

УДК 547.402 : 547.482

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОБАЛЬТОЦЕНА И НИКЕЛЕЦЕНА

Е. В. Леонова и Н. С. Кочеткова

Настоящий обзор посвящен сравнительной химической характеристике металлоценов, содержащих металлы третьего периода восьмой группы периодической системы, главным образом кобальтоцена, никелецена и их производных. Выявлены общие черты и различия в их химических свойствах. Обсуждается способность кобальтоцена и никелецена образовывать комплексы с электроноакцепторами.

Библиография — 200 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	615
II. Реакция замещения у атомов углерода кобальтоцена и никелецена	616
III. Реакции в боковой цепи в замещенных солях кобальтициния	617
IV. Реакции присоединения к циклопентадиенильному (ЦП) лиганду кобальтоцена и никелецена	618
V. Реакция обмена лигандов в кобальтоцене и никелецене	629
VI. Электронодонорные свойства кобальтоцена и никелецена	636

I. ВВЕДЕНИЕ

π -Комплексы сэндвичевой структуры, первым представителем которых был ферроцен, явились поистине неисчерпаемым кладом интересных проблем и загадок для целого поколения исследователей. Однотипность строения и сходные принципы образования химической связи металл — циклопентадиенильный (ЦП) лиганд обуславливают подобие физико-химических свойств металлоценов. Однако природа центрального атома металла существенным образом должна влиять на характер связи металл — лиганд, изменяя соответствующим образом свойства «сэндвича».

В 3-ем периоде VIII группы периодической таблицы Менделеева находятся три элемента, Fe, Co, Ni, каждый из которых образует соответствующее соединение «сэндвичевого» типа. Интересна трансформация физико-химических свойств указанных комплексов при переходе от атома железа к атому никеля. В связи с большим количеством обзоров и монографий по химии ферроцена и других π -комплексов сэндвичевой структуры¹⁻¹⁰, настоящий обзор коснется, в основном, экспериментальных работ по химии никелецена, кобальтоцена и его катиона (до 1972 г.), при этом химические свойства ферроцена будут рассматриваться только в целях сравнения.

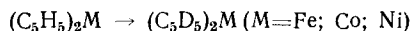
В обзоре не содержится обсуждения каталитических свойств упомянутых металлоценов и других возможностей применения этих комплексов.

II. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМОВ УГЛЕРОДА КОБАЛЬТОЦЕНА И НИКЕЛЕЦЕНА

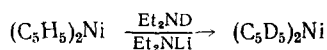
Одним из простых химических методов доказательства небензойдной ароматической природы металлоцена является отсутствие реакций с малеиновым ангидридом по типу реакции Дильса — Альдера и реакций с хлористым железом, а также устойчивость этих соединений к гидролизующим реагентам. Другой важный химический признак этой ароматической системы — способность ее вступать в реакции замещения.

Известно, что ни кобальтоцен, ни никелецен не образуют с FeCl_2 ферроцена¹¹. Кроме того, никелецен не разрушается водой, а кобальтоцен переходит в устойчивый катион кобальтициния¹¹.

Однако, если для ферроцена характерны реакции электрофильного замещения¹⁻¹⁰, то все попытки ацилирования, арилирования, металлизации никелецена¹⁰, а также сульфирования, нитрования, ацилирования и арилирования пикрата кобальтициния¹⁰ в условиях, близких к аналогичным превращениям ферроцена, были безуспешны. Единственной известной к настоящему времени реакцией замещения атомов водорода ЦП-колец катиона кобальтициния и никелецена является протофильная реакция изотопного обмена водорода¹²:

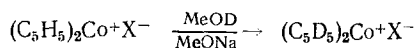


При обработке никелецена N-дейтерий диэтиламино в присутствии диэтиламида лития происходит изотопный обмен водорода в ЦП кольцах никелецена^{13, 14}. Скорость изотопного обмена водорода никелецена зависит от концентрации диэтиламида лития, и при концентрации 0,09 *N* в растворе N-дейтерированного диэтиламина при 25° константа скорости изотопного обмена равна $6 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹.



Следует отметить, что протофильный изотопный обмен водорода в ферроцене осуществлен в более жестких условиях — в жидком аммиаке в присутствии амида калия¹⁵. Константа скорости замещения дейтерия в дейтероферроцене на против в 0,02 *N* растворе амида калия в жидком аммиаке при 13° составляет $9 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹. В тех же условиях константа скорости обмена дейтерия в бензоле равна $3 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Из приведенных данных следует, что в ферроцене и бензоле атомы водорода обладают значительно меньшей протофильной подвижностью, чем в никелецене¹².

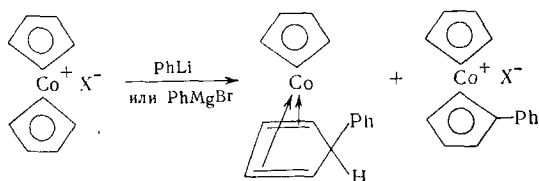
Была изучена также кинетика реакции изотопного обмена водорода гидроокиси кобальтициния с 10%-ным раствором метилата натрия в О-дейтерометаноле при 50° и установлено, что константа скорости этой реакции равна $6,4 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹¹⁶. Глубина обмена составляет 80—90% от равновесной величины:



Тот факт, что имела место реакция замещения, а не присоединения, вытекает из сопоставления ПМР- и ИК-спектров исходного и дейтерированного соединений. В спектре ПМР в обоих случаях наблюдается синглет с δ 5,85 м. д., при этом ИК-спектры дейтерированного и исходного соединений весьма сходны¹⁶.

Показано также, что при реакции с фениллитием или с фенилмагнибромидом соли кобальтициния образуют, наряду с продуктами при-

соединения, некоторое количество фенилсодержащего продукта замещения¹⁷:



Другие кобальтсодержащие металлоцены проявляют химические свойства ароматических систем. К этим соединениям относятся циклопентадиенил-(тетрафенилциклобутадиил)кобальт^{18, 19} и его незамещенный аналог²⁰. Если реакция ацилирования этих соединений протекает с низким выходом (менее 1%^{18, 19} и 5%²⁰, соответственно), то меркурирование²⁰, реакции Манниха и Вильсмейера²⁰, а также литирование²⁰ идут легко. Следует отметить, что в случае $C_5H_5CoC_4H_4$ замещение проходит преимущественно в циклобутадиильное кольцо²⁰.

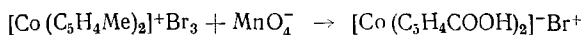
В рассмотренных соединениях реализуется конфигурация криптона. Существуют аналогичные никельорганические соединения, в частности (циклопентадиенил- R_3 -циклопропенил)никель. Трехчленное кольцо может содержать как ароматические²¹, так и алифатические заместители²². Известно рентгеноструктурное исследование соединения $C_5H_5Ni(C_3Ph_3)$ ²³. Возможно, что эти соединения, подобно кобальтсодержащим металлоценам, будут склонны к реакциям электрофильного замещения.

III. РЕАКЦИИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ В ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЯХ КОБАЛЬТИЦИНИЯ

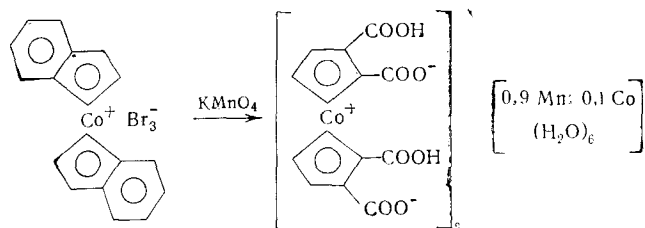
Возможность проведения реакций в боковой цепи замещенных металлоценов (кобальтоцена и никелецена) при прочих равных условиях обусловлена, прежде всего, степенью прочности связи металл — кольцо. Известна способность никелецена легко вступать в реакции обмена лигандами. В то же время катион и дикатион никелецена чрезвычайно лабильны и легко разрушаются под действием кислорода воздуха. Что касается катиона кобальтициния, то между $(C_5H_5)_2CoClO_4$ и $^{60}Co(ClO_4)_2$ отсутствует обмен лигандами в водном растворе при pH 1,99²⁴.

Катион кобальтициния не разрушается от действия концентрированных серной и азотной кислот^{25, 26} и не озонируется при многочасовом пропускании озона через его раствор в уксусной кислоте²⁷. Эти обстоятельства позволили провести серию превращений в боковой цепи замещенного иона кобальтициния. Для катиона и дикатиона никелецена подобных превращений неизвестно.

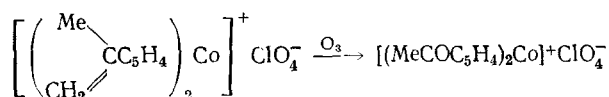
Пербромид 1,1'-диметилкобальтициния был окислен при 100° водно-щелочным раствором перманганата калия²⁸:



Образовавшаяся при этом дикарбоновая кислота была выделена в виде бромида. Аналогичная реакция проведена с пербромидом бис-(инденил)кобальта (III). 1,2,1',2'-тетракарбоксикобальтициний получен в виде смешанной соли:



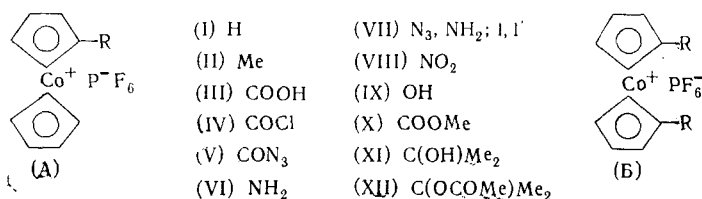
Проведена реакция озонирования соли 1,1'-диизопропенилкобальтициния²⁹:



1,1'-Диацетилкобальтициний был охарактеризован в виде рейнеката и тетрафенилбората.

В работе³⁰ смесь солей кобальтициния (Iа), метил-(IIА) и 1,1'-диметилкобальтициния (IIБ) была окислена щелочным раствором перманганата натрия до соответствующих карбоновых кислот (III, А, Б). Карбоксильная группа далее переведена в хлорангидрид (IV, А, Б), эфир, амид и, наконец, в азид кислоты (VА, Б). В результате перегруппировки Курциуса из азиды был получен амин (VIА, Б) и 1-амино-1'-азид (VII, Б). Подобные превращения известны в ферроценовом ряду³¹. Однако в противоположность ферроцениламину соль аминокобальтициния может быть окислена до нитропроизводного (VIII, А)³⁰. Кроме того, соль аминокобальтициния вступает в реакцию диазотирования и азосочетания³⁰. Аминоферроцен при этом превращается в соответствующие арилферроцены¹.

Взаимодействие гексафторфосфата кобальтицинийдикарбоновой кислоты со спиртом в кислой среде приводит к соответствующему эфиру (X, Б)³⁰. Кроме того, исходя из гексафторфосфата 1,1'-диизопропилкобальтициния был получен гексафторфосфат 1,1'-ди-(α -окси- α -метилэтил)кобальтициния (XI, Б)³², а также диацетат последнего (XII, Б)³²:



ИК-спектры монопроизводных солей кобальтициния с заместителями COOH, CON₃, NO₂, не содержат частот в области 1000 и 1100 см⁻¹³⁰, в то время как гомоаннулярные гомологи солей кобальтициния содержат частоты в этой области, проявляя при этом сходство с производными ряда ферроцена³³.

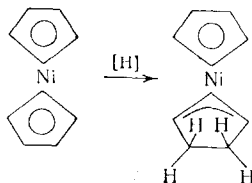
IV. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОМУ (ЦП) ЛИГАНДУ КОБАЛЬТОЦЕНА И НИКЕЛЕЦЕНА

1. Восстановительное присоединение водорода

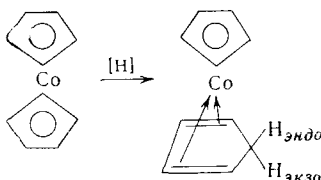
Известно, что ферроцен не реагирует с малеиновым ангидридом³⁴, не гидрируется в присутствии платины²⁷ и никеля Ренея^{27, 35}. Гидрирование ферроцена удалось провести в очень жестких условиях — в присутствии никеля Ренея при 280 атм и 340°³⁶, но при этом связь железо — ЦП разрушается. Для никелецена* этот процесс протекает при 50° в тетрагидрофуране (ТГФ) при 27 атм³⁸. В результате восстановле-

* Рассчитанные значения стандартной свободной энергии образования бис-ЦП соединений Fe, Ru, Ni и Mn показывают, что восстановление этих металлоценнов водородом с образованием металла и циклопентадиена (ЦПН) или продуктов его гидрирования более характерно для никелецена и рутеноцена, чем для ферроцена³⁷.

ния образуется цикlopentadiенилциклопентенилникель:

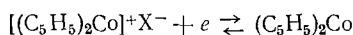


Никелецен также может быть восстановлен действием амальгамы натрия в этаноле^{39, 40}. В аналогичных условиях проходит восстановление кобальтоцена⁴¹. При этом образуется цикlopentadiенилциклопентадиенкобальт:

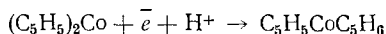


Результаты полярографического исследования показали⁴², что кобальтоцен восстанавливается легче, чем никелецен ($-1,92$ в и $-1,74$ в соответственно). Было установлено, что указанная электрохимическая реакция π -комплексов необратима, и в ней принимают участие протоны растворителя.

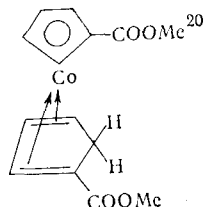
Переход $[(C_5H_5)_2Co]^+$ к $C_5H_5CoC_5H_6$ не может быть осуществлен электролизом нейтральных или щелочных водных растворов соли кобальтиция, восстановлением амальгамой натрия, сплавом Дебарда и дитионитом натрия⁴³. С этой целью был использован $LiAlH_4$ ($LiAlD_4$) или $NaBH_4$ ⁴³⁻⁴⁷. По-видимому, атака гидрид-иона является необходимым условием в процессе превращения катиона кобальтиция в цикlopentadiенилциклопентадиенкобальт. Дальнейшее взаимодействие цикlopentadiенилциклопентадиенкобальта с литийалюминийгидридом не приводит к изменению в строении и свойствах кобальторганического соединения⁴⁴. Показано⁴², что в реакции восстановления катиона кобальтиция сначала идет обратимый процесс присоединения электрона:



а затем процесс необратимого присоединения водорода:

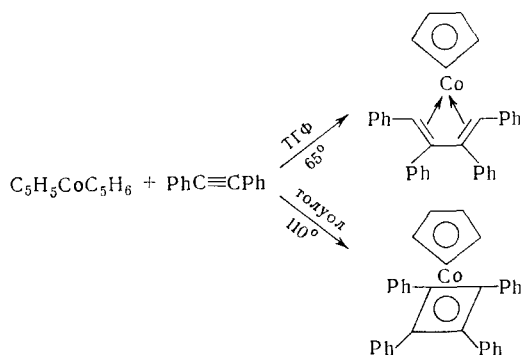


Все сказанное приложимо к замещенным солям кобальтиция. Действие $NaBH_4$ на 1,1'-диметилвый эфир кобальтицийдикарбоновой кислоты приводит к образованию соответствующего кобальторганического соединения:



Если не выделять последнее соединение, а полученную реакционную массу после удаления растворителя возгонять в течение 5 дней, то можно выделить с выходом 47% 1,1'-дикарбометоксицобальтоцен²⁰. Действием на циклопентадиенциклопентадиенилcobальт N-бромсукцинимидом или бензальдегидом могут быть получены соли кобальтиция⁴⁴. Для никелецена возможность аналогичных превращений не исследовалась.

Соединения $C_5H_5CoC_5H_6$ и $C_5H_5NiC_5H_7$ являются мало устойчивыми диамагнитными кристаллами. $C_5H_5NiC_5H_7$ разлагается при нагревании в атмосфере азота. Группа C_5H_6 в $C_5H_5CoC_5H_6$ не вступает в реакцию обмена лигандов с катионом кобальтиция в растворе ацетона²⁴. При действии на $C_5H_5CoC_5H_6$ дифенилацетиленом⁴⁸ в ТГФ при 65° образуется циклопентадиенил-1,2,3,4-тетрафенилбутадиенcobальт, а в толуоле при 110° образуется циклопентадиенилтетрафенилциклобутадиенилcobальт*^{48, 49}.



Интересно сравнить результаты исследования $C_5H_5CoC_5H_6$ и $C_5H_5NiC_5H_7$ методом ПМР.

Эндо-протоны, по мнению авторов³⁸, расположены в области нахождения *d*-орбиталей атома никеля, что обуславливает их сильное экранирование и сдвиг в сильное поле (δ 0,67 м. д.). Правильность отнесения подтверждается значительным уширением сигнала в сильном поле, что не может быть, как считают авторы, следствием лишь спин-спинового расщепления, а предполагает взаимодействие *эндо*-протонов с атомом никеля. Если следовать предложенным отнесениям, то исчезновение сигнала 0,67 м. д. в спектре ПМР $C_5H_5NiC_5H_5D_2$ свидетельствует о том, что водород, присоединяясь к ЦП-лиганду, занимает *эндо*-положение³⁸.

Авторы⁴³, анализируя первоначально спектр ПМР $C_5H_5CoC_5H_6$, пришли к заключению, что сигнал, лежащий в более сильном поле должен быть отнесен к протонам, находящимся в *эндо*-положении. Отсутствие этого сигнала в спектре ПМР $C_5H_5CoC_5H_5D$ рассматривалось как сви-

* Соответствующее незамещенное соединение получено с умеренным выходом при фотолизе растворов 2-оксабицикло-[2,2,0]-гексен-5-ОН-3 и циклопентадиенилдикарбонилcobальта^{20, 50}.

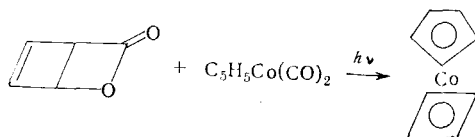
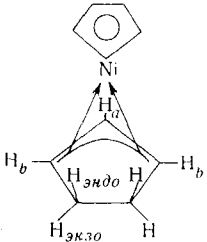
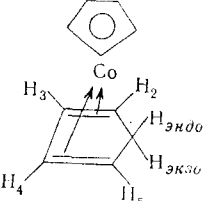


ТАБЛИЦА 1

Спектры ПМР $C_5H_5CoC_5H_5$ и $C_5H_5NiC_5H_7$

	δ м. д.	Мультиплет- ность	Относит. интен- сивность	Отнесение	Раство- ритель
 <p>a</p>	5,12	1	5	C_5H_5	C_6D_6
	4,98	3	1	H_a	
	3,83	1	2	H_b	
	1,15	мультипл.		$H_{экзо}$	
	0,67 ^б	мультипл.		$H_{эндо}$	
 <p>b</p>	4,59	1	5	C_5H_5	C_6D_6 ц-гексан
	5,25	3	2	H_3H_4	
	2,45	5—6	2 ¹ / ₄	H_2H_5	
	2,68	3	1/ ₄	$H_{эндо}^Г$	
	2,01 ^д	2	1	$H_{экзо}$	

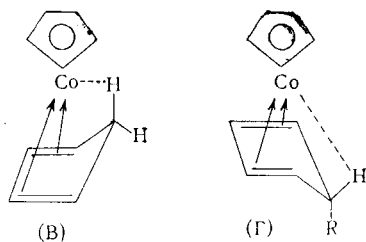
а 100 Мгц³⁸б Сигнал в спектре $C_5H_5NiC_5H_5D_2$ отсутствует³⁸в 40 Мгц⁴³Г Отнесение сделано аналогично тому, как указано в монографии Фишера⁴¹д Сигнал в спектре $C_5H_5CoC_5H_5D$ отсутствует⁴³.

детельство в пользу *эндо*-присоединения атома водорода к ЦП-лиганду при восстановлении кобальтоцена. Такое отнесение не противоречило аналогичной интерпретации ИК-спектра этого соединения. В ИК-спектрах подобных структур ($C_5H_5CoC_5H_5$; $C_5H_6RhC_5H_5$; $C_5H_6IrC_5H_5$) наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний СН-группы в области 2750 см^{-1} . Такое сильное понижение частоты обусловлено, как полагают авторы ⁴³, взаимодействием между атомом металла и атомом водорода, расположенного благоприятно, т. е. в *эндо*-положении по отношению к металлу. Вторая полоса поглощения группы СН при 2950 см^{-1} была приписана *экзо*-атому водорода. Исчезновение низкочастотной полосы в ИК-спектрах замещенных $R-C_5H_5CoC_5H_5$ рассматривалось как еще одно свидетельство в пользу указанного отнесения.

Однако рентгеноструктурные исследования бензоил-⁵² и фенил-⁵³ производных рассматриваемого кобальторганического соединения показали, что присоединенная группа занимает *экзо*-положение, что, по мнению авторов, не противоречит вышеуказанной интерпретации ИК- и ПМР-спектров ⁴³.

Изменения в ИК- и ПМР-спектрах $R-C_5H_5CoC_5H_5$ связаны с различиями в направлении отклонения метиленовой группы от плоскости циклопентадиенового лиганда. Если в незамещенном комплексе метиленовое звено изогнуто в сторону металла (В), то в замещенном оно имеет противоположное направление ⁵⁴ (Г). Ангулярное положение СНR-группы значительно увеличивает расстояние от металла до формального

эндо-водородного атома ($\sim 3,0 \text{ \AA}$), и взаимодействие $\text{Co} - \text{H}$ окажется ослабленным:

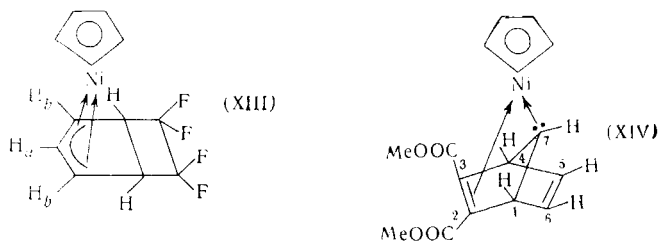


Однако возможно и альтернативное решение проблемы. Метиленовая группа в замещенном и незамещенном соединениях может иметь одинаковое по направлению (в сторону, противоположную металлу), но разное по величине отклонение от плоскости бутadiенового фрагмента ЦПН-лиганда. Тогда сигнал в сильном поле в спектре ПМР $\text{C}_5\text{H}_6\text{CoC}_5\text{H}_5$ может быть следствием экранирования одного из протонов алифатической группы π -электронами ЦПН-лиганда комплекса⁵⁵. В этом случае дублет в сильном поле должен соответствовать экзо-метиленовому атому водорода. При этом, изменения в ИК-спектрах замещенного и незамещенного соединения определяются вариациями в величине угла между плоскостью бутadiенового фрагмента и плоскостью метиленовой группы в рассматриваемом лиганде. Однако все эти представления требуют дальнейшего рентгеноструктурного исследования.

2. Присоединение алкилов, алкенов и алкинов

Способность кобальтоцена и никелецена присоединять один и два атома водорода соответственно к ЦП-лиганду определяет характер взаимодействия этих металлоценов с предельными и непредельными соединениями. В химии ферроцена аналогичных реакций неизвестно. Степень электронной ненасыщенности диена существенным образом влияет на характер его взаимодействия с никелеценом.

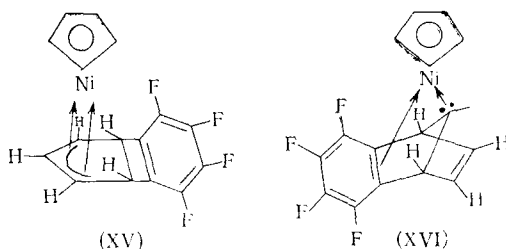
При взаимодействии никелецена с этиленом был выделен циклопентадиенилциклопентенилникель⁵⁶. Последовательное введение фтора в молекулу этилена приводит к снижению выхода $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$. В случае C_2F_4 образуется соединение общей формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NiC}_2\text{F}_4$ ⁵⁶, которому приписано строение (XIII)^{56, 57}:



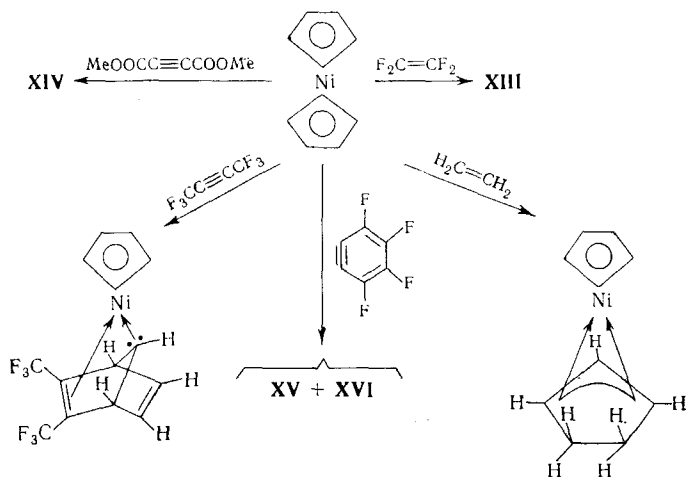
Если в качестве диенофила используют диметилвый эфир ацетилендикарбоновой кислоты, то электронооттягивающие группы последнего благоприятствуют присоединению этого эфира по типу реакции Дильса — Альдера, и в результате с выходом 68% образуется 2,3-бис(метоксикарбонил)-2л - 5-норборнадиен-7-ил - (π -циклопентадиенил) никель⁵⁸ (XIV).

Строение подтверждено данными рентгеноструктурного анализа⁵⁹. Результаты спектров ПМР также хорошо согласуются с предложенной структурой. Спектр XIV кроме синглетов от протонов ЦП-кольца и карбометоксильной группы содержит три группы сигналов, два из которых имеют равную интенсивность, а третий — в два раза меньшую. Причем, этот последний сигнал находится в области самого сильного поля, что можно объяснить проявлением действия анизотропии центрального атома металла (никеля) на одиночный протон, расположенный у углеродного атома C₇ норборнодиенового лиганда^{57, 59}. Спектр ПМР XIII также имеет три группы сигналов с соотношением 2:2:1, но сигнал с меньшей интенсивностью наблюдается в области самого слабого поля. Это свидетельствует о наличии π-аллильной системы в молекуле^{40, 57, 60}. Все эти представления пока не были подтверждены рентгеноструктурными исследованиями.

При взаимодействии никелецена с тетрафтордегидробензолом⁶¹ выделены в разных количествах оба структурных изомера общей формулы (C₅H₅)₂NiC₆F₄:



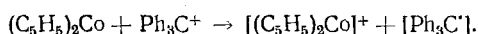
Таким образом, ЦП-лиганд может присоединять олефиновые и ацетиленовые производные с электроноакцепторными группами в 1,2- и в 1,4-положения. При этом происходит образование π-аллильной или псевдобутадиеновой системы*.



* Никелецен с перфторбутином взаимодействует не только по механизму реакции присоединения, но и по реакции обмена лигандов. Выделено небольшое количество (C₅H₅Ni)₂(C₄F₆)⁵⁶.

акцепторных свойств, а не энергией расщепления связи В—Вг. Этот вывод подтверждается также тем обстоятельством, что реакционная способность СНВг_3 по отношению к кобальтоцену значительно ниже, чем у трибромида бора, тогда как энергия связи С—Вг существенно меньше [$D(\text{В—Вг}) = 87,4$ ккал/моль; $D(\text{С—Вг}) = 55,5$ ккал/моль⁶⁹].

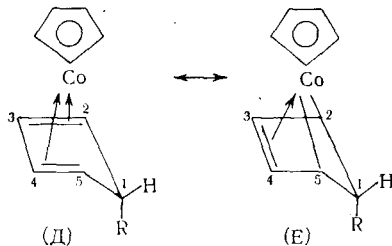
В согласии с предложенным радикальным механизмом реакции находятся данные о разрушении азоизобутиронитрила в присутствии кобальтоцена⁷⁰. При этом образуется XVII, где $\text{R} = \text{C}(\text{Me}_2)\text{CN}$. В то же время, в результате реакции трифенилхлорметана с кобальтоценом происходит только окисление последнего до иона кобальтиция⁷¹. Предполагается, что реакция протекает по уравнению:



Авторы⁷¹ считают, что при взаимодействии никелецена с ионом карбония также образуется катион никелецена. Однако малая устойчивость этого соединения и его парамагнитные свойства обуславливают возможность дальнейшего взаимодействия $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^+$ и радикала $\text{Ph}_3\text{C}^\cdot$ с образованием комплекса $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5\text{CPh}_3$.

Последний в силу своей неустойчивости распадается на NiCl_2 и $\text{C}_5\text{H}_5 - \text{CPh}_3$ ⁷¹.

При исследовании *экзо*-фенилциклопентадиенциклопентадиенил-кобальта⁵³ найдено, что углеродный атом C_1 отклоняется от плоскости ЦПН-лиганда на 36° , а длины связей в «бутадиеновом» фрагменте неравномерны (расстояние $\text{C}_3 - \text{C}_4$ наименьшее и составляет 1,38 Å).



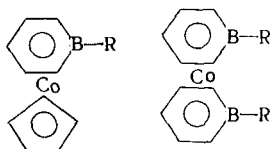
В связи с этим было предложено рассматривать углеродные атомы в положениях 2 и 5 в состоянии sp^3 -гибридизации, что свидетельствует о пребывании комплекса преимущественно в форме (Е). Однако рентгеноструктурное исследование *экзо*-бензоилциклопентадиенциклопентадиенилкобальта показало, что порядок связей в «бутадиеновой» системе ЦПН относительно постоянен⁵³. Авторы склонны эти противоречия отнести за счет различий в индуктивных эффектах бензоильного и фенильного заместителей.

Известно, что связь между заместителем и ЦПН-фрагментом *экзо*-замещенного кобальторганического соединения достаточно лабильна. *Экзо*-(трихлорметил)циклопентадиен(циклопентадиенил)кобальт в процессе кислотного гидролиза или при стоянии в ацетоне отщепляет CCl_3 -группу и превращается в катион кобальтиция. Аналогично ведет себя и $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5\text{CCl}_2\text{COOMe}$ ⁶⁷. С другой стороны, хотя обмен хлором между LiCl и $(\text{экзо-CCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ не наблюдается, однако связь С—Х в соединениях типа $(\text{экзо-ХСН}_2 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^{55, 72, 73} или В—Х в соединении $(\text{экзо-PhВХС}_5\text{H}_5)\text{CoC}_5\text{H}_5$ ⁷⁴ является термически нестойкой и гетеролизуется чрезвычайно легко.

Так, если $(C_5H_5)_2Co(C_5H_5CF_2CF_2C_5H_5)Co(C_5H_5)_2$ возгоняется в вакууме при 125° , $C_5H_5CoC_5H_5-CHCl_2$ и $C_5H_5CoC_5H_5-CH_2Cl$ при 70° еще устойчивы, то бромсодержащие соединения уже при комнатной температуре заметно разрушаются, а $C_5H_5CoC_5H_5CH_2I$ разлагается в твердом состоянии при 0° . Гетеролиз связи $C-X$ в рассматриваемых соединениях заканчивается реакцией расширения цикла и образованием галогенида циклогексациенилциклопентадиенилкобальта. Реакция превращения псевдокарбониевого иона кобальторганических соединений привела к образованию нового класса парамагнитных комплексов кобальта⁷⁵. Незамещенный борабензол неизвестен.

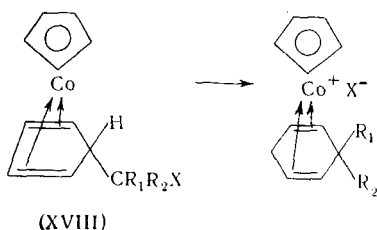


Однако взаимодействие кобальтоцена с замещенным бордибромидом с последующим гетеролизом связи $C-B$ в полученном соединении $[экзо-Br(R)BC_5H_5]CoC_5H_5$ и дальнейшим образованием шестичленного цикла приводит к возникновению комплексов замещенного борабензола с кобальтом^{*74, 75}:



Соединения имеют один неспаренный электрон. Магнитный момент последнего составляет $1,8 \pm 0,1 \mu_B$ ⁷⁵. Потенциал ионизации этих соединений выше, чем у кобальтоцена, что свидетельствует о более ярко выраженных акцепторных свойствах радикала C_5H_5BR в сравнении с радикалом C_5H_5 .

Открытая авторами реакция превращения псевдокарбониевого иона^{55, 65, 72}:



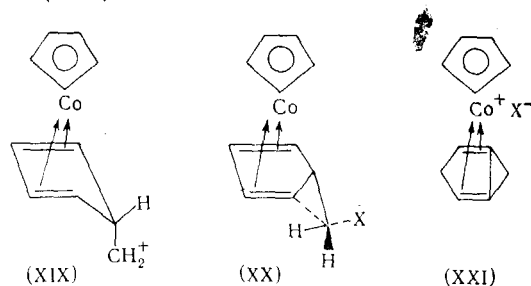
напоминает реакцию сольволиза алкилгалогенидов.

Соединения (XVIII) превращаются в очень мягких сольволитических условиях⁷², при которых практически не ионизируются структурные аналоги изобутил- и неопентилгалогенидов. Скорость реакции зависит от среды и положения заместителя в ЦПН-лиганде (*эндо* и *экзо*).

* Известно рентгеноструктурное исследование 1,1'-бис(метоксиборабензол)кобальта⁷⁶.

В неполярных растворителях она незначительна, тогда как в ацетоне, метаноле или в их смеси с водой реакция проходит гладко и практически без побочных продуктов. Реакционная способность XVIII убывает в ряду $I > Br > Cl$. Влияние заместителей на скорость рассматриваемой реакции такое же, как в случае реакции сольволиза алкилгалогенидов, протекающей по механизму S_N1 . Так, бромпроизводное (XVIII), где $R_1 = R_2 = Me$, значительно лабильнее вторичного бромзамещенного (XVIII), где $R_1 = Me$, $R_2 = H$. Кроме того, рассматриваемая реакция наблюдается только в случае, если заместитель занимает эксо-положение⁷⁷.

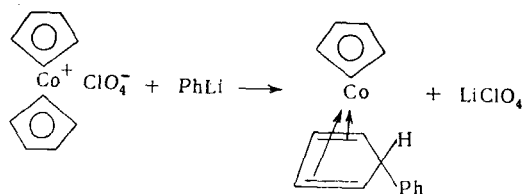
Таким образом, авторы считают, что порядок реакции (S_N1), величина сольволитического эффекта, который несколько слабее, чем в реакции сольволиза *трет.*-бутилгалогенидов⁷⁸, и величина энтропии активации⁷² свидетельствуют о том, что определяющей стадией рассматриваемой реакции является гетеролиз связи $C-X$ в XVIII. Следует отметить, что превращение первичных алкилхлоридов (XVIII) ($R_1 = R_2 = H$; $X = Cl$) в метаноле быстрее, чем сольволиз *трет.*-бутилхлорида⁷⁹. Такая повышенная реакционная способность первичных алкилгалогенидов рассматривается авторами⁷² как свидетельство в пользу стабилизации образующегося промежуточного иона (XIX) всей электронной системой $C_5H_5CoC_5H_5$ -группы. При этом предполагается синхронность двух процессов — гетеролиз связи $C-X$ и перестройка ЦПН-лиганда. Образование шестичленного цикла, по мнению авторов⁷², проходит либо через комплекс (XX), либо через короткоживущее промежуточное соединение (XXI):



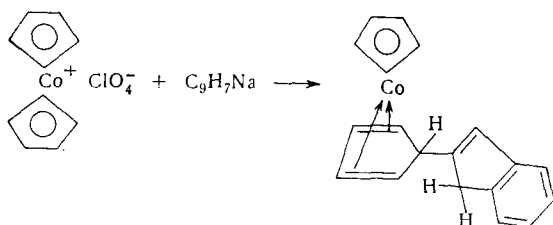
Проведенное кинетическое исследование согласуется с любым из предложенных механизмов.

3. Реакции с нуклеофильными реагентами

Реакции нуклеофильного присоединения к ЦП-лиганду никелецена, где в качестве атакующих реагентов используются металлоорганические соединения, до настоящего времени не известны. Что касается катиона кобальтиция, то он легко вступает во взаимодействие с литий- или магнийорганическими соединениями²⁸, а также с гидратом окиси и амидом натрия⁸⁰:

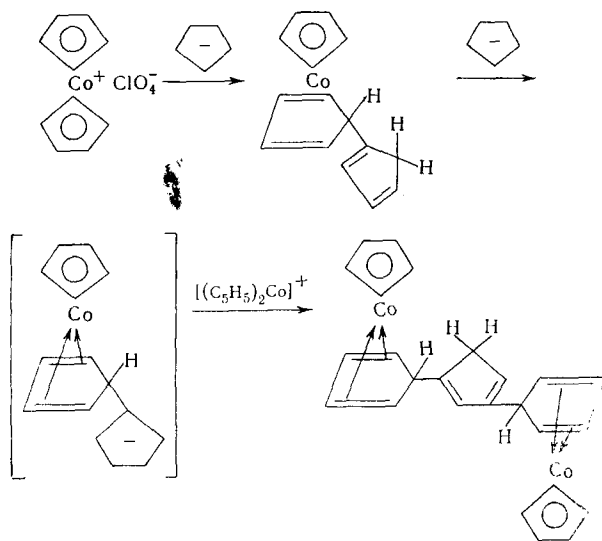


Аналогично проходит реакция с $n\text{-BuLi}$, $n\text{-BuMgBr}$, и MeMgI . При взаимодействии перхлората кобальтиция с инденилнатрием также образуется продукт «нормальной» реакции присоединения — инденилциклопентадиенциклопентадиенилкобальт ⁸¹:



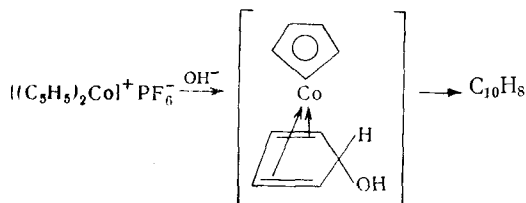
Циклопентадиенид натрия и его метильное производное вступают в реакцию с солью кобальтиция с образованием двухядерных комплексов ⁸¹.

Предполагаемая схема реакции в суммарном виде может быть представлена следующим образом:

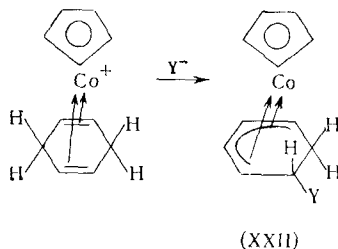


Центральный цикл может быть гидрирован. При этом сначала легко протекает присоединение двух атомов водорода, а затем еще двух, но уже значительно труднее. В реакцию с малеиновым ангидридом соединение не вступает, вероятно, вследствие пространственных факторов ⁸¹.

Проведена реакция между катионом кобальтиция и гидратом окиси натрия с образованием азулена ⁸⁰. По мнению авторов, реакция протекает по схеме:



Нуклеофильные реагенты, такие, как боргидрид натрия⁷², аммиак, алифатические амины и метилат натрия⁸² легко присоединяются к циклогексадиенильному лиганду катиона циклогексадиенилциклопентадиенилcobальта; при этом образуется циклопентадиенилциклогекса-1,3-диенcobальт (XXII).



Эта реакция имеет свою аналогию в химии катиона циклогексадиенилжелезотрикарбонила^{83, 84}.

Таким образом, многочисленные реакции присоединения, характерные для кобальтоцена и никелецена отличают эти соединения от ферроцена. Система ферроцена, также как бензола, весьма пассивна в реакциях присоединения водорода, алкилгалогенидов, алкенов, алкинов и других реагентов^{1, 2}.

V. РЕАКЦИЯ ОБМЕНА ЛИГАНДОВ В КОБАЛЬТОЦЕНЕ И НИКЕЛЕЦЕНЕ

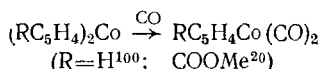
Реакция обмена лигандов характерна для всех трех типов сэндвичей, рассматриваемых в настоящем обзоре. Однако характер лигандов, способных заменить ЦП в ферроцене, никелецене и кобальтоцене различен. В первом случае это может быть бензол^{85–87}, ЦПН⁸⁸, их замещенные и ряд других.

Наиболее широко изучена реакция обмена лигандов в никелецене. Система кобальтициния более пассивна в реакциях обмена лигандов.

При взаимодействии трикарбонилферрата⁸⁹. Никелецен в аналогичных условиях вступает в реакцию обмена лигандов, превращаясь в (циклопентадиенилжелезо)циклопентадиенилникельтрикарбонил^{90, 91}. И это не случайность. Если для никелецена чрезвычайно характерны реакции обмена лигандов и в этой области накоплено много экспериментального материала, то кобальтоцен в этих условиях чаще всего либо переходит в катион, либо не изменяется вовсе. Аналогично, при действии галогенида трифенилфосфония на никелецен происходит координация фосфинового лиганда с атомом никеля и отщепление ЦП-фрагмента⁹², тогда как кобальтоцен окисляется с образованием галогенида кобальтициния⁹³. Результаты масс-спектрометрического исследования ди-ЦП соединений кобальта и никеля^{94, 95} свидетельствуют о том, что энергия, необходимая для образования иона металлоциния $[(C_5H_5)_2M]^+$ в случае кобальтоцена значительно меньше, чем для никелецена (6,21 эв и 7,16 * эв соответственно). При этом устойчивость связи Co—ЦП в катионе кобальтициния хорошо известна^{11, 24–27}. Кроме того, образование фрагмента $[C_5H_5M]^+$ проходит легче в случае никелецена. Энергия ионизации образования $[C_5H_5M]^+$ 14,00 и 12,59 эв для кобальтоцена и никелецена, соответственно. Вероятно, этим можно объяснить тот факт, что никелецен

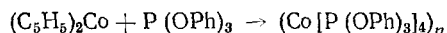
* Приведенная величина потенциала ионизации согласуется с другими известными значениями 6,8⁹⁶; 7,06⁹⁴; 6,75 эв⁹⁷.

легко реагирует с различными нуклеофильными реагентами в мягких условиях, обменивая одно или два ЦП-кольца. Так, если никелецен взаимодействует с PF_3 при 60° и нормальном давлении с образованием тетракис-(трифторфосфин)никеля⁹⁸, то комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PF}_3)_2$ был получен из кобальтоцена и PF_3 при 170° и давлении 300 атм⁹⁹. В аналогичных условиях проходит взаимодействие кобальтоцена и его производного с окисью углерода. При этом выделяют весьма лабильный циклопентадиенилникобальтдикарбонил^{20, 100}:



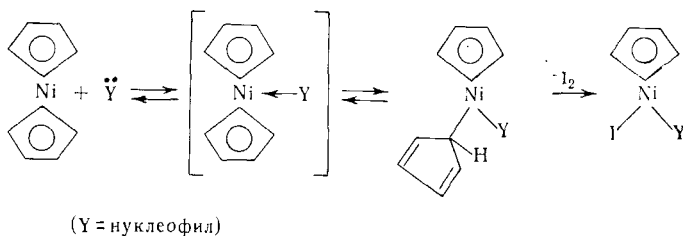
1. Замещение обоих ЦП-лигандов

Способность никелецена легко обменивать ЦП-лиганды обусловила получение в мягких условиях различных комплексов никеля. Аналогичная реакция с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ или галогенидами никеля проходит в более жестких условиях. Так, были получены различные Р- и N-содержащие комплексы никеля¹⁰¹⁻¹⁰³. Замещение обоих ЦП-лигандов в молекуле кобальтоцена происходит в более жестких условиях (при кипении диоксана в течение недели)¹⁰⁴. Соединение образуется с малым выходом:

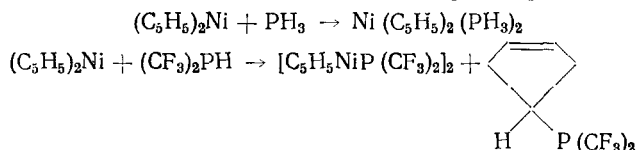


2. Замещение одного ЦП-лиганда

При взаимодействии эквимольных количеств никелецена и трифенилфосфина в бензоле при 50° происходит замещение одного ЦП-кольца. Дальнейшая обработка иодом или HCl приводит к образованию $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})\text{X}$, где $\text{X}=\text{Cl}$ и I ¹⁰⁵. По мнению авторов¹⁰⁵, первоначально нуклеофильный агент координируется с атомом никеля. Одновременно или последовательно с этой координацией протекает π - σ -перегруппировка одного из ЦП-колец. Конечная стадия процесса представляет собой стабилизацию неустойчивого σ -комплекса путем замещения σ -связанного ЦП-лиганда:



Результаты, полученные при изучении кинетики реакции никелецена с меркаптанами согласуются с предложенным механизмом¹⁰⁶. Известны реакции никелецена с фосфином¹⁰⁷ и бис-(трифторметил)фосфином¹⁰⁸:

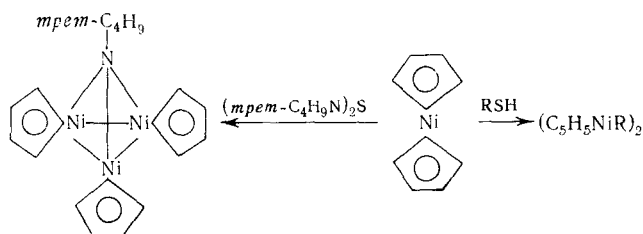


В обоих случаях поражает та легкость, с которой фосфин образует кластер или взаимодействует с непредельными углеводородами. Инте-

ресно, что реакция между олефином и фосфином осуществляется только при облучении УФ-светом¹⁰⁸. В связи с этим авторы¹⁰⁸ полагают, что катализатором в процессе присоединения фосфина к ЦП-лиганду является атом никеля. При нагревании 4-, 6-кратного избытка $P(OR)_3$ ($R=Ph; Me, Et$) с кобальтоценом в течение 3—7 дней при 100° также осуществляется реакция обмена одного ЦП-лиганда¹⁰⁴. Устойчивость образующихся соединений $C_5H_5CoL_2$ зависит от характера заместителя в лиганде L. Анализ известных к настоящему времени комплексов позволяет расположить эти соединения в следующий ряд по уменьшению из стабильности к действию окислительных агентов $L=P(OPh)_3 > PF_3 \sim \sim P(OMe)_3 \sim P(OEt)_3 > CO > PPh_3$ ¹⁰⁴.

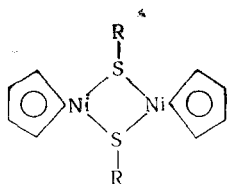
а. Реакции, в результате которых образуются полиядерные комплексы

Известны реакции никелецена и 1,1'-диметилникелецена с тиоспиртами^{106, 109, 110} и диимидом сернистой кислоты¹¹¹. При этом образуются никельорганические соединения, содержащие мостиковые атомы серы^{109, 110} или азота¹¹¹:



($R = Me, Et, Ph, C_6H_{11}, C_{10}H_7$)

Реакции проведены с эквимольными количествами исходных соединений в бензоле при комнатной температуре. Полученные темно-коричневые соединения устойчивы на воздухе и диамагнитны. Авторы работы¹⁰⁹ предполагают, что атомы серы имеют sp^3 -гибридизацию и соединения имеют следующее строение:



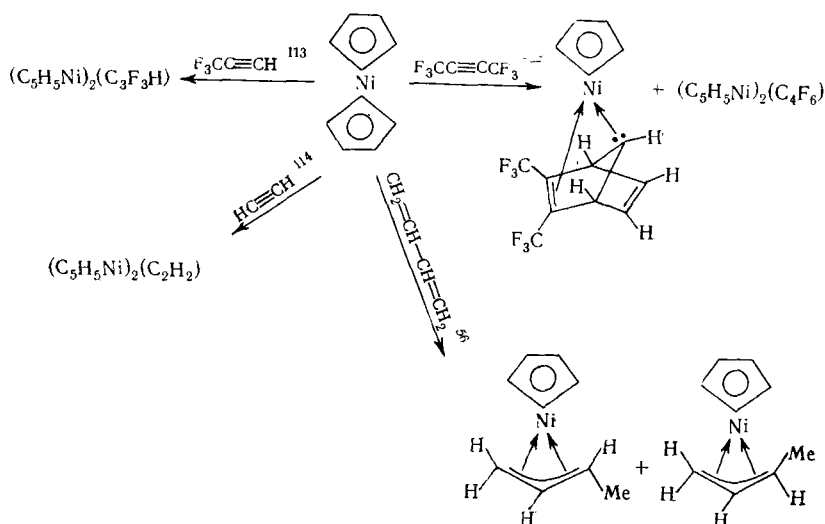
При изучении полимеризации циклогексилзонитрила в присутствии каталитических количеств никелецена было выделено соединение $(C_5H_5NiCNC_6H_{11})_2$ ¹¹². В качестве катализатора использованы также $(C_5H_5NiCO)_2$ и $(C_5H_5Ni)_2C_2H_2$. При этом показано, что никелецен является наиболее эффективным катализатором изучаемого процесса¹¹².

б. Реакции с непредельными соединениями

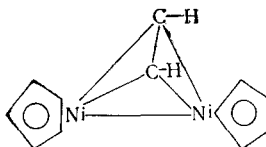
Ранее было отмечено, что при взаимодействии никелецена с непредельными углеводородами в зависимости от величины электроноакцепторной силы заместителей при ненасыщенном атоме углерода проходит реакция присоединения в положение 1,2 или 1,4. Повышение нуклео-

фильного характера тройной связи приводит к тому, что реакция обмена лигандов становится доминирующей в процессе превращений никелецена с неперделёнными соединениями.

Так, если взаимодействие никелецена с перфторбутином-2⁵⁶ приводит к смеси продуктов реакций присоединения в положение 1,4 и обмена лигандов, то в случае взаимодействия с трифторпропином¹¹³ образуется зелёный комплекс, элементарный анализ и масс-спектры которого соответствуют формуле $(C_5H_5Ni)_2(C_3F_3H)$. Соединение подобного типа получено из никелецена и ацетилена¹¹⁴.



Рентгеноструктурный анализ $(C_5H_5Ni)_2(C_2H_2)$ ¹¹⁵ показал, что ацетилен занимает мостиковое положение между двумя атомами никеля:

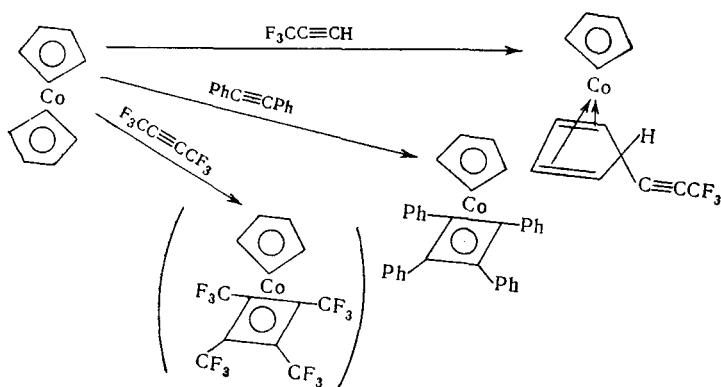


Следует отметить, что кобальтоцен также вступает в реакцию с трифторпропином¹¹³, но при этом образуется соединение общей формулы $(C_5H_5)Co(C_5H_5C\equiv CCF_3)$. Спектры ЯМР 1H и ^{19}F свидетельствуют о том, что это продукт «нормальной» реакции присоединения к молекуле кобальтоцена¹¹³. При взаимодействии перфторбутина-2 с кобальтоценом образуются следы устойчивого комплекса $(C_5H_5)CoC_8F_{12}$ ¹¹⁶, а реакция с толаном оканчивается получением с хорошим выходом ароматического комплекса $(C_5H_5)Co(C_4Ph_4)$ ¹¹⁶ (см. схему на стр. 633). Аналогично могут быть получены комплексы $(C_5H_5)Co(C_4R_4)$, где $R=SiMe_3$, $CoMe$ и др.¹⁴⁵.

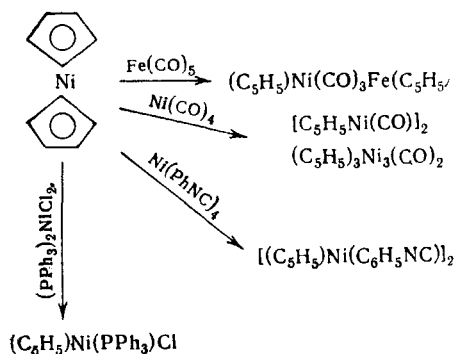
в. Реакции диспропорционирования

Легкость, с которой никелецен обменивает свои ЦП-кольца, способствует участию его в реакциях диспропорционирования. Известны его превращения с $Fe(CO)_5$ ^{90, 91}, $Ni(CO)_4$ ¹¹⁷⁻¹²⁰, $Ni(PhNC)_4$ ¹²¹ и $(Ph_3P)_2NiCl_2$ ^{121, 122}.

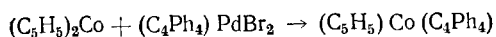
Схема взаимодействий кобальтоцена с непредельными соединениями



Реакции диспропорционирования и синпропорционирования гомологов ферроцена происходят в присутствии хлористого алюминия⁸⁸.

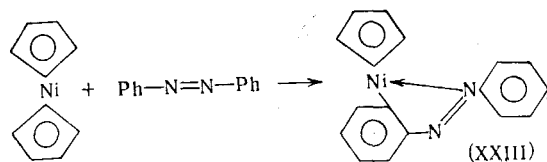


Единственно известной к настоящему времени реакцией диспропорционирования кобальтоцена является его взаимодействие с тетрафенилциклобутadiенилпалладийдибромидом¹²³:

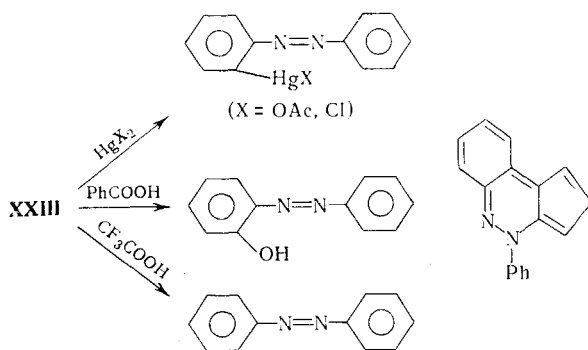


г. Реакции, приводящие к комплексам, с σ -связью $\text{M}-\text{C}$

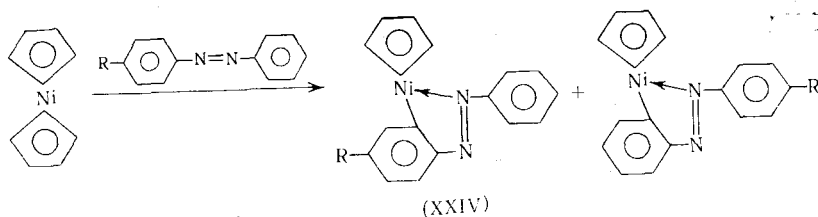
Реакция никелецена с азобензолом впервые описана Клейманом и Дюбеком¹²⁴:



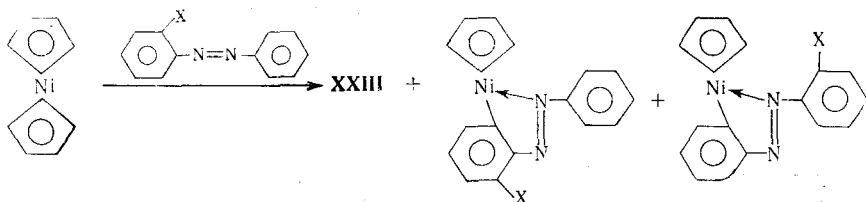
Изучение реакций и спектров ПМР циклопентадиенил-(2-азофенил)фенил никеля (XXIII) показало существование σ -связи $\text{Ni}-\text{C}$ с ортоуглеродом одного из фенильных ядер¹²⁵:



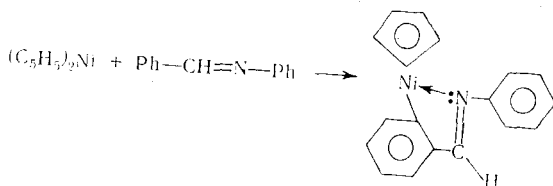
Рассмотрение влияния различных орто- и пара-заместителей в азо-бензоле на характер образующихся в процессе реакции соединений ¹²⁶ показало, что азобензолы, замещенные в пара-положении (Me_2N , MeO , Me , F , Cl , COOMe , CN или NO_2) реагируют с никелеценом, образуя комплексы (**XXIV**):



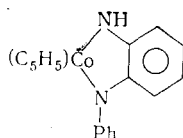
В случае орто-замещенных галогеназобензолов реакция с никелеценом проходит anomalно:



При этом скорость образования **XXIII** увеличивается в ряду азобензол, *o*-хлоразобензол, *o*-бромазобензол. Подобно азобензолу реагирует с никелеценом бензальанилин ¹²⁷:

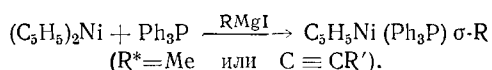


Кобальтоцен также реагирует с азобензолом ¹²⁸. Однако при этом образуется комплекс, которому приписано следующее строение:

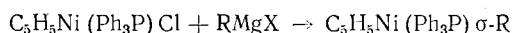


Реакция проходит с выходом 2,4%.

Если никелецен в присутствии трифенилфосфина обработать алкил- или алкинилмагниййодидом¹²⁹, то образуются комплексы никеля, также содержащие σ -связь Ni—C:

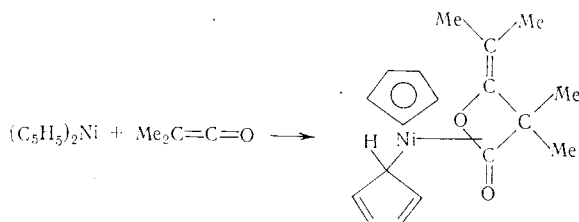
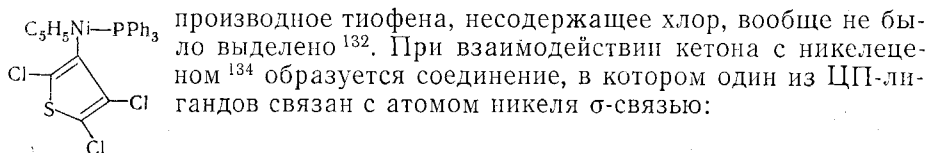


Другим удобным приемом получения этих соединений является реакция между $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}$ и различными литий- или магнийорганическими соединениями^{122, 131, 132}:

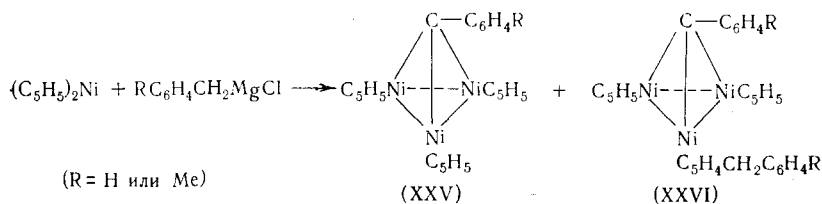


где R — алифатические и ароматические заместители.

Указанные никельорганические соединения являются темно-зелеными диамагнитными кристаллами, достаточно устойчивыми на воздухе. Известно, что устойчивость комплексов типа $(\text{PR}_3)_2\text{NiR}_2'$, или $(\text{PR}_3)_2\text{NiR}'\text{X}$ увеличивается в следующей зависимости от характера заместителя: алкил < этинил или замещенный этинил ~ *o*-арил¹³³. Такая последовательность определяется, вероятно, возможностью образования d_π - p_π -связи между атомом Ni и σ -R, а также торможением вращения орто-замещенной фенильной группы вокруг связи Ni—C, что также благоприятствует взаимодействию π -орбиталей лиганда с d -орбиталями атома никеля¹³³. В связи с этим интересно отметить, что в отличие от устойчивого комплекса:



* В то же время, при взаимодействии никелецена с бензилмагнийхлоридом при комнатной температуре образуются кластерные соединения никеля¹³⁰:



Авторы¹³⁰ предполагают, что XXVI появляется вследствие необычного алкилирования: $\text{XXVI} + \text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl} \rightarrow \text{XXVI}$, что подтверждено экспериментально.

VI. ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОЦЕНА И НИКЕЛЕЦЕНА

Анализ химических превращений кобальтоцена и никелецена свидетельствует о существенных различиях в химическом поведении каждого из этих соединений. Это является следствием электронного строения указанных π -комплексов. Кроме того, немалую роль играет различная степень устойчивости их катионов $[(C_5H_5)_2Co]^+ > [(C_5H_5)_2Ni]^+$ и $> [(C_5H_5)_2Ni]^{2+}$.

1. Условия образования катиона металлоциния

Окислительно-восстановительные потенциалы металлоценов (Fe, Co, Ni) вначале были определены в 90%-ном этаноле. Электролитом служил 0,1 М раствор перхлората натрия. Для ферроцена была получена величина $E_{1/2} = +0,30$ в, для кобальтоцена — $-1,16$ в¹³⁵, для никелецена — $-0,08$ в¹³⁶. Дальнейшие исследования в этом направлении внесли уточнения значений этих величин^{42, 45}.

Изучено также полярографическое восстановление на ртутном электроде в водноспиртовой среде серии замещенных солей кобальтициния³². Потенциалы полуволн $E_{1/2}$ не зависят от рН среды. Влияние заместителей на величину $E_{1/2}$ носит обычный характер³². В табл. 2 для сравнения

ТАБЛИЦА 2

Окислительно-восстановительные потенциалы металлоценов (Fe, Co, Ni) и некоторых π -акцепторов *

Донор	E° , в	Ссылки на литературу	π -Акцептор	E° , в	Ссылки на литературу
$(C_5H_5)_2 Fe$	+0,30	137	<i>p</i> -Бензохинон	-0,50	138
	+0,42	42	<i>p</i> -Хлоранил (ХА)	+0,01	138
$(C_5H_5)_2 Co$	-0,98	42	Тетрацианэтилен (ТЦЭ)	+0,15	139
$(C_5H_5)_2 Ni$	+0,01	42	2,3-Дихлор-5,6-дицианхинон (ДЛХ)	+0,51	138

* Все значения E определены в ацетонитриле.

приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов незамещенных металлоценов и некоторых π -акцепторов.

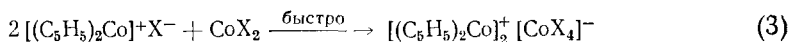
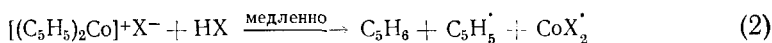
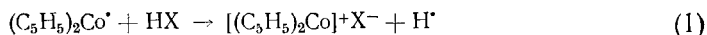
Рассматриваемые металлоцены характеризуются высокой электронодонорной способностью, что проявляется в их склонности легко образовывать соли и комплексы с переносом заряда.

Взаимодействие с сильными окислителями (галогиды, родан, пикриновая кислота)

Степень электронной дефицитности π -акцептора и донорные свойства металлоцена определяют характер образующегося комплекса с переносом заряда. Частичное разделение зарядов между компонентами (Дон.)⁺ (Акц.)⁻ приводит к образованию π -комплекса дативного типа¹⁴⁰. В этом случае ИК- и УФ-спектры π -комплекса носят все характерные признаки металлоцена и π -акцептора. При более полном разделении зарядов образуется комплекс с переносом заряда ионного типа¹⁴¹. Дальнейшее развитие этого процесса заканчивается образовани-

ем соли, где металлоцен переходит в металлоциний, а π -акцептор выполняет роль аниона. Известно, что при обработке ферроцена хлором¹⁴² или бромом¹⁴³ образуется соль ферригалогенида феррициния $[(C_5H_5)_2Fe]FeX_4$. Родан, окислительная способность которого находится между бромом и иодом, образует соль $[(C_5H_5)_2Fe]_2Fe(NCS)_4$, причем в этом случае металл в анионе остается в более низкой степени окисления¹⁴⁴. Этот ряд заканчивает иод^{146–147}, который образует с ферроценом полииодиды. При действии родана на кобальтоцен не происходит разрушения как в случае ферроцена. Выделяется роданид кобальтициния $[(C_5H_5)_2Co](NCS)$ ¹⁴⁴.

Аналогично действует на кобальтоцен иод¹⁴⁸, образуя три- или октаиодиды кобальтициния. При взаимодействии иода с никелеценом происходит разрушение последнего¹⁴⁸. Бис-(трикарбонилциклопентадиенилхром) по своим химическим свойствам является аналогом иода. При взаимодействии его с кобальтоценом образуется соответствующая соль кобальтициния $[(C_5H_5)_2Co][C_5H_5Cr(CO)_3]$ ¹⁴⁹. При действии HX ($X=Cl; Br; I$) в эфире на кобальтоцен образуются тетрагалокобальтаты кобальтициния $[(C_5H_5)_2Co]_2CoX_4$ ⁹³. По мнению авторов⁹³, реакция протекает в несколько стадий:



Фтористый водород, как более слабая кислота, не способен разрушать ион кобальтициния (ур. 2), поэтому в результате реакции выделяют комплекс $[(C_5H_5)_2Co]HF_2$ ⁹³. Реакция галогенводородов HX ($X=Cl; Br; I$) в присутствии трифенилфосфина с кобальтоценом в эфирном растворе приводит к образованию $[(C_5H_5)_2Co]^+X^-$ ($X=Cl; Br; I$) в качестве основного продукта и небольших количеств $[(C_5H_5)_2Co]_2^+[CoX_4]^-$ и $[(C_5H_5)_2Co][Co(PRh_3)]X_3$ ^{150, 151}. Трихлоруксусная кислота при действии на ферроцен образует парамагнитное соединение, обладающее восстановительными свойствами¹⁵². По мнению авторов, электрон молекулы ферроцена связывается протоном кислоты подобно тому, как это происходит между щелочным металлом и аммиаком или амином¹⁵³. Аналогично протекает взаимодействие трихлоруксусной кислоты с кобальтоценом. Образуется парамагнитное соединение $[(C_5H_5)_2Co]^+(BH^-)(BH)_2$, где $B=(CCl_3COO)$ ¹⁵⁴. Однако, наряду с комплексом переноса заряда в этом случае образуется также обычная соль кобальтициния, что вполне согласуется с электроноакцепторными свойствами кобальтоцена.

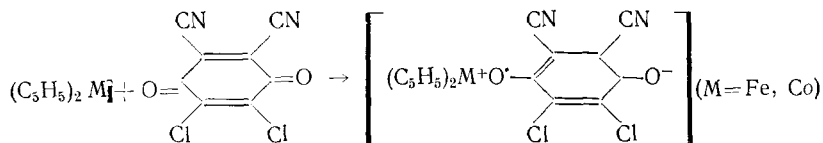
Пикриновая кислота с ферроценом образует комплекс с переносом заряда^{155, 156}, при взаимодействии с кобальтоценом¹⁴⁸ и никелеценом¹⁴⁸ образуются соли*.

2. Комплексы с переносом заряда

Действие 2,3-дихлор-5,6-дицианхинона (ДДХ) или 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана на ферроцен¹⁵⁷ и кобальтоцен^{157, 158} приводит в обоих случаях к устойчивым комплексам с соотношением компонентов 1:1.

* Однако показано, что при взаимодействии пикриновой кислоты с кобальтоценом, наряду с солью кобальтициния образуется также комплекс с переносом заряда¹⁵⁴.

В ИК-спектрах указанных комплексов с ДДХ отсутствует ν_{CO} (1680 см^{-1}) и отмечается появление новой ν 1590 см^{-1} , отнесенной к колебаниям феноксирадикала¹⁵⁹, что дало основание считать эти соединения π -комплексами ионного типа¹⁵⁷:



Следует отметить, что только добавление раствора 40 молярного избытка AgClO_4 к комплексам ДДХ с кобальтоценом и ферроценом приводит к появлению в УФ-спектрах этих соединений полосы, отнесенной к поглощению металлоионий-катиона. Комплекс никелецена с ДДХ, как показывает эксперимент¹⁵⁷, не имеет соотношения 1:1, и ИК-спектр этого соединения существенно отличается от ИК-спектров соответствующих π -комплексов ферроцена и кобальтоцена. Скорее всего, никелецен в силу своих донорных свойств при взаимодействии с ДДХ образует смесь солей одно- и двузарядного катиона $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^+$ и $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^{2+}$.

Тетрацианэтилен (ТЦЭ)¹⁵⁷ и *p*-хлоранил (ХА)¹⁶⁰ образуют с кобальтоценом и никелеценом комплексы с переносом заряда, которые существенно различаются по устойчивости. Являясь более сильным акцептором электронов ТЦЭ образует в случае кобальтоцена и никелецена неустойчивые соединения, которые можно сохранять в атмосфере азота или при низкой температуре (-80°). Взаимодействие с ХА, более слабым акцептором, чем ТЦЭ, приводит к образованию устойчивых комплексов. Подобную аномалию, вероятно, можно объяснить меньшей «электронной емкостью» тетрацианэтиленовой системы в сравнении с ароматической молекулой ХА, а также повышенной электронодонорной способностью кобальтоцена и никелецена в сравнении с ферроценом. Это объяснение находит свое подтверждение в свойствах комплексов ТЦЭ с ферроценом¹⁶¹ и *бис*(тетрагидроинденил)железом¹⁵⁷. Известно, что введение алкильного заместителя повышает донорные свойства ферроценовой системы, тем самым увеличивая возможность перенесения электронной плотности на π -акцептор. Следует ожидать, что π -комплекс замещенного ферроцена с ТЦЭ будет менее стабилен, чем с π -акцептором ароматического характера. Действительно, комплекс *бис*(тетрагидроинденил)железа с ТЦЭ является лабильным соединением, в то время как с ДДХ он вполне устойчив¹⁵⁷.

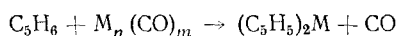
На основании данных УФ- и ИК-спектров, комплекс ТЦЭ с ферроценом был отнесен к дативному типу^{157, 161–163}, а с кобальтоценом — к ионному¹⁵⁷. ХА, акцепторные свойства которого незначительно отличаются от свойств ТЦЭ, образует аналогичные комплексы с ферроценом¹⁵⁷, кобальтоценом^{157, 164} и никелеценом^{157, 160}.

Из приведенных данных следует, что в зависимости от соотношения донорных и акцепторных свойств обоих составляющих комплексов с переносом заряда изменяется и степень разделения заряда между ними. Чаще всего комплексы дативного типа образуются в случае ферроцена. Взаимодействие с кобальтоценом и никелеценом приводит к образованию комплексов ионного характера.

Способность к образованию комплексов с веществами — акцепторами электронов является общим свойством трех типов, рассматриваемых соединений.

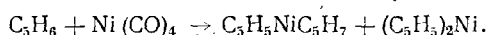
* * *

В заключение рассмотрены свойства обсуждаемых металлоценов, которые следует учитывать при синтезе последних. Известно, что эти металлоцены могут быть получены в газовой фазе^{165, 166} реакцией между солями металлов и цикlopentadiеном (ЦПН). Однако выход реакции не всегда бывает количественный. Цикlopentadiен или его димер используются в качестве исходного соединения для синтеза указанных металлоценов при взаимодействии с карбонилами этих металлов^{136, 167}:

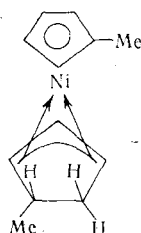


(для $M=Fe$, $m=5$, $n=1$; для $M=Co$, $m=8$, $n=2$).

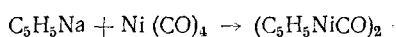
Основным продуктом аналогичной реакции с карбонил никеля является цикlopentadiенилциклопентенилникель. Никелецен образуется как побочное соединение в количестве, не превышающем 5%^{136, 168, 169}:



При взаимодействии MeC_5H_5 с $Ni(CO)_4$ выделено красное диамагнитное соединение, которому, на основании данных спектров ПМР, приписано строение¹⁷⁰:



Если ЦПН вводят в реакцию в виде аниона, то выделяют димер цикlopentadiенилкарбонилникеля $(C_5H_5NiCO)_2$ ¹⁷¹.



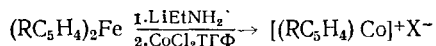
Вероятно, это соединение получается при реакции обмена лигандами между карбонил никеля и образовавшимся никелеценом, которая чрезвычайно типична для химии последнего^{117–120}. Следует отметить, что взаимодействие ди- μ -карбонил-ди-(циклопентадиенил)диникеля (0) $(C_5H_5NiCO)_2$ с монодентатными лигандами L ($L=CO$; Ph_3As ; Ph_3P ; $EtPh_2P$; $(Me_2N)_3P$ и др.) приводит к образованию никелецена с выходом 30–70%^{172–173} $(C_5H_5NiCO)_2 + 2L \rightarrow Ni(CO)_2L_2 + Ni(C_5H_5)_2$.

Степень ионности ЦПН или его замещенного также имеет существенное значение в процессе образования никелецена. Могут быть использованы различные основания, нуклеофильность которых достаточна для образования ионизированной формы цикlopentadiена. Для незамещенного ЦПН обычно применяют довольно широкий набор аминов, pK_a которых меньше 9¹⁷⁴. Так называемый «аминный метод» оправдал себя во всех трех случаях. Были получены с хорошим выходом ферроцен^{175, 176}; кобальтоцен¹⁷⁵, его катион¹⁷⁵ и никелецен¹⁷⁶. Могут быть использованы и более сильные нуклеофильные реагенты. Среди них следует назвать метилат натрия¹⁷⁷, гидроокись калия¹⁷⁸, этилмагнийбромид^{26, 136, 179, 180} или гидроокись одновалентного таллия^{181–183}. Во всех указанных случаях рассматриваемые металлоцены были получены с высоким выходом. В качестве цикlopentadiенилирующего агента может быть использован также цикlopentadiенид натрия. Последнее со-

единение получают металлизированием ЦПН металлическим натрием¹⁸⁴, амидом натрия^{185, 186}, гидридом натрия¹⁸⁷ или ацетиленидом натрия¹⁸⁸.

Следует отметить, что в процессе синтеза особое внимание должно быть уделено выбору соли переходного металла. Известно, что при замене хлорида никеля на его ацетилацетонат в реакции с циклопентадиенидмагнийбромидом выход никелецена увеличивается с 8 до 60%¹³⁶. Если заменить хлорид кобальта на его бромид, то при взаимодействии последнего с циклопентадиенилталлием соль кобальтиция выделяют количественно, вместо 25% в случае хлорида кобальта¹⁸¹. С другой стороны, выход никелецена увеличивается с 0 до 25 и 70%, если последовательно переходить от хлорида никеля к его бромиду¹⁸¹, а затем к хлориду гексамминоникеля¹⁸². Соли кобальтиция могут быть получены с хорошим выходом также в результате реакции диспропорционирования дигалогенциклопентадиенилкобальта¹⁸⁹. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoX}_2]_n \rightarrow [(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+ \cdot \text{X}^- + \text{CoX}_3$, где $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$. При этом, π -комплексы кобальта располагаются в следующей последовательности в зависимости от уменьшения их устойчивости к диспропорционированию: $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2] > [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_2] > [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ ¹⁸⁹.

Известно, что производные ферроцена обычно получают в результате реакции электрофильного замещения¹⁻¹⁰. Что касается кобальтоцена и никелецена, то непосредственное введение заместителя в их молекулу осложняется легкой окисляемостью соединений и склонностью их к реакциям присоединения и обмена лигандами. Это подробно обсуждалось нами выше. Поэтому производные кобальтоцена и никелецена могут быть получены либо использованием фульвенов^{29, 32, 190}, либо замещенных циклопентадиенов^{33, 191-193, 200} и цикlopентенонов^{30, 194}. Так были получены члены гомологического ряда металлоценов^{29, 32, 191, 193}, полизамещенные гетероаннулярные алкилметаллоцены^{192, 193} и хлорметаллоцены²⁰⁰, гомоаннулярные гомологи металлоценов^{33, 195}, а также оксипроизводные ферроцена и кобальтоцена^{30, 194}. Интересен метод использования производных ферроцена, широкая доступность которых известна в качестве исходного материала для синтеза иных металлоценов, в частности, солей кобальтиция¹⁹⁶.



(а. $\text{R} = \text{Et}$; $\text{X} = 1/2 \text{PtCl}_6$; б. $\text{R} = \text{Pr}$; $\text{X} = \text{HgCl}_3$)

Если замещенный ЦПН, полученный в результате восстановительно-го расщепления ферроцена, выделять в виде таллийорганического производного, то возможен переход и к другим металлоценам^{181, 197, 198}:



($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$).

Кроме того, осуществлен переход от никелецена к ферроцену¹⁹⁹, что может иметь значение для идентификации никелецена и его производных. Таким образом, внутри триады металлов Fe, Co, Ni возможны взаимные превращения их ди-ЦП производных.

Следует отметить, что при рассмотрении химического поведения никелецена и кобальтоцена: реакций замещения, присоединения и обмена лигандов, обращает на себя внимание сравнительно малая изученность первого типа реакций, по-видимому, в дальнейшем усилия исследователей будут направлены на поиск в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, «Избранные труды», т. 2, изд. АН СССР, М., 1959.
2. А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, «Наука», М., 1969 г.
3. M. Rosenblum, Chem. of the Iron Group Metallocenes, Part I, Intersci. Publ., N. Y., 1965.
4. D. E. Bublitz, K. L. Rinehart, Organic reactions, 17, 1, 1969.
5. I. Motoyama, M. Sato, J. Synthet. org. Chem. Japan., 29, 664 (1971).
6. M. I. Bruce, Organomet. Chem. Rev., 5B, 379 (1969).
7. M. I. Bruce, Там же, 6B, 665 (1970).
8. M. I. Bruce, Там же, 9B, 123 (1972); 10B, 75 (1972).
9. E. G. Perevalova, T. V. Nikitina, Сб. Organomet. React., Wiley Intersc., 1972, т. 4, стр. 163.
10. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Усп. химии, 27, 3 (1958).
11. G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956).
12. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Усп. химии, 37, 1742 (1968).
13. Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1626.
14. Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, ДАН, 184, 100 (1969).
15. Ф. С. Якушкин, В. Н. Сеткина, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 206.
16. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. К. Баранецкая, Г. Г. Дворянцева, Р. Б. Материкова, ДАН, 161, 847 (1965).
17. C. Furlani, J. Collamati, Chem. Ber., 95, 2928 (1962).
18. M. D. Rausch, R. Genetti, J. Am. Chem. Soc., 89, 5502 (1967).
19. M. D. Rausch, R. Genetti, J. Org. Chem., 35, 3888 (1970).
20. M. Rosenblum, B. North, D. Wells, W. P. Giering, J. Am. Chem. Soc., 94, 1239 (1972).
21. M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, Там же, 92, 4981 (1970).
22. W. K. Olander, T. L. Brown, Там же, 94, 2139 (1972).
23. R. M. Tuggle, D. L. Weaver, Inorg. Chem., 10, 1504 (1971).
24. I. F. Weiner, S. Katz, A. F. Voigt, Inorg. Chem., 1, 504 (1962).
25. E. O. Fischer, R. Jira, Naturforsch., 8B, 1 (1953).
26. G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 74, 6148 (1952).
27. E. O. Fischer, Rec. trav. chim., 75, 629 (1956).
28. E. O. Fischer, G. E. Herberich, Chem. Ber., 94, 1517 (1961).
29. G. R. Knox, I. D. Munro, P. L. Pauson, G. H. Smith, W. E. Watts, J. Chem. Soc., 1961, 4619.
30. J. E. Sheats, M. D. Rausch, J. Org. Chem., 35, 3245 (1970).
31. F. S. Arimoto, A. Haven, J. Am. Chem. Soc., 77, 6295 (1955).
32. N. E. Murr, R. Dabard, C. r., Ser (C), 272, 1989 (1971).
33. А. Н. Несмеянов, Е. В. Леонова, Н. С. Кочеткова, Л. Я. Головлева, ДАН, 191, 1070 (1970).
34. G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956).
35. E. O. Fischer, Angew. Chem., 67, 475 (1955).
36. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Т. В. Никитина, Н. А. Симуква, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 739.
37. A. G. Turnbull, Aust. J. Chem., 20, 2059 (1967).
38. K. W. Barnett, F. D. Mango, C. A. Reilly, J. Am. Chem. Soc., 91, 3387 (1969).
39. J. C. Wollensak, Ам. пат. 3088960 (1963); C. A., 59, 10127B (1963).
40. M. Dubeck, A. H. Filbey, J. Am. Chem. Soc., 83, 1257 (1961).
41. A. H. Filbey, 138 Meeting Am. Chem. Soc. N. Y., September, 1960, Abst. 54.
42. S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, J. Organomet. Chem., 30, 257 (1971).
43. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1959, 3753.
44. G. Wilkinson, Ам. пат. 3088961 (1963); C. A., 59, 11567H (1963).
45. A. A. Vleck, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 952 (1965).
46. J. C. Brantley, Ам. пат. 2988563 (1961); C. A., 55, 24789i (1961).
47. J. M. Birmingham, A. H. Fischer, G. Wilkinson, Naturwiss., 42, 96 (1955).
48. A. Nakamura, Met. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka, Univers., 19, 81 (1962).
49. A. Nakamura, H. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 452 (1961).
50. M. Rosenblum, W. P. Giering, B. North, D. Wells, J. Organomet. Chem., 28, C17 (1971).
51. Э. Фишер, Г. Вернер, π-Комплексы металлов, «Мир», М., 1968, стр. 48.
52. M. R. Churchill, J. Organomet. Chem., 4, 258 (1965).
53. M. R. Churchill, R. Mason, Proc. Chem. Soc., 1963, 112; Proc. Roy. Soc., A279, 191 (1964).

54. R. Mason, G. Wilkinson, *Experientia, Essays in Coord. chem., Suppl.*, **9**, 233 (1964).
55. G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 723 (1970).
56. D. W. McBride, E. Dudek, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1752.
57. D. W. McBride, P. L. Pruet, E. Pitcher, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 497 (1962).
58. M. Dubeck, Там же, **82**, 6193 (1960).
59. L. F. Dahl, C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, **2**, 713 (1963).
60. R. F. Heck, J. C. W. Chien, D. S. Breslow, *Chem. a. Ind.*, 986 (1961).
61. D. M. Roe, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.*, **20**, PI (1969); **23**, 547 (1970).
62. K. F. Watterson, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1358.
63. H. Hohn, L. Pratt, K. F. Watterson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2738.
64. S. Katz, J. Weiher, A. Voight, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6459 (1958).
65. G. E. Herberich, E. Bauer, J. S. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.*, **17**, 445 (1969).
66. G. E. Herberich, E. Bauer, Там же, **16**, 301 (1969).
67. G. E. Herberich, G. Greiss, Там же, **27**, 113 (1971).
68. H. Kojima, S. Takahashi, H. Yamazaki, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2272 (1970).
69. G. E. Herberich, J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.*, **34**, C43 (1972).
70. G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Angew. Chem.*, **82**, 883 (1970); *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **9**, 897 (1970).
71. H. Werner, F. Mattmann, A. Salzer, T. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, **25**, 461 (1970).
72. G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Chem. Ber.*, **103**, 2016 (1970).
73. G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Angew. Chem.*, **81**, 153 (1969).
74. G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10**, 805 (1970); *Angew. Chem.*, **82**, 138 (1970).
75. G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, J. Müller, *Chem. Commun.*, **1971**, 1328.
76. G. Huttner, B. Krieg, *Angew. Chem.*, **84**, 29 (1972).
77. G. E. Herberich, H. Müller, *Chem. Ber.*, **104**, 2781 (1971).
78. E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
79. A. R. Olson, R. S. Halford, Там же, **59**, 2644 (1937).
80. C. J. Attridge, S. J. Baker, A. W. Parkins, *Organomet. in Chem. Synthesis*, **1**, 183 (1971).
81. E. O. Fischer, W. Fellmann, G. E. Herberich, *Chem. Ber.*, **95**, 2254 (1962).
82. G. E. Herberich, R. Michelbrink, Там же, **103**, 3615 (1970).
83. A. J. Birch, P. E. Gross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc.*, **1968A**, 332.
84. M. A. Hashmi, J. D. Munro, P. L. Pauson, J. M. Williamsen, Там же, **1967A**, 240.
85. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, И. Н. Болесова, *ДАН*, **149**, 615 (1963).
86. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, Л. С. Шиловцева, Там же, **160**, 1327 (1965).
87. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, Л. С. Исаева, Там же, **176**, 106 (1967).
88. D. E. Bublitz, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 149, (1969).
89. А. Г. Разуваев, П. Г. Петухов, В. И. Ермолаев, В. П. Бекетов, *ЖОХ*, **37**, 672 (1967).
90. J. E. Tilney-Bassett, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 419.
91. J. E. Tilney-Bassett, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4784.
92. M. van den Akker, F. Jellinek, *Rec. trav. chim.*, **86**, 897 (1967).
93. M. van den Akker, F. Jellinek, Там же, **90**, 1101 (1971).
94. L. Friedman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3689 (1955).
95. J. Müller, L. D'Or, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 313 (1967).
96. P. Shissel, D. J. McAdoo, E. Hedaya, D. W. Neil, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5061 (1968).
97. A. Foffani, S. Pignataro, G. Disterfano, G. Innerta, *J. Organomet. Chem., Amsterdam*, **11**, 571 (1968).
98. J. F. Nixon, *Chem. Commun.*, **1966**, 34.
99. Th. Kruck, W. Hieber, W. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5**, 247 (1966); *Angew. Chem.*, **78**, 208 (1966).
100. E. O. Fischer, R. Jira, *Naturforsch.*, **10b**, 355 (1955).
101. I. R. Olechowski, C. G. McAlister, R. F. Clark, *Inorg. Chem.*, **4**, 246 (1965).
102. H. Behrens, K. Meyer, *Naturforsch.*, **21b**, 489 (1966).

103. H. Werner, V. Harber, E. Deckelmann, *Helv. chim. acta*, **52**, 1081 (1969).
104. V. Harder, J. Müller, H. Werner, Там же, **54**, 1 (1971).
105. Ю. А. Устынюк, Т. И. Воеводская, Н. А. Жарикова, Н. А. Устынюк, *ДАН*, **181**, 372 (1968).
106. P. C. Eilgen, C. D. Gregory, *Inorg. Chem.*, **10**, 980 (1971).
107. F. Klainberg, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3296 (1968).
108. R. C. Dobbie, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 1881.
109. W. K. Schropp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1688 (1962).
110. J. Cooke, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1968A**, 170.
111. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Inorg. Chem.*, **7**, 261 (1968).
112. Y. Yamamoto, N. Nagihara, *Bull. chem. soc. Japan*, **39**, 1084 (1966).
113. D. A. Harbourne, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1968A**, 1765.
114. M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 502 (1960).
115. O. S. Mills, B. W. Shaw, *Acta Cryst.*, **18**, 562 (1965).
116. J. L. Boston, D. W. A. Sharp, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3488.
117. E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.*, **91**, 1725 (1955).
118. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, *Ам. пат.* 3086035, 1963, *C. A.*, **59**, 8792B (1963).
119. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, *Ам. пат.* 3086036; *C. A.*, **59**, 8791F (1963).
120. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, *Ам. пат.* 3086037; *C. A.*, **59**, 8791D (1963).
121. P. L. Pauson, W. Stubbs, *Angew. Chem.*, **74**, 466 (1962).
122. H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 86 (1966).
123. P. M. Maitlis, M. L. Lames, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1887 (1963).
124. I. P. Kleiman, M. Dubeck, Там же, **85**, 1544 (1963).
125. Ю. А. Устынюк, И. В. Баринов, Е. И. Сироткина, *ДАН*, **187**, 112 (1969).
126. Yu. A. Ustynyuk, I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 551 (1970).
127. Yu. A. Ustynyuk, V. A. Chertkov, I. V. Barinov, Там же, **29**, C53 (1971).
128. T. Joh, H. Hagihara, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **40**, 661 (1967).
129. H. Yamazaki, Y. Matsumoto, H. Kojima, N. Hagihara, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res.*, **25**, 121 (1968).
130. T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova, Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, **37**, 187 (1972).
131. H. Yamazaki, N. Nagihara *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 907 (1964).
132. M. D. Rausch, T. R. Criswell, A. K. Ignatowicz, *J. Organomet. Chem.*, **13**, 419 (1968).
133. J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1718.
134. M. Sato, K. Ichibori, F. Sato, *J. Organomet. Chem.*, **26**, 267 (1971).
135. J. Page, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6149 (1952).
136. G. Wilkinson, P. Pauson, F. A. Cotton, Там же, **76**, 1970, (1954).
137. J. Tirouflet, E. Laviran, R. Dabard, J. Komenda, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 857.
138. M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4540.
139. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3678 (1962).
140. Y. Matsunaga, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1609 (1964).
141. D. B. Chestnut, W. D. Phillips, Там же, **35**, 1002 (1961).
142. A. N. Nesmejanov, E. G. Perewalowa, L. P. Yurjiwa, *Chem. Ber.*, **93**, 2729 (1960).
143. R. Riemschneider, D. Helm, Там же, **89**, 155 (1956).
144. M. F. A. Dove, D. B. Sowerby, *Naturforsch.*, **20b**, 394, (1965).
145. J. F. Helling, S. C. Rennison, A. Merijan, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7140 (1967).
146. А. В. Савицкий, *ЖОХ*, **30**, 3167 (1960).
147. А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова, В. И. Ксензенко, Н. П. Палицин, Н. С. Кочеткова, Т. И. Григорьева, *ЖОрХ*, **9**, 378 (1973).
148. B. Hetnarski, Z. Grabowski, W. Kutkiewicz, *Roczniki Chem.*, **43**, 1589 (1969).
149. A. Miyake, H. Kondo, M. Aoyama, *Angew. Chem.*, **81**, 498 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 520 (1969).
150. M. van den Akker *Dissertation*, Groningen, 1970.
151. M. van den Akker, R. Olthof, F. van Bolhuis, F. Jellinek, *Rec. trav. chim.*, **91**, 75 (1972).
152. M. Aly, R. Bramley, J. Upadhyay, A. Wassermann, P. Woolliams, *Chem. Commun.*, **1965**, 404.
153. H. C. R. Symons, *Quart. Rev.*, **13**, 99 (1959).
154. D. V. Banthorpe, B. V. Charlwood, A. Wassermann, *Chem. Commun.*, **1972**, 294.
155. Б. Я. Гетнарски, *ДАН*, **156**, 604 (1964).

156. B. Getnarski, Bull. Acad. Polon. Scii. Chim., **13**, 515, 523, 557, 563 (1965).
157. R. L. Brandon, J. H. Osierki, A. Ottenberg, J. Org. Chem., **31**, 1214 (1966).
158. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, M. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3374 (1962).
159. E. A. Chandross, R. Kreilick, Там же, **85**, 2530 (1963).
160. J. C. Goan, E. Berg, H. E. Podall, J. Org. Chem., **29**, 975, (1964)
161. M. Rosenblum, R. W. Fisch, C. Bennett, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5166 (1964).
162. R. L. Collins, R. Rettig, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 503 (1967).
163. W. H. Baddley, Inorg. chim. acta, **2**, 7 (1968).
164. H. Watanabe, J. Notoyama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 850 (1966).
165. R. Riemschneider, Ам. пат. 3064020 (1962); C. A., **58**, 11403E (1963).
166. D. C. Freeman, Ам. пат. 3032569 (1962); C. A., **57**, 13807C (1962).
167. G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 209 (1954).
168. E. O. Fischer, H. Werner, Chem. Ber., **92**, 1423 (1959).
169. E. O. Fischer, U. Zahn, H. Werner, Ам. пат. 3121729 (1964); C. A., **60**, 15913g (1964).
170. E. O. Fischer, H. Werner, Chem. Ber., **95**, 695 (1962).
171. H. J. Corder, W. Jaeschke, Пат. ФРГ 1131214 (1962); C. A., **57**, 15157H (1962).
172. P. Ellgen, Inorg. Chem., **10**, 232, (1971).
173. R. B. King, Там же, **2**, 936, (1963).
174. E. H. Morehouse, Ам. пат. 3071605 (1963); C. A., **58**, 12602F (1963).
175. А. И. Титов, Е. С. Лисицина, М. Р. Шемтова, ДАН, **130**, 341 (1960).
176. H. Watanabe, I. Motogama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 853 (1965).
177. I. F. Cordes, Naturforsch., **21** (8), 746 (1966).
178. W. L. Jolly, D. J. Chazan, Inorg. Synt., **11**, 122 (1968).
179. G. Wilkinson, P. L. Pauson, I. M. Birmingham, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1011 (1953).
180. A. F. Reid, P. C. Wailes, Inorg. Chem., **5**, 1213, (1966).
181. А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР сер. хим., **1963**, 1334.
182. А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова, Н. С. Кочеткова, Р. В. Лукьянова, Там же, **1969**, 975.
183. C. C. Hunt, J. R. Doyle, J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 283 (1966).
184. I. F. Cordes, Chem. Ber., **95**, 3084, (1962).
185. E. G. Lindstrom, M. R. Barusch, Ам. пат. 2862945 (1958); C. A., **53**, 3240F (1959).
186. C. L. Hobbs, Англ. пат. 733129 (1955); C. A., **50**, 7146a (1956).
187. J. J. Bulloff, Ам. пат. 303093 (1962); C. A., **57**, 7312e (1962).
188. C. L. Hobbs, Ам. пат. 3092647 (1963); C. A., **59**, 11568e (1963).
189. D. M. Roe, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., **1971A**, 3173.
190. E. O. Fischer, B. J. Weimann, J. Organomet. Chem., **8**, 535 (1967).
191. H. T. Reynolds, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 86 (1959).
192. R. B. King, M. B. Bisnette, J. Organomet. Chem., **8**, 287 (1967).
193. А. Н. Несмеянов, Е. В. Леонова, Н. С. Кочеткова, С. М. Бутюгин, И. С. Мейснер, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 106.
194. R. E. Benson, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5417 (1957).
195. R. Markby, H. W. Sternberg, I. Wender, Chem. a. Ind., **1959**, 1381.
196. А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова, Н. С. Кочеткова, Л. А. Цургозен, ДАН, **160**, 137 (1965).
197. А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова, Э. И. Федин, Н. С. Кочеткова, П. В. Петровский, Л. А. Федоров, Е. В. Леонова, ДАН, **177**, 586 (1967).
198. А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова, Н. С. Кочеткова, Е. В. Леонова, Там же, **177**, 131 (1967).
199. Е. В. Леонова, Кандид. диссерт. ИНЭОС, М., 1971.
200. G. Wubfsberg, R. West, J. Am. Chem. Soc., **94**, 6069 (1972).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР, Москва