см^{-1} . В π -аллильных комплексах переходных металлов возникновение координационной связи приводит к сдвигу $\text{C}-\text{C}$ -асимметричных валентных колебаний (ω_{CC}) в область 1450—1470 см^{-1} ^{1, 12, 32}. Полосы при 1021 и 511 см^{-1} были приписаны симметричным валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{C}$ (ω_{CC}) и деформационным колебаниям углеродного скелета $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ (Δ_{CCC}) аллильной группы соответственно. Полосы при 1450—1470, 1021 и 511 см^{-1} являются характеристичными для π -аллильных систем. Δ_{CCC} для π -кротильного и π -металлильного комплексов палладия и никеля проявляются в области 520—567 см^{-1} ^{1, 12, 33} и ~ 585 см^{-1} для комплексов с циклическими лигандами¹.

Полосы поглощения при 1381, 1226 и 1191 см^{-1} приписывают деформационным плоскостным колебаниям CH_2 (δ_{CH_2})- и CH (δ_{CH})-связей, а 981, 965, 940, 911 и 763 см^{-1} — деформационным неплоскостным колебаниям CH_2 (γ_{CH_2})- и CH (γ_{CH})-связей.

Расшифровке колебательных частот связи $\text{Pd}-\text{Cl}$ в мостичных аллильных комплексах палладия посвящена работа Лупина и других³⁴.

Сравнительная нестабильность π -аллильных комплексов к действию УФ облучения сильно ограничивает возможность изучения их с помощью этого метода. Имеющийся в литературе ограниченный материал об УФ спектрах некоторых π -аллильных комплексов, в основном никеля и палладия³⁵⁻³⁷, до сих пор не имеет какого-либо серьезного толкования.

3. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования π -аллилпалладийхлорида, проведенные рядом исследователей³⁸⁻⁴³, подтвердили структуру, предложенную на основе ЯМР и ИК спектров, в которой двойная связь аллильной группы полностью делокализуется, и группа связывается с металлом посредством π -связи, аналогичной связи между цикlopентадиенильным кольцом и атомом металла.

Целесообразно привести только результаты анализа трехмерных проекций молекулы $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ ³⁹⁻⁴¹, так как они отличаются большей точностью по сравнению с данными Роува⁴³ и Порай-Кошица³⁸, которые изучали двухмерные проекции кристаллов комплекса. На рис. 2 представлены величины внутримолекулярных расстояний и углов для бис-(π -аллилпалладийхлорида). Было показано, что плоскость трех атомов углерода аллильных групп, в отличие от данных работ^{38, 43}, не перпендикулярна плоскости мостичной системы $(\text{PdCl})_2$; угол между этими плоскостями составляет 108°, причем центральный аллильный

атом углерода расположен на 0,05 Å выше, а концевые атомы углерода на 0,04 и 0,09 Å ниже плоскости атомов палладия. Большая величина угла между углеродами C—C—C в аллильной группировке ($128,6 \pm 3,3^\circ$) хорошо согласуется с тем, что в $(C_3H_5PdCl)_2$ она действует как бидентатный лиганд.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный Смитом ⁴² при -140° , в основном подтвердил результаты Оберхансли и Дая ³⁹⁻⁴¹. Однако по данным Смита три атома углерода π-аллильной группы находятся на равном расстоянии от атома палладия. Низкотемпературное исследование позволило также установить, что все пять атомов водорода лежат в одной плоскости с атомами углерода.

Проведены также рентгеноструктурные исследования бис-(π-металлил)никеля ⁴⁴, циклооктенилникеляцетилацетоната ⁴⁵, π-аллилпалладийацетилацетоната ⁴⁶, циклоокта-2,4-диенилпалладийацетилацетоната ^{47, 48}, аддукта π-металлилпалладийхлорида с трифенилфосфином (IV) ⁴⁹, π-аллил-π-циклопентадиенилпалладия ⁵⁰ и π-аллилжелезотрикарбонилиодида ⁵¹.

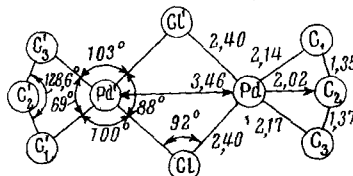


Рис. 2. Внутримолекулярные расстояния и углы в $(C_3H_5PdCl)_2$

4. Измерения дипольных моментов

Дипольные моменты, найденные для π-аллил-π-циклопентадиенилникеля ($0,78D$) ^{12, 52} или π-циклопентенил-π-циклопентадиенилникеля ($1,16D$) ⁵³, хорошо согласуются с предложенной для них сэндвичевой структурой. Значительный дипольный момент, обнаруженный для π-циклопентенил-π-циклопентадиенилхромдикарбонила ($3,49D$) ^{54, 55}, говорит об асимметричной структуре комплекса с группами окиси углерода в *цис*-положении.

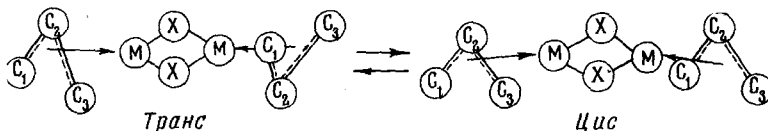


Рис. 3. Цис-транс-изомерия π-аллилгалогенидных комплексов. M=Ni, Pd; X=Cl, Br, I

Появление значительных дипольных моментов у симметричных в кристаллическом состоянии π-аллилгалогенидных комплексов никеля ($1,3 \div 1,6D$) и палладия ($2,1 \div 2,2D$) ^{7, 8, 12, 52, 56, 57} говорит о том, что, по-видимому, centrosymmetричная конфигурация этих комплексов претерпевает в растворе значительную деформацию. Сыркин с сотрудниками ⁷ объяснили дипольный момент $(C_3H_5PdCl)_2$ в бензоле частичной диссоциацией на мономер, в то время как Фишер и Бюргер ^{12, 52, 57} высказали предположение, что появление дипольного момента у этих димерных комплексов может быть объяснено угловым смещением мостичных галоидных атомов. Кроме того, в процессе растворения этих соединений возможна переориентация двух аллильных лигандов из *транс*- в *цис*-конформацию (рис. 3), что также может оказывать существенное влияние на величину дипольного момента.

Первый и пока единственный пример зеркальной изомерии в π-аллильных комплексах переходных металлов описан в работе ⁵⁸.

III. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Вследствие большого многообразия как самих π -аллильных комплексов, так и методов их получения, целесообразно рассмотреть последние для каждого металла в отдельности.

1. Комплексы титана, циркония, тория, ванадия, ниобия, тантала

π -Аллил-бис (π -циклопентадиенил)-титан может быть получен реакцией бис- (π -циклопентадиенил)-титангалогенидов с аллилмагниихлоридом в растворе тетрагидрофурана^{59, 60}. Вещество, выделенное перекристаллизацией из *n*-пентана при -80° , представляет собой пурпурные кристаллы (т. пл. 118° , разл.). Этот комплекс и его пентановые растворы стабильны в течение нескольких месяцев при комнатной температуре в отсутствие кислорода. На воздухе происходит быстрое окисление. Реакция с октиловым спиртом сопровождается выделением пропилена с 80%-ным выходом от теории; в метилен- или аллилхлоридах образуется $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Соединение парамагнитно. π -Аллильная структура предложена только на основании ИК спектров. 1-Метил- и 1,3-диметил- π -аллил-бис- (π -циклопентадиенил)-титан были синтезированы при реакции $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с изопропилмагниихбромидом в присутствии бутадиена-1,3 и пентадиена-1,3 соответственно⁶¹.

Реакцией аллилмагнииххлоридов с солями Ti, Zr, Th, V, Nb и Ta получены соответствующие «чистые» аллильные соединения^{23, 29}.

2. Комплексы хрома

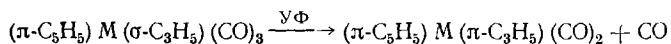
Трис- (π -аллил)-хром получен Куррасом⁶² и Оберкирхом⁶³ при взаимодействии безводного $CrCl_3$ с аллилмагниихгалогенидами в эфирной среде при температуре не выше -18° . Вещество представляет собой черно-красные пластинки, которые плавятся с разложением при $77-79^\circ$. Согласно криоскопическим измерениям, соединение имеет мономерную структуру. Твердый трис- (π -аллил)-хром весьма неустойчив и разлагается при -16° , однако соединение можно хранить в твердом виде и в растворах в течение некоторого времени при -80° . В продуктах разложения был обнаружен бис- (σ -аллил)-хром (III), который является димерным со связью металл — металл⁶⁴. Взаимодействие $(C_3H_5)_3Cr$ с галоидоводородами приводит к образованию бис- (π -аллил)-хромгалогенидов^{63, 65}. Последние могут быть получены также в результате действия на $(C_3H_5)_3Cr$ галоидов, причем на ход реакции существенно влияет полярность растворителя⁶³. Если, например, из $(C_3H_5)_3Cr$ и иода в эфире получается бис- (π -аллил)хромйодид, то проведение реакции в толуоле приводит только к галогенидам Cr^{II} .

При облучении УФ лучами в течение 6 часов смеси $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ и бутадиена в присутствии небольших количеств металлической ртути образуется π -циклопентадиенил- π -кротилхромдикарбонил^{66, 67}. В этом комплексе π -кротильный лиганд находится в *син*-форме, а CO-группы в *цис*-положении³⁵.

Сходное по структуре соединение с π -циклопентенильным лигандом получается с небольшим выходом при взаимодействии бис- (π -циклопентадиенил)-хрома, окиси углерода и водорода при $65-68^\circ$ ^{54, 55}. Комплекс устойчив на воздухе, хорошо растворяется в органических полярных растворителях. ЯМР спектр его имеет четыре сигнала с соотношением интенсивностей 5:1:2:4, что соответствует π -аллильной структуре комплекса. Наличие в ИК спектре двух близких полос поглощения при 1894 и 1818 см^{-1} указывает на *цис*-положение CO-групп.

3. Комплексы молибдена, вольфрама

УФ облучение в вакууме σ -аллильных комплексов молибдена и вольфрама, полученных с высокими выходами реакцией натриевой соли $\text{Na}^+[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^-$ с избытком аллилхлорида, приводит к образованию π -аллильных комплексов этих металлов^{19, 20}:

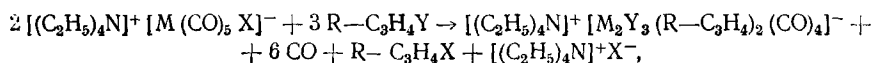


π -Аллил- π -циклопентадиенилмолибден (вольфрам) дикарбонилы отличаются от исходных комплексов с σ -аллильными лигандами значительно большей термической устойчивостью, а также большей стабильностью к окислению кислородом.

Согласно данным Кинга⁶⁸, в комплексе $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_7\text{H}_7(\text{CO})_2$, полученном из $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2]\text{I}$ и циклопентадиенилнатрия, связь молибдена с циклогептатриенильным лигандом имеет π -аллильный характер. К этому выводу автор пришел в результате сравнения спектров ЯМР указанного соединения и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ ($\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$)⁶⁹.

Кингу также удалось из инденилмолибдентрикарбонила и аллилхлорида синтезировать комплекс $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_9\text{H}_7$ ⁷⁰.

Новые π -аллильные комплексы молибдена и вольфрама, не содержащие π -циклопентадиенильных групп, были получены с хорошим выходом Мурдохом⁷¹ из тетраэтиламмониевых солей пентакарбонилгалогенидов этих металлов и аллилгалогенидов:



где $\text{X}=\text{Cl}$, Br или I , $\text{Y}=\text{Cl}$ или Br , $\text{R}=\text{H}$ или CH_3 , $\text{M}=\text{Mo}$ или W .

Эти комплексы являются желтыми кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в полярных растворителях. На воздухе во всех случаях вольфрамовые комплексы менее стабильны, чем молибденовые.

Комплексные анионы имеют димерное строение с галоидными мостиками между атомами металлов. Взаимодействие комплексных солей молибдена с пиридином, α , α' -дипиридилем и этилендиамином приводит к образованию мономерных комплексов, например, $\text{R}-\text{C}_3\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Y}$ ⁷². В последней работе описаны также реакции замещения галоидных мостиков Y на группы: OCH_3 , OC_2H_5 , SC_6H_5 и OH .

Имеются указания на возможность получения димерного бис-(π -аллил)-молибдена и тетракис-(π -аллил)-молибдена и вольфрама взаимодействием аллилмагниихлорида с MoCl_5 и WBr_5 ^{63, 73, 74}.

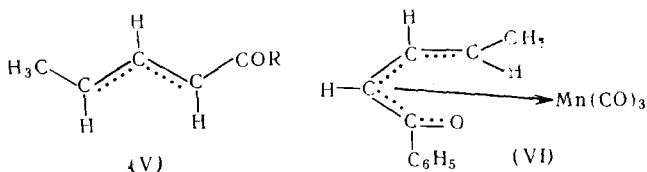
4. Комплексы марганца

Известны два основных метода получения π -аллильных комплексов марганца: а) из щелочных солей пентакарбонилмарганца и аллилгалогенидов^{10, 75, 76}; б) путем присоединения $\text{HMn}(\text{CO})_5$ к диенам¹⁰.

В обоих случаях на первой стадии реакций образуются комплексы общей формулы аллил- $\text{Mn}(\text{CO})_5$, содержащие σ -аллильные лиганды. Нагревание этих соединений приводит к потере одной молекулы окиси углерода и образованию π -аллилмарганецтетракарбонилов. По данным ИК спектроскопии π -аллильные комплексы в отличие от σ -аллильных характеризуются наличием полосы поглощения при 1505 см^{-1} и отсутствием интенсивной полосы поглощения 1620 см^{-1} , приписываемой валентным колебаниям некоординированной двойной связи¹⁰.

Указанными методами были синтезированы π -аллилмарганецтетракарбонильные комплексы со следующими лигандами: аллил-, кротил-, металлил-, 1-хлораллил- и 1,1-диметиаллил¹⁰.

Недавно Баннистер с сотрудниками^{77, 78} сообщили о другом пути получения π -аллильных комплексов марганца. Они нашли, что фенили метилмарганецпентакарбонил легко реагирует с бутадиеном, образуя аддукт 1:1 с лигандом, имеющим структуру (V, R=CH₃, C₆H₅):



Механизм этих процессов изучен Грином и Ханкоком⁷⁹.

Интересная реакция происходила при нагревании фенильного комплекса до температуры плавления ($\sim 108^\circ$). При медленном выделении молекулы окиси углерода получался новый комплекс (VI), в котором лиганд представлял собой, по мнению авторов, пятиэлектронную систему, аналогичную описываемой ниже трехэлектронной системе в π -оксапропенилкобальттрикарбониле⁸⁰.

5. Комплексы железа

π -Аллильные комплексы железа могут быть получены различными путями, из которых следует выделить два наиболее общих метода: действие сильных кислот на π -диен-(1,3)-карбонильные комплексы железа и реакция аллилгалогенидов с карбонилами железа—Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉ и Fe₃(CO)₁₂.

а. Действие сильных кислот на π -диен-(1,3)-карбонильные комплексы железа

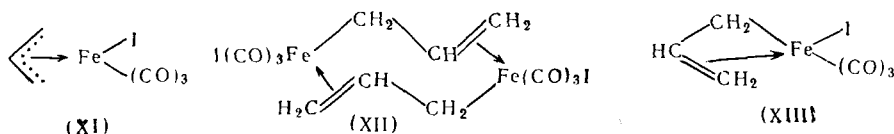
Импастато и Ирман⁸¹ нашли, что бутадиенжелезотрикарбонил реагирует при комнатной температуре с безводным хлористым водородом, давая с выходом до 45% аддукт (1:1) бутадиенжелезотрикарбонила и HCl. Исследование ИК спектров, проведенное авторами, показало, что это соединение является 1-метил- π -аллилжелезотрикарбонилхлоридом. Соединение было также получено взаимодействием бутадиенжелезотетракарбонила с хлористым водородом⁸². На первой стадии этой реакции образуется промежуточный катионный карбонильный комплекс [C₄H₇Fe(CO)₄]⁺Cl⁻, который, отщепляя CO, легко переходит в 1-метил- π -аллилжелезотрикарбонилхлорид. Относительно геометрической конфигурации этого комплекса в литературе нет единого мнения. Импастато⁸¹ и Хек⁸³ приписывают π -кротильному лиганду *анти*-конфигурацию, в то время как Мурдох⁸² считает правильной *син*-форму.

При кипячении бензольного раствора комплекса или нагревании кристаллического продукта выше температуры плавления ($58-60^\circ$) происходит его разложение на C₄H₆Fe(CO)₃ и FeCl₂ с одновременным выделением CO и смеси бутенов. Плохая растворимость комплексов в воде и хорошая в органических растворителях говорит о ковалентном характере связи галоида с металлом.

б. Реакция аллилгалогенидов с карбонилами железа

 $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Взаимодействие пентакарбонила железа с иодистым аллилом при нагревании приводит к образованию π -аллилжелезотрикарбонилиодида ⁸⁷. Аналогичную реакцию с хлористым и бромистым аллилом осуществить не удалось ^{12, 87}. Позднее Хек ⁸³ нашел удобный путь получения π -аллилжелезотрикарбониллов, облучая УФ светом пентановые растворы аллилгалогенидов и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Иодные комплексы можно также получать обменной реакцией соответствующего хлорного комплекса с NaI или LiI в растворе ацетона ^{82, 83}. В свою очередь бромный и хлорный комплексы были получены обменной реакцией из иодида и соответствующих тетраалкиламмониевых солей в среде хлороформа ⁸⁸. Плаумен и Стоун ⁸⁷ предположили, что иодный комплекс в растворе состоит из смеси мономера — димера, причем на основе спектральных исследований они приписали мономеру формулу (XI), а димеру — (XII) с мостиковыми аллильными группами.

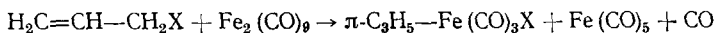


Однако Несмеянов с сотрудниками ⁸⁸ считают, что отличия, наблюдаемые в спектрах протонного магнитного резонанса $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$ от обычных π -аллильных комплексов, могут быть объяснены не наличием димеров, а некоторым искажением делокализации и приближением к структуре (XIII).

Все π -аллилжелезотрикарбонильные комплексы легко реагируют с трифенилфосфином с замещением одной молекулы CO на $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ^{83, 88}, однако в случае π - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Cl}$ полученное производное крайне нестабильно, в отличие от Br- и I-аналогов. Согласно данным Мурдоха и Лункена ⁸⁹, отрыв галоида от аллилжелезотрикарбонилиодида в присутствии таких комплексных анионов как $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ и $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$, а также электролитическое восстановление идут с образованием димера аллилжелезотрикарбонила, который легко расщепляется по связи $\text{Fe}-\text{Fe}$, давая парамагнитную частицу $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$. Несмеянов с сотрудниками ⁸⁸ отщепили иод от $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$, действуя на него в инертной атмосфере AgNO_3 в растворе нитрометана с примесью минимального количества метилового спирта, получив при этом нитрат аллилжелезотрикарбонила с выходом 50%.

 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

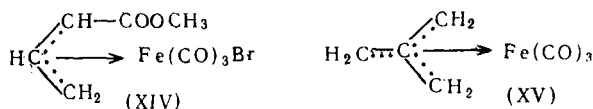
Аллил- и кротилгалогениды при умеренных температурах реагируют с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁹⁰ согласно уравнению:



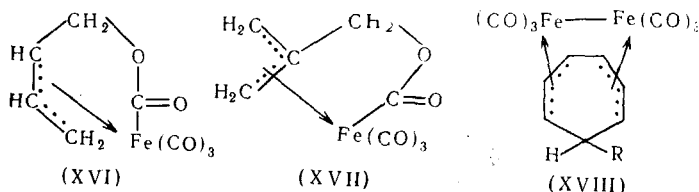
Таким же образом из метилового эфира γ -бромкотоновой кислоты был получен 1-карбметокси- π -аллилжелезотрикарбонилбромид (XIV), а из 1,3- и 2,3-дибромпропена-1 — оба изомерных 1- и 2-бром- π -аллилжелезотрикарбонилбромидов.

Взаимодействие 3-хлор-(2-хлорметил)-пропена с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в течение 12 часов при комнатной температуре приводит к триметиленметанжелезотрикарбонилу (XV) ⁹¹. Протонирование комплекса сильными кислотами, например, 96%-ной H_2SO_4 , дает π -металлилжелезотрикарбонильный

катион, из которого при дальнейшей обработке HCl получается ковалентный π-металлилжелезотрикарбонилхлорид.



Новый тип соединений был открыт Мурдохом⁹², который обнаружил, что в продукте взаимодействия 4-хлорбутен-2-ола-1 и нонакарбонила железа не содержится ни спиртовых, ни хлорных групп. Тот же продукт, но с бóльшим выходом, был получен из бутен-2-диола-1,4 и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. На основании химических, аналитических и спектроскопических исследований ему была приписана структура (XVI):



Изомерный (XVI) комплекс (XVII) был получен из $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и 2-оксиметилпропен-1-ола-3. Аналогичные реакции 2,3-диметилбутен-2-диола-1,4 и гексен-3-диола-2,4 с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ привели к соответствующим диметильным производным комплекса (XVI). Взаимодействие (XVI) с трифенилфосфином дает комплекс, в котором одна CO-группа замещается на группу $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$.

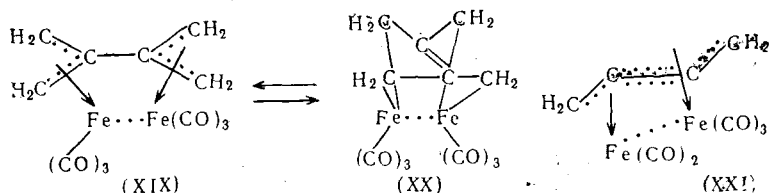
Петтит с сотрудниками реакцией $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ с циклогептатриеном, 7-метоксициклогептатриеном-1,3,5, циклооктатриеном-1,3,5⁹³ и циклооктатетраеном⁹³⁻⁹⁵ во всех случаях получили оранжево-красные кристаллические комплексы, в которых группировка $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ присоединялась к соответствующему циклическому диену. Исследования ЯМР и спектров ядерного γ-резонанса указали на эквивалентность двух групп $\text{Fe}(\text{CO})_3$, и поэтому было предположено, что эти соединения являются новыми бис-(π-аллиленжелезокарбонильными) комплексами. Формула (XVIII) иллюстрирует структуру циклогептатриен- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ($\text{R}=\text{H}$) и его метоксипроизводного ($\text{R}=\text{OCH}_3$).

$\text{Fe}(\text{CO})_{12}$

При реакции аллена с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ Накамура с сотрудниками⁹⁶ получили соединение состава $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$. На основе химических исследований, а также изучения ИК и ЯМР спектров было установлено⁹⁷, что это соединение имело скелет $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ и являлось вторым примером

бис-π-аллиленового соединения.

Исследование ЯМР спектра (2,2'-бис-π-аллилен)-(гексакарбонил)-дизелеза (XIX) показало⁹⁷, что комплекс находится в таутомерном равновесии с новым комплексом неаллильного типа (XX), которое устанавливается довольно быстро даже при температуре -10° в растворе CCl_4 :

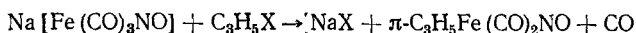


При взаимодействии 1,4-дибромбутина-2, а также 1,4-дихлорбутина-2 или 1,4-диацетоксибутина-2 с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в присутствии Zn-порошка при 60° было получено красное кристаллическое вещество состава $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ ^{96, 98}. Наиболее вероятной структурой для этого соединения является структура (XXI) с двумя π -аллильными группировками, расположенными под углом друг к другу.

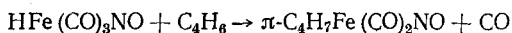
в. Специальные методы получения π -аллильных комплексов железа

σ -Аллилжелезные комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}\sigma\text{-C}_3\text{H}_5$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}\sigma\text{-C}_4\text{H}_7$, как и аналогичные молибденовые соединения, при действии УФ-лучей, выделяя одну молекулу окиси углерода, переходят с высокими выходами в соответствующие π -аллильные комплексы¹⁸.

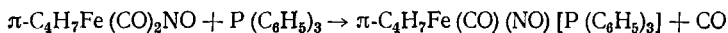
Недавно были получены^{99, 100} π -аллильные комплексы железа, в которых наряду с карбонильными группами, связанными с металлом, была одна нитрозильная группа. Аллилдикарбонилнитрозильные комплексы железа легко получаются из соответствующих натриевых солей:



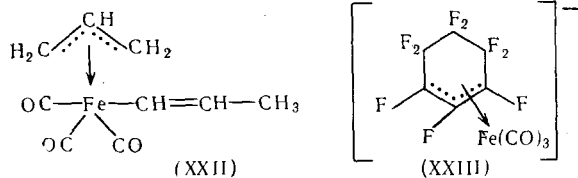
Комплексы этого типа могут быть получены добавлением гидрида $\text{HFe}(\text{CO})_3\text{NO}$ к сопряженным диенам, например:



Предложен также метод, основанный на реакции π -аллилжелезотрикарбонилгалогенидов или их фосфиновых комплексов с NO. Трифенилфосфиновый комплекс с нитрозильной группой можно получить непосредственно из $\text{C}_4\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$:



Трис-(π -аллил)-железо было получено с выходом 10—35% реакцией аллилмагнийхлорида с хлоридом или ацетилацетонатом окисного железа при -80° ^{73, 74, 101}. При взаимодействии трис-аллилжелеза с окисью углерода при $+10^\circ$ образуется соединение, которому на основании ИК-спектров приписана структура (XXII)^{23, 101}:



Сообщается также¹⁰² о том, что перфторциклогексадиенжелезотрикарбонил при обработке его фторидом цезия дает цезиевую соль с π -перфторциклогексенилжелезотрикарбонильным анионом (XXIII).

6. Комплексы кобальта

Существуют два основных метода синтеза π -аллильных комплексов кобальта.

а. Присоединение гидрокарбонила кобальта к диеновым углеводородам

1-метил- π -аллилкобальттрикарбонил $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$, полученный Причардом⁴ взаимодействием гидрокарбонила кобальта с бутадиеном в изопропиловом спирте, как уже отмечалось выше, был первым π -аллильным

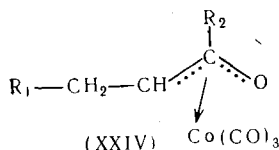
соединением. Если в качестве реакционной среды использовать ледяную уксусную кислоту, то вместо гидрокарбонила кобальта можно применять $\text{KCo}(\text{CO})_4$ ⁵ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹⁰. Олдридж с сотрудниками⁶ показал, что $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ образуется в виде смеси *син*- и *анти*-форм в соотношении 6:4. Промежуточным продуктом в этих реакциях является комплекс $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_4$, который легко теряет молекулу окиси углерода и переходит в π-кротилкобальттрикарбонил¹⁰.

Подобным же образом протекает реакция $\text{HCo}(\text{CO})_4$ с 2-метил-бутадиеном-1,3, пентадиеном-1,3 и 2,3-диметилбутадиеном³². Реакция пентадиена-1,4 сопровождается перегруппировкой диолефина и приводит к образованию *син*- и *анти*-изомерных форм 1-этил-π-аллилкобальттрикарбонила и 1,3-диметильного комплекса. Выход последнего не превышает 10—15%¹⁰³.

При проведении реакции под давлением CO наряду с 1-этил-π-аллилкобальттрикарбонилем образуется некоторое количество продуктов окисления, таких как гексеналь-5 и 2-метилциклопентанон^{104, 105}, причем выход комплекса уменьшается с увеличением давления.

При присоединении бутадиена к иону $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ был получен π-кротилкобальттетрацианидный анион $[\text{Co}(\text{CN})_4\text{C}_4\text{H}_7]^{2-}$ ^{106, 107}. Этот процесс, как и в случае гидрокарбонила кобальта, проходит через стадию образования σ-аллильного комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{C}_4\text{H}_7]^{3-}$.

В условиях реакции гидроформилирования при взаимодействии ненасыщенных альдегидов и кетонов с гидрокарбонилем кобальта, механизм которой предложен Гоецом и Орхиным⁸⁰, образуются, по мнению авторов, так называемые π-оксапропенильные комплексы типа (XXIV). Этим способом из бутенала-2 был получен комплекс (XXIV, $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{H}$), а из бутенона — более стабильный комплекс (XXIV, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$).

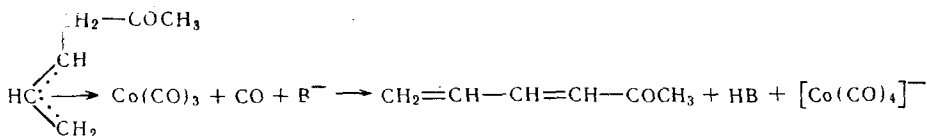


Хек^{108, 109} нашел способ получения замещенных π-аллильных комплексов с ацильной группой в боковой цепи. Эти продукты образуются в результате взаимодействия бутадиена, $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ и алкил- или ацилгалогенидов в эфирном растворе. Скорость процесса зависит от активности галогенида. На первой стадии данной реакции образуются алкил- и ацилкобальттетракарбонилы, которые до того, как вступать в реакцию с бутадиеном, переходят в активные ацилкобальттрикарбонилы.

1-замещенные-π-аллилкобальттрикарбонилы, получающиеся при реакции диенов с алкил- или ацил-кобальттетракарбонилами, существуют в *син*- или *анти*-формах. Так, например, комплекс из метилкобальттетракарбонила и *цис*-пентадиена-1,3 находится в *син*-, а из 2,3-диметилбутадиена — в *анти*-конфигурации. π-Аллильные комплексы были получены также реакциями с 2-метилбутадиеном, 4-метилпентадиеном-1,3, *транс*-1-метоксибутадиеном и метиловым эфиром сорбиновой кислоты¹⁰⁸.

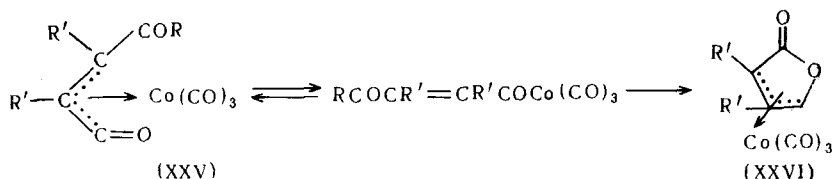
Для изучения структуры образующихся комплексов была использована их реакция с основаниями (дициклогексилэтиламином, метилатом натрия или *трет*-бутилатом калия) в присутствии CO¹¹⁰. Основание, по-видимому, отрывает протон от α-метиленовой группы (по отношению к карбонилу), что приводит к выделению кобальттрикарбонильной группы,

которая присоединяет СО и образует стабильный кобальттетракарбонильный анион, например:



Цис-пентадиен-1,3 при реакции с $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ и основанием дает $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, а *транс*- $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

Если вместо диена в реакции с ацилкобальткарбонилем используется двузамещенный ацетилен, то из промежуточного комплекса $\text{R}-\text{CO}-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{CoCo}(\text{CO})_3$, существующего, главным образом, в виде π -акрильного комплекса (XXV), в результате реакции циклизации получается 2,3-диалкил- π -(2,4-пентено-4-лактонил)-кобальттрикарбонил (XXVI) ¹¹¹:



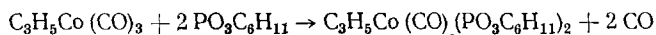
Присоединение ацил- или алкилкобальттетракарбонилей к α,β -ненасыщенным альдегидам и кетонам, как показал Хек ¹¹², приводит к 1-ацил-окси- π -аллилкобальттрикарбонилам, для которых были охарактеризованы трифенилфосфиновые производные.

π -Аллилкарбонильные комплексы кобальта обычно характеризуются в виде их трифенилфосфиновых производных, которые обладают большей стабильностью. Взаимодействие $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ сопровождается образованием желтого кристаллического π -аллилкобальтдикарбонилтрифенилфосфина и выделением окиси углерода ¹¹³⁻¹¹⁵. Кинетические исследования показали, что скорость этой реакции не зависит от концентрации фосфина, если последняя превышает 0,06 М ¹¹⁴. Замещение атома водорода у центрального атома углерода π -аллильной группы электронодонорными или электроноакцепторными группами увеличивает скорость реакции. В то же время замещение атома водорода у первого или третьего атомов углерода π -аллильной группы электроноакцепторными заместителями уменьшает скорость реакции почти в 30 раз ¹¹².

Иначе реагирует с трифенилфосфином σ -аллилкобальттетракарбонил ¹¹³⁻¹¹⁵. При этом выделения СО не наблюдается, а образуется ацильный комплекс $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CoCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — бутеноилкобальттрикарбонилтрифенилфосфин, который также может быть получен при реакции аллилбромидов с $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ и СО в присутствии трифенилфосфина.

В реакции с трифенилфосфином ясно виден необычный тип металл-органической связи в π -аллилкобальттрикарбонилах, так как соединения с σ -связью (алкилкобальттетракарбонилы) дают с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ацилкобальтовые производные ¹¹⁵, а из π -комплекса — циклооктатетраенкобальттрикарбонила трифенилфосфин вытесняет циклооктатетраеновый лиганд ¹¹⁶.

Взаимодействие π -аллилкобальттрикарбонилей с триметилпропанфосфитом, как показал Хек ¹¹⁷, происходит с замещением двух молекул окиси углерода:

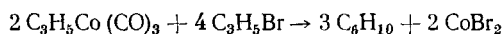


Бис-(триметилпропанфосфитные) производные были получены также из 2-хлор-π-аллил-, 1-ацетил-π-аллил- и 1-бензоилметил-3-метокси-π-аллилкобальттрикарбонил. Все эти соединения — кристаллические вещества от желтого до оранжевого цвета, достаточно стабильные на воздухе.

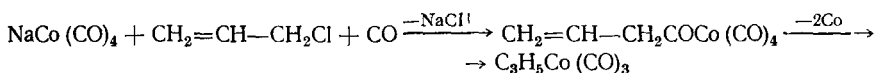
б. Реакция аниона $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ с аллилгалогенидами

Этим методом были приготовлены π-аллилкобальттрикарбонил^{9, 10, 113, 114}, 1-метил-^{9, 10, 113}, 1- и 2-хлор-¹⁰, 2-метил-, 2-бром-, 2-фенил- и 1-карб-метокси-π-аллилкобальттрикарбонилы¹¹⁴ из аллил- и кротилгалогенидов, 2,3- и 1,3-дихлорпропена, 2-фенилаллилбромида и метил-3-бромкротоната соответственно. Реакции проводятся при небольшом избытке К- или $\text{NaCo}(\text{CO})_4$.

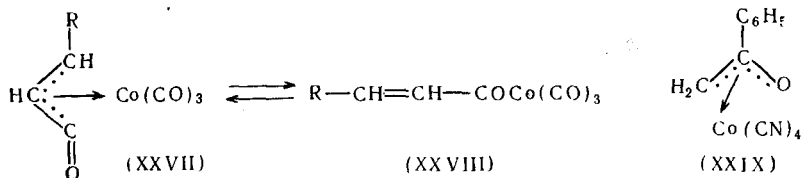
В случае избытка аллилгалогенида, например $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, реакция идет в другом направлении:



π-Аллилкобальттрикарбонильные комплексы также легко получают разложением ацилкобальттетракарбонил, образующихся при взаимодействии $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ с аллилгалогенидами в присутствии CO ^{9, 113, 118}:



При использовании вместо аллилгалогенидов винилацетилхлорида реакция протекает в отсутствие CO ^{9, 113}. Взаимодействие $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ с акрилил-, кротоноил- или сорбилхлоридом в присутствии CO приводит к образованию равновесной смеси π-акрильных комплексов (XXVII) и ацильных комплексов (XXVIII)^{113, 119, 120}. При добавлении трифенилфосфина был выделен комплекс (XXIX) с одной молекулой $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$:

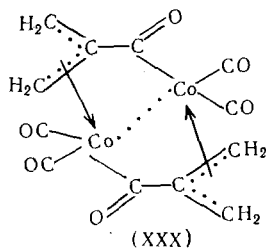


π-Аллильные анионы с цианидными группами, о которых упоминалось выше, могут быть получены также взаимодействием аллилгалогенидов с пентацианокобальтатным анионом $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ ^{106, 107}. Реакция пентацианокобальтата с фенацилбромидом приводила к комплексу, которому приписывали структуру π-оксапропенильного типа (XXIX).

Кроме этих двух общих методов получения π-аллильных комплексов кобальта, следует отметить несколько других путей синтеза.

π-Аллил-π-циклопентадиенилкобальткарбонилбромид был синтезирован при реакции аллилбромида с $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ ¹²¹. Хек¹²² показал, что в этой реакции, наряду с $[\text{C}_3\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5(\text{CO})]\text{Br}$, образуется небольшое количество ковалентного π-аллил-π-циклопентадиенилкобальтбромид. С иодистым аллилом, основным продуктом также был ионный комплекс, но ковалентного π- $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{I}$ было несколько больше (10%). С хлористым аллилом образуется только π-аллил-π-циклопентадиенилкобальткарбонилхлорид. Обработка бензольного раствора октакарбонила кобальта алленом при 40° приводит к π-аллилацилкобальткарбонильному

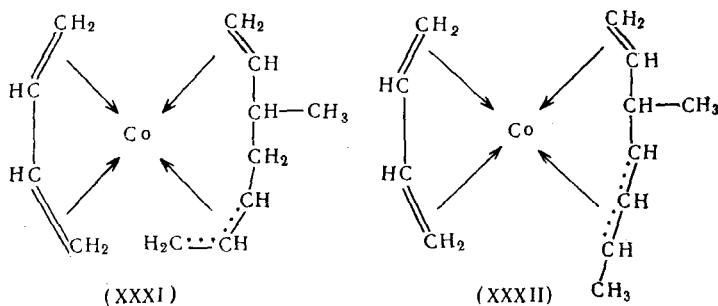
комплексу (XXX)¹²³, структура которого была установлена на основе ЯМР, ИК спектров и реакции бромирования.



Трис-(π -аллил)-кобальт $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ получался реакцией эфирного раствора аллилмагниихлорида и ацетилацетоната кобальта при -80° с выходом 45—50%^{73,74}. С хлористым кобальтом выход не превышал 20%. Соединение термически нестабильно и быстро разлагается даже при 0.

Имеется указание на то, что взаимодействие $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ с галоидоводородами приводит к образованию бис-(π -аллил)-кобальтгалогенидов⁶⁵. Продукт реакции $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ с CO при -35° является π -аллилкобальттрикарбонил²³.

При реакции этанольного раствора CoCl_2 с боргидридом натрия в присутствии бутадиена Натта с сотрудниками¹²⁴ получили комплекс состава $\text{CoC}_{12}\text{H}_{19}$, которому авторы приписали одну из следующих структур:



Соединение плавится при температуре $\sim 37^\circ$, растворяется в углеводородах с образованием окрашенных в красный цвет растворов и не растворяется в воде. При реакции с окисью углерода было выделено два π -аллилтрикарбонильных комплекса: $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ и $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Co}(\text{CO})_3$. Последний, в свою очередь, был синтезирован из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и 3-метилгептатриена-1,4,6 в растворе уксусной кислоты.

7. Комплексы никеля

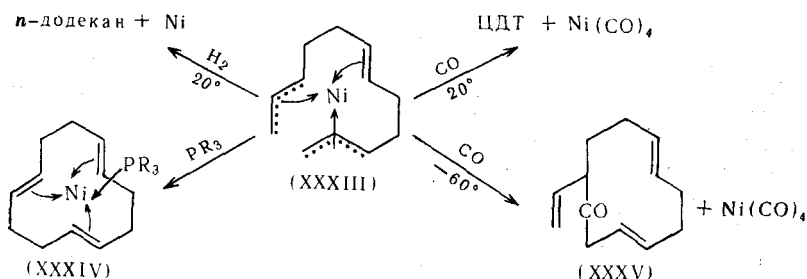
Известны следующие типы π -аллильных комплексов никеля: бис-(π -аллильные), бис-(π -аллилникельгалогенидные), π -аллил- π -циклопентадиенильные, а также комплексы с циклическими π -аллильными лигандами.

а. Бис-(π -аллильные) комплексы

Простейшее соединение этого класса бис-(π -аллил)-никель $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ было впервые получено Вилке^{23,29,125-128} реакцией эфирного раствора аллилмагниихлорида с безводным бромидом никеля при -10° . Анало-

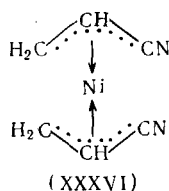
гично получались кротильный, металлильный и фенилаллильные комплексы^{73, 74, 129, 130}. $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ хорошо растворяется в углеводородах и стабилен по отношению к воде. На воздухе он воспламеняется. При восстановлении водородом выделяются пропан и металлический никель. Реакция $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ с соединениями, обладающими электронодонорными свойствами, сопровождается образованием диаллила. Кроме диаллила, в присутствии CO или $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ образуются карбонил никеля и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ ^{125, 126, 128}. В определенных условиях и при соотношениях реагентов 1:1 для бис-(π-кротил)- и бис-(π-металлил)-никеля могут быть выделены их аддукты с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ состава π- C_4H_7 (σ- C_4H_7)· $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ^{23, 129}.

Соединение общей формулы $\text{NiC}_{12}\text{H}_{18}$ было выделено Вилке с сотрудниками^{128, 131} как промежуточный продукт при синтезе циклодodeкатриена из бутадиена. На основании изучения ИК спектров этому комплексу была приписана структура (XXXIII), в которой три молекулы бутадиена образуют цепочку из 12 атомов углерода с *транс*-двойной связью и двумя π-аллильными группировками:



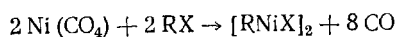
Взаимодействие XXXIII с донорами электронов (CO , фосфин, бутадиен) приводит к замыканию кольца, причем с фосфином не происходит отщепления циклодodeкатриена (XXXIV). Совсем иначе протекает реакция с окисью углерода при температуре -60° . Наряду с карбонил никеля образуется винилциклоундекадиенон (XXXV). При действии водорода на (XXXIII) образуется *n*-додекан^{125, 128, 131}.

По мнению Шраузера¹³², к комплексам π-аллильного типа можно отнести комплексы никеля с акрилонитрилом (XXXVI), акролеином, нитрилами коричной и фумаровой кислот, которые получают реакцией карбонила никеля с соответствующими ненасыщенными соединениями:



б. Бис-(π-аллилникельгалогениды)

Бис-(π-аллилникельгалогениды) получают реакцией карбонила никеля и аллилгалогенидов^{12, 52, 57}:



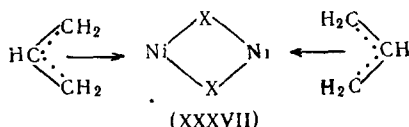
Наиболее подходящим растворителем для этой реакции является бензол¹².

Реакция карбонила никеля с аллилгалогенидами в спиртовой среде приводит к димеризации аллильных остатков¹³³. Так, из аллилгалогенидов получается гексадиен-1,5, а из смеси хлористого кротила и 3-хлорбутена-1 — октадиен-2,6 (7,8%) и 3-метилгептадиен-1,5 (22%).

Как при димеризации, так и при образовании π -аллильного комплекса реакция, по-видимому, проходит через стадию образования промежуточного соединения $R-C_3H_4Ni(CO)X$ ^{35, 134}.

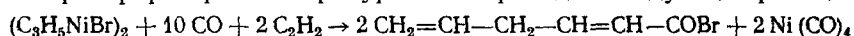
Бис-(π -аллилникельгалогениды) могут быть также получены реакцией аллилгалогенидов с другими комплексами нульвалентного никеля, такими как бис-(циклооктадиен)-никель, циклододекатриен-никель¹³⁵, или реакцией бис-(π -аллильных) комплексов никеля с галоидоводородами в эфирном растворе при -80° ^{65, 129}.

По данным Фишера и Бюргера^{12, 52, 57}, бис-(π -аллилникельгалогениды) имеют структуру (XXXVII) с галоидными мостиками. Они хорошо

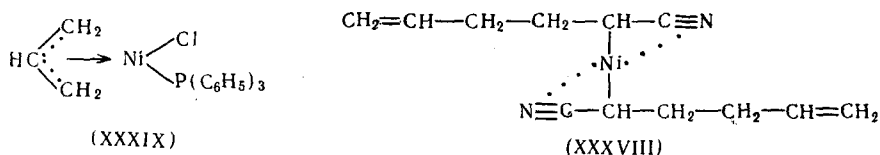


растворяются в органических растворителях с образованием растворов темно-красного цвета. В насыщенной азотом воде бис-(π -аллилникельгалогениды) образуют устойчивые в течение короткого времени оранжево-красные растворы, которые при длительном стоянии разлагаются с выделением металлического никеля.

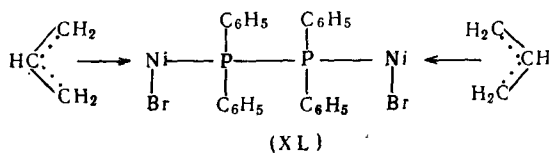
Кьюзоли с сотрудниками¹³⁶ нашли, что при карбонилировании метанольных растворов $(C_3H_5NiBr)_2$ образуется метиловый эфир винилуксусной кислоты. Смесь ацетилена и окиси углерода при действии на $(C_3H_5NiX)_2$ дают, наряду с карбонил никеля, в зависимости от природы растворителя, производные 2,5-гексадиеновой кислоты, например, в растворе эфира при температуре $\sim 0^\circ$ проходит следующая реакция¹³⁷:



Реакция бис-(π -аллилникельбромид) с метиловым эфиром акриловой кислоты в растворе бензола при комнатной температуре приводит к образованию метиловых эфиров 2,5-гексадиеновой и 5-гексеновой кислот^{138, 139}. Акрилонитрил реагирует с $(C_3H_5NiBr)_2$ с выделением комплекса, которому приписывается структура (XXXVIII):



Взаимодействие бис-(π -аллилникельгалогенидов) с трифенилфосфином приводит к расщеплению галоидных мостиков^{23, 29, 140}. Образующиеся при этом комплексы (XXXIX) получались также взаимодействием хлористого аллила с $[(C_6H_5)_3P]Ni(CO)_3$ ¹⁴¹. Реакция тетрафенилдифосфиндникельгексакарбонила с бромистым аллилом приводит к π -аллильному комплексу (XL) с дифосфиновым мостиком¹⁴²:

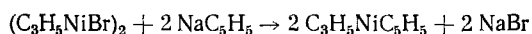


Взаимодействием $(C_3H_5NiBr)_2$ с метилмагниихлоридом в эфире (-78°) Богданович и другие¹⁴⁰ получили π-аллилметилникель. Это соединение чрезвычайно нестабильно и уже при -60° превращается в бис-(π-аллил)-никель. Подобным же образом из комплекса (XXXIX) был синтезирован π-аллилметилникельтрифенилфосфин.

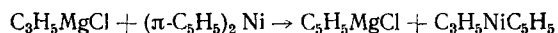
Вилке с сотрудниками²⁸ получили в метаноле бис-(π-аллилникельдианид), исходя из $(C_3H_5)_2Ni$ и HCN или $(C_3H_5NiBr)_2$ и KCN.

в. π-Аллил-π-циклопентадиенильные комплексы никеля

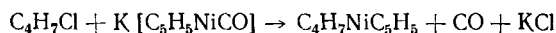
π-Аллил-, а также π-кротил-π-циклопентадиенильные комплексы никеля получаются из соответствующих бис-(π-аллилникельгалогенидов) и циклопентадиенилнатрия^{12, 52}:



Кроме того, к тем же продуктам приводит реакция бис-(π-циклопентадиенилникеля) с соответствующими аллилмагниихлоридными^{10, 143}, например:



π-Кротил-π-циклопентадиенилникель получался также при взаимодействии $Ni(C_5H_5)_2$ с бутадиеном и состоял из смеси *син*- и *анти*-изомеров¹⁴⁴. Реакция хлористого кротила с калиевой солью карбонил-π-циклопентадиенилникеля приводит к образованию того же комплекса¹⁴⁴:

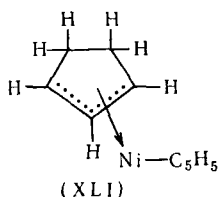


Все π-аллил-π-циклопентадиенильные комплексы никеля хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. На воздухе эти соединения быстро разлагаются. Криоскопические измерения в бензоле указывают на мономерную структуру комплексов.

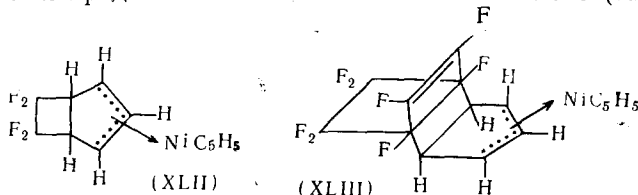
г. Комплексы с циклическими π-аллильными лигандами

Впервые π-аллильный комплекс никеля с циклическим лигандом был получен Фишером и Вернером^{53, 145} при реакции карбонила никеля с циклопентадиеном в растворе *n*-гексана. Однако ему была неверно приписана структура бис-(циклопентадиен)-никеля, $Ni(C_5H_6)_2$ ⁵³. Позднее на основе исследования ИК и ЯМР спектров было установлено, что это соединение является π-циклопентадиенил-π-циклопентенильным комплексом (XLI)^{1, 17, 146-150}.

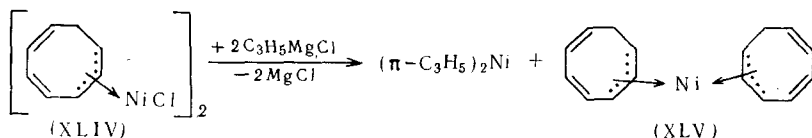
Дюбек с сотрудниками¹⁴⁹ синтезировали это вещество восстановлением $Ni(C_5H_5)_2$ амальгамой натрия в метанольном растворе, а также реакцией циклопентенилмагниихлорида NaC_5H_5 и безводного $NiBr_2$ при -10° .



Из *бис*-(π -циклопентадиенил)-никеля при его взаимодействии с тетрафторэтиленом был получен π -аллильный комплекс структуры (XLII), предложенной на основе изучения ^1H и ^{19}F ЯМР спектров¹⁵¹. Комплексы, аналогичные XLII, получались также реакцией $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ с трифторхлорэтиленом и гексафторбутином-2^{149, 151}. Продукт взаимодействия $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ с октафторциклогексадиеном-1,3 на основе спектроскопических данных был представлен как π -аллильный комплекс (XLIII)¹⁵²:

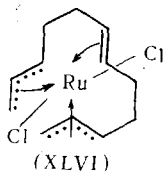


К комплексам π -аллильного типа следует отнести также соединения никеля с циклобутенильными^{39, 49, 153–157} и циклопропенильными^{158, 159} лигандами. В лаборатории Вилке^{23, 129} был выделен ряд циклических π -аллильных комплексов никеля — *бис*-(π -циклогексенил)-никель, *бис*-(π -циклогептенил)-никель, *бис*-(π -циклооктенил)-никель и образующиеся из них при обработке HCl соответствующие π -енилникельхлориды. При реакции циклооктатетраенилникеля с HCl при -80° в толуоле были выделены красные кристаллы *бис*-(π -циклооктатриенилникельхлорида) (XLIV)²³, из которого при обработке его аллилмагнийхлоридом, вместо ожидаемого π -циклооктатриенил- π -аллилникеля, были получены *бис*-(π -циклооктатриенил)-никель (XLV) и *бис*-(π -аллил)-никель:



8. Комплексы рутения, родия, иридия

В настоящее время известны два π -аллильных комплекса рутения. Комплекс (XLVI) получался реакцией треххлористого рутения и бутадиена в растворе 2-метоксиэтанола при 100° ^{160, 161}. В бензоле он является мономерным. Таким же путем были получены комплексы родия и иридия с бутадиеном



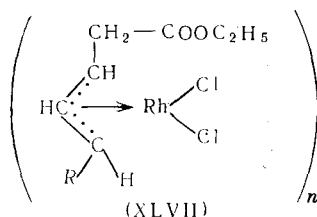
Взаимодействие RuCl_3 в спиртовом растворе с 2-метилбутадиеном-1,3 приводит к образованию димерного дихлор-(2,7-диметилоктадиен-2,6-диил-1,8)-рутения, которому Порри с сотрудниками¹⁶² приписали π -аллильную структуру.

Диамантитный циклододекадиенил-1,5-родийдихлорид, первый π -аллильный комплекс Rh^{III} был получен Пайяро с сотрудниками^{163, 164} из $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и *транс, транс, транс*-циклододекатриена-1,5,9 в кипящем этаноле. На полимерный характер вещества указывает его нерастворимость в обычных органических растворителях, способность растворяться в разбавленном аммиаке и реагировать с основаниями Льюиса (CO ,

амины, олефины) с образованием мономерных комплексов $C_{12}H_{19}RhCl_2B$ (B — основание).

Димерный бис-(π-аллил)-родийхлорид был синтезирован Шоу с сотрудниками¹⁶⁵ взаимодействием $[RhCl(CO)_2]_2$ с хлористым аллилом в метаноле, содержащем небольшие количества воды. Реакция комплекса с пиридином, ацетилацетонатом таллия и циклопентадиенилталлием приводила к соответствующим мономерным соединениям. Обработка $[(\pi-C_3H_5)_2RhCl]_2$ аллилмагниихлоридом дает трисаллилродий¹⁶⁶, который был также получен реакцией безводного $RhCl_3$ с C_3H_5MgCl при 0° ¹⁶⁷. В последней работе приведены данные по изучению температурной зависимости ЯМР спектра $Rh(C_3H_5)_3$.

Реакция треххлористого родия с бутадиеном в этаноле приводит к комплексу $[C_4H_7RhCl_2(C_4H_6)Cl_2RhC_4H_7]^{166}$. $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ реагирует также с диеновыми кислотами (сорбиновой, винилакриловой) с образованием комплексов (XLVII), где $R=H, CH_3$ ¹⁶⁸. С α,α'-дипиридом, этилендиамином и окисью углерода из XLVII были получены соответствующие мономерные комплексы.



π-Аллил-π-циклооктадиен-1,5-родий был синтезирован взаимодействием $[C_8H_{12}RhI]_2$ с избытком аллилмагниибромидом при 0° ¹⁶⁹.

Вилкинсон с сотрудниками¹⁷⁰ сообщили недавно о получении комплексов $R-C_3H_4RhCl_2[PC_6H_5]_3$, ЯМР спектр которых был изучен Фолгером³⁰.

9. Комплексы палладия

А. Получение

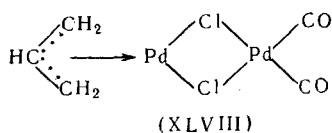
а. Реакция с аллилгалогенидами

При нагревании губчатого палладия и бромистого аллила получается желтый бис-(π-аллилпалладийбромид)^{12, 56}. Однако в опытах с хлористым и иодистым аллилами, а также с бромистым кротилом π-аллильные соединения палладия получить не удалось.

Взаимодействие раствора хлористого аллила в 50%-ной уксусной кислоте с хлористым палладием при 30° приводит к образованию бис-(π-аллилпалладийхлорида)^{171, 172}. При комнатной температуре из металлилхлорида получается труднорастворимый в органических растворителях красный комплекс состава $(C_4H_8PdCl_2)_2$, который при кипячении в воде распадается на металлический палладий и бис-(π-металлилпалладийхлорид).

Дент с сотрудниками³³ нашли, что эти комплексы могут быть получены почти с количественными выходами действием окиси углерода на смесь Na_2PdCl_4 и аллилхлоридов в метаноле при атмосферном давлении и комнатной температуре. В присутствии хлоридов палладия и кальция наряду с π-аллилхлоридными комплексами палладия, удалось выделить соединение, нерастворимое в обычных органических растворителях, ко-

торому авторы на основании ИК спектров приписывают строение (XLVIII).



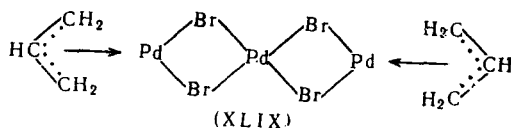
Позднее Шоу с сотрудниками¹⁷³ показали, что синтез аллилпалладий-хлорида по способу Дента не идет в отсутствие CO и H₂O.

б. Реакция с аллиловым спиртом, олефинами и ацетиленами

Бис-(π -аллилпалладийхлорид) впервые был получен независимо друг от друга Сыркиным с сотрудниками⁷ и Смидтом и Хафнером^{8, 174} реакцией хлорида палладия с аллиловым спиртом в кислой среде при комнатной температуре.

Димерный (C₃H₅PdCl)₂ — желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных растворителях, а также в разбавленных водных кислотах и щелочах. Сообщение Сыркина с сотрудниками⁷ о получении при температуре ниже 10° второй темно-зеленой формы (C₃H₅PdCl)₂ в работах других исследователей¹⁷⁵ не подтвердилось.

Если в тех же условиях провести реакцию аллилового спирта с PdBr₂ в растворе бромистоводородной кислоты, то образуется бис-(π -аллилпалладийбромид)¹⁷⁶. При повышении концентрации PdBr₂ образуется также комплекс состава C₆H₁₀Pd₃Br₄, для которого предложена структура (XLIX):



Реакция олефинов с различными соединениями палладия, например, PdCl₂, Na₂PdCl₄, (C₆H₅CN)₂PdCl₂ и т. д., является наиболее общим и удобным методом получения π -аллильных комплексов палладия.

Для большинства олефинов реакция с хлористым палладием проходит через стадию образования π -комплексов типа [(олефин)PdCl₂]₂, которые при более высокой температуре теряют HCl, переходя в π -аллильные комплексы. Повышение температуры реакции до 50—100° позволяет получать сразу π -аллильные комплексы.

В таблице представлены комплексы, синтезированные из соответствующих олефинов.

При реакции пропилена с уксуснокислым раствором PdCl₂, насыщенным ацетатом натрия, образуется желтый комплекс состава C₆H₁₁PdCl¹⁸⁰. Изучение химических свойств, ИК и ЯМР спектров продукта показало, что это соединение является бис-(1-син-метил-3-син-этил- π -аллилпалладийхлоридом)¹⁸¹. Этот же комплекс возникает при реакции гексена-1 с PdCl₂.

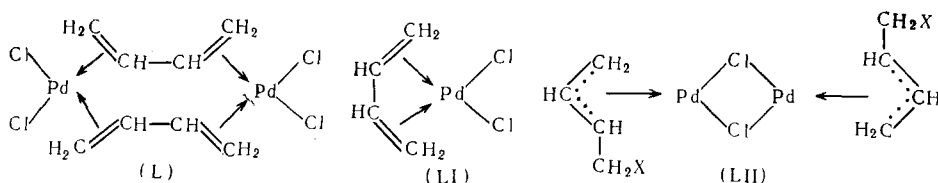
Некоторые π -аллильные комплексы могут быть получены обработкой бис-(бензонитрил)-палладийхлорида диенами. Продукту взаимодействия с бутадиевом ранее были приписаны структуры (L, LI)^{182–184}. Однако Шоу¹⁸⁵ показал, что бутадиенопалладийхлорид является π -аллильным комплексом с галоидными мостиками (LII, X=Cl). Недавно Донати¹⁸⁶

ТАБЛИЦА

Бис-(π-аллилпалладийхлориды)

Исходный моноолефин	Органический остаток π-аллильного комплекса	Ссылки на литературу
Изобутен	2-метил-π-аллил	172, 177
2-Метилбутен-1 } 2-Метилбутен-2 }	1,2-диметил-π-аллил	177, 178
2-Метилпентен-1 } 2-Метилпентен-2 }	1-этил-2-метил-π-аллил	177, 178
3-Метилпентен-2	1,2,3-триметил-π-аллил	177
2,3-Диметилбутен-1 } 2,3-Диметилбутен-2 }	1,1,2-триметил-π-аллил	177, 178
2-Метилгексен-2	1-пропил-2-метил-π-аллил	177
3-Этилпентен-2	1,3-диметил-2-этил-π-аллил	177
2,4-Диметилпентен-2	1-изопропил-2-метил-π-аллил	177
2,5-Диметилгексен-2	1-изобутил-2-метил-π-аллил	177
2,4,4-Триметилпентен-1 (диизобутен)	2-неопентил-π-аллил	172, 1
2,4,4-Триметилпентен-2 (диизобутен)	1-трет.-бутил-2-метил-π-аллил	177,
Триизобутен (смесь изомеров)	Смесь изомеров состава $(C_{12}H_{23}PdCl)_2$	172
α-Метилстирол	2-фенил-π-аллил	172, 179
β-Метилстирол	1-фенил-π-аллил	172
α,β-Диметилстирол	1-фенил-1-метил-π-аллил или 1-метил-2-фенил-π-аллил	172
Метилстильбен	1,2-дифенил-π-аллил	172

реакцией бутадиена с $(n-C_5H_{10}PdCl_2)_2$ при -40° получил π-комплекс $(C_4H_6PdCl_2)_2$, который при температуре выше -20° переходил в π-аллильный комплекс (LII, X=Cl).



Обработка (LII) метанолом переводит его в менее стабильное метокси-производное (LII, X=OMe). Метокси-, а также этокси-π-кротилпалладиевые комплексы лучше всего получать пропусканием бутадиена в спиртовую суспензию Na_2PdCl_4 . Таким методом возможно получение комплексов из большого числа 1,3-диенов, таких как 2-метилбутадиен, 4-метилпентадиен, 2,3-диметилбутадиен, 2,4-диметилпентадиен-1,3, 1,1,4,4-тетраметилбутадиен, сорбиновая кислота, метиловый эфир сорбиновой кислоты и т. д.^{36, 185, 187}. Установлено также³⁶, что метокси-π-кротилпалладийхлорид при обработке этанольным раствором хлористого водорода легко образует соответствующее этоксильное производное. Авторы предполагают возникновение промежуточного карбониевого

иона типа $\begin{array}{c} \text{C} \\ \vdots \\ \text{C} \cdots \text{C} = \text{CH}_2^+ \\ \vdots \\ \text{Pd} \end{array}$, значительная устойчивость которого по ана-

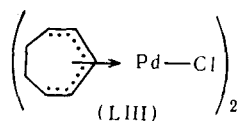
логии с устойчивостью α-ферроценилкарбониевых ионов была объяснена участием атома палладия в стабилизации соседнего катионного центра.

В реакцию с солями палладия вступают и циклические олефины: циклогексен^{172, 188}, циклогептен¹⁸⁸, циклододецен¹⁸⁹ и их метильные производные, а также метилциклооктен¹⁸⁹. Выходы комплексов повышаются с

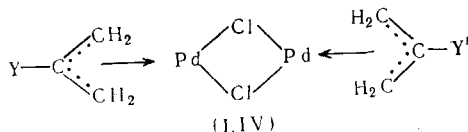
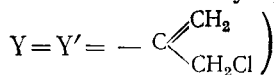
увеличением числа атомов углерода в кольце; и в этом случае сначала образуются π -олефиновые комплексы, которые с разной степенью легкости превращаются в π -аллильные. Отмечено¹⁸⁸, однако, что циклооктен дает устойчивый олефиновый комплекс, который не превращается в π -аллильное соединение. Значительно легче π -аллильные комплексы образуются при реакции солей палладия с циклическими 1,3-диенами¹⁹⁰⁻¹⁹².

Робинсон и Шоу³⁷ из циклогексадиена-1,3 при комнатной температуре выделили димерный метокси- π -циклогексенилпалладийхлорид, стабильность которого была значительно меньшей, чем у соответствующего ациклического комплекса³⁶.

С циклогептадиеном-1,3 был синтезирован комплекс состава $(C_7H_9PdCl)_2$, которому Робинсон и Шоу³⁷ на основании данных ИК спектров приписали формулу (LIII), где атом палладия ассоциируется с пятью атомами циклогептадиенильного лиганда, как это имеет место в π -циклопентадиенильных комплексах.



π -Аллильные комплексы получались также при пропускании аллена, метил-, диметил- и тетраметилалленов через метанольную суспензию Na_2PdCl_4 ^{14, 187}. В этом случае были выделены π -аллильные комплексы с заместителями у среднего атома углерода π -аллильной группы (LIV,



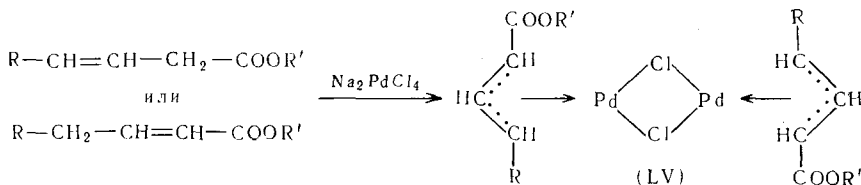
Однако, если аллен вводить в метанольный раствор дихлор-бис-(бензонитрил)-палладия, то наряду с этим продуктом образуется примерно равное количество метоксипроизводного $\left(LIV, Y=Y' = -C \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_2OCH_3 \end{array} \right)^{193}$;

2-метоксипроизводное при этом не образуется. Реакцию $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ с алленами можно проводить также в растворах бензола и бензонитрила¹⁹⁴. Природа образующихся продуктов зависит от методики синтеза. Если аллен вводить в бензольный раствор дихлор-бис-(бензонитрил)-палладия, то получается бис-(2-хлор- π -аллилпалладийхлорид) (LIV, $Y=Y'=Cl$). В растворе бензонитрила возникает вышеупомянутый комплекс с двумя 3-хлоризопрпенильными заместителями у среднего атома углерода π -аллильной группы. При добавлении твердого $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ в бензольный раствор аллена был выделен смешанный комплекс (LIV, $Y=Cl$, $Y' = -C \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_2Cl \end{array}$). Механизм описанных реакций алленовых

углеводородов обсуждается в работах Хека¹⁹⁵ и Шульца¹⁹³.

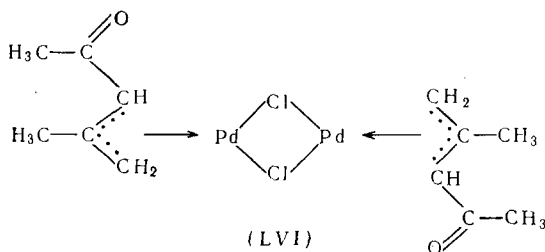
π -Аллильный комплекс с карбалкоксигруппой у крайнего атома углерода аллильной группы был получен при реакции α , β - или β , γ -ненасы-

ценных карбоксилсодержащих эфиров со спиртовым раствором Na_2PdCl_4 ¹⁹⁶:

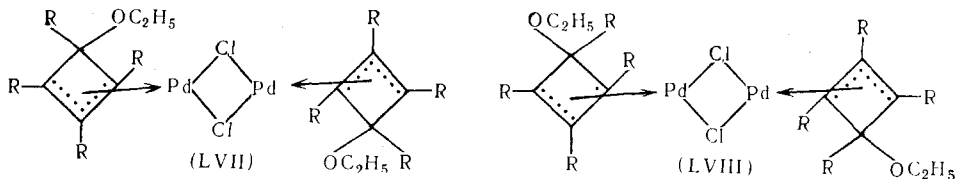


Соединение типа (LV) может быть также синтезировано нагреванием эфиров в присутствии хлорида палладия или добавлением эфиров в бензольный раствор дихлор-бис-(бензонитрил)-палладия.

Комплекс с карбонильной группой был впервые обнаружен Сыркиным с сотрудниками ⁷ в результате реакции хлористого палладия с окисью мезитила. Паршалл и Вилкинсон ¹⁹⁷ показали, что комплекс имеет структуру (LVI) и его лучше получать из Na_2PdCl_4 :



Следует также остановиться на комплексах палладия с четырехчленными циклическими π-аллильными лигандами. Такие комплексы могут быть получены при взаимодействии дифенилацетилена со спиртовыми растворами PdCl_2 , Na_2PdCl_4 или $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ¹⁹⁸⁻²⁰³. При этом во всех случаях образуется оранжево-красный комплекс состава $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{OPdCl}$. Гей и Шоу ²⁰⁴ предложили для него π-циклобутенильную структуру (LVII):



При обработке комплекса соляной кислотой получается тетрафенилциклобутadiеновый комплекс $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{PdCl}_2$ ^{199, 200, 202, 204}, из которого под действием этилового спирта образовывалось нерастворимое желтое вещество того же состава, что и комплекс (LVII), но с несколько отличающимися химическими и физическими свойствами. Рентгеноструктурные исследования, проведенные Далем и Оберхансли ^{39, 40, 205}, подтвердили предложенную Геом и Шоу структуру (LVII) и показали, что оба комплекса являются геометрическими изомерами (экзо- и эндо-) по расположению этоксиальной группы в циклобутенильном кольце. Комплекс, получающийся из тетрафенилциклобутadiенпалладийдихлорида, является димерным 1-экзо-этоксид-1,2,3,4-тетрафенилциклобутенилпалладийдихлоридом (LVIII, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$).

Вещество с гидроксильными группами было получено при обработке водой диметилформамидного раствора $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{PdCl}_2$ ²⁰⁶.

Кроме дифенилацетилена, в реакцию с соединениями палладия, например с $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$, вступают дихлортолан и метилфенилацетилен^{204, 207}.

Описано также получение π -циклопентадиенилэтокси- π -тетрафенилциклобутенилпалладия^{157, 208} и комплекса с трифенилциклопропенильным лигандом²⁰⁹.

в. Взаимодействие с аллильными соединениями Гриньяра

При сливании бензольного раствора *бис*-(бензонитрил)-палладийхлорида с полуторным избытком эфирного раствора аллилмагниихлорида образуется ярко-желтое вещество состава $C_3H_5PdCl(C_6H_5CN)$, стабильное на воздухе при комнатной температуре, но разлагающееся при нагревании до 115° и выше²¹⁰.

Бис-(π -аллил)-палладий и *бис*-(π -металлил)-палладий получают реакцией безводного хлористого палладия с аллил- и металлилмагниихлоридом соответственно в эфирном растворе при -40° ^{73, 74, 129}.

Бис-(π -аллил)-палладий — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 31°, хорошо растворимое в органических растворителях и не взаимодействующее со спиртом и водой. При пропускании в эфирный раствор *бис*-(π -аллил)палладия хлористого водорода (-80°) с количественным выходом образуется π -аллилпалладийхлорид. Последний образуется также и при взаимодействии *бис*-(π -аллил)палладия с $PdCl_2$ ¹²⁹.

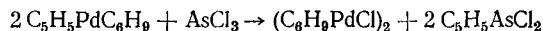
Б. Химические свойства

а. Реакции, приводящие к расщеплению галогидных мостиков

Бис-(π -аллилпалладийхлорид) при обработке циклопентадиенилнатрием давал устойчивое на воздухе в течение длительного времени при низкой температуре диамагнитное вещество состава $C_3H_5PdC_5H_5$ ^{19, 211}, химические свойства которого подробно были изучены Несмеяновым с сотрудниками²¹². Реакции π -аллил- π -циклопентадиенилпалладия со многими электрофильными и нуклеофильными реагентами в кислой, нейтральной или щелочной средах приводили к быстрому отщеплению циклопентадиенильного лиганда. В присутствии галогенида щелочного металла основным продуктом реакции являлся *бис*-(π -аллилпалладий-галогенид).

Аналогичным образом протекала реакция NaC_5H_5 с димерными алкокси- π -аллилпалладийхлоридами^{36, 185} и комплексами с циклическими аллильными лигандами^{37, 146–148, 150, 157, 190}.

$C_3H_5PdC_5H_5$, так же как и $C_6H_9PdC_5H_5$, при реакции с изопропил- или циклогексилизонитрилом образует $Pd(изо-C_3H_7NC)_2$ и $Pd(C_6H_{11}NC)_2$ соответственно²¹³. Взаимодействие $C_5H_5PdC_6H_9$ с $AsCl_3$ или $SbCl_3$ проходит по реакции:

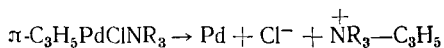


с образованием *бис*-(π -циклогексенилпалладийхлорида)²¹³.

Характерной реакцией π -аллильных комплексов с хлорными мостиками является реакция расщепления мостика аминами^{36, 37, 187}. При этом образуются комплексы общей формулы [аллил- $PdCl$ (амин)]. В большинстве случаев эти соединения легко теряют амин, давая исходные комплексы. Криоскопические измерения указали на мономерную структуру соединений с аминами. В ИК спектрах продуктов присоединения пиридина к $(C_3H_5PdCl)_2$ и $(C_6H_{11}PdCl)_2$ имелись полосы при 517 и 520 cm^{-1} соответственно, свидетельствующие о сохранении в них π -аллильной группировки¹⁸¹. С увеличением основности амина возрастает

склонность комплексов к распаду с выделением металлического палладия.

Моисеев с сотрудниками¹⁸¹ считают, что этот распад является результатом алкилирования амина аллильной группировкой, связанной с атомом палладия:



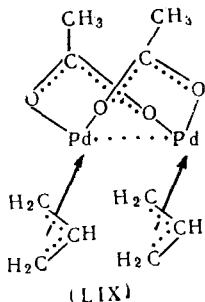
Однако, возможно, что реакции алкилирования предшествует изомеризация комплекса, при которой π-аллильная группировка превращается в σ-связанный лиганд. Подобный π — σ-переход аллильного лиганда наблюдается при взаимодействии π-аллильных комплексов с трифенилфосфином^{23–26} и диметилсульфоксидом^{25–27, 175}. Было показано^{24–26}, что этому переходу предшествует образование промежуточного соединения, в котором присутствуют одна π- и одна σ-связь.

Во всех описанных в этом разделе мономерных комплексах связь Pd—Cl является ковалентной.

Соединения с ионной связью Pd—Cl были получены при использовании таких бидентатных аминов, как этилендиамин и α, α'-дипиридил (dpy)²¹⁴. При взаимодействии *бис*-(π-аллил- или π-кротилпалладийхлоридов) с этими аминами, взятыми в двухкратном молярном избытке, образуются комплексы, легко растворимые в метаноле и воде. Если взять стехиометрическое количество α, α'-дипиридила, то получается соединение типа $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd dpy}]^+[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2]^-$, в котором π-аллильный лиганд присутствует и в катионе и в анионе. Синтез других солей с анионом $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2]^-$ описан в работе²¹⁵.

б. Реакции замещения галогидных мостиков

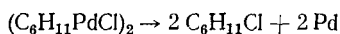
Реакции замещения мостиковых атомов хлора в π-аллильных комплексах палладия на бром- или тиоцианатные группы легко протекают при обработке соответствующей солью щелочного металла в полярном растворителе (ацетон, спирт и т. д.)^{8, 36, 37, 187, 200}. Комплексы с мостиковыми карбоксилатными группами (ацетатная, пропионатная, бензоатная и триметилацетатная) были синтезированы обработкой ацетоновых растворов π-аллилпалладийхлоридных комплексов соответствующей солью серебра^{46, 187, 216}. Криоскопические и эбуллиоскопические измерения в бензоле показали, что все комплексы димерны. Стабильность их несколько меньше, чем у соответствующих хлорных комплексов. Рентгеноструктурные исследования *бис*-(π-аллилпалладийацетата) показали⁴⁶, что он имеет структуру (LIX) со слабой связью между атомами палладия. Карбоксилатные мостики легко замещаются другими группами. Например, при обработке ацетатного комплекса сухим HCl получался *бис*-(π-аллилпалладийхлорид), а трифторуксусной кислотой — трифторацетатный комплекс $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{OOCF}_3)_2]$.



С ацетилацетоном и карбонатом натрия образуются мономерные π -аллилпалладийацетилацетонаты, которые ранее были получены при обработке π -аллилпалладийхлоридов ацетилацетоном таллия^{36, 187}, а также ацетилацетоном натрия. Получающиеся при этом π -аллилпалладийацетилацетонаты имеют четкие температуры плавления и могут применяться для идентификации π -аллильных комплексов. Кроме того, показано²¹⁷, что γ -водород ацетилацетонатного лиганда способен замещаться на бром при действии N-бромсукцинимид. Действие других электрофильных и нуклеофильных агентов приводит к отщеплению ацетилацетонатного лиганда.

в. Реакции, приводящие к разрушению связи палладия с аллильным лигандом

$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ при нагревании до 145° бурно разлагается с образованием главным образом аллилхлорида и металлического палладия^{8, 172}. Аналогичным образом происходило разложение бис-(1-метил-3-этил- π -аллилпалладийхлорида)¹⁸¹:



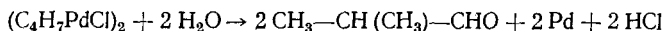
и некоторых других комплексов¹⁷². Однако, если комплексы с 4 и более атомами углерода в аллильном лиганде нагревать без растворителя в высоком вакууме, то получают конъюгированные диены²¹⁸.

Реакции π -аллилпалладийхлоридных комплексов с метанольными растворами калиевой щелочи, как было показано Христом и Хюттелем²¹⁹, приводят к образованию металлического палладия и олефина, имеющего то же число атомов углерода, что и π -аллильный лиганд. При восстановлении метанольным раствором метилата Na комплексов $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$ были получены пропилен и гексен соответственно¹⁸¹.

Сматни²²⁰ изучил продукты разложения метокси-замещенных π -аллилпалладийхлоридов при кипячении в спиртовой среде с ацетатом натрия или водородом при комнатной температуре.

При бромировании $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ и других π -аллильных комплексов палладия происходит ступенчатое поглощение двух молекул брома на каждую группировку аллил-PdCl^{181, 221}. На первой стадии происходит окисление π -аллилпалладийхлорида с образованием ацидокомплекса палладия и бромистого аллила. На второй, более медленной стадии происходит бромирование $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, на что расходуется еще одна молекула брома.

Продолжительное кипячение $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ с водой в присутствии кислорода приводит к образованию пропилена и акролеина¹⁷². Окисление бис-(σ -металлилпалладийхлорида) идет только до α -метилакролеина^{172, 177}. Небольшое количество изомасляного альдегида, по-видимому, возникает при реакции:



π -Аллильные комплексы с замещенными аллильными лигандами окисляются в кислых растворах в присутствии PdCl_2 , хромовой кислоты или двуокиси марганца до α , β -ненасыщенных карбонильных соединений¹⁷⁷. Изучено также полярографическое восстановление π -аллилпалладийгалогенидов²²².

Карбонилирование $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ так же, как и аналогичного никелевого комплекса, приводит к образованию в качестве главного продук-

та 3-бутеноилхлорида, если реакция проводится в бензоле. В метанольных растворах происходит непосредственное превращение хлорида в метиловый эфир винилуксусной кислоты²²³. Подобным же образом из π-металлильного и π-кротильного комплексов получались метиловые эфиры 2-метилбутен-1-овой и пентен-2-овой кислот²²⁴.

При карбонилировании комплекса (LII) в бензольном растворе наряду с дихлорбутеном, получается хлорангидрид 1-хлорпентен-2-овой кислоты, из которого в метаноле и этаноле образуются соответствующие эфиры этой кислоты^{225, 226}.

π-Аллильный комплекс с карбометоксигруппой у крайнего углеродного атома органического лиганда (LV, R'=CH₃, R=H) при взаимодействии с окисью углерода в метаноле дает диметиловый эфир пентен-2-диовой кислоты.

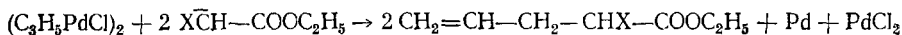
Из всех приведенных примеров видно, что атака окиси углерода происходит на конечный менее замещенный атом углерода π-аллильной группы комплекса. Имеется также сообщение о карбонилировании π-аллильных комплексов (LIV)²²⁷.

Недавно были описаны две интересные реакции, в результате которых также происходит разрушение связи палладия с аллильным лигандом. Взаимодействие (C₃H₅PdCl)₂ с Fe₂(CO)₉ в результате перехода аллильного лиганда с палладия на железо (π→π-переход) приводит к образованию π-аллилжелезотрикарбонилхлорида²²⁸:



Обработка бис-(π-аллилпалладийхлорида) металлической ртутью дает количественный выход аллилмеркурхлорида (π→σ-переход)²²⁹. Этот метод был использован авторами для синтеза ряда замещенных аллилмеркургалогенидов. В этой реакции, как и в случае взаимодействия с окисью углерода, атака атомом ртути происходит на незамещенный конечный атом углерода π-аллильной группы.

Цуи с сотрудниками^{230, 231} показали, что взаимодействие π-аллилпалладийхлорида с нуклеофильными реагентами (этилмалонат, этилацетат и др.) приводит также к расщеплению π-аллильного комплекса:



где X=—COOC₂H₅, —COCH₃.

Реакция разложения этилдиазоацетата в присутствии π-аллилпалладийхлорида описана Армстронгом²³².

10. Комплексы платины

О π-аллильных соединениях платины в литературе имеются ограниченные данные. Бис-(π-аллил)-платина получена взаимодействием PtCl₂ с аллилмагнийхлоридом в эфире при 0°^{73, 74, 129}. Это бесцветное кристаллическое соединение с т. пл. 41°, обладающее очень неприятным запахом. Обработка (C₃H₅)₂Pt в пентане хлористым водородом при —80° приводит к образованию (C₃H₅PtCl)₂, строение которого доказано реакцией с C₅H₅Na¹²⁹. При этом получается комплекс π-C₃H₅Pt(π-C₅H₅), синтезированный ранее¹⁴⁸ взаимодействием пропиленплатинахлорида со смесью аллилмагнийхлорида и циклопентадиенилнатрия. Соединение имеет лимонно-желтый цвет и стабильно на воздухе.

Недавно³⁰ был описан еще один π-аллильный комплекс платины C₃H₅Pt[P(C₆H₅)₃]₂Cl, полученный следующим образом:

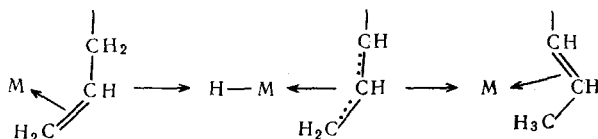


IV. π -АЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В настоящем разделе рассматриваются работы, указывающие на участие π -аллильных комплексов переходных металлов в качестве промежуточных продуктов в реакциях изомеризации, окисления, гидрирования, карбонилирования и полимеризации ненасыщенных соединений.

1. Изомеризация олефинов

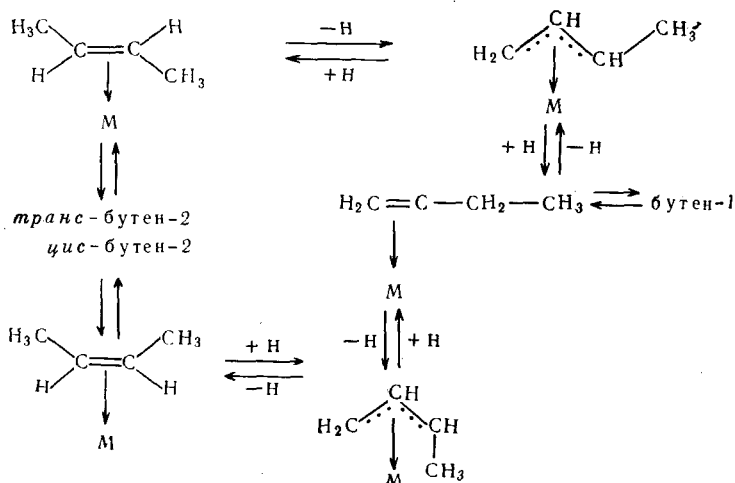
α -Олефины при обработке карбонилами железа^{233, 234} или гидрокарбонилами железа^{235, 236} и кобальта²³⁷ изомеризуются в олефины с внутренними двойными связями. Для этих реакций был предложен возможный механизм изомеризации с участием промежуточных гидридных π -аллильных комплексов^{233, 234, 238, 239}:



Подобная схема была предложена для реакции изомеризации октенов²⁴⁰ и циклооктадиена-1,3 соединениями иридия, палладия и платины^{241–244}, а также аллилового спирта в пропионовый альдегид под влиянием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁸⁵.

По-видимому, аналогично с образованием промежуточных π -аллильных комплексов происходит изомеризация олефинов под влиянием солей палладия^{245–247}.

С позиций π -аллильного механизма Руни и Вебб²⁴⁸ объясняют *цис-транс*-изомеризацию моноолефинов. На примере бутенов общую картину изомеризации олефинов с участием π -аллильных промежуточных комплексов можно представить следующим образом:



Геометрическая конфигурация образующегося олефина определяется структурой промежуточного π -аллильного комплекса. *Син*-изомер приводит к *транс*-бутену-2, а *анти*-изомер дает *цис*-бутен-2.

Необходимо отметить, что в исследованиях Девиса¹⁴⁹, Харрода²⁵⁰ и Крамера²⁵¹ критикуется универсальность приведенных выше схем. На-

пример, Крамер считает, что образование π -аллильных структур должно приводить в некоторых случаях даже к ингибированию процесса изомеризации.

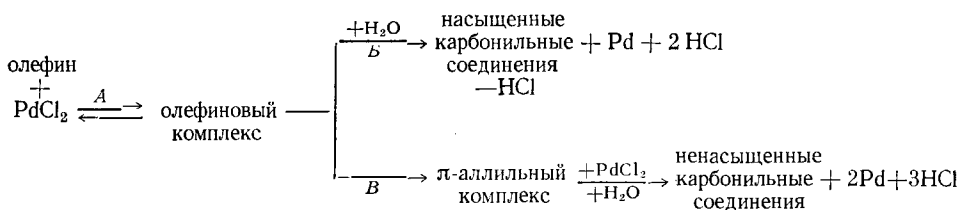
Азингер²⁵² и другие предлагают методику, по которой можно в отдельных случаях подтвердить π -аллильный механизм изомеризации олефинов. Если изомеризацию проводить в смеси с олефином, меченным тритием, то, по их мнению, перенос трития будет говорить о межмолекулярном гидридном механизме, а отсутствие переноса — о внутримолекулярном π -аллильном механизме.

2. Окисление олефинов

В работе по каталитическому превращению олефинов на соединениях металлов платиновой группы Смит с сотрудниками²⁵³ показали, что из аллилгалогенидов образуется метилглиоксаль.

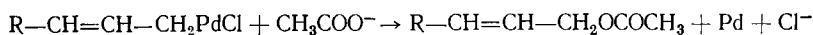
Хьюттель с сотрудниками¹⁷² получили тот же продукт при окислении *бис*-(π -аллилпалладийхлорида). В пользу π -аллильного механизма говорит идентичность продуктов, полученных при окислении большинства олефинов и соответствующих им π -аллильных комплексов, представленных в таблице (см. стр. 1181).

Хюттель и Христ¹⁷⁷ предложили следующую общую схему, по которой происходят эти реакции:



Эта схема в зависимости от того, образуются ли насыщенные или ненасыщенные карбонильные соединения, дает ответ о природе промежуточных комплексов. Течение реакции по направлению *Б* или *В* определяется в основном природой исходного олефина и, в первую очередь, его разветвленностью. Так, например, из линейных алифатических α -олефинов образуются только насыщенные кетоны²⁵³, а из разветвленных олефинов, представленных в таблице — ненасыщенные карбонильные соединения¹⁷⁷.

При окислении высших α -олефинов хлористым палладием в безводной уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия или калия, на первой стадии происходит образование π -аллильных комплексов, которые, как полагают Варгафтик и другие²⁵⁴, находятся в равновесии с σ -аллильным комплексом, реакции которого с ацетат-ионом дают замещенные аллиловые эфиры уксусной кислоты:

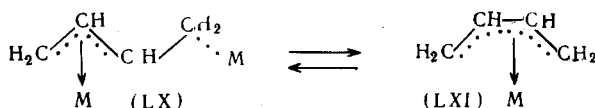


3. Гидрирование олефиновых соединений

Квиатек с сотрудниками, применившие пентацианидкобальтатный анион в водном растворе для гидрирования ряда органических соединений²⁵⁵, показали позднее¹⁰⁷, что в качестве промежуточных продуктов в этих синтезах образовывались аллилкобальтцианидные комплексы; π- или σ-природа промежуточного комплекса в основном определялась

соотношением цианид-кобальт. При гидрировании бутадиена катализаторами с низким соотношением $CN:Co$ в основном образовывался *транс*-бутен-2, а при больших соотношениях получался бутен-1. Авторы объясняют эти данные образованием промежуточного метилаллилцианокобальтата, в котором при высоком соотношении $CN:Co$ аллильный лиганд связан с атомом кобальта σ -связью, а при низком — π -аллильной связью. Из этих комплексов при взаимодействии их с гидридом $[Co(CN)_5H]^{3-}$ выделялись соответствующие бутены.

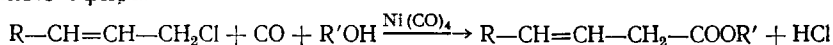
Реакции гидрирования бутадиена-1,3 соединениями переходных металлов в общем случае могут проходить через промежуточные комплексы двух типов ²⁴⁸:



При присоединении к ним водорода будут образовываться *син*- и *анти*-формы метил- π -аллильных комплексов, которые, в соответствии с вышеприведенной схемой, для изомеризации олефинов будут давать все три изомерных бутена.

4. Карбонилирование аллилгалогенидов

Карбонилирование аллилгалогенидов в присутствии карбонила никеля впервые описал Кьюзоли ^{256–258}. При проведении реакции в водной или спиртовой среде выделялись соответствующие кислоты или их сложные эфиры:



Из хлористого аллила получена в качестве основного продукта винилуксусная кислота, из кротилхлорида — 3-пентеновая кислота и т. д.

В более поздних работах Кьюзоли с сотрудниками ^{259–262} указано на возможность участия в качестве промежуточных продуктов в этих реакциях π -аллильных комплексов $\pi-C_3H_5Ni(CO)X$, где X — галоид.

Важными реакциями для синтеза органических веществ являются реакции карбонилирования аллилгалогенидов в присутствии ацетилена ^{127, 258–267}. В этих случаях образовавшиеся в результате взаимодействия $Ni(CO)_4$ с аллилгалогенидами π -аллильные комплексы реагируют с окисью углерода в присутствии ацетилена, причем молекула ацетилена внедряется между аллильным остатком и окисью углерода. Под давлением CO выделяется хлорангидрид 2,5-гексадиеновой кислоты. В водной среде, наряду с 2,5-гексадиеновой кислотой, получалось небольшое количество фенола, что свидетельствовало о наличии реакции циклизации ²⁶³.

При проведении реакции карбонилирования аллилгалогенидов в присутствии замещенных ацетиленов в водно-ацетоновом растворе наблюдалась главным образом циклизация с образованием карбоксильных производных циклопентенона и циклогексенона ^{268, 269}.

Аналогично аллилгалогенидам в реакции карбонилирования вступают также их некоторые производные. Так, из 1-хлор-4-цианбутена-2 образовывался мононитрил дигидромуконной кислоты, из которого гидрированием может быть получен капролактан, а в присутствии ацетилена — каприловая кислота ²⁵⁸. Из 1,8-дихлороктадиена-2,6 в присутствии ацетилена была получена 2,5,9,12-тетрадекатетраен-1,14-дикислота.

Пропаргилхлорид также вступает в реакцию карбонилирования в

присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и воды²⁷⁰. Главными продуктами являются 2,3-бутадиеновая и итаконовая кислоты.

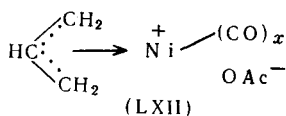
Идентичность продуктов, полученных из аллилхлорида или аллилового спирта²⁷¹ и бис-(π-аллилпалладийхлорида)²²³, также говорит в пользу π-аллильного механизма карбонилирования аллильных соединений палладиевыми катализаторами (PdCl_2) при повышенных температурах. При комнатной температуре из аллилхлорида вместо 3-бутеноилхлорида получается 3,4-дихлорбутеноилхлорид.

Было показано^{272, 273}, что бис-(π-аллилпалладийхлорид) является активным катализатором реакции карбонилирования аллилгалогенидов, давая в качестве основных продуктов с высокими выходами алкеноилхлориды.

Из других катализаторов карбонилирования аллильных производных следует упомянуть соединения родия²⁷¹ и платины²⁷⁴.

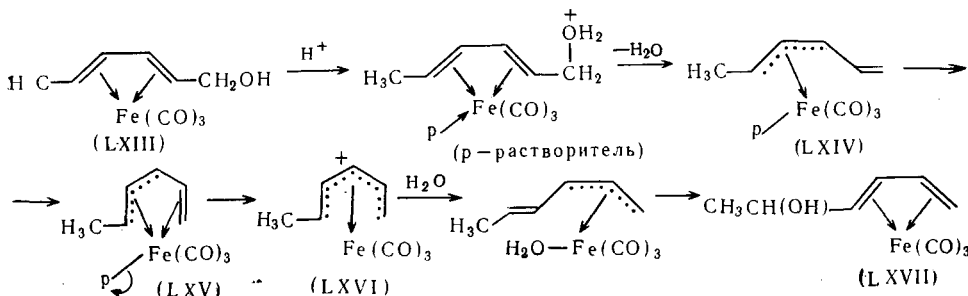
5. Некоторые другие реакции с участием π-аллильных промежуточных комплексов

При реакции гидроформилирования конъюгированных и неконъюгированных диолефинов в присутствии гидрокарбонила кобальта получаются α, β-ненасыщенные альдегиды и кетоны. Эти вещества в условиях реакции легко восстанавливаются гидрокарбонилем кобальта через промежуточный π-оксапропенильный комплекс типа (XXIV) в насыщенные альдегиды и кетоны⁸⁰. Этот же комплекс, по-видимому, участвует в реакции образования 1,2-дibenзоилоксистильбена из бензоилхлорида или бромида и карбонила никеля в растворе тетрагидрофурана или гексана²⁷⁵. Взаимодействие аллилацетата с $\text{Ni}(\text{CO})_4$, как показал Болд²⁷⁶, проходит через стадию комплекса (LXII), структура которого аналогична комплексу (XXXIX), и приводит к диаллилу.



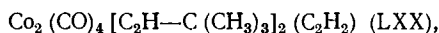
Таким же образом из циннамилацетата получался дициннамил.

Малер с сотрудниками^{277, 278} показали, что некоторые реакции диен-железотрикарбонильных комплексов могут быть удовлетворительно объяснены, исходя из образования π-аллильных комплексов. Так, например, действием сильных кислот на *транс*-, *транс*-2,4-гексадиен-1-олжелезотрикарбонил (LXIII) через промежуточные π-аллильные комплексы (LXIV, LXV) получался *син*-1-метилпентадиенилжелезотрикарбонильный катион (LXVI)²⁷⁴, который в результате гидролиза переходит в *транс*-3,5-гексадиен-2-олжелезотрикарбонил (LXVII)²⁷⁵:

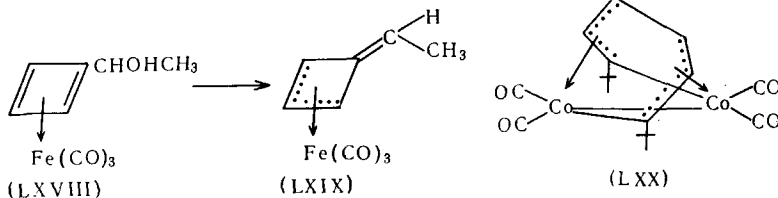


Петтит с сотрудниками²⁷⁹ для промежуточного продукта, образующегося в результате обработки соляной кислотой комплекса (LXVIII) с последующим сольволизом его в метаноле, предложили π -аллильную структуру (LXIX).

Миллс и Робинсон²⁸⁰ на основе данных рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектров доказали π -аллильную природу промежуточного продукта



получающегося при синтезе 1,2-ди-*трет*-бутилбензола из 3,3-диметилбутина и ацетилена под влиянием карбонила кобальта.



6. Полимеризация и олигомеризация олефинов и диолефинов

Наиболее подробно изучены катализаторы на основе π -аллильных комплексов никеля.

Вильке установил, что *бис*-(π -аллил)-никель вызывает циклическую тримеризацию бутадиена в 1,5,9-циклододекатриен^{23, 125, 127}. Таким же образом ведет себя *бис*-(π -металлил)- и *бис*-(π -кротил)-никель^{129, 281}.

π -Аллилникельгалогениды инициируют стереоспецифическую полимеризацию бутадиена^{130, 282–285}. Микроструктура образующегося полимера определяется природой галоида в π -аллильном комплексе: соединения, содержащие хлор, приводят к *цис*-1,4-полимерам, в то время как иодные комплексы способствуют образованию *транс*-1,4-полибутадиенов. Радиохимическим методом было показано, что π -аллильные лиганды исходных комплексов входили в состав полимера²⁸⁶.

Продукты взаимодействия π -аллилникельгалогенидов с кислотами Льюиса (галогенидами В, Al, Ti, Sn, V, Mo, W) обладают высокой активностью в процессе полимеризации бутадиена^{130, 282, 283, 285, 287}. При этом независимо от природы галоида в π -аллильном комплексе или в кислоте Льюиса образуются полибутадиены с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев²⁸³.

Активные катализаторы полимеризации бутадиена образуются и при реакции *бис*-(π -кротил)-никеля с галогенидами различных металлов^{130, 281, 282, 287}. Содержание звеньев различных конфигураций в полимерах, полученных под влиянием этих систем, определяется природой галоида в галогениде металла^{281, 282}.

Аналогичным каталитическим действием обладают продукты взаимодействия π -циклопентенил — π -циклопентадиенилникеля с кислотами Льюиса^{288, 289}.

Пропилен и этилен димеризуются с большой скоростью в присутствии каталитических систем, состоящих из *бис*-(π -аллил)никеля или *бис*-(π -аллилникельгалогенидов), галогенидов или алкилгалогенидов алюминия и триалкилфосфинов^{23, 29, 290, 291}. Показано^{23, 29}, что основность триалкилфосфинов оказывает влияние на строение образующихся димеров.

Бис-(π -аллилникельбромид) полимеризует циклобутен с раскрытием двойной связи; при этом образуется полициклобутиленамер²⁸⁴. Имеются также сообщения о полимеризации ацетилена в присутствии *бис*-(π -аллилникельбромид) ^{138, 139}. Кристаллический 1,2-полиаллен был получен в присутствии $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$, $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ и $(\pi\text{-CH}_2\text{CHCN})_2\text{Ni}$ ²⁹².

Бис-(π -аллил)-кобальтиодид полимеризует бутадиен до *цис*-1,4-полимера^{23, 29, 128, 290}.

Описанный Натта с сотрудниками¹²⁴ π -аллильный комплекс кобальта состава $\text{CoC}_{12}\text{H}_{19}$ является катализатором линейной димеризации бутадиена в 3-метилгептатриен-1,4,6. Этот же димер образуется и при действии *трис*-(π -аллил)-кобальта^{23, 29, 290, 293}.

В присутствии *трис*-(π -аллил)-хрома образуется 1,2-полибутадиен^{23, 29, 63, 128, 281, 290}. Продукты взаимодействия $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$ с NiCl_2 или TiI_4 вызывают образование *цис*-1,4-полибутадиена, а с NiBr_2 получается *транс*-1,4-полимер²⁸¹.

Бис-(π -аллил)-хромидид, так же как и *бис*-(π -аллил)-никель каталитически тримеризует бутадиен в 1,5,9-циклододекатриен^{23, 29, 63, 128}. В присутствии же $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{CrCl}$ бутадиен превращается в полимер⁶³. Кроме того, следует отметить, что $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$ при комнатной температуре и небольшом давлении (15 атм) полимеризует этилен в линейный высокомолекулярный полиэтилен, аналогичный полиэтилену, полученному с циглеровскими катализаторами⁶³.

Бис-(π -аллил)-палладий превращает бутадиен только в линейные олигомеры, в то время как его аддукты с донорами электронов дают циклические димеры^{23, 129}.

Трис-(π -аллил)-железо дает смесь циклических и алифатических олигомеров, а также полимеризует бутин-2 в гексаметилбензол¹⁰¹.

Рассмотрение механизма полимеризации диеновых углеводородов с участием π -аллильных комплексов позволило выдвинуть принципиально новые представления о формировании звеньев полимерной цепи в зависимости от направления атаки активного центра молекулой мономера^{283, 294–296}. С позиций π -аллильного механизма рассмотрена полимеризация бутадиена в водной среде под влиянием соединений родия^{297–299}.

За время подготовки рукописи к печати в литературе появился ряд новых работ, относящихся к теме данного обзора.

С помощью ЯМР и ИК спектров исследованы процессы взаимодействия π -аллилпалладийхлоридов с донорами электронов^{300–302}. Статья Хегерти³⁰³ посвящена расшифровке УФ спектров π -аллильных комплексов палладия в различных растворителях. В работах^{304–307} описан синтез π -аллильных комплексов палладия. Моисеев с сотрудниками³⁰⁸ исследовал процесс термического разложения шести π -аллильных комплексов палладия.

Вилкинсон и другие³⁰⁹ синтезировали новые аллильные комплексы родия. В сообщении³¹⁰ приведены данные рентгеноструктурного анализа *бис*-(π -аллил)-родийхлорида.

Несмеянов с сотрудниками³¹¹ изучили продукты распада π -аллилкарбонильных комплексов железа. Работы Кинга^{312–313} относятся к π -аллильным комплексам молибдена и вольфрама.

Участие π -аллильных комплексов переходных металлов в качестве промежуточных продуктов в реакциях изомеризации рассматривается в статьях^{314–317}. Патент³¹⁸ посвящен полимеризации и сополимеризации олефинов под влиянием π -аллильных комплексов Cr, Mo, W и Zr.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. P. Fritz, Chem. Ber., **94**, 1217 (1961).
2. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, Adv. Organomet. Chem., **2**, 325 (1964).
3. S. F. A. Kettle, R. Mason, J. Organomet. Chem., **5**, 573 (1966).
4. W. W. Prichard, Am. пат. 2600571 (1952); C. A., **46**, 10188 (1952).
5. H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämä, D. W. Moore, A. G. Whitaker, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2586 (1958).

6. C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, E. Pulkkinen, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 374.
7. И. И. Монсеев, Э. А. Федоровская, Я. К. Сыркин, *Ж. неорг. химии*, **4**, 2641 (1959).
8. J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.*, **71**, 284 (1959).
9. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 750 (1960).
10. W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettterties, B. W. Howk, Там же, **83**, 1601 (1961).
11. H. C. Dehm, J. C. W. Chien, Там же, **82**, 4429 (1960).
12. G. Burger, Dissertation, Universität München, 1962.
13. H. S. Gutowsky, M. Karplus, D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1278 (1959).
14. M. S. Lupin, B. L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 883.
15. R. Hüttel, H. Christ, K. Herzog, *Chem. Ber.*, **97**, 2710 (1964).
16. D. W. Moore, H. B. Jonassen, T. B. Joyner, A. J. Bertrand, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1304.
17. I. R. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **4**, 133 (1962).
18. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 189.
19. M. L. H. Green, A. N. Stearn, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 230 (1964).
20. M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 889.
21. Д. Попл, В. Найдер, Г. Бернстайн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962, стр. 290.
22. J. E. Nordlander, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1769 (1959).
23. G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **78**, 157 (1966).
24. J. Powell, S. D. Robinson, B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, **1965**, 78.
25. G. L. Statton, K. C. Ramey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1327 (1966).
26. K. C. Ramey, G. L. Statton, Там же, **88**, 4387 (1966).
27. J. Becconsall, S. O'Brien, *Chem. Comm.*, **1966**, 302.
28. D. Walter, G. Wilke, *Angew. Chem.*, **78**, 941 (1966).
29. G. Wilke, Proc. of the Robert A. Welch Foundation Confer. on Chemical Research. IX. Organometallic Compounds, Houston, Texas, 1965, p. 165.
30. H. C. Volger, K. Vriee, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 297 (1966).
31. E. J. Lanpher, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5578 (1957).
32. J. A. Bertrandt, H. B. Jonassen, D. W. Moore, *Inorg. Chem.*, **2**, 601 (1963).
33. W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1585.
34. M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, Там же, **1966**, p. A, 1410.
35. E. O. Fischer, H. Werner, *Ztschr. Chem.*, **2**, 174 (1962).
36. S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4806.
37. S. D. Robinson, B. L. Shaw, Там же, **1964**, 5002.
38. В. Ф. Левдик, М. А. Порай-Кошиц, *Ж. структ. химии*, **3**, 472 (1962).
39. L. F. Dahl, W. E. Oberhansli, Proc. 8 International Conference on Coordination Chemistry, Vienna, **1964**, 242.
40. W. E. Oberhansli, *Diss. Abs.*, **25**, 2257 (1964).
41. W. E. Oberhansli, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 43 (1965).
42. A. E. Smith, *Acta Cryst.*, **18**, 331 (1965).
43. I. M. Rowe, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 66.
44. H. Dietrich, R. Uttech, *Naturwiss.*, **50**, 613 (1963).
45. O. S. Mills, E. F. Paulus, *Chem. Comm.*, **1966**, 738.
46. M. R. Churchill, R. Mason, *Nature*, **204**, 777 (1964).
47. M. R. Churchill, *Chem. Comm.*, **1965**, 625.
48. M. R. Churchill, *Inorg. Chem.*, **5**, 1608 (1966).
49. R. Mason, D. R. Russell, *Chem. Comm.*, **1966**, 26.
50. М. Х. Минасян, С. П. Губин, Ю. Т. Стручков, *Ж. структ. химии*, **7**, 906 (1966).
51. М. Х. Минасян, Ю. Т. Стручков, И. И. Крицкая, Р. А. Аваян, Там же, **7**, 903 (1966).
52. E. O. Fischer, G. Bürger, *Chem. Ber.*, **94**, 2409 (1961).
53. E. O. Fischer, H. Werner, Там же, **92**, 1423 (1959).
54. E. O. Fischer, K. Ulm, *Naturforsch.*, **15b**, 59 (1960).
55. E. O. Fischer, K. Ulm, *Chem. Ber.*, **94**, 2413 (1961).
56. E. O. Fischer, G. Bürger, *Naturforsch.*, **16b**, 702 (1961).
57. E. O. Fischer, G. Bürger, Там же, **16**, 77 (1961).
58. P. Corradini, G. Maglio, A. Musko, G. Pajaro, *Chem. Comm.*, **1966**, 618.
59. H. A. Martin, F. Jellinek, см.³⁹, стр. 227.
60. H. A. Martin, F. Jellinek, *Angew. Chem.*, **76**, 274 (1964).
61. H. A. Martin, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 293 (1966).
62. E. Kurras, P. Klimsch, *Monats. Deutsch. Akad. Wiss.*, **6**, 736 (1964).
63. W. Oberkirch, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

64. E. Kurras, P. Klimsch, *Monatsh. Deutsch. Akad. Wiss.*, **6**, 735 (1964).
65. Голл. пат. 6409180 (1965); *C. A.*, **63**, 11617 (1965).
66. E. O. Fischer, H. P. Kögler, P. Kuzel, *Chem. Ber.*, **93**, 3006 (1960).
67. H. P. Fritz, H. Keller, E. O. Fischer, *Naturwiss.*, **48**, 518 (1961).
68. R. B. King, M. B. Bisnette, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1137.
69. T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956).
70. R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, **4**, 475 (1965).
71. H. D. Murdoch, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 119 (1965).
72. H. D. Murdoch, Там же, **5**, 552 (1966).
73. Бельг. пат. 631172 (1963); *C. A.*, **61**, 690 (1964).
74. Франц. пат. 1358714 (1964); *Bull. off. Propr. Ind.*, **1964**, 4656.
75. Ам. пат. 2990418 (1961); *C. A.*, **56**, 1480 (1962).
76. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **15b**, 682 (1960).
77. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszeldine, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 370.
78. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Naszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1966**, p. A, 194.
79. M. Green, P. I. Hancock, *Chem. Comm.*, **1966**, 572.
80. R. W. Goetz, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2782 (1963).
81. F. J. Impastato, K. G. Ihrman, Там же, **83**, 3726 (1961).
82. H. D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1156 (1962).
83. R. F. Heck, C. R. Boss, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2580 (1964).
84. G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 836.
85. G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4591 (1962).
86. J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, Там же, **87**, 3204 (1965).
87. R. A. Plowman, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **17b**, 575 (1962).
88. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Э. И. Федин, *ДАН*, **164**, 1058 (1965).
89. H. D. Murdoch, A. E. C. Luncen, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1517 (1964).
90. H. D. Murdoch, E. Weiss, Там же, **45**, 1927 (1962).
91. G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3172 (1966).
92. H. D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 936 (1964).
93. G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3590 (1964).
94. C. E. Keller, G. F. Emerson, R. Pettit, Там же, **87**, 1388 (1965).
95. E. B. Fleischer, A. L. Stone, R. B. K. Dewar, J. D. Wright, C. E. Keller, R. Pettit, Там же, **88**, 3158 (1966).
96. A. Nakamura, P. J. Kim, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 7 (1965).
97. A. Nakamura, N. Hagihara, Там же, **3**, 480 (1965).
98. N. Hagihara, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **125**, 98 (1965).
99. R. Bruce, F. M. Chaudhary, G. R. Knox, P. L. Pauson, *Naturforsch.*, **20b**, 72 (1965).
100. H. D. Murdoch, Там же, **20b**, 179 (1965).
101. P. Hardt, *Dissertation*, Technische Hochschule, Aachen, 1964.
102. G. W. Parshall, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1132.
103. S. Husebye, H. B. Jonassen, D. W. Moore, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1581 (1964).
104. S. Husebye, H. B. Jonassen, Там же, **18**, 1547 (1964).
105. J. A. Bertrandt, C. L. Aldridge, S. Husebye, H. B. Jonassen, *J. Org. Chem.*, **29**, 790 (1964).
106. J. Kwiatek, J. K. Seyler, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 421 (1965).
107. J. Kwiatek, J. K. Seyler, см.⁹, стр. 308.
108. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3381 (1963).
109. Ам. пат. 3137715 (1964); *РЖХим.*, 1966, ПН154.
110. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3383 (1963).
111. R. F. Heck, Там же, **86**, 2819 (1964).
112. R. F. Heck, Там же, **87**, 4727 (1965).
113. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **83**, 1097 (1961).
114. R. F. Heck, Там же, **85**, 655 (1963).
115. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **82**, 4438 (1960).
116. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, Там же, **82**, 366 (1960).
117. R. F. Heck, Там же, **87**, 2572 (1965).
118. R. F. Heck, Там же, **85**, 3116 (1963).
119. R. F. Heck, Там же, **85**, 651 (1963).
120. R. F. Heck, Там же, **85**, 3387 (1963).
121. E. O. Fischer, R. D. Fischer, *Naturforsch.*, **16b**, 475 (1961).
122. R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **28**, 604 (1963).
123. A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 543 (1966).

124. G. Natta, U. Giannini, P. Pino, A. Cassata, *Chim. e Ind.*, **47**, 524 (1965).
125. G. Wilke, *Angew. Chem.*, **75**, 10 (1963).
126. G. Wilke, B. Bogdanovič, Там же, **73**, 756 (1961).
127. B. Bogdanovič, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.
128. B. Bogdanovič, F. Heimbach, K. Tanaka, G. Wilke, *Magyar Kem. Lapja*, **21**, 237 (1966).
129. W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.
130. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, ДАН, **161**, 583 (1965).
131. G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanovič, *Angew. Chem.*, **73**, 755 (1961).
132. G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **94**, 642 (1961).
133. I. D. Webb, G. T. Borchardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2654 (1951).
134. G. P. Chiusoli, G. Cometti, *Chim. e Ind.*, **45**, 401 (1963).
135. Пат. ФРГ 1194417 (1965); *organomet. Comp.*, **7**, 419 (1965).
136. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, *Naturforsch.*, **17b**, 850 (1962).
137. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2013 (1963).
138. M. Dubini, *Chim. e Ind.*, **47**, 772 (1965).
139. M. Dubini, F. Montino, G. P. Chiusoli, Там же, **47**, 839 (1965).
140. B. Bogdanovič, H. Bonemann, G. Wilke, *Angew. Chem.*, **78**, 591 (1966).
141. R. F. Heck, J. C. W. Chien, D. S. Breslow, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 986.
142. R. G. Hayter, *Inorg. Chem.*, **3**, 711 (1964).
143. Ам. пат. 3086984 (1963); *C. A.*, **59**, 10126 (1963).
144. D. W. McBride, E. Dudek, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1752.
145. Ам. пат. 3121729 (1964).
146. E. O. Fischer, H. Werner, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 17.
147. D. Jones, G. W. Parschall, L. Pratt, G. Wilkinson, Там же, **1961**, 48.
148. B. L. Shaw, N. Sheppard, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 517.
149. M. Dubeck, A. H. Filbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1257 (1961).
150. E. O. Fischer, H. Werner, *Chem. Ber.*, **95**, 695 (1962).
151. D. W. McBride, R. L. Pruett, E. Pütcher, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 497 (1962).
152. R. L. Hunt, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.*, **4**, 1270 (1965).
153. R. Griegee, P. Ludwig, *Chem. Ber.*, **94**, 2038 (1961).
154. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **2**, 528 (1963).
155. W. E. Oberhansli, L. F. Dahl, Там же, **4**, 150 (1965).
156. R. Griegee, F. Förg, H. A. Brune, D. Schönleber, *Chem. Ber.*, **97**, 3461 (1964).
157. P. M. Maitlis, A. Efraty, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 719 (1965).
158. E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.*, **3**, 604 (1964).
159. E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, см.³⁹, стр. 226.
160. J. E. Lydon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw, M. L. Truter, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 421.
161. J. K. Nicholson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1966**, p. A, 807.
162. L. Porri, M. C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4187.
163. G. Paiaro, R. Palumbo, *Angew. Chem.*, **75**, 861 (1963).
164. G. Paiaro, A. Musco, G. Diana, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 461 (1965).
165. J. Powell, B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, **1966**, 236.
166. J. Powell, B. L. Shaw, Там же, **1966**, 323.
167. J. K. Becconsall, S. O'Brien, Там же, **1966**, 720.
168. A. Musco, G. Paiaro, *Chim. e Ind.*, **47**, 1239 (1965).
169. A. Kasahara, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 634 (1966).
170. M. C. Baird, D. N. Lawson, J. T. Mague, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, **1966**, 129.
171. R. Hüttel, J. Kratzer, *Angew. Chem.*, **71**, 456 (1959).
172. R. Hüttel, J. Kratzer, *Chem. Ber.*, **94**, 766 (1961).
173. J. K. Nicholson, J. Powell, B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, **1966**, 174.
174. W. Hafner, H. Prigge, J. Smidt, *Ann.*, **693**, 109 (1966).
175. J. C. W. Chien, H. C. Dehm, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 745.
176. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 775.
177. R. Hüttel, H. Christ, *Chem. Ber.*, **97**, 1439 (1964).
178. R. Hüttel, H. Christ, Там же, **96**, 3101 (1963).
179. R. Hüttel, M. Bechter, *Angew. Chem.*, **71**, 456 (1959).
180. И. И. Моисеев, А. П. Белов, Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1527.
181. И. И. Моисеев, А. П. Белов, Г. Ю. Пек, *Ж. неорг. химии*, **10**, 336, 1965.
182. P. E. Slade, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1277 (1957).

183. P. J. Hendra, D. B. Powell, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1195 (1962).
184. G. E. Coates, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, **1960**, 339.
185. B. L. Shaw, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1190.
186. M. Donati, F. Conti, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1219.
187. M. S. Lupin, S. D. Robinson, B. L. Shaw, *См.*³⁹, стр. 223.
188. R. Hüttel, H. Dietl, H. Christ, *Chem. Ber.*, **97**, 2037 (1964).
189. R. Hüttel, H. Dietl, Там же, **98**, 1753 (1965).
190. E. O. Fischer, H. Werner, Там же, **93**, 2075 (1960).
191. Пат. ФРГ, 1132923 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 6 H135.
192. Пат. ФРГ, 1214232 (1966); *С. А.*, **64**, 19683 b (1966).
193. R. G. Schultz, *Tetrahedron*, **20**, 2809 (1964).
194. R. G. Schultz, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 301.
195. R. F. Heck, Summer Symposium on the Mechanism of inorg. Reaction, Amer. Chem. Soc., Division of inorg. chem., **1964**, preprint, 180.
196. J. Tsuji, S. Imamura, J. Kiji, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4491 (1964).
197. G. W. Parshall, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 261.
198. L. Malatesta, G. Santarella, L. M. Vallarino, F. Zingales, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. cl. sci. fis. mat. nat.*, **27**, 230 (1959).
199. L. Malatesta, G. Santarella, L. M. Vallarino, F. Zingales, *Angew. Chem.*, **72**, 34 (1960).
200. L. M. Vallarino, G. Santarella, *Gazz. Chim. Ital.*, **94**, 252 (1964).
201. P. M. Maitlis, M. L. Games, *Canad. J. Chem.*, **42**, 183 (1964).
202. A. T. Blomquist, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2329 (1962).
203. R. C. Cookson, D. W. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1881.
204. R. G. Guy, B. L. Shaw, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **4**, 77 (1962).
205. L. F. Dahl, W. E. Oberhansli, *Inorg. Chem.*, **4**, 629 (1965).
206. R. Hüttel, H. J. Neugebauer, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3541.
207. P. M. Maitlis, D. Pollock, M. L. Games, W. J. Pryde, *Canad. J. Chem.*, **43**, 470 (1965).
208. P. M. Maitlis, M. L. Games, A. Efraty, *см.*³⁹, стр. 218.
209. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 775.
210. Н. М. Клименко, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1355.
211. B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 247.
212. S. P. Gubin, A. Z. Rugezhov, B. L. Winch, A. N. Nesmeyanov, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2881.
213. E. O. Fischer, H. Werner, *Chem. Ber.*, **95**, 703 (1962).
214. G. Paiaro, A. Musco, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1583.
215. R. Goodfellow, L. Venanzi, *J. Chem., Soc.*, **1966**, p. A, 784.
216. S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 367 (1965).
217. А. Н. Несмеянов, А. З. Рубежов, С. П. Губин, З. Б. Митрошина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 739.
218. M. Donati, F. Conti, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4953.
219. H. Christ, R. Hüttel, *Angew. Chem.*, **75**, 921 (1963).
220. E. J. Smutny, *См.*³⁹, стр. 145.
221. А. П. Белов, М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1551.
222. С. П. Губин, Л. И. Денисович, Там же, **1956**, 149.
223. J. Tsuji, J. Kiji, M. Morikawa, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1811.
224. R. Long, G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1852.
225. J. Tsuji, J. Kiji, S. Hosaka, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 605.
226. J. Tsuji, S. Hosaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4075 (1965).
227. J. Tsuji, T. Susuki, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3027.
228. А. Н. Несмеянов, А. З. Рубежов, С. П. Губин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 194.
229. С. П. Губин, А. З. Рубежов, Л. И. Денисович, А. Н. Несмеянов, Там же, **1966**, 1680.
230. J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4387.
231. J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 920 (1966).
232. R. K. Armstrong, *J. Org. Chem.*, **31**, 618 (1966).
233. T. A. Manuel, Там же, **27**, 3941 (1962).
234. T. A. Manuel, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **26**, 442 (1964).
235. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5704 (1956).
236. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, Там же, **79**, 6116 (1957).
237. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **83**, 4023 (1961).

238. R. Pettit, G. F. Emerson, *Adv. Organomet. Chem.*, **1**, 17 (1964).
239. R. Pettit, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **125**, 89 (1965).
240. R. S. Coffey, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3809.
241. R. E. Rinehart, J. S. Lasky, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2516 (1964).
242. J. K. Nicholson, B. L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3533.
243. H. Frye, E. Kuljian, J. Viebrock, *Inorg. Chem.*, **4**, 1499 (1965).
244. E. Kuljian, *Diss. Abstr.*, **25**, 6215 (1965).
245. G. C. Bond, M. Hellier, *J. Catal.*, **4**, 1 (1965).
246. С. В. Пестриков, И. И. Моисеев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 349.
247. M. B. Sparke, L. Turner, A. J. M. Wenham, *J. Catal.*, **4**, 332 (1965).
248. J. J. Rooney, G. Webb, *Там же*, **3**, 488 (1964).
249. N. R. Davies, *Austral. J. Chem.*, **17**, 212 (1964).
250. J. F. Harrod, A. D. Chalk, *Nature*, **205**, 280 (1964).
251. R. Cramer, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3534 (1966).
252. F. Asinger, B. Fell, P. Krings, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 633.
253. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttiger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).
254. М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, В. В. Якшин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 930.
255. J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 304 (1962).
256. G. P. Chiusoli, *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 1332 (1959).
257. G. P. Chiusoli, *Chim. e. Ind.*, **41**, 503 (1959).
258. G. P. Chiusoli, *Angew. Chem.*, **72**, 74 (1960).
259. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, *Chim. e. Ind.*, **43**, 259 (1961).
260. G. P. Chiusoli, *Там же*, **43**, 638 (1961).
261. M. Dubini, G. P. Chiusoli, F. Montino, *Там же*, **45**, 1237 (1963).
262. M. Dubini, G. P. Chiusoli, F. Montino, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1591.
263. G. P. Chiusoli, *Chim. e. Ind.*, **41**, 506 (1959).
264. G. P. Chiusoli, *Там же*, **41**, 762 (1959).
265. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, A. Geroni, *Там же*, **44**, 131 (1962).
266. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, *Там же*, **45**, 6 (1963).
267. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, G. Mondelli, *Там же*, **46**, 743 (1964).
268. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, *Там же*, **47**, 165 (1965).
269. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, C. Venturello, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2876.
270. G. P. Chiusoli, *Chim. e. Ind.*, **41**, 513 (1959).
271. J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4350 (1964).
272. W. T. Dent, R. Long, G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1588.
273. *Англ. пат.* 987274 (1965); *C. A.*, **62**, 16065h (1965).
274. G. W. Parshall, *Naturforsch.*, **18b**, 772 (1963).
275. N. L. Bauld, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1841.
276. N. L. Bauld, *Там же*, **1962**, 859.
277. J. E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3955 (1963).
278. J. E. Mahler, D. H. Gibson, R. Pettit, *Там же*, **85**, 3959 (1963).
279. J. D. Fitzpatrick, L. Watts, R. Pettit, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1299.
280. O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 187.
281. Е. И. Тинякова, А. В. Алферов, Т. Г. Голенко, В. А. Долгоплоск, А. Оreshkin, О. К. Шараев, Г. М. Черненко, В. А. Яковлев, *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965*; preprint 313.
282. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1507.
283. В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, М. И. Лобач, Н. Н. Чеснокова, *см.* ²⁸¹, preprint 413.
284. L. Porri, G. Natta, M. C. Gallazzi, *Chim. e. Ind.*, **46**, 428 (1964).
285. L. Porri, G. Natta, M. C. Gallazzi, *см.* ²⁸¹, preprint, 494.
286. Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, *Высокомолекуляр. соед.*, **9Б**, 6 (1967).
287. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Н. Н. Чеснокова, В. А. Яковлев, *Там же*, **6**, 2202 (1964).
288. Б. Д. Бабицкий, Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, В. И. Скобликова, Е. И. Тинякова, *ДАН*, **161**, 836 (1965).
289. В. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, И. М. Ларук, В. И. Скобликова, *см.* ²⁸¹, preprint 409.
290. *Голл. пат.* 6409179 (1965); *C. A.*, **63**, 5770 (1965).
291. J. Ewers, *Angew. Chem.*, **78**, 593 (1966).
292. S. Otsuka, K. Mori, F. Imaizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3017 (1965).

293. S. Otsuka, K. Taketomi, *Europ. Pol. J.*, **2**, 289 (1966).
294. Б. А. Долгоплоск, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, *ДАН*, **164**, 1300 (1965).
295. S. Otsuka, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 776 (1965).
296. S. Otsuka, M. Kawakami, Там же, **68**, 874 (1965).
297. Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Н. Н. Чеснокова, *ДАН*, **167**, 1295 (1966).
298. V. N. Sokolov, B. D. Babickii, I. P. Bezhan, V. A. Kormer, I. Ya. Poddubnyi, N. N. Chesnokova, см.²⁸¹, preprint 411.
299. C. E. H. Bawn, D. G. T. Cooper, A. M. North, *Polym.*, **7**, 113 (1966).
300. K. Vrieze, C. Maclean, P. Cossee, C. W. Hilbers, *Rec. trav. chim.*, **85**, 1077 (1966).
301. K. Vrieze, C. Maclean, P. Cossee, C. W. Hilbers, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 672 (1966).
302. F. A. Cotton, J. W. Faller, A. Musco, *Inorg. Chem.*, **6**, 179 (1967).
303. B. F. Hegarty, W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 578 (1966).
304. M. Donati, F. Conti, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 343 (1966).
305. M. S. Lipin, J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., part A*, **1966**, 1687.
306. J. Tsuji, N. Iwamoto, *Chem. Comm.*, **1966**, 828.
307. Голл. пат. 6503362 (1966); *Organomet. Comp.*, **9**, 2012 (1966).
308. Л. М. Зайцев, А. П. Белов, М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, *Ж. неорг. химии*, **12**, 396 (1967).
309. D. N. Lawson, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., part A*, **1966**, 1733.
310. M. Mc. Partlin, K. Mason, *Chem. Comm.*, **1967**, 16.
311. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Р. В. Кудрявцев, Ю. И. Ляховецкий, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 418.
312. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **5**, 2242 (1966).
313. R. B. King, A. Fronzaglia, Там же, **5**, 1837 (1966).
314. P. B. Well, G. R. Wilson, *Disc. Faraday Soc.*, **1966**, 237.
315. G. C. Bond, Там же, **1966**, 200.
316. J. C. Trebellas, J. R. Olechowski, H. B. Jonassen, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 412 (1966).
317. B. Fell, P. Krings, F. Asinger, *Chem. Ber.*, **99**, 3688 (1966).
318. Голл. пат. 6602863 (1966); *Organomet. Comp.*, **9**, 1780 (1966).

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева,
Ленинград