

УДК 541.572.52

**ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СТРОЕНИЕ π -КОМПЛЕКСОВ
МЕТАЛЛОВ*****А. Д. Гарновский, О. А. Осипов и В. И. Минкин***

В статье обобщены и систематизированы данные по дипольным моментам π -комплексов металлов: циклопентадиенильных, ареновых, олефиновых, карбонильных и полиметаллических. Показана возможность применения метода дипольных моментов для установления геометрической структуры π -комплексных молекул, пространственного расположения лигандов, природы и полярности связей, возникающей при комплексообразовании. Результаты, полученные при определении дипольных моментов, сопоставлены с данными ИК и ЯМР спектров, рентгеноструктурного анализа и химических свойств π -комплексов.

Библиография — 298 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1782
II. Циклопентадиенильные, ареновые и циклоолефиновые комплексы переходных металлов	1783
III. Карбонилы и нитрозилы металлов	1788
IV. Комплексные соединения солей металлов с непредельными углеводородами	1804
V. Комплексы галогенидов элементов III—V групп с ароматическими углеводородами	1806
VI. Полиметаллические π , σ -комплексы	1808

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проявляется все возрастающий интерес к изучению строения координационных соединений, в которых связь металла с лигандом делокализована и осуществляется путем взаимодействия молекулярных π -орбиталей лиганда с соответствующими орбиталями металла.

Обобщению и систематизации сведений о свойствах и строении π -комплексов посвящен ряд монографий¹⁻⁴ и обзоров⁵⁻¹², в которых рассмотрены данные, полученные методами колебательных и ЯМР спектров, магнето-химии, рентгеноструктурного анализа и электронографии.

Однако ни в указанных, ни в других монографиях¹³⁻¹⁵, более общего характера, не уделено достаточного внимания результатам исследования полярных свойств π -комплексных молекул. Вместе с тем в настоящее время опубликовано¹⁶⁻¹⁷ значительное число работ по изучению строения и свойств координационных соединений методом дипольных моментов, дающим ценные сведения о геометрической структуре молекул комплексов, пространственном расположении лигандов, природе и полярности связей, возникающих при комплексообразовании.

Интерпретация величин дипольных моментов не требует привлечения сложного математического аппарата, необходимого при обсуждении данных ряда других методов. Однако следует отметить, что метод дипольных моментов и векторные расчеты не всегда могут однозначно характеризовать строение сложной молекулы, содержащей несколько по-

лярных групп. В силу этого знание величины дипольного момента особенно полезно, когда необходимо выяснить, какая из нескольких вероятных структур (*цис*- или *транс*-, центросимметричная или другие) правильно соответствует физическим и химическим свойствам комплекса. Результаты, получаемые при измерении дипольных моментов, представляют особый интерес и не могут быть подменены рентгеноструктурными исследованиями, так как, в отличие от последних, характеризуют строение индивидуальной молекулы в растворе, а не в конденсированной фазе.

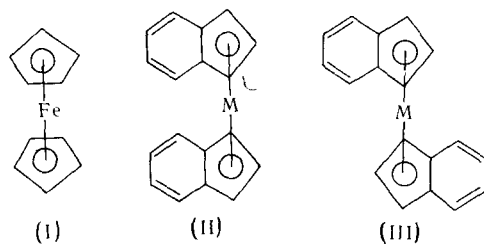
Настоящий обзор обобщает материал (вплоть до 1968 г.), связанный с изучением полярных свойств и строения координационных соединений переходных металлов и галогенидов элементов III—V групп с непредельными и ароматическими углеводородами, *p*-хинонами и фульвенами, а также карбонильных и нитрозильных комплексов. Выводы, полученные на основании величин дипольных моментов, в большинстве случаев сопоставлены нами с результатами других методов исследования (ИК и ЯМР спектроскопических, рентгеноструктурных и т. д.), а также с некоторыми данными по химии π -комплексов.

Методы определения дипольных моментов и проблема оценки и учета атомной поляризации в обзоре не рассматриваются, так как эти вопросы обсуждены ранее^{16, 18–24}.

II. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ, АРЕНОВЫЕ И ЦИКЛООЛЕФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Циклопентадиенилы и циклопентадиениды

Уже в первой работе²⁵, посвященной изучению строения синтезированного Кили и Посоном дициклопентадиенилжелеза²⁶, на основании нулевого значения дипольного момента и результатов других методов исследования, была предложена общепринятая в настоящее время для ферроцена структура (I)*:



где $M = \text{Fe, Ru}$.

Нулевое значение дипольного момента было впоследствии использовано как однозначный критерий высокой симметричности и сэндвичевой структуры различных циклопентадиенилов переходных металлов (табл. I).

Из данных, приведенных в табл. I^{25, 28–42}, заслуживают быть отмеченными различные величины атомной поляризации (P_A), при которых значения дипольных моментов комплексов достигают нуля. Учитывая, что отношение $\frac{P_A + P_E}{P_E}$ ** является своеобразным критерием «ионности» связей в комплексных соединениях⁴³, можно сделать вывод

* Электронное строение ферроцена обсуждено Шусторовичем и Дяткиной²⁷, а также рядом зарубежных авторов⁴.

** P_E — электронная поляризация.

ТАБЛИЦА 1

Дипольные моменты цикlopentadiенильных комплексов металлов

Соединение	Название *	Рас- твори- тель**	P_A , % от P_E	Дипольный момент μ , D	Ссылка на ли- тера- туру
$[\pi-C_5H_5]_2Fe$	Ди- π -циклопентадиенилжелезо (ферроцен)	Б CCl ₄	6 —	0 0	25, 28 29, 30
$[\pi-C_5H_5]_2Ni$	Ди- π -циклопентадиенилникель (никелецен)	Б Д	2,5 —	$0 \pm 0,33$ 0	31
$[\pi-C_5H_5]_2Co$	Ди- π -циклопентадиенилкобальт (кобальтицен)	Б	5,1	$0 \pm 0,38$	31
$[\pi-C_5H_5]_2Ru$	Ди- π -циклопентадиенилрутений (рутенноцен)	Б	5,2	$0 \pm 0,23$	31
$[\pi-C_5H_5]_2Os$	Ди- π -циклопентадиенилосмий (осмоцен)	Б	1,6	$0 \pm 0,30$	31
$[\pi-C_5H_5]_2V$	Ди- π -циклопентадиенилванадий	Б	2,2	$0 \pm 0,34$	31
$[\pi-C_5H_5]_2Cr$	Ди- π -циклопентадиенилхром (хромоцен)	Б Д	15 —	$0 \pm 0,41$ 0,6	31 32
$[C_5H_5]_2Mg$	Циклопентадиенид магния	Б Д	31 —	$0 \pm 0,35$ 2,7	31 32
$[C_5H_5]_2Mn$	Циклопентадиенид марганца	Гп Б Д	— — —	1,0 1,0 3,3	— 32 —
$[C_5H_5]_2Sn$	Дициклопентадиенилолово	Б Гп Цг Д CS ₂	10 — 15 — —	$1,09 \pm 0,06$ 0,9 $0,96 \pm 0,1$ 1,2	29 32 31 32
$[C_5H_5]_2Pb$	Дициклопентадиенилсвинец	Б Д Цг CS ₂	10 — 15 10	$1,49 \pm 0,06$ $1,63 \pm 0,06$ 1,0 2,16	29 34 32 31
$[C_5H_5]_2Be$	Дициклопентадиенилбериллий	Б Д Цг CS ₂	15 — 15 10	$1,29 \pm 0,04$ $1,49 \pm 0,06$ $2,24 \pm 0,09$ $2,46 \pm 0,06$	33 32, 35 31 32
$[\sigma-C_5H_5]_2Hg$	Ди- σ -циклопентадиенилртуть	Б	—	2,6	34
$[C_5H_5]_3Bi$	Трициклопентадиенилвисмут	Б	15	1,0	31
$[C_5H_5]_3Lu$	Трициклопентадиениллуций	Б	—	1,17	36
$[C_5H_5]_4U$	Тетрациклопентадиенилуранил	Б	—	$0,86 \pm 0,05$	37
$[C_5H_5]_4Ta$	Тетрациклопентадиенилтантал	Б	—	0	38
$[C_5H_5]_4Mo$	Тетрациклопентадиенилмолибден	Б	—	$4,09 \pm 0,03$	39
$[\pi-C_5H_5]_2ReH$	Ди- π -циклопентадиенилрений гидрид	Б	15	$2,61 \pm 0,15$	31
$[\pi-C_5H_5]_2Cr$	π -Циклопентадиенил- π -циклопентадиенилхром	Б	—	1,17	40
$Co_2C_{25}H_{24}$	2,4-Бис-(циклопентадиенил-кобальт-циклопентадиен)-ил-циклопентадиен-2,4	Б	—	$0,79 \pm 0,05$ $0,73 \pm 0,05$ 0	41 41 29
$[C_5H_5]_3Y$	Трициклопентадиенилитрий	Б	—	$1,46$	42

* Дано по 6.

** Б — бензол, D — диоксан, Цг — циклогексан, Гп — гептан.

о наибольшей ионности циклопентадиенильного производного магния. Этот вывод подтверждается также и результатами исследования дициклопентадиенида магния масс-спектроскопическим и рентгеноструктурным методами⁶.

Различный характер связи в циклопентадиенильных комплексах может быть обнаружен не только по величинам P_A , но и по изменениям значения дипольных моментов комплексов в различных растворителях⁶². В то время, как в циклопентадиенилах с чистой ковалентной связью и низкими значениями P_A (ферроцен, никелецен и др.) дипольный момент при переходе от гептана к диоксану практически не изменяется, для

«ионных» циклопентадиенидов магния и марганца он возрастает на 1,9 и 2,3 D , соответственно⁸².

Наряду с *бездипольными* циклопентадиенильными комплексами имеется группа соединений с дипольным моментом, отличным от нуля: это производные бериллия, олова, висмута, свинца^{29, 31}, марганца³², ртути³⁴, а также тантала, ниобия³⁸, молибдена³⁹ и лутетия³⁶. Объяснения полярности этих производных противоречивы. Если в ранних работах²⁹ высказывалось мнение о металлоорганическом характере рассматриваемых комплексов с угловым расположением σ -связанных колец, то впоследствии было показано, что молекулы $Pb(C_5H_5)_2$ и $Sn(C_5H_5)_2$ являются «сэндвичами» с непараллельными циклопентадиенильными кольцами^{6, 31, 34, 42, 44}. К такому же выводу приводит исследование строения дициклопентадиенилов металлов с помощью метода газовой электронографии^{8, 11}.

Между тем Фритц^{44, 45} на основании данных ИК и ЯМР спектров не исключает возможность σ -связывания одного из пятичленных колец в $Pb(C_5H_5)_2$ и $Pb(C_5H_4CH_3)_2$.

Видимо⁴⁶, непараллельны циклопентадиенильные кольца и в молекуле $Zn(C_5H_5)_2$. Вместе с тем для $Hg(C_5H_5)_2$ с дипольным моментом 1 D ³⁴, доказано угловое расположение σ -связанных ядер⁴⁷.

Величина дипольного момента ($\sim 2,5 D$) $Be(C_5H_5)_2$ первоначально объяснялась наличием в его молекуле π - и σ -связанных циклопентадиенильных колец^{31, 34, 35}. Однако исследование строения дициклопентадиенила бериллия в газовой фазе электронографическим методом указывает на свободное движение Ве-иона в клетке, образованной пятичленными кольцами, и объясняет указанное выше значение момента возможностью расположения металла на различном расстоянии от π -циклопентадиенильных ядер^{8, 48}. Последнее обстоятельство приводит к полярной C_{5v} -симметрии⁴⁸. Асимметричное сэндвичевое строение вытекает для $Be(C_5H_5)_2$ также из рассмотрения его ИК спектров⁴⁹.

Соображениями, аналогичными вышеизложенным, объясняется⁴¹ полярность ($\mu = 0,8 D$)^{40, 41} циклопентадиенил-циклогептатриенил-хрома — $C_5H_5Cr^0C_7H_7$. Видимо, полярным должен быть и комплекс $C_5H_5V^0C_7H_7$ ⁵⁰, в котором, согласно рентгенографическим данным, металл находится на различном расстоянии от плоскостей циклопентадиенильного (1,9 Å) и циклогептатриенильного (1,5 Å) колец⁵¹.

Полярность тетрациклопентадиенилов тантала³⁸ и молибдена³⁹ объясняют участием в образовании их молекулы σ - и π -связанных циклопентадиенильных колец, а циклопентадиенида марганца — высокой «ионностью» связей в этом комплексе³².

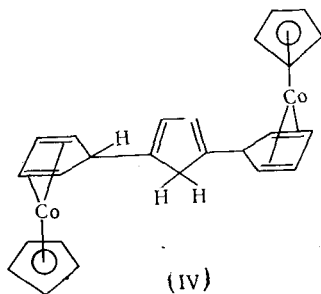
В связи с изложенным, следует иметь в виду, что величины дипольных моментов не могут являться однозначным критерием, позволяющим отличать π -циклопентадиенилы от обычных металлоорганических соединений: нулевое значение момента указывает на высокую симметричность молекулы, но появление полярности не обязательно связывать с изменением характера связей. Поэтому к выводам относительно типа связей в циклопентадиенильных комплексах металлов, полученным только на основании величин дипольных моментов, следует подходить с осторожностью.

Величины дипольных моментов были использованы для определения возможности свободного вращения циклопентадиенильных колец замещенных ферроценов. Ричмонд и Фрайзер, определив дипольные моменты моно-(3,02 D) и диацетил-(4,23 D) ферроценов, пришли к выводу о свободном вращении ацетилциклопентадиенильных колец вокруг оси, перпендикулярной указанным ядрам⁵². Однако эти же величины могут быть согласованы и с заторможенной конфигурацией⁵.

Аналогичное заключение справедливо и для *p*-хлорфенилферроцена⁵³: найденная величина его дипольного момента (3,12 *D*) лучше всего согласуется с вычисленной для 1,1'-призматической (3,12 *D*) или антипризматической (2,97 *D*) моделей. При условии свободного вращения *p*-хлорфенилциклопентадиенильных колец рассчитанная величина дипольного момента составляет 2,2 *D*^{53, 54}.

В настоящее время принято считать, что если для самого ферроцена свободное вращение лишь слегка затруднено^{3,4,6,55}, то объемистые заместители могут существенно тормозить его^{54,56,57}.

К рассматриваемому классу соединений можно отнести диинденильные производные железа⁶¹ и рутения²⁹. Последние весьма интересны как соединения, имеющие различное строение в кристаллическом состоянии и в растворе. Рентгеноструктурные данные устанавливают несимметричное *цис*-расположение инденильных колец (II) по отношению к металлу⁵⁸, а нулевое значение дипольного момента дает основание приписать диинденильным соединениям симметричную структуру (III) с *транс*-расположенными лигандами³¹. К такому же выводу приводит исследование ЯМР спектров инденильных комплексов⁵⁹. Значительный интерес в связи с изложенным представляет определение дипольных моментов производных ферроцена⁶⁰ и диферроценила⁶¹, для которых выполнены рентгеноструктурные исследования⁶²⁻⁶⁴.



Среди циклопентадиенильных производных металлов обращает на себя внимание двухъядерный комплекс $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$. Первоначально предложенная для этого соединения структура дикобальтпента(π -циклопентадиенила) — $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}_2$, в которой каждый атом кобальта образует тригональную призму, окруженную тремя циклопентадиенильными кольцами²⁹, впоследствии была опровергнута⁶⁵⁻⁶⁹. В настоящее время установлено⁶⁹, что молекула рассматриваемого комплекса, являющегося 2,4-*бис*-(π -циклопентадиенил) - кобальт-циклопентадиен) - ил-циклопентадиеном-2,4, построена из двух сэндвичевых фрагментов, связанных через плоский циклопентадиеновый мостиковый цикл (IV). Эта структура согласуется с низкой полярностью комплекса (IV)²⁹.

2. Ареновые комплексы

Отсутствие дипольного момента явилось важным аргументом в пользу высокосимметричного, сэндвичевого строения дибензолхрома⁷⁰ и ряда его производных^{29,31,71}. Так же как и в случае ферроцена, атомная поляризация для ареновых комплексов хрома составляет не более 5—10% от электронной, что показано не только расчетным путем²⁹, но установлено на основании данных ИК спектров: P_A для дибензолхрома $3,3 \pm 1 \text{ см}^3$ и для димезитиленхрома⁷² $3,2 \pm 0,7 \text{ см}^3$. В связи с рассматриваемыми соединениями весьма странными кажутся высокие дипольные моменты ди(гексаметилбензол)кобальта $\text{Co}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ — 1,78 *D*⁷³ и анало-

гичного производного хрома 1 D ⁷⁴. Приведенные величины моментов отрицают centrosymmetrichnyuyu структуру⁷³, но причины полярности этих комплексов пока не ясны*.

К тому же типу соединений следует отнести не имеющие дипольного момента аренхромциклопентадиенилы⁶¹.

Определение дипольного момента дает возможность установить некоторые тонкости в строении гетероангулярных замещенных дибензолхрома. Так, отсутствие дипольных моментов свидетельствует о *транс*-расположении заместителей в ареновых ядрах дитолуол- и диксиллолхрома³¹.

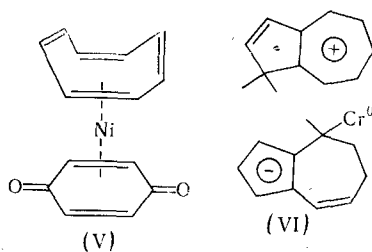
3. Циклоолефиновые комплексы

В настоящее время известно большое число π -комплексов переходных металлов, с циклоолефинами⁷⁶⁻⁷⁸, *p*-хинонами^{79, 80} и нециклическими олефинами^{10, 81}.

В противоположность циклопентадиенильным и ареновым соединениям циклоолефиновые комплексы металлов в большинстве случаев полярны. Циклогептатриенхром-(0)-циклопентадиенил $C_7H_8Cr_5H_5$ имеет дипольный момент 1,1 D ⁷⁷, циклопентадиенилхром-(0)-1,3,5-циклооктатриен 1,4 D ⁷⁷. Небольшой дипольный момент (1,2 D) циклопентадиенил- π -циклопентенилникеля $C_5H_5NiC_5H_7$, которому вначале была ошибочно приписана структура дициклопентадиенникеля $(NiC_5H_6)_2$ ⁷⁶, хорошо согласуется с его несимметричным строением.

По той же причине полярны и аллилциклопентадиенилпалладий ($\mu=1,5 D$)⁸². Вместе с тем и среди подобных комплексов встречаются соединения с нулевым дипольным моментом, например, бензолжелезо-(0)-циклогексадиен-1,3⁷⁸.

π -Комплексы никеля с дурохином и циклооктатетраеном (V), бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5-дициклопентадиеном и циклооктадиеном-1,5 обладают высокими дипольными моментами (3,5—4,3 D), связанными, по-видимому, с большим вкладом полярных структур^{79, 80}.



Установлено, что величина дипольного момента зависит от полярности π -олефиновой связи и изменяется симбатно донорной силе олефинового лиганда⁸⁰.

Определенный интерес среди циклоолефиновых π -комплексов вызывают диазуленовые производные хрома (VI) и железа^{83, 84}. Незначительная полярность (1,18 D) хромового комплекса вряд ли может служить обоснованием предлагаемой для него структуры (VI). Возможно, в этом случае полярные свойства связаны с различным расстоянием металлов от плоскости азуленовых колец⁸.

* Авторы⁷⁵ объясняют эту аномалию псевдоэффектом Яна — Теллера.

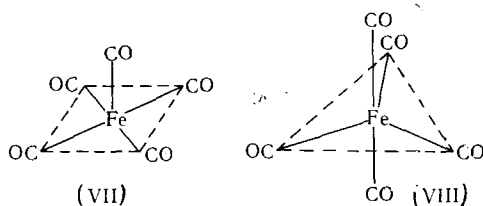
III. КАРБОНИЛЫ И НИТРОЗИЛЫ МЕТАЛЛОВ

Обсуждению природы связей, методов синтеза и свойств карбонильных и родственных им нитрозильных, изонитрильных и цианидных комплексов посвящен ряд обстоятельных обзоров^{3, 6, 10, 85, 86}, в которых, однако, не рассмотрены полярные свойства этих соединений.

1. Одноядерные карбонилы и нитрозилы

Отсутствие дипольного момента^{87,88} свидетельствует о симметричности молекулы тетракарбонила никеля и может быть согласовано с плоской квадратной или тетраэдрической конфигурациями. Этот вывод не противоречит данным, полученным при исследовании $\text{Ni}(\text{CO})_4$ другими физическими методами: изучение спектров комбинационного рассеивания указывает на плоскую конфигурацию⁸⁹, но ИК спектры⁸⁹⁻⁹¹ и метод дифракции электронов⁹² позволяют приписать этому комплексу тетраэдрическое строение.

Для пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ величина дипольного момента, определенная различными авторами, колеблется в пределах 0—0,8 D. На основании первоначально полученных значений момента (0,64⁹² и 0,81 D⁹³) для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ предлагалась квадратно-пирамидальная (VII) структура и отрицалась неполярная конфигурация тригональной бипирамиды (VIII). Отличные от нуля величины дипольных моментов противоречили, однако, результатам исследования $\text{Fe}(\text{CO})_5$ методами колебательной спектроскопии^{13, 91, 94} и дифракции электронов⁹⁵, согласно которым для рассматриваемого комплекса предпочтительнее была структура тригональной бипирамиды:



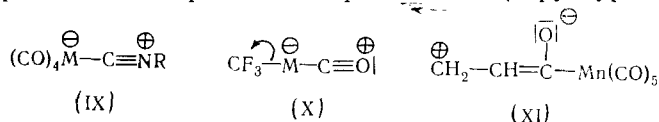
Более поздние исследования, проведенные Вейсом⁹⁶, показали, что при учете атомной поляризации (20% от электронной) величина дипольного момента близка к нулю. Окончательное решение вопроса в пользу структуры (VIII) дает нулевое значение дипольного момента $\text{Fe}(\text{CO})_5$, полученное микроволновым методом⁹⁷. Этот вывод подтверждается близкими значениями экспериментально найденной энтропии⁹⁸ и величиной, рассчитанной из спектроскопических данных, а также рентгеноструктурными данными^{99,100}.

Весьма близкие к нулю величины дипольных моментов имеют карбонилы, в которых CO-группы заменены нитрозильными лигандами. Трикарбонилнитрозилкобальт $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ обладает моментом 0,4 D ($P_A = 20\% P_E$), дикарбонилдинитрозилжелезо $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ — 0,7 D⁹⁶.

Низкая полярность нитрозилкарбонилов⁹⁶, пентакарбонилгидрида марганца¹⁰¹, алкил- и арилмарганцепентакарбонилов (при атомной поляризации, равной 20% от электронной, их дипольный момент составляет 0—0,5 D^{102, 103}) позволяет оценить момент связи $\text{M}-\text{CO}$ в 0,5—0,8 D^{96,104,105}. К такой же величине приводят измерения дипольных моментов циклопентадиенилкарбонильных комплексов*.

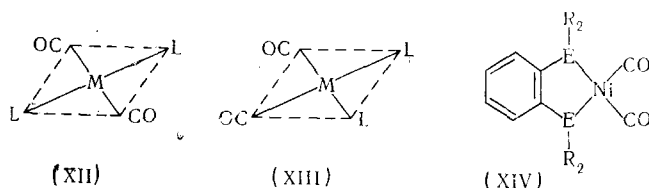
* Подробнее об этих комплексах см. ниже.

Введение в карбонильные комплексы полярных групп приводит к резкому возрастанию величин дипольных моментов. Момент $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNCH}_3$ составляет $5,07 D^{96}$. Такая величина не может быть объяснена полярностью изонитрила с дипольным моментом $2,5 D^{106}$ и связывается с высокой поляризацией донорно-акцепторной связи (структура IX).



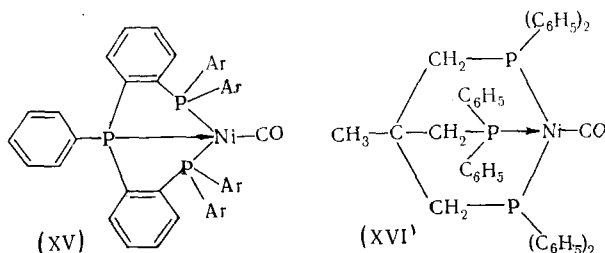
Аналогичные полярные структуры предполагаются для объяснения величин дипольных моментов комплексов $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (X) $3,6 D$ и $\text{RCOMn}(\text{CO})_5$ ($\text{R}=\text{Alk}$ $2,3 D$; CF_3 $3,5 D$; Ar $2,3 D$), а также производных акриловой кислоты (XI) $2,4 D^{103}$. Близки к указанным величинам дипольные моменты карбонилорения $\text{CH}_3\text{CORe}(\text{CO})_5$ $2,5 D$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CORe}(\text{CO})_5$ $2,6 D^{103}$, а также комплексов никеля^{105, 107} $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PAr}_3$ $3,84 D$ и $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{AsAr}_3$ $3,59 D$.

Величины дипольных моментов плоских дикарбонильных комплексов типа $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_2$ определяются их стереохимией: *транс*-изомеры (XII) не должны иметь дипольных моментов, *цис*-(XIII) — обладать значительной полярностью:



где $\text{E}=\text{As}$ или P .

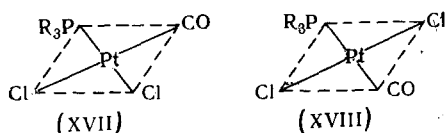
Момент *бис*-(карбонилхлорида) платины составляет $3,65 D^{104}$. На этом основании рассматриваемому комплексу приписано *цис*-строение (XIII, $\text{M}=\text{Pt}$, $\text{L}=\text{Cl}$). *Цис*-конфигурацию имеют $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{AsAr}_3)_2$ с дипольным моментом $3,34 D$ и $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PAr}_3)_2$ $3,82 D^{105}$ *. Единственно возможным является *цис*-строение и для комплексов (XIV): величины их дипольных моментов лежат в пределах $5-5,5 D^{105,107}$. Учитывая, что $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$ -группа малополярна ($0,5 D$), авторы оценивают моменты связей $\text{Ni}-\text{P}$ и $\text{Ni}-\text{As}$ в $3,4$ и $3,2 D$, соответственно¹⁰⁵. К такой же величине — для связи $\text{Ni}-\text{P}$ — приводит и величина дипольных моментов монокарбонилфосфиновых комплексов (XV, $\mu=5,18 D$) и (XVI, $\mu=4,95 D$)¹⁰⁹:



По указанным соображениям значительной полярностью должна обладать и связь $\text{Fe}-\text{P}$, так как дипольный момент $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ равен $4,99 D^{110}$.

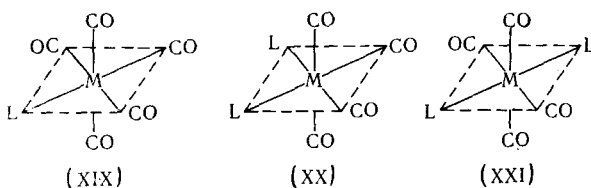
* Такова же структура $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ — $\mu=4,4 D^{108}$.

Чатт и сотрудники исследовали полярные свойства монокарбонил-фосфиновых комплексов хлористой платины¹¹¹. На основании высоких значений дипольных моментов ($\sim 10 D$) и данных ИК спектров этим комплексам приписано *цис*-строение (XVII); *транс*-изомеры (XVIII) должны иметь более низкое значение моментов¹¹¹:



Полярные свойства металлкарбониллов и нитрозиллов $M(CO)_5L$, $M(CO_4)L_2$, $M(CO)_4L$, $M(CO)_3NOL$, $M(CO)_2NOL$, $M(CO)_2L$, где L — донор p -электронов, M — металл, зависят как от геометрии молекул, так и от полярности $M-L$ связи.

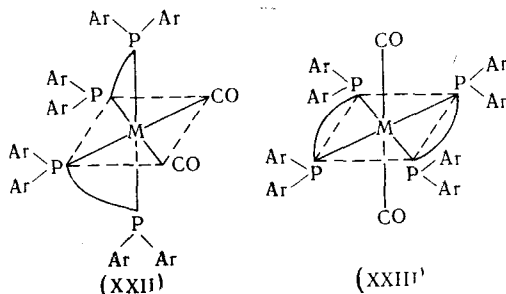
Высокое значение дипольного момента характерно для галогенфен-такарбониллов марганца $Mn(CO)_5L$ (для бромпроизводного $\mu = 3,2 D$ ¹⁰³, $3,99 D$ ¹¹², иод — $3,25 D$ ¹⁰³) и производных хрома, молибдена и вольфрама с азотистыми основаниями (L = пиридин, хинолин, пиперидин, анилин $6-7 D$ ¹¹³). Для всех этих комплексов предлагается структура (XIX) и по формуле $\mu_{M-L} = \mu_{опр} - \mu_{M-Co} - \mu_L$ может быть определен парциальный дипольный момент связи $M-C$ ¹¹³. Последний для $Cr(CO)_5L$ и $Mo(CO)_5L$ находится в пределах $3,6-4,1 D$; для $W(CO)_5L$ на $0,7 D$ выше и мало зависит от природы донора¹¹³. Лишь для комплексов, с ацетонитрилом, бензонитрилом и анилином величины μ_{M-L} несколько занижены $2,5-3,3 D$ ¹¹³.



Для комплексов типа $M(CO)_4L_2$ возможны *цис*-(XX) и *транс*-(XXI)-конфигурации. В зависимости от реализации указанных структур величины дипольных моментов колеблются от $10 D$ (XX) до $0 D$ (XXI). Значения дипольных моментов *цис*-фосфиновых производных тетракарбониллов хрома, молибдена и вольфрама лежат в пределах $7-8 D$ ¹¹⁴; $Mo(CO)_4 \cdot 2Pru$ имеет момент $9,3 D$, аналогичный вольфрамовый комплекс $10,3 D$ ¹¹³, а $Cr(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2$ и $Cr(CO)_4 \cdot 2$ (циклогексилнитрил), которым приписано *транс*-строение, не имеют дипольных моментов¹¹⁵.

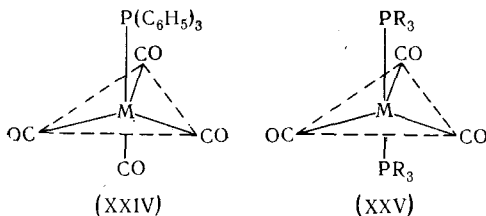
Вычисленный дипольный момент для *транс*-структуры равен нулю, а для *цис*- может быть рассчитан по формуле $\mu_{цис} = \mu_{моно} \sqrt{2}$ (для правильного октаэдра), где $\mu_{моно}$ — момент комплекса $M(CO)_5L$ с тем же донором, и удовлетворительно совпадает с экспериментально полученными величинами¹¹³. Следует отметить, что для указанных выше комплексов Mo и W выделены лишь *цис*-изомеры, в то время как для соединений хрома известны обе конфигурации¹¹⁴. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае дикарбонильных комплексов металлов VI группы с бидентатными фосфинами¹¹⁴. Для $[Cr(CO)_2\{C_2H_4(PAr_2)_2\}_2]$ известны *цис*-(XXII, $\mu = 6,2 D$) и *транс*-(XXIII), $\mu = 6,95 D$ изомеры, а подобные молибденовый и вольфрамовый комплексы с дипольными момен-

тами 6,15 и 6,7 D соответственно, имеют лишь *цис*-октаэдрическое строение (XXII) ¹¹⁴.



Весьма низким кажется дипольный момент *цис*- $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot (\text{HgCH}_3)_2$ — 2,1 D ¹¹⁶. Возможно, в этом случае наблюдается в растворе равновесие *цис-транс*-изомеров.

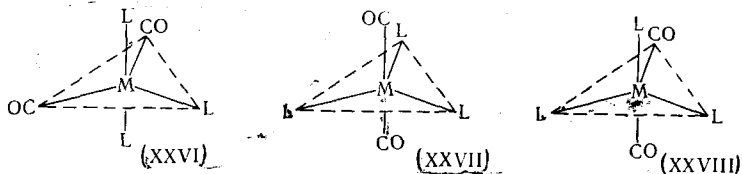
Непонятны причины значительных расхождений в величинах дипольных моментов трифенилфосфинжелезотетракарбонила $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — 5,1 D ¹¹⁰, аналогичного производного марганца $\text{Mn}(\text{CO})_4 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^*$ — 1,1 D ¹¹⁷ и мононитрозилтрифенилфосфинмарганецтрикарбонила $\text{MnNO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — 4,9 D ¹¹⁰, которым приписывается строение тригональной бипирамиды (XXIV) ^{110, 117, 118}.



Попытки объяснить указанные различия большим вкладом полярной формы $\text{M} \leftarrow \text{P}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ в случае нитрозильного комплекса $\text{MnNO}(\text{CO})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹¹⁰ звучат мало убедительно. Строение тригональной бипирамиды приписано аниону $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PAr}_3]^-$ на основании одинаковых величин дипольных моментов (5,1 D) $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PAr}_3$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PAr}_3$ ¹¹⁹. Однако такое сравнение вряд ли можно считать однозначным критерием при решении структурных вопросов, тем более, что октаэдрический комплекс $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PAr}_3$ имеет величину момента (4,9 D), весьма близкую к вышеуказанной ¹¹⁹. Близкие к нулю значения дипольных моментов дают возможность предложить для комплексов $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ¹²⁰, $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ и $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ ¹¹⁰ модель (XXV) тригональной бипирамиды с *транс*-расположенными PR_3 -группами. Как считают авторы ¹¹⁰, формально возможные в этом случае структуры тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды с *цис*-расположенными лигандами PR_3 должны иметь дипольный момент порядка 5 D ¹¹⁰. В этой связи не ясно, какое строение характерно для $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ с моментом 2,31 D ¹²¹.

* Согласно правилу Сиджвика, это соединение должно быть димерным и, следовательно, диамагнитным. Однако, как следует из данных ¹¹⁷, оно парамагнитно (1,86 μ_B) и мономерно ($M_{\text{опр}} = 420$; $M_{\text{расч.}} = 429,2$).

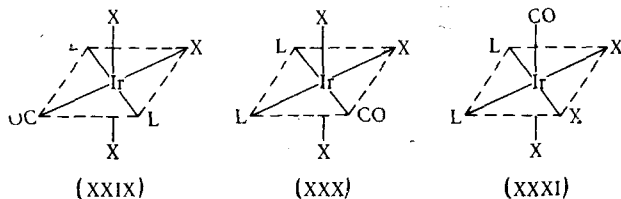
Высокое значение дипольного момента ($4,97 D$) позволяет приписать три-(трифенилфосфин)железодикарбонилу строение тригональной бипирамиды с CO-группами, лежащими в вершинах треугольного основания (XXVI)¹²¹. Возможная в этом случае структура (XXVII) отвергается на основании данных ИК спектров, а (XXVIII) должна иметь дипольный момент $\sim 7 D$ ¹²¹:



Строение, аналогичное (XXVI), предлагается исходя из величин дипольных моментов и результатов исследования ИК спектров, фосфиновым производным дикарбонилгалогенидов одновалентного кобальта¹²², а также $\text{IMn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ с моментом $3,19 D$ ¹²³.

При определении дипольных моментов трифенилфосфиндинитрозилжелезогалогенидов $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ было обнаружено¹²⁴ повышение величины момента по мере увеличения атомного веса галоида ($\text{X}=\text{Cl}$, $\mu=6,78 D$; Br , $\mu=7,02 D$; I , $\mu=7,21 D$). Та же закономерность наблюдалась ранее для аналогичных комплексов кобальта¹²⁵. Однако увеличение момента в последнем случае, как и для галоидпроизводных пентакарбонила марганца¹⁰³, незначительно: Cl $6,79 D$, Br $6,83 D$, I $6,89 D$ ¹²⁵. Более существенные изменения в величинах μ характерны для рассматриваемых комплексов при замене фосфора на другие элементы V группы: если дипольный момент $\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ составляет $6,83 D$, то для аналогичного производного мышьяка он равен $6,4 D$, а для сурьмы $5,26 D$ ¹²⁵. Фосфинзамещенные комплексы $\text{CoNO}(\text{PAr}_3)_3$ и $\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{PAr}_3$ при тетраэдрической конфигурации должны иметь близкие дипольные моменты. Действительно, если не учитывать атомную поляризацию, то при $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ моменты указанных выше комплексов составляют $4,27$ и $4,56 D$ соответственно, а для $\text{Ar}=\text{OC}_6\text{H}_5$ — $2,38$ и $2,27 D$ ¹²⁵. Однако при $P_A=20\% P_E$, величины дипольных моментов в первом случае отличаются на $1,2 D$, а во втором — на $0,5 D$ ¹²⁵. Причины этих различий, по мнению авторов¹²⁵, связаны с искажением валентного угла тетраэдра под влиянием объемистых PAr_3 -групп.

На основании величин дипольных моментов удалось установить¹²⁶ конфигурации изомерных карбонильных комплексов типа $\text{IrX}_3(\text{CO}) \cdot (\text{ER}_3)_2$, где $\text{X}=\text{Cl}$, Br ; $\text{E}=\text{P}$, As , Sb ; $\text{R}=\text{Alk}$, Ar , и карбонилгидрида иридия $\text{IrHCl}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$. Для указанных карбонильных комплексов при $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{E}=\text{P}$ и $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ выделены два (XXIX—XXX) из трех возможных (XXIX—XXXI) изомеров с дипольными моментами $2,8$ и $9,5 D$, соответственно, а для аналогичного бутильного производного все три: XXIX — $2,35 D$; XXX — $9,55 D$; XXXI — $12,35 D$ ¹²⁶.



Два изомера (XXIX—XXX) обнаружены в случае фосфинового комплекса $\text{IrCl}_3\text{CO}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$ с дипольными моментами 3,3 и 9,65 D, аналогичного производного мышьяка 2,95 и 9,8 D, а также карбонилгидридов $\text{IrHCl}_2(\text{CO}) \cdot [\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$ — 1,2 и 5,1 D¹²⁶. Комплексам $\text{IrBr}_3(\text{CO}) \cdot [\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$ и $\text{IrCl}_3(\text{CO})[\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$ приписана конфигурация (XXIX) (их дипольные моменты равны 3,4 и 2,4 D соответственно), а $\text{IrCl}_3(\text{CO})[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ с моментом 9,65 D и бромпроизводному вышеуказанного карбонилгидрида (5,35 D) конфигурация (XXX)¹²⁶.

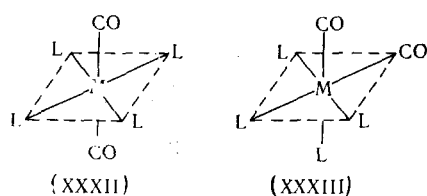
Из величин дипольных моментов (2,5—3,5 D) *транс*-строение может быть приписано комплексам общей формулы $\text{Rh}[(\text{XC}_6\text{H}_4)_3\text{M}]_2(\text{CO})\text{Cl}$, где $\text{M}=\text{P}, \text{As}$; $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ¹²⁷.

Результаты, аналогичные изложенным выше, были получены в случае карбонилфосфиновых производных рения и марганца^{120,128}. Для $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}$ обнаружены¹²⁸ *цис*- и *транс*-изомеры с дипольными моментами 7,6 и 3,0 D, соответственно, а для $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}$ лишь *цис*-изомер (5,7 D). Карбонилгидридные производные марганца $\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ с дипольным моментом 0,58 D и $\text{HMn}(\text{CO})_3 \cdot [\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ — 2,09 D¹²⁰, аналогичный комплекс рения $\text{HRe}(\text{CO})_3 \cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ — 2,5 D¹²⁸, как и карбэтокси-*бис*-(трифенилфосфин)-трикарбонилмарганец (1,7 D)¹²⁹, имеют *транс*-строение. В этой связи безусловный интерес представляет определение дипольного момента недавно синтезированного¹³⁰ *цис*-изомера $\text{HMn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$.

Величины дипольных моментов дают возможность различать изомеры галогенфосфиновых производных карбонила марганца¹¹². Комплексу $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$ с моментом 4,78 D приписано *цис*-, а соединению с $\mu=3,53$ D — *транс*-строение¹¹². *Цис*-строение имеют $\text{Re}(\text{CO})_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{PO}]_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\mu=8-10$ D)¹³¹.

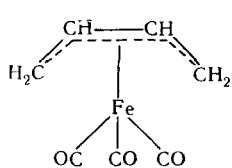
Аналогичные выводы относительно строения комплексов типа $\text{L}_3\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}$ могут быть получены и при изучении их ИК спектров^{130,131}.

Структурные проблемы, подобные изложенным выше, возникают и при решении вопросов о конфигурации комплексов типа $\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_4$ ¹³². В этом случае наряду с изомером без дипольного момента (XXXII) с *транс*-расположенными CO-группами (D_{4d} -симметрия) должна существовать полярная *цис*-форма (XXXIII, C_{2v}).

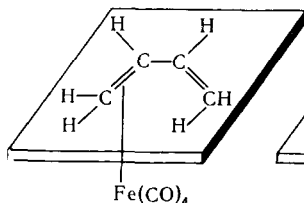


2. Диен- и полиенкарбонилы

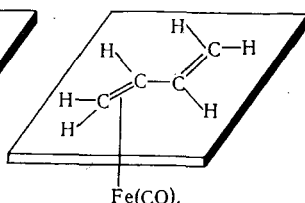
Простейшими комплексами рассматриваемого типа являются бутadiен-железотри- и тетракарбонилы¹³³⁻¹³⁶. Не вызывает сомнения, что рассматриваемые соединения построены по типу π -комплексов^{10,136}. Для бутadiенжелезотрикарбонила Хелм и Посон¹³⁴ предложили структуру (XXXIV), которая подтверждена^{10,137} рентгеноструктурными данными¹³⁸ и химическими свойствами. В случае же бутadiенжелезотетракарбонила ИК спектры показывают, что комплексообразование протекает лишь за счет одной π -связи¹³⁵.



(XXXIV)



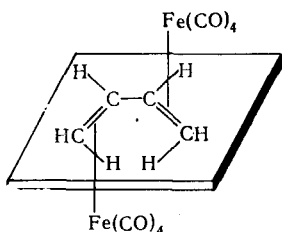
(XXXV)



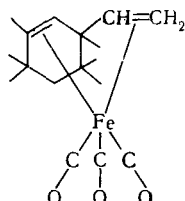
(XXXVI)

В этой связи кажется вероятным существование двух структур с *цис*-(XXXV) или *транс*-(XXXVI) расположенным бутadiеновым фрагментом (аналогичные структуры можно предположить и для бутadiен-железотетракарбонила). Для выбора между указанными структурами был применен метод дипольных моментов¹³⁵. Однако значения дипольных моментов 2,15 *D* (для бутadiенжелезотетракарбонила) и 1,94 *D* (для трикарбонильного аналога) не дали возможности сделать выбор относительно *цис-транс*-изомеров¹³⁵.

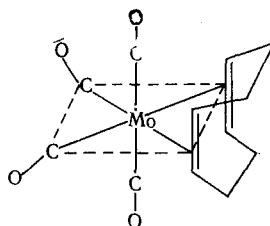
Более четкие данные получены для бутadiендижелезооктакарбонила, которому на основании низкой полярности ($\mu \approx 0,9$ *D*) приписано строение (XXXVII) с $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -группами, расположенными по обе стороны от плоскости бутadiенового кольца¹³⁵.



(XXXVII)



(XXXVIII)



(XXXIX)

Комплексы (XXXV—XXXVIII) являются, по-видимому, единственным исключением среди карбонил-олефинов, когда диен занимает одно координационное место: во всех остальных случаях диолефины ведут себя как бидентатные лиганды.

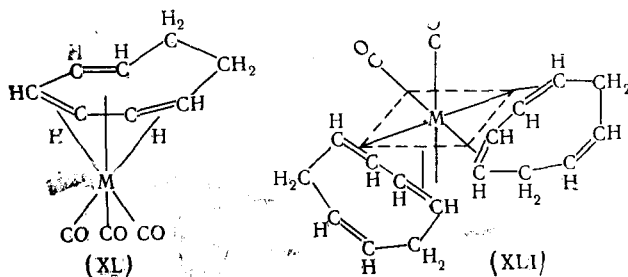
В 3-винилциклогексенжелезотрикарбонильном комплексе олефин координируется обеими π -связями с образованием комплекса (XXXVIII) с $\mu = 2,94$ *D*¹.

На основании определения дипольного момента 4,9 *D*¹³⁹, изучения ИК¹³⁹ и ЯМР¹⁴⁰ спектров (циклооктадиен-1,5) металлтетракарбонила приписано строение (XXXIX) с ваннообразной конформацией циклоолефина.

Видимо, аналогичное строение можно принять и для (циклооктадиен-1,5)-железотрикарбонила с дипольным моментом 3,1 *D*¹³⁹; данные ИК спектров¹⁴¹ хорошо согласуются с предложенной структурой.

Сравнительно высокое значение дипольного момента циклооктатриен-молибдентрикарбонила $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$ — 4,1 *D* связывают с координацией циклоолефина в виде 1,3,5-циклооктатриена (XL) и сдвигом электронной плотности от циклооктатриенового кольца к металлу и далее к карбонильным группам¹⁴². Более низкое значение момента *бис*-(циклооктатриен)молибдендикарбонила $(\text{C}_8\text{H}_{10})_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ — 1,96 *D* можно объяснить участием в комплексообразовании 1,3,6-изомера¹⁴². Причем Фишер и сотр. полагают, что *транс*-расположение 1,3-диеновой системы

мало вероятно. Однако на основании сравнительно небольшой величины дипольного момента ($\sim 2 D$), соединению приписано строение (XLI) ¹⁴²:

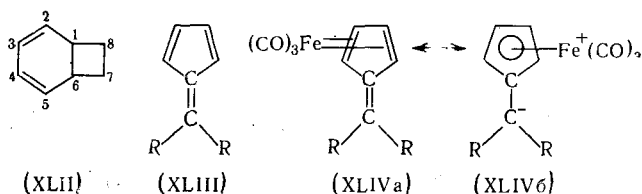


где $M = Mo, W$.

В этой же работе при взаимодействии смеси изомеров циклооктатриена с $Fe(CO)_4$ были получены два олефинкарбонильных комплекса железа: желтая жидкость и красные кристаллы ¹⁴². Жидкому продукту с дипольным моментом $2,37 D$ по аналогии с молибденовыми комплексами было приписано строение комплекса с 1,3,6-циклооктатриеном в качестве лиганда.

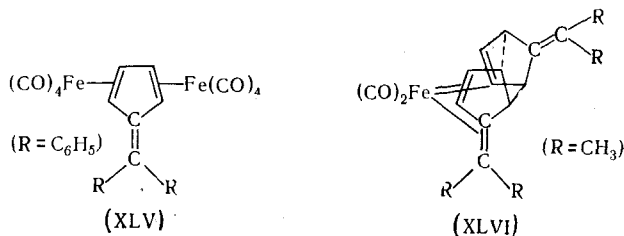
Для твердого с большей величиной дипольного момента ($3,66 D$) предложена структура с 1,3,5-конфигурацией циклооктатриенового лиганда ¹⁴². Более поздние исследования химических свойств ^{143, 144}, ИК ¹⁴⁴ и ЯМР ¹⁴⁵ спектров показали, что любая изомеризация циклооктатриена под действием карбонилы железа приводит к бицикло-[4,2,0]-октадиену-2,4 (XLII), производными которого и являются рассматриваемые комплексы ¹⁴³.

Удобной для образования олефин-карбонильных комплексов оказалась π -система циклопентадиенового кольца дифенилфульвенов ¹⁴⁶.



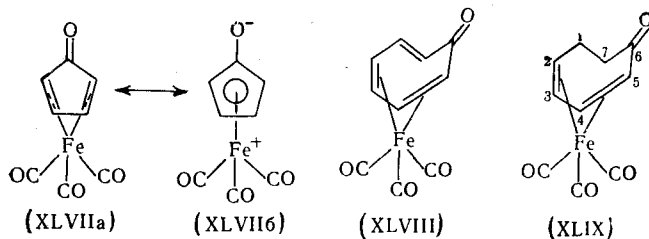
Величины дипольных моментов дифенилфульвенжелезоди- и трикарбонилы достигают значений $2,5-3,5 D$ ¹⁴⁶, в то время как сам дифенилфульвен (XLIII, $R = C_6H_5$) имеет момент $1,34 D$ ¹⁴⁷, а его *p*-хлорфенилпроизводное (XLIII, $R = p\text{-ClC}_6H_4$) всего $0,68 D$ ¹⁸. Указанные величины дипольных моментов связывают с вкладом полярных структур (XLIV б), особенно значительным в случае *p*-хлорфенилпроизводных ¹⁴⁶. Возможность реализации структуры (XLIV б), по мнению Вайса и Хюбеля ¹⁴⁶, подтверждается резким возрастанием дипольного момента (XLIV а, $R = p\text{-ClC}_6H_4$) по сравнению с исходным фульвеном и комплексом (XLIV а, $R = C_6H_5$), тогда как введение электроноакцепторных заместителей в фенильные ядра лиганда, напротив, понижает величину момента ¹⁴⁶.

Дифенилфульвендижелезооктакарбонил $C_{18}H_{14}Fe_2(CO)_8$ имеет момент $1,73 D$, немного превышающий момент свободного дифенилфульвена ($1,34 D$). Поэтому рассматриваемому комплексу приписано строение (XLV) с симметрично расположенными $Fe(CO)_4$ -группами, каждая из которых координируется с одной двойной связью диенового лиганда.



Весьма своеобразная структура (XLVI), в которой используется экзоциклическая двойная связь фульвена, приписана бис-(диметилфульвен)-железодикарбонилу $[(CH_3)_2C=C_5H_4]_2Fe(CO)_2$ на основании данных, полученных при определении дипольного момента (2,88 D)¹⁴⁶ и исследований ИК спектров¹⁴⁶.

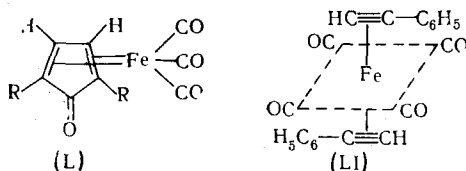
При образовании смешанных карбонильных комплексов в качестве π-лигандов могут выступать циклопентадиенон и трополон¹⁴⁸⁻¹⁵¹. Высокие значения дипольного момента комплекса (XLVII а) 4,4 D¹⁵⁰ в сочетании с данными ИК спектров^{148,149} указывают на поляризацию карбонильной группы и существенный вклад полярной структуры (XLVII б):



С этими представлениями согласуется способность циклопентадиенонкарбонилы железа образовывать аддукты с кислотами и фенолами общей формулы $(CO)_3FeC_5H_4O \cdot HX$, где $X = Cl, Br, I, OAg$, и не давать характерную для кетонов положительную реакцию с фенил- и 2,4-динитрофенилгидразинами¹⁵⁰.

Вместе с тем, следует иметь в виду, что указанное объяснение вряд ли полностью оправдано, так как аналогичные комплексы трополонжелезотрикарбонила (XLVIII) с дипольным моментом 4,3 D показывают типичные для кетогруппы реакции¹⁵¹. Такими же свойствами обладает и продукт неполного гидрирования комплекса (XLVIII)-циклогептадиен-(2,4)-он-железотрикарбонил (XLIX): при высоком значении дипольного момента он образует устойчивый 2,4-динитрофенилгидразон¹⁵¹ и имеет частоту валентных колебаний $C=O$ -группы, равную 1661 см^{-1} ; карбонильная группа, вероятно, не участвует в координации с атомом металла.

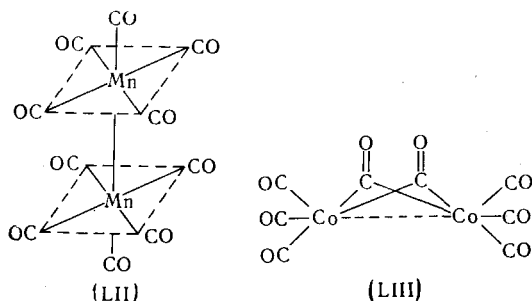
При взаимодействии пентакарбонила железа с фенилацетиленом образуется 2,5-дифенилциклопентадиенонжелезотрикарбонил (L) с дипольным моментом 3,1 D^{152,153}. Приведенная величина исключает из рассмотрения предложенную ранее^{19, 152} centrosymmetricheskuyu структуру (LI):



где $R = C_6H_5$.

3. Многоядерные карбонилы и нитрозилы

Дипольные моменты двухъядерных карбонилы рения и марганца состава $M_2(CO)_{10}$, определенные в бензоле, диоксане и циклогексане, составляют величины, близкие к $1,0 D^{103}$, хотя по данным ИК спектров^{12,154–157} и рентгеноструктурных исследований^{158,159} рассматриваемые комплексы должны иметь симметричную структуру⁸⁶.



В связи с этим прибегают к допущениям, что атомная поляризация должна составлять 20—30% от электронной: дипольный момент обоих комплексов в этом случае становится близким к нулю¹⁰³. Для объяснения полярности ($\mu = 1,29 D$)¹⁶⁰ дикобальтокарбонила $Co_2(CO)_8$ было выдвинуто предположение об изогнутости CO-мостиков, соединяющих атомы кобальта (LIII, симметрия C_{2v})^{14,154}.

В качестве мостиковых лигандов в многоядерных карбонилах могут выступать не только CO, но и другие группы (NH , SC_2H_5 , SeC_2H_5 , $P(CH_3)_2$ ^{161,162}, PR_2 ^{163,164} и AsR_2 ¹⁶³), атомы галоидов¹⁶⁵, серы и селена¹⁶¹, а также SnR_2 ¹¹⁶.

Величины дипольных моментов комплексов с указанными группировками приведены в табл. 2.

Для объяснения полярности внешнесимметричных карбонилы типа $[Fe(CO)_3X]_2$ предложена модель (LIV), в которой две мостиковые группы и два атома железа не лежат в одной плоскости¹⁶¹. Эта модель соответствует C_{2v} — симметрии. Аналогичная симметрия, видимо, характерна для $[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2$ ¹⁶⁵, галогеннитрозильных комплексов, кобальта¹⁶⁵, вольфрамовых и молибденовых карбонилы общей формулы $[M(CO)_4ER_2]_2$ ^{117, 161, 167}. Подобная структура доказана рентгеноструктурно для $[Fe(CO)_3SC_2H_5]_2$ ¹⁶⁹. Во всех рассмотренных комплексах наличие мостиковых групп создает определенную жесткость структуры и повышает их симметрию. В тех же биядерных карбонилах, где димеризация осуществляется только за счет связи металл — металл (табл. 2, соединения 21, 22, 23, 32—34), появляется возможность свободного вращения вокруг последней, что приводит к нарушению симметрии молекулы комплекса и появлению сравнительно высокого дипольного момента^{161,167}.

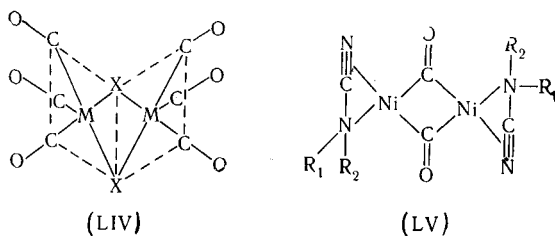


ТАБЛИЦА 2

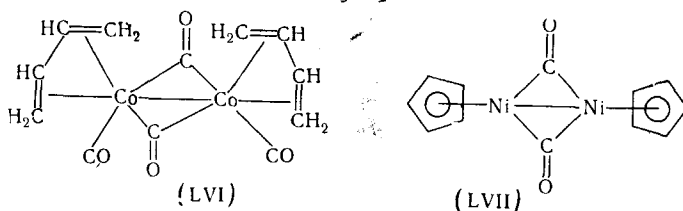
Дипольные моменты двухъядерных комплексов

№№ п/п	Соединение	Величина дипольного момента (μ , D), бензол, 25°	Ссылки на литературу
1	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}]_2$	1,63	161
2	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$	2,20	161
3	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SC}_2\text{H}_5]_2$	2,69	161
4	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NH}]_2$	3,28	162
5	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	3,1	166
6	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	3,6	166
7	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	3,8	166
8	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Terp-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]_2$	3,00	124
9	$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	4,2	166
10	$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$	0,8	116
11	$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2$	1,88	165
12	$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SeC}_2\text{H}_5]_2$	0,92	165
13	$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	2,53	164
14	$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$	1,04	165
15	$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$	1,02	165
16	$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	1,67	164
17	$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$	2,67	117
18	$[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	1,9	167
19	$[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	0,9	161
20	$[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	0,9	161
21	$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	4,8	167
22	$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	3,9	161
23	$[\text{NiCO}\cdot\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	1,08	168
24	$[\text{NiCON}\equiv\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \square \end{array}]_2$	2,12	168
25	$[\text{NiCO}\cdot\text{N}\equiv\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{шестиугольник} \end{array}]_2$	1,57	168
26	$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	1,0	167
27	$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	1,4	161
28	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	4,6	167
29	$[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	1,2	167
30	$[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	0,6	161
31	$[\text{W}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	1,1	161
32	$[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	3,9	161
		4,6	167
33	$[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	3,7	161
34	$[\text{W}(\text{CO})_5\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	3,9	161

Наличие мостиковых СО-групп предполагается на основании результатов, полученных при определении дипольных моментов и исследовании ИК спектров и для диалкилцианамидных комплексов карбонила никеля (LV). В образовании этих комплексов принимают участие свободная пара электронов аминного азота и π -электроны нитрильной группы; величины дипольных моментов (1,5—2,0 D) позволяют приписать им C_{2h} молекулярную симметрию ¹⁶⁸.

Определение дипольных моментов явилось важным инструментом для выяснения строения многоядерных карбониллов, содержащих органические π -лиганды.

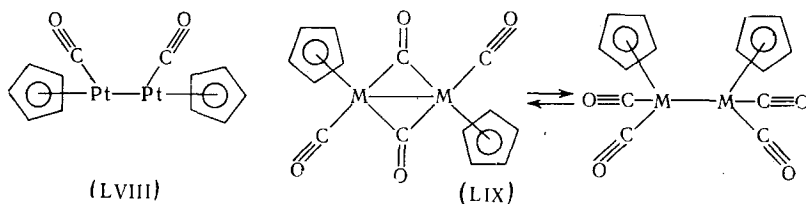
Высокая полярность ($\mu = 3,39 D$) позволяет приписать *бис*-(бутадиен-кобальтдикарбонилу) строение с *цис*-расположением CO-лигандов (LVI)^{1,170}; для *транс*-конфигурации значение дипольного момента должно быть близким к нулю.



Значительную величину дипольного момента ($3,02 D$) соединения [(циклооктатриен-1,3,6) Co(CO)₂]₂ связывают с угловой структурой этого комплекса¹⁷¹.

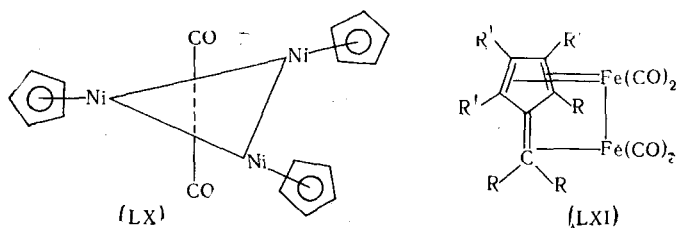
Весьма полезным оказался метод дипольных моментов при решении вопроса о наличии или отсутствии карбонильных мостиков в ряду димеров цикlopentadiенилметаллмонокarbониллов с общей формулой [C₅H₅M(CO)]₂. Среди этих соединений можно выделить две группы комплексов: 1) с дипольным моментом, близким к нулю и 2) полярных, с моментом $\sim 2,0$ — $3,0 D$.

Первому типу комплексов приписывают жесткосимметричную структуру, димеризация в которой осуществляется связью M—M, а «жесткость» — двумя карбонильными мостиками. К подобным соединениям относятся *бис*-(циклопентадиенилникельмонокarbонил) (LVII) с дипольным моментом 0 — $0,4 D$ ¹⁷².



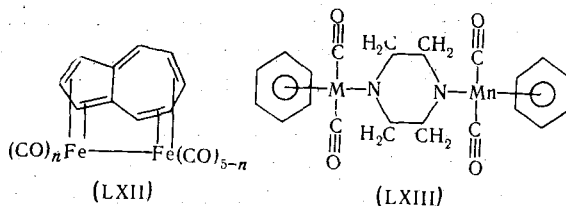
Появление полярности во второй группе комплексов связывается с димеризацией лишь за счет связи M—M, вокруг которой возможно свободное вращение. Данные ИК и ЯМР спектров отрицают наличие карбонильных мостиков и симметричное расположение C=O-групп в *бис*-(циклопентадиенилплатиномонокarbониле) (LVIII) с дипольным моментом $2,6 D$ ¹⁷³.

Иные соотношения наблюдаются в величинах дипольных моментов и строении димеров цикlopentadiенилметаллдикарбониллов [C₅H₅M(CO)]₂. В этом случае комплексы с чистой M—M-связью (M=Os¹⁷⁴) и соединения со связью M—M, закрепленной карбонильными мостиками (M=Fe¹⁷⁵), имеют значительные дипольные моменты, соответственно $2,6$ и $3,1 D$. Последние величины объясняются разрывом карбонильных мостиков в растворе и возникновением полярных *цис*-структур (LIX), обнаруженных при детальном ИК спектроскопическом исследовании¹⁷⁶.



Нулевое значение дипольного момента позволило приписать многоядерному никелевому комплексу $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ centrosymметричное строение (LX)¹⁷², которое также было подтверждено рентгеноструктурными данными¹⁵.

Представляют интерес полученные Хюбелем и Вейсом комплексы $Fe_2(CO)_9$ с замещенными фульвенами; последние выступают в данном случае, по-видимому, как бидентатные лиганды. Полярность (3,5—4 D)¹⁴⁶ и отсутствие в ИК спектрах полос карбонильных мостиков дают возможность считать вероятной для данной группы комплексов структуру (LXI). Однако число CO-групп при атомах железа (3:3 или 4:2, как в (LXI) остается неясным¹⁴⁶.

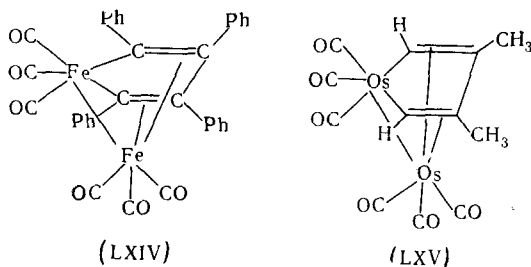


В образовании подобных комплексов может участвовать также азулен¹⁷⁷. На основании значительной полярности ($\mu=3,97 D$) и отсутствия поглощения в области мостиковых CO-групп Вилкинсон с сотр. приписали комплексу с общей формулой $C_{10}H_8Fe_2(CO)_5$ структуру (LXII)¹⁷⁷.

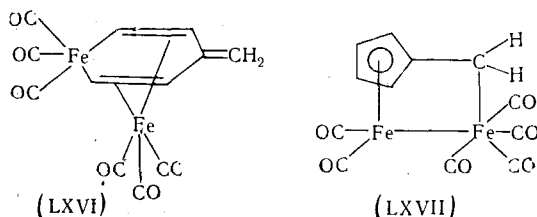
Низкий дипольный момент ($\sim 1 D$) комплекса (LXIII) хорошо согласуется с его симметричным строением¹⁷⁸.

Очень интересно протекает взаимодействие ацетилена^{10,175,179} и его производных с карбонилами железа. Для продуктов реакции тетракарбонила железа с ацетиленом и дифенилацетиленом общей формулы $Fe_2(CO)_6(RC\equiv CR)_2$ были предложены две centrosymметричные структуры¹⁸⁰.

Однако высокие значения дипольных моментов рассматриваемых комплексов ($R=H$, $\mu=2,86 D$ ¹⁷⁵; $R=C_6H_5$, $\mu=3,3 D$ ¹⁸⁰) опровергают их симметричное строение. Оказалось, что более правильно рассматривать эти соединения как производные трикарбонил-(ферроциклопентадиен)-железотрикарбонила (LXIV)¹⁸⁰; тем более, что структуры, подобные LXIV, доказаны рентгенографически для ряда продуктов взаимодействия ацетиленов с карбонилами железа¹⁸¹⁻¹⁸³ и осмия (LXV)¹⁸².



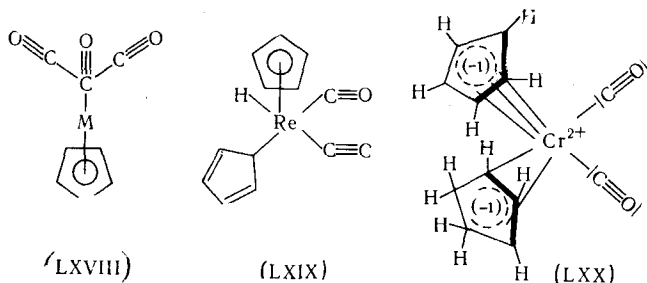
Отличная от нуля величина дипольного момента позволяет сделать вывод об отсутствии центра симметрии и в соединениях¹⁷⁵ общей формулы $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$. Одному из них с дипольным моментом 1,7 D, на основании диамагнетизма приписана структура (LXVI)¹⁷⁵; его изомеру с более высоким дипольным моментом (3,41 D) структура (LXVII)¹⁷⁵.



4. Циклопентадиенил- и аренкарбонильные соединения

Величины дипольных моментов моноциклопентадиенилметаллкарбониллов колеблются в пределах 2,9—3,5 D и в первом приближении мало зависят от числа карбонильных групп в комплексе^{96, 184, 185}. Практически не меняется величина момента и при замене карбонильных групп на нитрозильные: циклопентадиенилхромдикарбонилмононитрозил $\pi-C_5H_5Cr(CO)_2NO$ имеет $\mu=3,2$ D⁹⁶.

Указанные величины дипольного момента позволяют оценить момент связи $M-C_5H_5$ приблизительно в 2,0—2,5 D⁹⁶, если считать, что значение момента $M-C-O$ -фрагмента не превышает 0,5—0,8 D^{96, 105}. Высокая полярность π -комплексов этого типа связывается с несимметричностью их строения, например (LXVIII)^{1,6,86}.



Как и в случае π -циклопентадиенильных соединений величины дипольных моментов циклопентадиенилметаллкарбониллов мало зависят от растворителя, что объясняется координационной насыщенностью атома металла в рассматриваемых соединениях¹⁸⁵. Относящемуся к этому типу комплексов дициклопентадиенилренийдикарбонилгидриду $(C_5H_5)_2 \cdot ReH(CO)_2$ на основании высокой полярности ($\mu=3,85$ D)^{31, 186, 187}, данных ЯМР и ИК спектров¹⁸⁸, приписано строение (LXIX) с π - и σ -связанными циклопентадиенильными кольцами. Для циклопентадиенилциклопентенилхромдикарбонила $(C_5H_5)(C_5H_7)Cr(CO)_2$ с учетом данных колебаний и ЯМР спектров и величины дипольного момента (3,5 D) предлагается структура (LXX), в которой CO-группы расположены в *цис*-положении по отношению друг к другу и координационное число хрома равно семи¹⁸⁹.

Аренхромтрикарбонилы * общей формулы $XAgCr(CO)_3$, в отличие от бисареновых комплексов хрома, обладают значительной полярностью.

* Недавно¹⁹⁰ появился обзор по замещенным карбонилам металлов VI b группы.

Дипольные моменты аренметаллтрикарбонилов

ТАБЛИЦА 3

№№ пп	Формула	Арен	Рас- твори- тель	P_A % P_E	μ , (D)	Ссылка на лите- ратуру
1	$C_6H_6Cr(CO)_3$	Бензол	Б Б Цг Гп Д	15 15 15 15 15	5,08 4,92 4,81 4,31 4,38 5,33	193 31 191 31 191 191
2	$C_7H_8Cr(CO)_3$	Толуол	Б Б Б Гп Д	— 15 — — —	5,26 5,20 5,12 4,38 5,40	193 31 191 191 191
3	$C_8H_{10}Cr(CO)_3$	<i>p</i> -Ксилол	Б Б Гп Б Д	— 15 — — —	5,52 5,39 4,95 5,41 5,55	193 31 191 191 191
4	$C_8H_{10}Cr(CO)_3$	<i>o</i> -Ксилол	Б	15	5,41	31
5	$C_8H_{10}Cr(CO)_3$	<i>m</i> -Ксилол	Б	15	5,37	31
6	$C_9H_{12}Cr(CO)_3$	Мезитилен	Б Б Б Гп Д	— 15 — — —	5,52 5,56 5,59 5,22 5,72	193 31 191 191 191
7	$C_{10}H_{14}Cr(CO)_3$	1,2,4,5-Тетраметил- бензол	Б	—	6,04	193
8	$C_{12}H_{18}Cr(CO)_3$	Гексаметилбензол	Б Б Б Гп Д	— 15 — — —	6,48 6,22 6,27 5,94 6,35	193 31 191 191 191
9	$C_{10}H_8Cr(CO)_3$	Нафталин	Б Б Б Гп Д	15 — — — —	6,33 5,02 5,13 4,86 5,00	31 191 194 191 191
10	$C_{12}H_{10}Cr(CO)_3$	Дифенил	Б	—	5,33	193
11	$C_{14}H_{10}Cr(CO)_3$	Антрацен	Б	—	5,20	195
12	$C_{14}H_{10}Cr(CO)_3$	Фенантрен	Б	—	5,03	195
13	$HO C_6H_5Cr(CO)_3$	Фенол	Б	15	5,13	31
14	$CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$	Анизол	Б Б	— 15	5,43 5,26	193 31
15	$H_2NC_6H_5Cr(CO)_3$	Анилин	Б	15	5,40	31
16	$(CH_3)_2NC_6H_5Cr(CO)_3$	Диметиланилин	Б	—	6,30	193
17	$ClC_6H_5Cr(CO)_3$	Хлорбензол	Б Б Б	— — —	5,08 4,21 4,53	193 192 196
18	$IC_6H_5Cr(CO)_3$	Иодбензол	Б	—	4,59	196
19	$BrC_6H_5Cr(CO)_3$	Бромбензол	Б	—	4,65	196
20	$pCl_2C_6H_4Cr(CO)_3$	<i>p</i> -Дихлорбензол	Гп Б Д	— — —	3,72 4,00 4,20	191
21	$FC_6H_5Cr(CO)_3$	Фторбензол	Б Б Б	— 15 —	4,91 4,75 4,51	

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

№№ п/п	Формула	Арен	Рас- твори- тель	$\frac{P_A}{\% P_E}$	μ , (D)	Ссылка на лите- ратуру
22	$F_2C_6H_5Cr(CO)_3$	<i>p</i> -Дифторбензол	Гп Б Д	— — —	3,97 4,40 4,67	191
23	$CH_3O_2C-C_6H_5Cr(CO)_3$	Метилвый эфир бен- зойной кислоты	Б	15	4,47	31
24	$p(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_3$	Диметилвый эфир терефталевой кис- лоты	Б	—	3,52	192
25	$p(CH_3)_2C_6H_4Mo(CO)_3$	<i>p</i> -Ксилол	Гп Б Д	— — —	5,75 6,06 6,25	191
26	$p(CH_3)_2C_6H_4W(CO)_3$	<i>p</i> -Ксилол	Гп Б Д	— — —	5,86 6,23 6,53	
27	$SeC_4H_4Cr(CO)_3$	Селенофен	Б	—	5,55	196
28	$2,5-(CH_3)_2SeC_4H_2Cr(CO)_3$	2,5-Диметилселено- фен	Б	—	6,00	196
29	$SC_4H_4Cr(CO)_3$	Тнофен	Б	—	5,54	196

(величина их дипольного момента колеблется в пределах 4,5—6,5 D, см. табл. 3). Указанное значение не может быть связано с небольшим моментом C—O-группы (0,8 D) и его объясняют поляризацией связи металл—арен^{81,71,191,192}.

Логично было предположить, что наличие указанной поляризации должно привести к увеличению дипольного момента аренхромтрикарбониллов, содержащих электронодонорные заместители в бензольных ядрах и уменьшению полярности, если указанные заместители электроноакцепторные^{31,191,193}. Величины дипольных моментов комплексов с электронодонорными (соед. 2—16, табл. 3) и электроноакцепторными (соед. 17—22) заместителями подтверждают указанное выше предположение и дают возможность установить удовлетворительные корреляции между σ -константами Гамметта, величинами дипольных моментов и смещениями частот валентных колебаний C—O-группы¹⁹².

Рэнделл и Саттон¹⁹³ определили дипольные моменты группы аренхромтрикарбониллов, содержащих в бензольных ядрах от одной до шести метильных групп, и пришли к выводу, что экспериментально найденные (в бензоле) величины моментов удовлетворительно согласуются с вычисленными по формуле $\mu = \mu_0 + 0,23n$ (где μ_0 — момент бензолхромтрикарбонила, n — число метильных групп). Позже было показано, что и для других растворителей могут быть найдены подобные соотношения: $\mu = \mu_0 + 0,26n$ (гептан) и $\mu = \mu_0 + 0,20n$ (диоксан)¹⁹¹. Однако, если учесть, что величины дипольных моментов метилзамещенных аренхромтрикарбониллов, полученных для одного и того же растворителя различными авторами, колеблются в пределах 0,2—0,3 D (табл. 3), то приведенные выше соотношения следует считать весьма приближенными. Растворители в случае аренхромтрикарбониллов существенно влияют на величину дипольного момента: наибольшее значение момента наблюдается в таких растворителях, как диоксан, наименьшее — в гептане; бензол занимает промежуточное положение¹⁹¹. Эта особенность в поведении аренхромтрикарбониллов, ароматические кольца которых могут выступать в роли по-

тенциальных акцептроов электронов, по мнению Штрмайера, объясняется возникновением донорноакцепторных соединений между комплексом и растворителем¹⁹¹. Такое объяснение хорошо согласуется с тем фактом, что разность величин дипольных моментов ($\Delta\mu$), определенных в диоксане и в гептане, постепенно уменьшается по мере накопления электронодонорных групп в ареновых ядрах комплексов и достигает минимального значения для гексаметилбензолхромтрикарбонила¹⁹¹. Вместе с тем, с этих позиций не ясно, почему уменьшается, а не увеличивается $\Delta\mu$ для аренхромтрикарбониллов с электроноакцепторными заместителями в арильных ядрах (хлор, фтор¹⁹¹, особенно сложноэфирная группа¹⁹⁴) и крайне низко значение $\Delta\mu$ (0,14 D) для нафталинхромтрикарбонила^{191, 195}.

Сравнение дипольных моментов *p*-ксилолтрикарбонильных комплексов хрома, молибдена и вольфрама (табл. 3) показывает, что при переходе $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$ величины моментов возрастают в соответствии с увеличением акцепторной силы в ряду $\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{W}(\text{CO})_3$ ¹⁹¹.

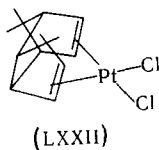
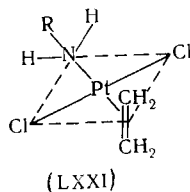
Определены дипольные моменты цикlopентадиенил- и аренометаллкарбониллов общей формулы $\text{RM}(\text{CO})_2\text{L}$, где $\text{M} = \text{Cr}$, L — азотистые основания, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{SO}_2(\text{CH}_3)_2$ -группы¹¹⁵, а также π -лиганды (алкены, алкины)¹⁹⁷. На основании полученных данных вычислены парциальные дипольные моменты $\mu(\text{M}-\text{L})$ связи металл — донор и установлены корреляции между этими величинами и частотами валентных колебаний карбонильных групп комплексов¹⁹⁷.

IV. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

1. Комплексы олефинов

Измерения дипольных моментов чисто олефиновых комплексов — бис-(этиленплатинахлорида) $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2$ ¹⁹⁸ и бис-(этилен)-платинадихлорида $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2$ ¹⁹⁹ не проводились.

В 1947 г. Сыркин и Шидловская²⁰⁰ определили дипольный момент простейшего представителя олефиновых комплексов (LXXI, $\text{R} = \text{H}$) хлористой платины $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2\text{NH}_3$, подробно исследованных позже Чаттом и сотр.^{198, 199}



Величины, полученные для комплексов типа (LXXI) (при $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ дипольный момент составляет 2,35 D; для $\text{R} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 1,79 D), соответствуют разнице моментов $\mu(\text{N}-\text{Pt}) - \mu(\text{C}_2\text{H}_4-\text{Pt})$ и, поскольку $\mu_{\text{N}-\text{Pt}}$ оценивается²⁰¹ примерно в 6 D, момент $\mu_{\text{C}_2\text{H}_4-\text{Pt}}$ должен быть равен 4 D¹⁸⁶. Эта величина характеризует, по-видимому, донорно-акцепторную связь, возникающую за счет связывающей π -орбиты этилена и dsp^2 -орбиты платины. Связи подобного типа весьма полярны, поэтому сравнительно низкую величину дипольного момента объясняют возникновением дополнительной дативной связи от атома Pt на разрыхляющую π^* -орбиту олефинового лиганда¹⁹⁸.

В настоящее время такая трактовка характера металл-олефиновой связи*, подтвержденная рентгеноструктурными^{204,205} и электронографическими исследованиями²⁰⁶, ярко выраженным *транс*-эффектом олефинов^{203, 207}, а также расчетными данными²⁰⁸, является наиболее распространенной.

К выводу о координации по π -связи олефина привело определение дипольного момента комплекса хлористой платины с дициклопентадиеном²⁰⁹. Этому соединению в течение 50 лет приписывали строение с σ -связью $C-M$ ²¹⁰ и лишь в 1956 г., на основании значительной величины дипольного момента ($\mu = 13 D$) и данных ИК спектров было предложено строение (LXXII)²⁰⁹.

Близкое к LXXII строение должны, вероятно, иметь и комплексы $PtCl_2$ с гексадиеном-1,5 (6,1 D) и циклооктатетраеном (7,0 D)²¹¹. В последнем случае значительная величина дипольного момента, по мнению Иенсена²¹¹, связана с тем, что циклооктатетраен принимает в комплексе конформацию «ванны», обнаруженную также и при спектроскопических исследованиях²¹². Строение, подобное LXXII, согласно результатам кристаллохимических исследований²¹³, имеют дипентенплатинадихлорид $C_{10}H_{16}PtCl_2$, норборнадиен палладийдихлорид²¹⁴ $C_7H_8PdCl_2$ и димерный циклооктадиен-1,5-родийхлорид²¹⁵.

В последнее время в связи с возникшим интересом к механизму катионной полимеризации^{216,217}, появились работы, посвященные изучению полярных свойств комплексных соединений тетрахлорида олова с непредельными соединениями^{218,219}.

Пользуясь методом диэлектрометрического титрования, Гольдштейн, Гурьянова и Кочешков определили величины дипольных моментов комплексов тетрахлорида олова со стиролом (0,73 D), стильбеном (0,75 D) и 1,1'-дифенилэтиленом (1,09 D)^{218, 219}. Полученные результаты показывают, что дипольные моменты комплексов $SnCl_4$ с олефинами отличаются от моментов свободных лигандов на 0,4—0,7 D . На этом основании было сделано заключение о π -комплексном характере продуктов взаимодействия тетрахлорида олова с непредельными углеводородами²¹⁸.

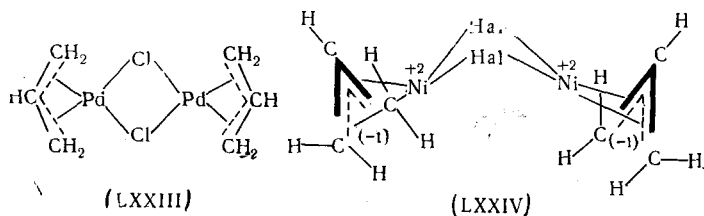
Существование подобных комплексов было доказано не только при определении дипольных моментов, но и спектроскопическим методом^{220, 221}. Вместе с тем, следует иметь в виду, что интерпретация величин дипольных моментов рассматриваемых комплексов в бензоле затруднена, так как сам $SnCl_4$, по некоторым данным, имеет в этом растворителе момент в 0,8—0,95 D ^{16, 17}.

2. π -Аллильные комплексы

Строение π -аллильных комплексов переходных металлов в настоящее время достаточно хорошо изучено^{222, 223}. Наибольшее количество данных по дипольным моментам имеется для *бис*-(аллилпалладийхлорида) $(C_3H_5PdCl)_2$ ^{224,225}, его металлильного $(C_4H_7PdCl)_2$ ²²⁶ и фенильного $(C_6H_5PdCl)_2$ ²²⁷ аналогов, и *бис*-(π -аллилникельгалогенидов) $(C_3H_5NiX)_2$ ^{228,229}. Участие π -электронов аллильного радикала в образовании подобных комплексов в настоящее время не вызывает сомнения^{230—233}: оно доказано при изучении ИК²³⁴ и ЯМР²³⁵ спектров аллильных комплексов хлорида палладия, рентгеноструктурными исследованиями^{236—238} и др.

Димерность рассматриваемых комплексов²²⁵ и данные рентгеноструктурного анализа^{236—238} дают возможность приписать комплексам этого типа строение (LXXIII) с μ -галоидными мостиками.

* В связи с этим интересны ранние работы Гельман^{202, 203}.



При строго плоскостном строении типа (LXXIII) дипольный момент должен быть близким к нулю. Исходя из этого предположения, Сыркин и сотр. считают, что отличная от нуля величина дипольного момента *бис*-(π -аллилпалладийхлорида) 2,23 D (для α -формы) и 3,4 D (для β -) принадлежит мономеру²²⁵. Однако авторы работы²²⁶ указывают, что величина момента 2,2 D , полученная для *бис*-(π -металлилпалладийхлорида), относится к димерной молекуле. Аналогичная точка зрения высказывается и в случае аллильных комплексов галогенидов никеля²²⁹: дипольный момент 1,62 D для *бис*-(π -аллилникельодида) и 1,31 D для *бис*-(π -аллилникельбромид) связывается с димерными молекулами, существующими в бензольном и циклогексановом растворах.

В связи с изложенным, естественно, возникает вопрос о причине полярности внешне симметричных димерных π -аллильных комплексов галогенидов металлов.

Предположение о донорно-акцепторном взаимодействии молекулы комплексов (LXXVII) с π -системой растворителя, которое может существенно повлиять на величину момента, в данном случае маловероятно, так как и в циклогексане дипольный момент подобного типа соединений значителен (например, для *бис*-(π -аллилникельодида) он равен 1,48 D ²²⁹). В этой связи Фишер считает, что для объяснения указанных выше величин дипольных моментов димерным молекулам π -аллилникельгалогенидов следует приписать строение (LXXIV), в котором галоидные мостики обуславливают изогнутость молекулы, нарушая ее симметричность²²⁹.

Аналогичные представления могут быть, видимо, распространены и на бутадиеновые комплексы хлоридов палладия и платины, строение которых мало изучено.

Определены также дипольные моменты ($\sim 3,5 D$) π -аллильных комплексов родия и палладия типа $[(\text{Э}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}_2\text{Мл}-\text{C}_4\text{H}_7]$, где $\text{Э}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ²³⁰.

В заключение уместно отметить, что установление структуры продуктов взаимодействия хлоридов металлов с аллильными углеводородами имеет существенное значение для выяснения механизмов окисления олефинов²⁴⁰ и для ряда полимеризационных процессов²³¹.

V. КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III—V ГРУПП С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Интерес к комплексам галогенидов металлов с ароматическими углеводородами возник в связи с изучением механизмов многочисленных каталитических реакций, протекающих с участием хлорида алюминия^{241,242} и галогенидов других металлов²⁴³.

Первостепенную роль в выяснении вопроса о существовании комплексов галогенидов металлов с ароматическими углеводородами и их природы сыграло определение дипольных моментов галогенидов в различных растворителях. Уже в первых работах Улихом и Нешпиталем было показано, что бромистый алюминий, практически неполярный в сероуг-

пероде, имеет высокий дипольный момент (4,9—5,2 D) в бензоле^{244,245}. Позже было установлено, что в ароматических растворителях (бензол, толуол, *p*-ксилол) дипольные моменты бромистого алюминия достигают величины порядка 5—6 D ²⁴⁸ в то время, как в циклогексане²⁴⁹, сероуглероде, бrome²⁴⁸, а также расплаве²⁴⁶, значения μ близки к нулю. Эти данные согласуются с представлением о димеризации $AlBr_3$ в этих растворителях. К такому же выводу приводят рентгеноструктурные²⁵⁰, электронографические^{251,252} и спектральные²⁵³ исследования.

Большие величины дипольных моментов бромистого алюминия в бензоле^{244—246,248}, естественно, поставили вопрос о причинах его полярности в неполярных растворителях.

Первую попытку объяснить этот факт сделали Улих и Нешпиталь, считавшие, что в бензольном растворе происходит диссоциация димерных молекул галогенидов алюминия, приводящая к появлению несимметричных мономеров $AlBr_3$ с искаженным под влиянием растворителя строением^{244, 245}. К аналогичной трактовке склонялись и при объяснении значительного дипольного момента иодистого алюминия²⁴⁶ и хлористого галлия²⁵⁴ в бензоле (2,5 и 3,05 D соответственно). В более поздних исследованиях^{246—248}, хотя и не отрицалась диссоциация димерных молекул галогенидов алюминия в бензоле, большие величины дипольных моментов связывались с возникновением комплексов мономерных молекул галлоидных солей с растворителем.

В пользу существования подобных комплексов свидетельствуют результаты физико-химического анализа системы $AlBr_3-C_6H_6$ ²²⁵, данные спектроскопических²⁵⁶, термохимических и электрохимических²⁴⁷ исследований.

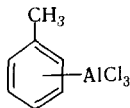
Высокие значения дипольных моментов треххлористой ($\sim 4,0 D$)^{257—259} и трехбромистой (3,28 D)²⁵⁹ сурьмы в бензоле также указывают на взаимодействие SbX_3 с растворителем, приводящее к образованию комплекса, обнаруженного также с помощью термического анализа²⁶⁰ и спектроскопически^{261, 262}.

Аналогичным образом, видимо, следует объяснить, полярность треххлористого таллия (3,93 D)²⁶³ и перхлората серебра (4,7 D)²⁶⁴ в бензоле, согласующуюся в последнем случае с существованием молекулярного соединения $AgClO_4 \cdot C_6H_6$ ²⁶⁵, а также появление отличных от нуля моментов у симметричной молекулы четыреххлористого олова в бензоле^{266,267} и комплекса $SnCl_4$ —нафталин²⁶⁸.

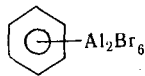
Весь изложенный материал не оставляет сомнений в способности ароматических углеводородов образовывать комплексы с галогенидами металлов.

Выяснение природы указанных комплексов было предметом многочисленных исследований^{241,269—271} и она стала понятной лишь сравнительно недавно²⁷¹.

Сейчас общепринято, что ароматические соединения образуют с галогенидами металлов π -комплексы за счет взаимодействия π -электронов ароматической системы и вакантных орбит металлов. Например, комплексу толуола с хлористым алюминием приписано строение (LXXV)²⁷⁰



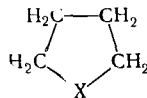
(LXXV)



(LXXVI)



(LXXVII)



(LXXVIII)

где $X=O, S$.

В связи с рассматриваемым вопросом, особенно интересными представляются исследования, недавно проведенные Роммом и Гурьяновой²⁷², которые показали, что в тщательно высушенном бензоле бромистый алюминий сохраняет димерное строение и его дипольный момент не превышает значения 1 *D*. Авторы считают, что π -комплекс бензола с бромистым алюминием имеет строение (LXXVI), а ранее полученные высокие значения дипольного момента AlBr_3 в ароматических растворителях связаны с возникновением тройного комплекса $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{HBr} \cdot n\text{Ar}$ ²⁷². Результаты этого исследования, хотя и не отрицают возможности возникновения π -комплексов галогенидов металлов и ароматических углеводов, заставляют критически рассмотреть ранее полученные величины дипольных моментов галогидных солей в ароматических растворителях¹⁶⁻¹⁷.

При определении дипольных моментов комплексов четыреххлористого олова с фураном и тиюфеном (LXXVII) было установлено, что как величина момента комплексного соединения, так и его увеличение при комплексообразовании значительно ниже, чем для насыщенных гетероциклов (LXXVIII)^{218,273}. Эти результаты привели к выводу, что тиюфен и фуран образуют со SnCl_4 π -комплексы (дипольный момент тиюфенового комплекса 1,73 *D*, фуранового 0,99 *D*), а тиюфан (5,0 *D*) и тетрагидрофуран (5,94 *D*) — комплексы с донорно-акцепторной связью за счет *p*-электронов атомов серы или кислорода²⁷³. В пользу высказанных соображений говорят также результаты исследования ИК спектров комплексов SnCl_4 с тиюфеном и тиюфаном²⁷⁴.

В связи с рассматриваемой проблемой обращает на себя внимание тот факт, что согласно диэлектрометрическим измерениям четыреххлористый титан не образует π -комплексов с бензолом²⁷⁵ и тиюфеном²⁷⁶. Однако данные термического анализа^{277,278}, результаты спектроскопических²⁷⁸ и магнитных (ЭПР)²⁷⁹ исследований показывают, что TiCl_4 образует π -комплексы с ароматическими системами, в том числе и с бензолом²⁷⁹. Поэтому следует иметь в виду, что в тех случаях, когда увеличение дипольного момента при переходе от лиганда к комплексу особенно мало ($< 0,5$ *D*), величина момента не может служить однозначным критерием отсутствия комплексообразования в системе. Только совокупность различных методов физико-химического эксперимента дает возможность судить о поведении соединений в растворе.

В заключение отметим, что не только галогениды металлов, но и ряд металлоорганических соединений способны образовывать π -комплексы с ароматическими углеводородами. К такому выводу приводят результаты работ Штрмейера, показывающие, что дипольный момент металлоорганических соединений в бензоле всегда завышен по сравнению с величиной, полученной при измерениях в гексане, гептане, сероуглероде и других индифферентных растворителях^{32,191,280,281}.

VI. ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ π , σ -КОМПЛЕКСЫ

В связи с быстрым развитием физико-химических и структурных исследований в области би- и полиметаллических π , σ -комплексов^{282,283} в последнее время стали изучать полярные свойства металлоорганических соединений, содержащих переходный (М) и непереходный (М') металлы.

Канн и Бигорнье^{284,285} определили дипольные моменты биметаллических карбонилов типа $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{MX}_3$, $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{MX}_3)_2$, $[(\text{CO})_4\text{FeM}'\text{X}_2]_2$, где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{OMe}$.

Исходя из полученных данных, детальных ИК спектроскопических исследований и предположения, что атом переходного металла в указанных комплексах электронейтрален, авторы помимо определения струк-

туры, уточнили природу $M-M'$ -связи и провели сопоставление ее со связью в комплексных соединениях $(CO)_4Fe-PR_3$.

На основании определения дипольных моментов²⁸⁶ недавно синтезированных²⁸⁷ карбонил- π -циклопентадиенилов: общей формулы $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_nSnX_{4-n}$, где $X=Hal, Alk, Ar$, были сделаны выводы о монотонном увеличении момента с ростом объема X и обсуждено влияние природы заместителя на полярность фрагмента $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]-Sn$. Указанный рост величин дипольного момента, видимо, связан с приближением угла $Fe-Sn-Fe$ к правильно-тетраэдрическому (согласно рентгеноструктурным исследованиям²⁸³⁻²⁹¹ этот угол в твердом состоянии равен $124-126^\circ$).

* * *

В последнее время появились новые данные по изучению строения π -комплексов методом дипольных моментов. Величина $\mu=1 D$ позволяет приписать *цис*-структуру пентакарбонилдициклопентадиенилванадию $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ ²⁹²; *транс*-конфигурация должна быть бездипольной. Центросимметричная структура согласуется с незначительной величиной момента димера дициклопентадиенилплатины — $[Pt(C_5H_5)_2]_2$ ²⁹³.

Методом дипольных моментов доказано, что монокарбонилы²⁹⁴ и моонитрозилы²⁹⁵ одно- и трехвалентного родия общей формулы $MX(CO)_L_2$ и $MX_3(\bar{O})L_2$ (где $X=Cl, Br, I, CNS; L=PR_3, AsR_3$) имеют *транс*-строение. Аналогичные же комплексы рутения удается выделить в виде *цис*- и *транс*-изомеров²⁹⁶.

Для дикарбонилфосфиновых комплексов $MX_2(CO)_2(PR_3)_2$, ($M=Fe, Ru, Os$) характерно *транс*-расположение PR_3 -групп и *цис*-галогенов²⁹⁷, а для $[PtX_2CO(PR_3)]$ — только *цис*-структура²⁹⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Fischer, H. Werner, Metall-Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden, Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
2. F. Hein, Wissenschaft und Fortschritt, H. 2, 1963.
3. Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейса, «Мир», М., 1964.
4. M. Rosenblum, Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene, Part I, J. Wiley and Sons, N. Y.—L., 1965.
5. М. Е. Дяткина, Усп. химии, 27, 59 (1958).
6. Дж. Уилкинсон, Ф. А. Котон, Там же, 31, 838 (1962).
7. H. P. Fritz, Infrared and Raman Spectral Studies of — Complexes Formed between Metals and C_nH_n -Rings; in «Adv. in organometal Chem.», Ed. F. G. A. Stone, R. West, vol. I, 1964.
8. A. Almennigen, O. Bastiansen, A. Haaland, H. M. Seip, Angew. Chem., 77, 877 (1965).
9. Е. В. Абель, Усп. химии, 34, 1127 (1965).
10. М. А. Беннет, Там же, 35, 303 (1966).
11. Л. В. Вилков, Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Ж. структ. химии, 8, 786 (1967).
12. О. В. Старовский, Ю. Т. Стручков, в сб. Итоги науки, Кристаллохимия, Изд. ВИНТИ, М., 1967, 104.
13. Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963.
14. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966.
15. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гилинская, Кристаллохимия, ВИНТИ, Изд. АН СССР, М., 1966.
16. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Ю. Б. Клетеник, Справочник по дипольным моментам, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1961; Изд. 2, «Высшая школа», М., 1965.
17. A. L. McClellan, Tables of experimental dipole moments, San Francisco, 1963.
18. Г. Ф. Смайтс, в кн. Физические методы органической химии, под ред. А. Вайсбергер, т. 3, ИЛ, М., 1954.
19. J. W. Smith, Electric Dipole Moments, Butterworths, London, 1955.
20. C. P. Smyth, Dielectric Behaviour and Structure, Inc. New York, 1955.
21. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», Л., 1968.
22. О. А. Осипов, В. А. Артемова, ДАН, 133, 166 (1960).
23. О. А. Осипов, Полярные свойства координационных соединений и растворов, Ростов-на-Дону, 1963.

24. О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, *Ж. структ. химии*, **8**, 913 (1967).
25. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whitig, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952).
26. T. A. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **168**, 1039 (1951).
27. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, *ДАН*, **128**, 1234 (1959); **133**, 141 (1960); *Ж. структ. химии*, **7**, 132 (1966).
28. G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1970 (1954).
29. E. Weiss, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **287**, 236 (1956).
30. M. Aroney, R. J. W. Le Fevre, R. M. Somasundaram, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1912.
31. E. O. Fischer, S. Schreiner, *Ber.*, **92**, 938 (1959).
32. W. Strohmeier, D. Hobe, *Ztschr. Electrochem.*, **64**, 945 (1960).
33. L. D. Dave, D. F. Evans, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3684.
34. H. P. Fritz, S. Schreiner, *Ber.*, **93**, 1171 (1960).
35. E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Ber.*, **92**, 482 (1959).
36. E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 181 (1966).
37. E. O. Fischer, Y. Hristidy, *Naturforsch.*, **17B**, 275 (1962).
38. E. O. Fischer, A. Treiber, *Ber.*, **94**, 2193 (1961).
39. E. O. Fischer, Y. Hristidy, *Ber.*, **95**, 253 (1962).
40. E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **75**, 94 (1963).
41. E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Ber.*, **99**, 2905 (1966).
42. E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. chem.*, **6**, 141 (1966).
43. М. М. Якшин, В. М. Езучевская, *Ж. неорг. химии*, **2**, 555 (1957).
44. H. P. Fritz, E. O. Fischer, *Ber.*, **92**, 780 (1959).
45. H. P. Fritz, K. K. Schwarzhaus, *Ber.*, **97**, 1390 (1964).
46. E. O. Fischer, H. P. Hofmann, A. Treiber, *Naturforsch.*, **14B**, 599 (1959).
47. T. S. Piper, O. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 32 (1956); **3**, 104 (1956).
48. A. Almenningen, O. Bastiansen, A. Haaland, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3434 (1964).
49. H. P. Fritz, D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 501 (1966).
50. R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5263 (1959).
51. G. Engebretson, R. E. Rundle, *Там же*, **85**, 481 (1963).
52. H. H. Richmond, H. Freiser, *Там же*, **77**, 2022 (1955).
53. A. D. Semenov, J. D. Roberts, *Там же*, **79**, 2741 (1957).
54. K. Schögl, *Ost. Chem. Ztschr.*, **166**, 406 (1961).
55. R. Riemschneider, W. Wucherpfennig, *Naturforsch.*, **21b**, 929 (1966).
56. Ю. Т. Стручков, *ДАН*, **110**, 67 (1956).
57. Ю. Т. Стручков, *ЖОХ*, **27**, 2039 (1957).
58. J. Trotter, *Acta Cryst.*, **11**, 355 (1958).
59. H. P. Fritz, O. G. Kreitter, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 198 (1965).
60. А. Н. Несмеянов, В. Н. Дрозд, В. А. Сазонова, *ДАН*, **154**, 158 (1964).
61. А. Н. Несмеянов, В. Н. Дрозд, В. А. Сазонова, *Изв. АН СССР, ОХН* **1963**, 667.
62. З. Л. Калуски, Ю. Т. Стручков, *Ж. структ. химии*, **6**, 745 (1965).
63. З. Л. Калуски, Ю. Г. Стручков, *Там же*, **6**, 921 (1965).
64. З. Л. Калуски, Р. Н. Авоян, Ю. Т. Стручков, *Там же*, **7**, 131 (1966).
65. О. В. Старовский, Ю. Т. Стручков, *Там же*, **2**, 612 (1961).
66. E. O. Fischer, W. Fellmann, G. E. Herberich, *Ber.*, **95**, 2254 (1962).
67. H. P. Fritz, H. J. Keller, *Ber.*, **95**, 2259 (1962).
68. О. В. Старовский, Ю. Т. Стручков, *Ж. структ. химии*, **5**, 144 (1964).
69. О. В. Старовский, Ю. Т. Стручков, *Там же*, **6**, 248 (1965).
70. E. O. Fischer, W. Hafner, *Naturforsch.*, **10B**, 665 (1955).
71. E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Angew. chem.*, **73**, 353 (1961).
72. G. Hüttner, E. O. Fischer, Ch. Elchenbroich, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 330 (1965).
73. E. O. Fischer, H. H. Linder, *Там же*, **2**, 222 (1964).
74. E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *Там же*, **6**, 53 (1966).
75. B. J. Nicholson, H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.*, **9**, 461 (1965).
76. E. O. Fischer, H. Werner, *Ber.*, **92**, 1423 (1959).
77. E. O. Fischer, J. Müller, *Naturforsch.*, **18B**, 1137 (1963).
78. E. O. Fischer, J. Müller, *Там же*, **16B**, 353 (1961).
79. G. N. Schrauzer, H. Thyret, *Там же*, **16B**, 353 (1961).
80. G. N. Schrauzer, H. Thyret, *Там же*, **17B**, 73 (1962).
81. G. N. Schrauzer, *Ber.*, **94**, 642 (1961).
82. B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, (L), **1960**, 247.
83. E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Ber.*, **98**, 2451 (1963).

84. E. O. Fischer, J. Müller, J. Organomet. Chem., **1**, 464 (1964).
85. J. W. Cable, R. K. Sheline, Chem. Rev., **56**, 1 (1956).
86. К. Н. Анисимов, А. А. Иогансон, Н. Е. Колобова, Усп. химии, **37**, 380 (1968).
87. L. E. Sutton, J. B. Bentley, Nature, **130**, 314 (1932).
88. L. E. Sutton, R. G. New, J. B. Bentley, J. Chem. Soc., **1933**, 652.
89. см.¹³, стр. 313.
90. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1986.
91. см.¹⁴, стр. 241.
92. E. Bergmann, L. Engel, Ztscher. phys., **32**, 507 (1931); Ztscher. Electrochem., **37**, 563 (1931); Ztscher. phys. Chem., **13**, 262 (1931).
93. W. Graffunder, E. Haymann, Ztschr. phys. Chem., **15**, 377 (1932).
94. H. Stammreich, J. Chem. Phys., **30**, 856 (1959).
95. R. V. G. Ewens, M. W. Lister, Trans. Faraday Soc., **35**, 681 (1939).
96. E. Weiss, Ztschr. anorg. allg. chem., **287**, 223 (1956).
97. W. D. Horricks, E. N. D. Carlo, J. Phys. Chem., **66**, 187 (1962).
98. J. L. Leadbetter, J. E. Spice, Canad. J. Chem., **37**, 1923 (1959).
99. A. Hanson, Acta Cryst., **15**, 930 (1962).
100. J. Donohue, A. Caron, Там же, **17**, 663 (1964).
101. W. Hieber, y. Wagner, Naturforsch., **13 B**, 339 (1958).
102. W. Hieber, G. Wagner, Lieb. Ann., **618**, 24 (1958).
103. W. Beck, W. Hieber, H. Tengler, Ber., **94**, 862 (1961).
104. J. Chatt, A. B. Williams, J. Chem. Soc., **1951**, 3061.
105. J. Chatt, F. A. Hart, Там же, **1960**, 1378.
106. G. Kresze, U. Uhlich, Ber., **92**, 1048 (1959).
107. J. Chatt, F. A. Hart, Chem. a. Ind., **1958**, 1474.
108. M. Bigorgne, C. Messier, J. Organomet. Chem., **2**, 79 (1964).
109. J. Chatt, F. A. Hart, J. Chem. Soc., **1965**, 812.
110. W. Hieber, H. Tengler, Ztschr. anorg. allg. Chem., **318**, 136 (1962).
111. J. Chatt, N. P. Jonson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1964**, 1662.
112. A. Angelich, F. Basolo, A. J. Roe, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2215, (1963).
113. W. Strohmeier, W. Langhäuser, Ztschr. Phys. Chem., **28**, 268 (1961).
114. J. Chatt, H. R. Watson, J. Chem. Soc., **1961**, 4980.
115. W. Strohmeier, H. Hellmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **68**, 481 (1964).
116. B. P. Kahn, M. Bigorgne, C. r. **261**, 2483 (1965).
117. W. Hieber, W. Freyer, Ber., **92**, 1765 (1959).
118. F. A. Cotton, R. V. Parish, J. Chem. Soc., **1960**, 1440.
119. W. Hieber, F. Faulhaber, F. Theubert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **314**, 125 (1962).
120. W. Hieber, M. Höfler, Ber., **98**, 311 (1965).
121. W. Hieber, J. Muschi, Ber., **98**, 3931 (1965).
122. W. Hieber, H. Duchatsch, Ber., **98**, 2530 (1965).
123. W. Beck, H. Hieber, H. Teugler, Naturforsch., **16b**, 68 (1961).
124. W. Hieber, R. Kramolowsky, Ztschr. anorg. allg. Chem., **321**, 94 (1963).
125. W. Hieber, K. Heinicke, Там же, **316**, 305 (1962).
126. J. Chatt, N. P. Johnson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1964**, 1625.
127. L. Vilarino, Там же, **1957**, 2287.
128. M. Freni, D. Guisto, V. Valenti, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 755, 2635 (1965).
129. T. Kruck, M. Hoack, Ber., **97**, 1693 (1964).
130. B. L. Booth, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 157.
131. U. Satorelli, F. Canziani, F. Zungales, Inorg. Chem., **5**, 2233 (1966).
132. H. Behrens, E. Lindner, J. Rosenfeld, Ber., **99**, 2745 (1966).
133. H. Bheilen, A. Gruhl, G. Hessling, O. Prengle, Ann., **482**, 161 (1930).
134. B. F. Hallam, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1958**, 642.
135. H. D. Mudroch, E. Weiss, Helv. chim. acta, **45**, 1156 (1962).
136. R. Rettit, G. F. Emerson, Diene-Iron-Carbonile Complexes and Related Species in «Adv. in organometal. Chem.» vol. I. Ed. A. Stone, R. West, N. Y., 1964.
137. M. R. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1959**, 3753.
138. O. S. Mils, G. Robinson, Proc. Chem. Soc., **1960**, 421.
139. E. O. Fischer, W. Fröhlich, Ber., **92**, 2995 (1959).
140. M. A. Benet, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1959**, 1516.
141. R. W. King, T. A. Manuel, F. G. A. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 233 (1961).
142. E. O. Fischer, C. Palm, H. P. Fritz, Ber., **92**, 2645 (1959).
143. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 366 (1960).
144. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, Там же, **82**, 6240 (1960).
145. R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1961**, 594.
146. E. Weiss, W. Hübel, Ber., **95**, 1186 (1962).

147. E. D. Bergmann, E. Fischer, *Bull. soc. chim. France*, **17**, 1084 (1950).
148. E. Weiss, R. G. Merenyi, W. Hübel, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 407.
149. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 989.
150. E. Weiss, R. G. Merenyi, W. Hübel, *Ber.*, **95**, 1170 (1962).
151. E. Weiss, W. Hübel *Ber.*, **95**, 1179 (1962).
152. F. A. Cotton, J. R. Leto, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1952.
153. J. R. Leto, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2970 (1959).
154. G. G. Summer, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta cryst.*, **17**, 732 (1964).
155. A. G. Osborne, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 634.
156. L. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller, D. J. Ware, F. Numan, *Nature*, **207**, 142 (1965).
157. D. J. Parker, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 695.
158. L. F. Dahl, E. Ishichi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1750 (1957).
159. L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta cryst.*, **16**, 419 (1963).
160. W. Hieber, W. Beck, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **305**, 241 (1960).
161. W. Hieber, H. Bentner, *Там же*, **305**, 265 (1960).
162. W. Hieber, H. Bentner, *Там же*, **317**, 63 (1962).
163. R. G. Hayter, *Inorg. Chem.*, **3**, 711 (1964).
164. W. Hieber, G. Neurmair, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **342**, 93 (1966).
165. W. Hieber, W. Beck, *Там же*, **305**, 274 (1960).
166. J. Chatt, D. A. Thornton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1005.
167. J. Chatt, D. A. Thornton, *Там же*, **1964**, 2713.
168. H. Bock, H. tom Dieck, *Ber.*, **99**, 213 (1966).
169. L. F. Dahl, Wei Chin Hsuan, *Inorg. Chem.*, **2**, 328 (1963).
170. E. O. Fischer, P. Kuzel, H. P. Fritz, *Naturforsch.*, **16B**, 138 (1961).
171. E. O. Fischer, Ch. Palm, *Там же*, **14B**, 598 (1959).
172. E. O. Fischer, Ch. Palm, *Ber.*, **91**, 1725 (1958).
173. E. O. Fischer, H. Schuster, W. K. Bitter, *Naturforsch.*, **18B**, 429 (1963).
174. E. O. Fischer, K. Bitter, *Там же*, **17B**, 274 (1962).
175. E. Weiss, W. Hubel, R. Merenyi, *Ber.*, **95**, 1155 (1962).
176. R. D. Fischer, A. Vogler, R. Noack, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 135 (1967).
177. R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4290.
178. W. Strohmeier, J. F. Gutenberger, *Ber.*, **96**, 2112 (1963).
179. W. Reppe, H. Vetter, *Ann.*, **582**, 133 (1953).
180. W. Hübel, E. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 250 (1959).
181. A. A. Hock, O. S. Mills, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 233; *Acta Cryst.*, **14**, 139 (1961).
182. См.¹⁵, стр. 34.
183. L. F. Dahl, R. J. Doedens, W. Hubel, J. Nielscu, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 446 (1966).
184. E. O. Fischer, K. S. Brenner, *Naturforsch.*, **17B**, 774 (1962).
185. W. Strohmeier, K. H. Miltenberger, *Ztschr. phys. Chem. (N. F.)*, **17**, 274 (1958).
186. E. O. Fischer, A. Wirz Müller, *Naturforsch.*, **12B**, 737 (1957).
187. E. O. Fischer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 268 (1958).
188. M. R. H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 454.
189. E. O. Fischer, H. Ulm, *Ber.*, **94**, 2413 (1961).
190. G. R. Dobson, J. W. Stolz, R. K. Sheline, *Adv. in inorg. chem. a. Radiochem.*, **8**, 1 (1966).
191. W. Strohmeier, H. Hellmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 190 (1963).
192. W. Strohmeier, H. Hellmann, *Ber.*, **96**, 2859 (1963).
193. E. W. Randel, L. E. Sutton, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 63.
194. W. Strohmeier, H. Hellmann, *Ber.*, **97**, 1877 (1964).
195. B. R. Willeford, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 109 (1965).
196. K. Ofele, *Ber.*, **99**, 1732 (1966).
197. W. Strohmeier, H. Hellmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 178 (1965).
198. J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2039.
199. J. Chatt, R. G. Wilkins, *Там же*, **1952**, 2622.
200. А. И. Шидловская, Я. К. Сыркин, *ДАН*, **55**, 231 (1947).
201. К. А. Jensen, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **229**, 225 (1936).
202. А. Д. Гельман, *ДАН*, **24**, 549 (1939).
203. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 85.
204. J. N. Demsey, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4984 (1955).
205. См.¹⁵, стр. 79.
206. J. A. Wunderlich, D. P. Mellor, *Acta cryst.*, **8**, 57 (1955).
207. J. Chatt, *Nature*, **165**, 637 (1950).
208. Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1948**, 69.
209. J. R. Doyle, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3963 (1956).

210. K. A. Hofmann, J. Harbutt, Ber., **41**, 1625 (1908).
211. K. A. Jensen, Acta chem. scand., **7**, 868 (1953).
212. H. P. Fritz, H. Keller, Ber., **95**, 158 (1962).
213. N. S. Baenziger, R. C. Medrud, J. R. Doyle, Acta cryst., **18**, 237 (1965).
214. N. S. Baenziger, G. F. Richards, J. R. Doyle, Там же, **18**, 924 (1965).
215. J. A. Ibers, R. G. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **84**, 495 (1962).
216. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаев, В. Н. Караваева, Высокомол. соед., **1**, 582 (1959).
217. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», М., 1966.
218. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ЖОХ, **32**, 317 (1962).
219. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. Д. Кочешков, Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 109.
220. Д. С. Быстров, А. Н. Теренин, Опт. и спектр., **3**, 480 (1957).
221. И. П. Гольдштейн, Н. Х. Файзи, Н. А. Словохотова, Е. Н. Гурьянова, И. М. Викторова, К. А. Кочешков, ДАН, **138**, 839 (1961).
222. M. L. H. Green, P. L. J. Nady, Adv. Organomet. Chem., **2**, 325 (1964).
223. М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, Усп. химии, **36**, 1159 (1967).
224. J. Smidt, W. Haefner, Angew. Chem., **71**, 284 (1959).
225. И. И. Моисеев, Е. А. Федоровская, Я. К. Сыркин, Ж. неорг. химии, **4**, 2641 (1959).
226. R. Hüttel, J. Kratzer, Angew. Chem., **71**, 456 (1959).
227. R. Hüttel, R. Bechter, Там же.
228. E. O. Fischer, G. Burger, Naturforsch., **16B**, 77 (1961).
229. E. O. Fischer, G. Burger, Ber., **94**, 2409 (1961).
230. W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettertes, B. W. Howk, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1691 (1961).
231. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, Angew. Chem., **78**, 157 (1966).
232. M. R. H. Green, L. J. Nagy, Allyl-metall Komplexe, in «Adv. in Organometal Chem.», Ed. A. Stone, R. West, N. Y., 1964, стр. 325.
233. H. D. Dehm, J. C. W. Chien, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4129 (1960).
234. H. P. Fritz, Ber., **94**, 127 (1961).
235. J. M. Rowe, Proc. Chem. Soc. (L.), **1962**, 66.
236. В. Ф. Левдик, М. А. Порай-Кошиц, Ж. структ. химии, **3**, 472 (1962).
237. W. E. Oberhansli, R. F. Dahl, J. Organomet. Chem., **3**, 43 (1965).
238. A. E. Smith, Acta cryst., **18**, 331 (1963).
239. H. C. Volger, K. Vrieze, J. Organomet. chem., **9**, 527 (1967).
240. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, ДАН, **166**, 370 (1966).
241. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, М., 1949.
242. G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related reactions, N. Y.—L., 1963.
243. Л. С. Бреслер, Усп. химии, **34**, 895 (1965).
244. H. Ulich, W. Nespital, Ztschr. Electrochem., **37**, 559 (1931).
245. W. Nespital, Ztschr. phys. Chem., **B16**, 153 (1932).
246. И. А. Шека, В кн. Работы по химии растворов и комплексных соединений, Изд. АН Укр. ССР, 1954, стр. 73.
247. В. А. Плотников, Работы по химии растворов и комплексных соединений, Изд. АН Укр. ССР, **1959**, стр. 3.
248. В. А. Плотников, И. А. Шека, З. А. Янкелевич, Зап. инст. химии АН УССР, **4**, 382 (1938); ЖОХ, **9**, 868 (1939).
249. F. Fairbrother, J. Chem. Soc., **1943**, 503.
250. W. E. Loschkarow, Ztschr. anorg. allg. Chem., **193**, 270 (1930).
251. K. J. Palmer, N. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1852 (1938).
252. R. R. Harris, R. E. Wood, H. R. Ritter, Там же, **73**, 3151 (1951).
253. H. Gerding, E. Smit, Ztschr. phys. Chem., **50**, 171 (1941).
254. H. Ulich, G. Heine, Там же, **49**, 284 (1941).
255. В. А. Плотников, Н. А. Грацианский, ЖОХ, **9**, 1057 (1939).
256. А. Н. Теренин, Усп. химии, **24**, 149 (1955).
257. E. Bergmann, L. Engel, Ztschr. phys. Chem., **32**, 507 (1931).
258. J. W. Smith, Proc. Roy. Soc. (L.), **A136**, 256 (1932).
259. M. G. Malone, A. F. Ferguson, J. Chem. Phys., **2**, 99 (1934).
260. Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО, **43**, 393 (1911).
261. Ш. Ш. Раскин, ДАН, **100**, 485 (1955).
262. L. W. Daasch, J. Chem. Phys., **28**, 1005 (1958).
263. И. А. Шека, ЖОХ, **25**, 2401 (1955).
264. J. W. Williams, R. J. Allgeiger, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2416 (1927).
265. R. E. Rundle, J. H. Goring, Там же, **72**, 5337 (1950).
266. A. R. Tourky, H. A. Rizk, J. Phys. Chem., **61**, 231 (1957).
267. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочешков, ДАН, **136**, 1079 (1960).

268. H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 1 (1954).
269. H. C. Brown, J. D. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3570 (1952).
270. H. C. Brown, W. J. Wallace, Там же, **75**, 6265 (1953).
271. H. C. Brown, W. J. Wallace, Там же, 6268 (1953).
272. И. П. Ромм, Б. Н. Гурьянова, *ЖОХ*, **36**, 393 (1966).
273. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, *ДАН*, **144**, 569 (1962).
274. И. П. Гольдштейн, З. Ф. Ильичева, Н. А. Словохотова, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, *ДАН*, **144**, 788 (1962).
275. J. Lescomte, *Bull. soc. chim. France*, **92**, 423 (1946).
276. Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, *Ж. структ. химии*, **6**, 859 (1965).
277. N. A. Puschin, *Lieb. Ann.*, **551**, 259 (1942).
278. H. L. Krauss, H. Huttman, *Naturforsch.*, **18B**, 976 (1963).
279. H. L. Krauss, H. Huttman, H. Deifner, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **341**, 164 (1965).
280. W. Strohmeier, K. Nutzel, *Electrochem.*, **59**, 538 (1955).
281. W. Strohmeier, К. Н. Нумренер, Там же, **61**, 1010 (1957).
282. Дж. Льюис, *Усп. химии*, **36**, 847 (1967).
283. Б. П. Бирюков, О. П. Солодова, Ю. Т. Стручков, *Ж. структ. химии*, **9**, 228 (1968).
284. O. Kahn, M. Bigorgne, *C. r.*, **263**, 973 (1966).
285. O. Kahn, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 127 (1967).
286. А. Н. Несмеянов, М. Г. Коган, Ю. В. Колодяжный, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, В. В. Скрипкин, *Материалы Всес. конф. по дипольным моментам и строению молекул*, Ростов-на-Дону, 1967, стр. 51.
287. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **7**, 1966, 1292.
288. M. A. Bush, P. Woodward, *Chem. Comm.*, **1967**, 166.
289. Б. П. Бирюков, К. Н. Анисимов, Ю. Т. Стручков, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, *Ж. структ. химии*, **8**, 556 (1967).
290. В. Р. Biryukov, Yu. T. Strychkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, V. V. Skripkin, *Chem. Comm.*, **1967**, 750.
291. Y. E. O'Connor, E. R. Conrey, *Inorg. Chem.*, **6**, 968 (1967).
292. E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.*, **79**, 537 (1967).
293. E. O. Fischer, H. Schuster-Woldan, *Ber.*, **100**, 705 (1966).
294. J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (10 A), **1966**, 1437.
295. J. Chatt, B. L. Shaw, Там же, (12 A), **1966**, 1811.
296. J. M. Jenkins, M. S. Lupin, B. L. Shaw, Там же, (12 A), **1966**, 1787.
297. W. Hieber, V. Frey, P. John, *Ber.*, **100**, 1961 (1966).
298. A. C. Smithies, M. Ruchek, M. Orchin, *J. Organomet. chem.*, **12**, 199 (1967).

Ростовский-на-Дону
государственный университет