

УДК 547.402 : 547.482

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОБАЛЬТОЦЕНА И НИКЕЛЕЦЕНА

E. V. Леонова и H. C. 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 цикlopентадиенильному (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 — цикlopентадиенильный (ЦП) лиганд обуславливают подобие физико-химических свойств металлоценов. Однако природа центрального атома металла существенным образом должна влиять на характер связи металлов — 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 атому железа к атому никеля. В связи с большим количеством обзоров и монографий по химии ферроцена и других π -комплексов сэндвичевой структуры^{1–10}, 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.

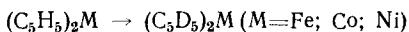
В обзоре не содержится обсуждения каталитических свойств упомянутых металлоценов и других возможностей применения этих комплексов.

II. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМОВ УГЛЕРОДА КОБАЛЬТОЦЕНА И НИКЕЛЕЦЕНА

Одним из простых химических методов доказательства небензоидной 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 никелоцен не образуют с FeCl_2 ферроцен ¹¹. Кроме того, никелоцен не разрушается водой, а кобальтоцен переходит в устойчивый катион кобальтициния ¹¹.

Однако, если для ферроцена характерны реакции электрофильного замещения ^{1—10}, то все попытки ацилирования, арилирования, металлизации никелоценена ¹⁰, а также сульфирования, нитрования, ацилирования и арилирования пикрата кобальтициния ¹⁰ в условиях, близких к аналогичным превращениям ферроцена, были безуспешны. Единственной известной к настоящему времени реакцией замещения атомов водорода ЦП-кольца катиона кобальтициния и никелоценена является протофильтная реакция изотопного обмена водорода ¹²:

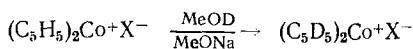


При обработке никелоценена N-дейтерий диэтиламином в присутствии диэтиламида лития происходит изотопный обмен водорода в ЦП кольцах никелоценена ^{13, 14}. Скорость изотопного обмена водорода никелоценена зависит от концентрации диэтиламида лития, и при концентрации 0,09 N в растворе N-дейтерированного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



Следует отметить, что протофильтный изотопный обмен водорода в ферроцене осуществлен в более жестких условиях — в жидким аммиаке в присутствии амида калия ¹⁵. Константа скорости замещения дейтерия в дейтероферроцене на протяжении в 0,02 N растворе амида калия в жидким 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 протофильтной подвижностью, чем в никелоцене ¹².

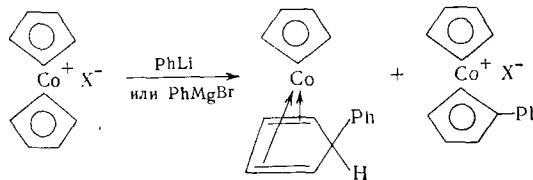
Была изучена также кинетика реакции изотопного обмена водорода гидроокиси кобальтициния с 10%-ным раствором метилата натрия в О-дейтерометаноле при 50° и установлено, что константа скорости этой реакции равна $6,4 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ ¹⁶. Глубина обмена составляет 80—90% от равновесной величины:



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 сходны ¹⁶.

Показано также, что при реакции с фениллитием или с фенилмагнийбромидом 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 цикlopентадиенил-(тетрафенилцикlobутадиенил)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 циклобутадиенильное кольцо²⁰.

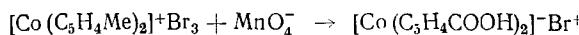
В рассмотренных соединениях реализуется конфигурация криптона. Существуют аналогичные никельорганические соединения, в частности (циклопентадиенил- R_3 -цикло-пропенил)никель. Трехчленное кольцо может содержать как ароматические²¹, так и алифатические заместители²². Известно рентгеноструктурное исследование 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

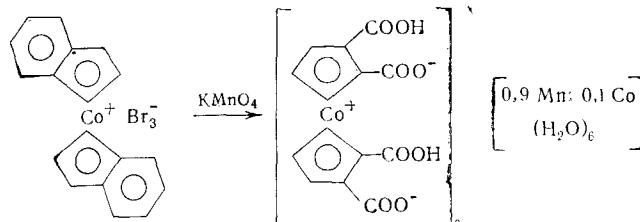
Возможность проведения реакций в боковой цепи замещенных металлоценов (кобальтоцена и никелецена) при прочих равных условиях обусловлена, прежде всего, степенью прочности связи металл — кольцо. Известна способность никелецена легко вступать в реакции обмена лигандами. В то же время катион и дикатион 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.

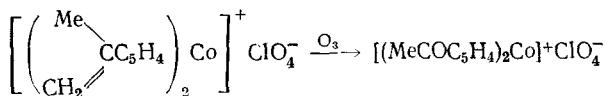
Пербромид 1,1'-диметилкобальтициния был окислен при 100° водно-щелочным раствором перманганата калия²⁸:



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:



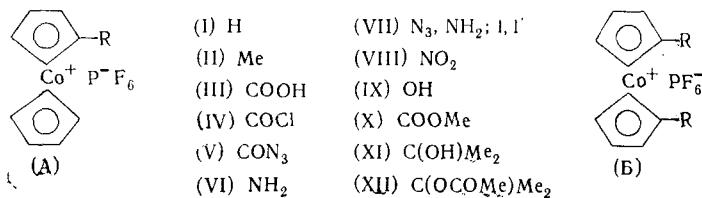
Проведена реакция озонирования соли 1,1'-дизопропенилкобальтициния²⁹:



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

В работе³⁰ смесь солей кобальтициния (Ia), метил-(IIa) и 1,1'-диметилкобальтициния (IIIa) была окислена щелочным раствором перманганата натрия до соответствующих карбоновых кислот (IIIa, b). Карбоксильная группа далее переведена в хлорангидрид (IVa, b), эфир, амид и, наконец, в азид кислоты (Va, b). В результате перегруппировки Курциуса из азода был получен амин (VIa, b) и 1-амино-1'-азид (VIIa, b). Подобные превращения известны в ферроценовом ряду³¹. Однако в противоположность ферроциниламину соль аминокобальтициния может быть окислена до нитропроизводного (VIIIa, b)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, b)³⁰. Кроме того, исходя из гексафторфосфата 1,1'-дизопропилкобальтициния был получен гексафторфосфат 1,1'-ди-(α -окси- α -метилен)кобальтициния (XI, b)³², а также диацетат последнего (XII, b)³².



ИК-спектры монопроизводных солей кобальтициния с заместителями COOH, CON₃, NO₂, не содержат частот в области 1000 и 1100 cm^{-1} ³⁰, в то время как гомоаннулярные гомологи солей кобальтициния содержат частоты в этой области, проявляя при этом сходство с производными ряда ферроцена³³.

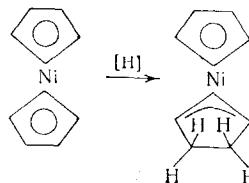
IV. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОМУ (ЦП) ЛИГАНДУ КОБАЛЬТОЦЕНА И НИКЕЛЕЦЕНА

1. Восстановительное присоединение водорода

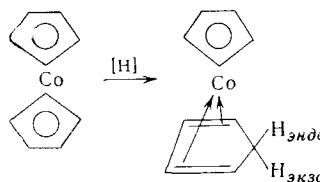
Известно, что ферроцен не реагирует с малеиновым ангидрилом³⁴, не гидрируется в присутствии платины²⁷ и никеля Ренея^{27, 35}. Гидрирование ферроцена удалось провести в очень жестких условиях — в присутствии никеля Ренея при 280 atm и 340°³⁶, но при этом связь железо — ЦП разрушается. Для никелецена* этот процесс протекает при 50° в тетрагидрофуране (ТГФ) при 27 atm³⁸. В результате восстановле-

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

ния образуется циклопентадиенилцикlopентенилникель:

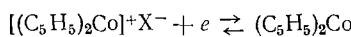


Никелецен также может быть восстановлен действием амальгамы натрия в этаноле^{39, 40}. В аналогичных условиях проходит восстановление кобальтоцена⁴¹. При этом образуется циклопентадиенилцикlopентадиенкобальт:

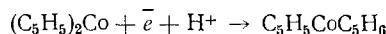


Результаты полярографического исследования показали⁴², что кобальтоцен восстанавливается легче, чем никелецен ($-1,92 \text{ в}$ и $-1,74 \text{ в}$ соответственно). Было установлено, что указанная электрохимическая реакция π -комплексов необратима, и в ней принимают участие протоны растворителя.

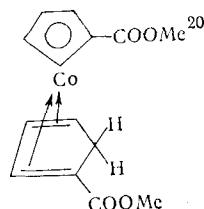
Переход $[(C_5H_5)_2Co]^+$ к $C_5H_5CoC_5H_6$ не может быть осуществлен электролизом нейтральных или щелочных водных растворов соли кобальтициния, восстановлением амальгамой натрия, сплавом Деварда и дитионитом натрия⁴³. С этой целью был использован $LiAlH_4$ ($LiAlD_4$) или $NaBH_4$ ⁴³⁻⁴⁷. По-видимому,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



а затем процесс необратимого присоединения водорода:

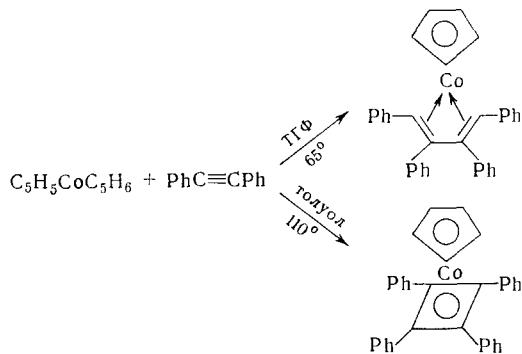


Все сказанное приложимо к замещенным солям кобальтициния. Действие $NaBH_4$ на 1,1'-диметиловый эфир кобальтицинийдикарбоновой кислоты приводит к образованию соответствующего кобальторганического соединения:



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'-дикарбометоксикобальтоцен²⁰. Действием на циклопентадиенцикlopентадиенилкобальт N-бромусукцинимидом или бензальдегидом могут быть получены соли кобальтициния⁴⁴. Для никелезена 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 кобальтициния в растворе ацетона²⁴. При действии на $C_5H_5CoC_5H_6$ дифенилацетиленом⁴⁸ в ТГФ при 65° образуется циклопентадиенил-1,2,3,4-тетрафенилбутадиенкобальт, а в толуоле при 110° образуется циклопентадиенилтетрафенилциклобутадиенилкобальт *^{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 *m. d.*). 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 *m. d.* 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-OH-3 и циклопентадиенилдикарбонилкобальта^{20, 50}.

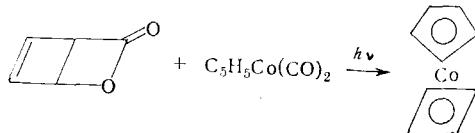


ТАБЛИЦА 1

Спектры ПМР $C_5H_5CoC_5H_5$ и $C_5H_5NiC_5H_7$

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

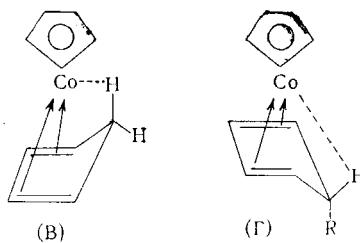
^a 100 MHz ³⁸^b Сигнал в спектре $C_5H_5NiC_5H_5D_2$ отсутствует³⁸^c 40 MHz ⁴³^d Отнесение сделано аналогично тому, как указано в монографии Фишера⁵¹^e Сигнал в спектре $C_5H_5CoC_5H_5D$ отсутствует⁴³.

дательство 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 ($C_5H_5CoC_5H_5$; $C_5H_5RhC_5H_5$; $C_5H_5IrC_5H_5$) наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний СН-группы в области 2750 cm^{-1} . Такое сильное понижение частоты обусловлено, как полагали авторы⁴³, 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 cm^{-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-спектров⁴³.

Изменения в ИК- и ПМР-спектрах $R-C_5H_5CoC_5H_5$ связаны с различиями в направлении отклонения метиленовой группы от плоскости цикlopентадиенового лиганда. Если в незамещенном комплексе метиленовое звено изогнуто в сторону металла (B), то в замещенном оно имеет противоположное направление⁵⁴ (Г). Ангулярное положение СНР-группы значительно увеличивает расстояние от металла до формального

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

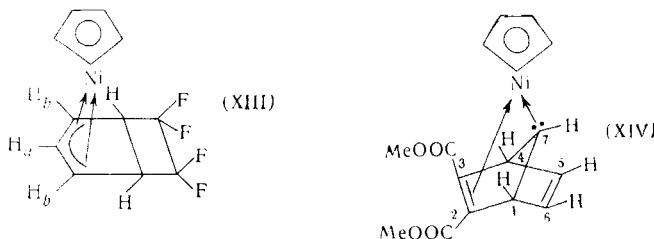


Однако возможно и альтернативное решение проблемы. Метиленовая группа в замещенном и незамещенном соединениях может иметь одинаковое по направлению (в сторону, противоположную металлу), но разное по величине отклонение от плоскости бутадиенового фрагмента ЦПН-лиганды. Тогда сигнал в сильном поле в спектре 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-лиганды 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 бутадиенового 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.

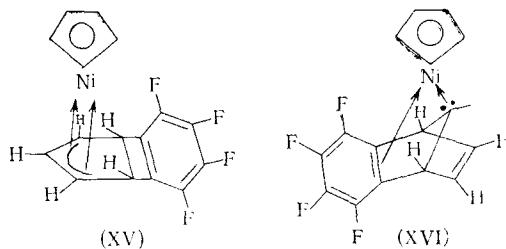
При взаимодействии никелецена с этиленом был выделен циклопентадиенилцикlopентенилникель⁵⁶. Последовательное введение фтора в молекулу этилена приводит к снижению выхода $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$. В случае C_2F_4 образуется соединение общей формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NiC}_2\text{F}_4$ ⁵⁶, которому приписано строение (XIII)^{56, 57}:



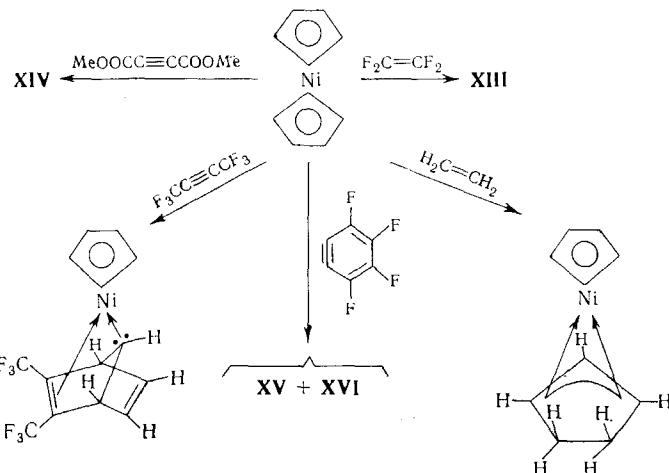
Если в качестве диенофилла используют диметиловый эфир ацетилен-дикарбоновой кислоты, то электронооттягающие группы последнего благоприятствуют присоединению этого эфира по типу реакции Дильса — Альдера, и в результате с выходом 68% образуется 2,3-бис(метоксикарбонил)-2 π -5-норборнадиен-7-ил-(π -цикlopентадиенил) 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*.

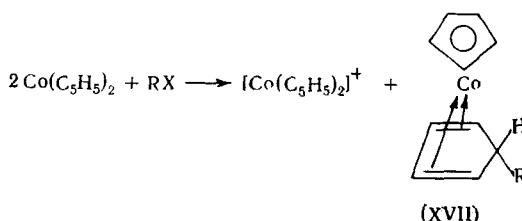


* Никелецен с перфторбутином взаимодействует не только по механизму реакции присоединения, но и по реакции обмена лигандов. Выделено небольшое количество (C₅H₅Ni)₂(C₄F₆)⁵⁶.

Присоединение олефинов, галоген- и полигалогеналкилов, галогенацилов, α -галогенкетонов и др. к кобальтоцену происходит с сохранением диеновой системы ЦПН-фрагмента.

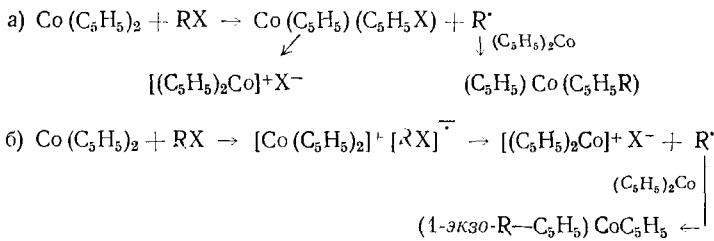
Кобальтоцен вступает в реакцию с тетрафторэтиленом⁶². ИК-спектр продукта содержит ν_{C=H} при 3085 и 2940 см⁻¹. В спектре ПМР соединения наблюдаются четыре сигнала с соотношением интенсивностей 5 : 2 : 2 : 1. В результате детального анализа этих данных⁶³ авторы пришли к заключению, что образующееся соединение имеет следующее строение: C₅H₅CoC₅H₅(CF₂)₂C₅H₅CoC₅H₅.

Аналогично протекает реакция кобальтоцена и его катиона с различными галогенорганическими соединениями^{43, 64}:



Получены соединения (XVII), где $R=CH_2Cl$; CH_2Br ; $CHCl_2$, $CHBr_2$ ⁶⁵ и др.⁵⁵. Изучено также взаимодействие кобальтоцена с аллил-, бензил- и пропаргилгалогенидами ($R=PhCH=CHCH_2$; $PhCH_2$; $PhC\equiv CCH_2$)⁶⁶. Аналогично реагируют хлористый бензоил²⁸, α -галогенкетоны и α -галогенсодержащие эфиры кислот^{65, 67}. В хлороформе, хлорбензоле кобальтоцен растворяется без изменений⁶⁵. Однако, если вести реакцию в присутствии кислорода, то образуется с хорошим выходом **XVII**, где $R=CCl_3$ ⁶⁸. В этих условиях кобальтоцен взаимодействует также с ацетонитрилом, пропионитрилом, фенилацетиленом и ацетоном⁶⁸ с образованием соответствующих соединений (XVII). В случае ацетона образуется биядерный комплекс $(C_5H_5CoC_5H_5CH_2)_2CO$ ⁶⁸.

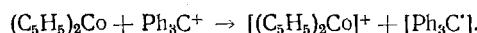
В работах^{65, 66, 69} рассмотрены два альтернативных механизма реакции между кобальтоценом и галогенорганическими соединениями:



Кинетическое исследование реакции не позволило сделать однозначный выбор. Однако авторы склоняются в пользу последнего механизма⁶⁹. В этом их убеждают следующие качественные закономерности: во-первых, скорость реакции производных бензилбромида много выше для электроноакцепторных заместителей (*p*-CN, *p*-COOEt); во-вторых, известно, что BBr_3 реагирует с кобальтоценом уже при -80° , в то время как Me_3NBBR_3 не реагирует при 60° . Из этих двух соединений BBr_3 обладает большей электроноакцепторной силой и более высокой энергией связи B—Br. Как видно, реакционная способность определяется силой

акцепторных свойств, а не энергией расщепления связи В—Br. Этот вывод подтверждается также тем обстоятельством, что реакционная способность CHBr_3 по отношению к кобальтоцену значительно ниже, чем у трибромида бора, тогда как энергия связи С—Br существенно меньше [$D(\text{B}-\text{Br}) = 87,4 \text{ ккал/моль}$; $D(\text{C}-\text{Br}) = 55,5 \text{ ккал/моль}$ ⁶⁹].

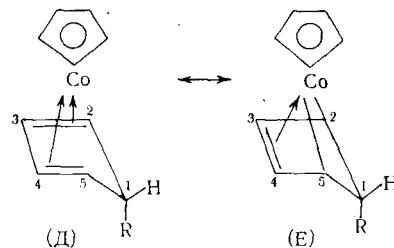
В согласии с предложенным радикальным механизмом реакции находятся данные о разрушении азоизобутиронитрила в присутствии кобальтоцена⁷⁰. При этом образуется **XVII**, где $\text{R}=\text{C}(\text{Me}_2)\text{CN}$. В то же время, в результате реакции трифенилхлорметана с кобальтоценом происходит только окисление последнего до иона кобальтициния⁷¹. Предполагается, что реакция протекает по уравнению:



Авторы⁷¹ считают, что при взаимодействии никелецена с ионом карбона также образуется катион никелецена. Однако малая устойчивость этого соединения и его парамагнитные свойства обусловливают возможность дальнейшего взаимодействия $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]_2^+$ 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-фенилциклопентадиенцикlopентадиенилкобальта⁵³ 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 $1,38 \text{ \AA}$).



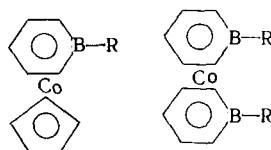
В связи с этим было предложено рассматривать углеродные атомы в положениях 2 и 5 в состоянии sp^3 -гибридизации, что свидетельствует о пребывании комплекса преимущественно в форме (E). Однако рентгеноструктурное исследование экзо-бензоилцикlopентадиенцикlopентадиенилкобальта показало, что порядок связей 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)цикlopentадиен(цикlopentадиенил)кобальт в процессе кислотного гидролиза или при стоянии в ацетоне отщепляет CCl_3 -группу и превращается в катион кобальтициния. 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 (экзо- $\text{CCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_5$) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ не наблюдается, однако связь С—Х в соединениях типа (экзо-XCH₂—C₅H₅) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^{55, 72, 73} или В—Х в соединении (экзо- PhBXC_5H_5) CoC_5H_5 ⁷⁴ является термически нестабильной и гетеролизуется чрезвычайно легко.

Так, если $(C_5H_5)Co(C_5H_5CF_2CF_2C_5H_5)Co(C_5H_5)$ 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 циклогексадиенилцикlopентадиенилкобальта. Реакция превращения псевдокарбониевого иона кобальтоганических соединений привела к образованию нового класса парамагнитных комплексов кобальта⁷⁵. Незамещенный борабензол неизвестен.

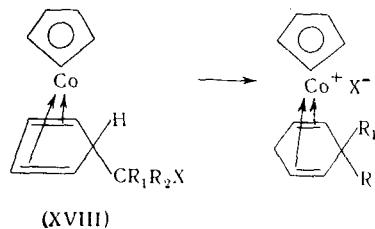


Однако взаимодействие кобальтоцена с замещенным бордибромидом с последующим гетеролизом связи C—B в полученном соединении [экзо- $Br(R)BC_5H_5]CoC_5H_5$ и дальнейшим образованием шестичленного цикла приводит к возникновению комплексов замещенного борабензоля с кобальтом^{*74, 75}:



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}:



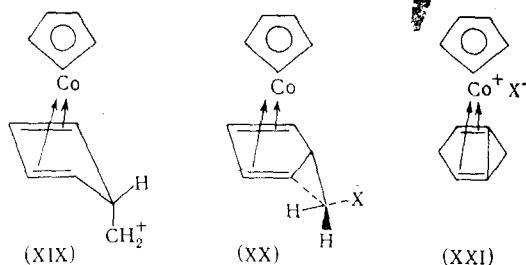
напоминает реакцию сольволиза алкилгалогенидов.

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 (**XVII**), 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 экзо-положение⁷⁷.

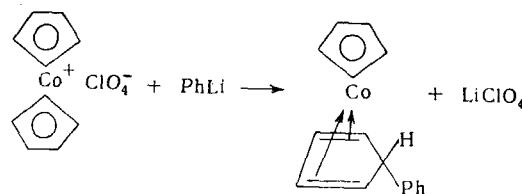
Таким образом, авторы считают, что порядок реакции (S_N1), величина сольволитического эффекта, который несколько слабее, чем в реакции сольволиза *трет*-бутилгалогенидов⁷⁸, и величина энтропии активации⁷² свидетельствуют о том, что определяющей стадией рассматриваемой реакции является гетеролиз связи С—Х 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 $C_5H_5CoC_6H_5$ -группы. При этом предполагается синхронность двух процессов — гетеролиз связи С—Х и перестройка ЦПН-лиганда. Образование шестичленного цикла, по мнению авторов⁷², проходит либо через комплекс (**XX**), либо через короткоживущее промежуточное соединение (**XXI**):



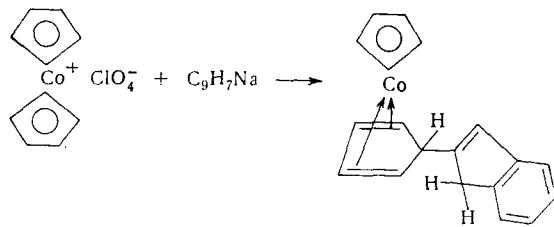
Проведенное кинетическое исследование согласуется с любым из предложенных механизмов.

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 кобальтициния, то он легко вступает во взаимодействие с литий- или магнийорганическими соединениями²⁸, а также с гидратом окси и амином натрия⁸⁰:

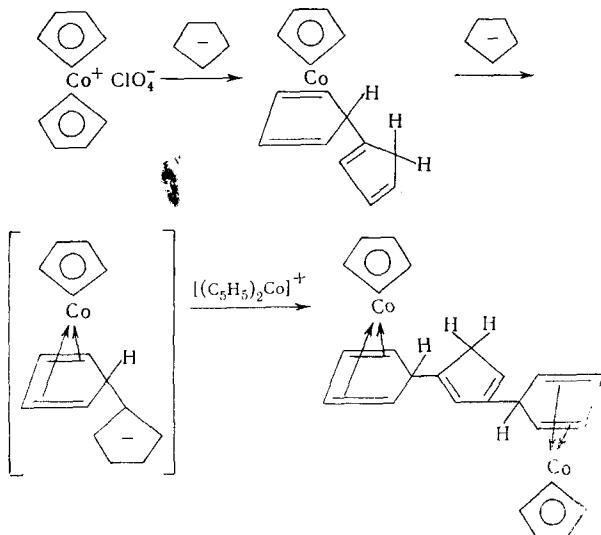


Аналогично проходит реакция с $n\text{-BuLi}$, $n\text{-BuMgBr}$, и MeMgI . При взаимодействии перхлората кобальтициния с инденилнатрием также образуется продукт «нормальной» реакции присоединения — инденилцикlopентадиенцилкобалт⁸¹:



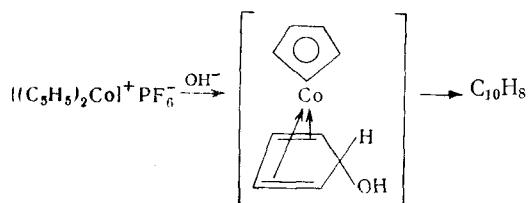
Цикlopентадиенид натрия и его метильное производное вступают в реакцию с солью кобальтициния с образованием двухядерных комплексов⁸¹.

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

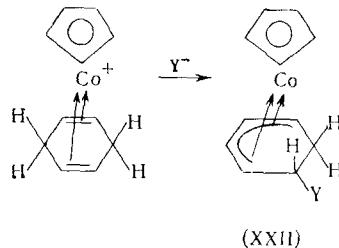


Центральный цикл может быть гидрирован. При этом сначала легко протекает присоединение двух атомов водорода, а затем еще двух, но уже значительно труднее. В реакцию с малеиновым ангидридом соединение не вступает, вероятно, вследствие пространственных факторов⁸¹.

Проведена реакция между катионом кобальтициния и гидратом окси-натрия с образованием азулена⁸⁰. 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 циклогексадиенилциклопентадиенилкобальта; при этом образуется циклопентадиенилциклогекса-1,3-диенкобальт (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, алkenов, алкинов и других реагентов^{1, 2}.

V. РЕАКЦИЯ ОБМЕНА ЛИГАНДОВ В КОБАЛЬТОЦЕНЕ И НИКЕЛЕЦЕНЕ

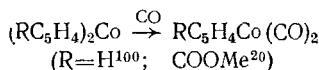
Реакция обмена лигандов характерна для всех трех типов сэндвичей, рассматриваемых в настоящем обзоре. Однако характер лигандов, способных заменить ЦП в ферроцене, никелецене и кобальтоцене различен. В первом случае это может быть бензол^{85–87}, ЦПН⁸⁸, их замещенные и ряд других.

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

При взаимодействии кобальтоцена с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуется дикобальтицийтридекакарбонилферрат⁸⁹. Никелецен в аналогичных условиях вступает в реакцию обмена лигандов, превращаясь в (циклопентадиенилжелезо)цикlopentадиенилникельтрикарбонил^{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 трифенилfosфония на никелецен происходит координация fosфинового 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 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^+$ в случае кобальтоцена значительно меньше, чем для никелецена (6,21 эв и 7,16 * эв соответственно). При этом устойчивость связи Со—ЦП в катионе кобальтициния хорошо известна^{11, 24–27}. Кроме того, образование фрагмента $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}]^+$ проходит легче в случае никелецена. Энергия ионизации образования $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}]^+$ 14,00 и 12,59 эв для кобальтоцена и никелецена, соответственно. Вероятно, этим можно объяснить тот факт, что никелецен

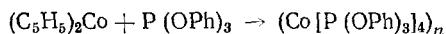
* Приведенная величина потенциала ионизации согласуется с⁴ другими известными значениями 6,8⁹⁶; 7,06⁹⁴; 6,75 эв⁹⁷.

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-(трифтормосфин)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 циклопентадиенилкобальтдикарбонил^{20, 100}:



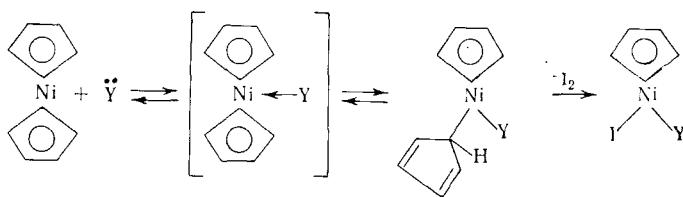
1. Замещение обоих ЦП-лигандов

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 никеля^{101–103}. Замещение обоих ЦП-лигандов в молекуле кобальтоцена происходит в более жестких условиях (при кипении диоксана в течение недели)¹⁰⁴. Соединение образуется с малым выходом:



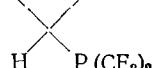
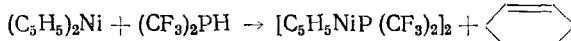
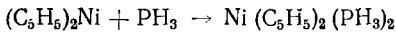
2. Замещение одного ЦП-лигандда

При взаимодействии эквимолярных количеств никелецена и трифенилфосфина в бензole 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-лигандда:



(Y = нуклеофил)

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

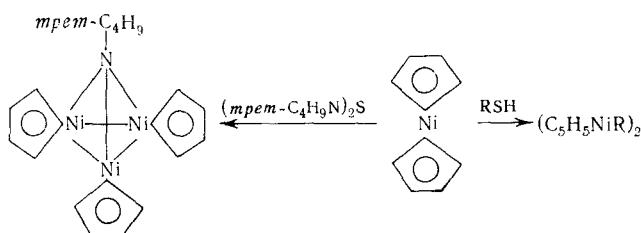


В обоих случаях поражает та легкость, с которой фосфин образует кластер или взаимодействует с непредельными углеводородами. Инте-

речено, 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-лигандана¹⁰⁴. Устойчивость образующихся соединений $C_5H_5CoL_2$ зависит от характера заместителя в лигандах L. Анализ известных к настоящему времени комплексов позволяет расположить эти соединения в следующий ряд по уменьшению из стабильности к действию окислительных агентов $L=P(OPh)_3 > PF_3 \sim P(OMe)_3 \sim P(OEt)_3 > CO > PPh_3$ ¹⁰⁴.

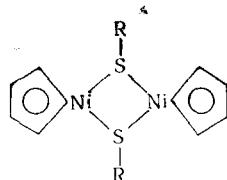
a. Реакции, в результате которых образуются полиядерные комплексы

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



(R = Me, Et, Ph, C₆H₁₁, C₁₀H₇)

Реакции проведены с эквимолярными 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:



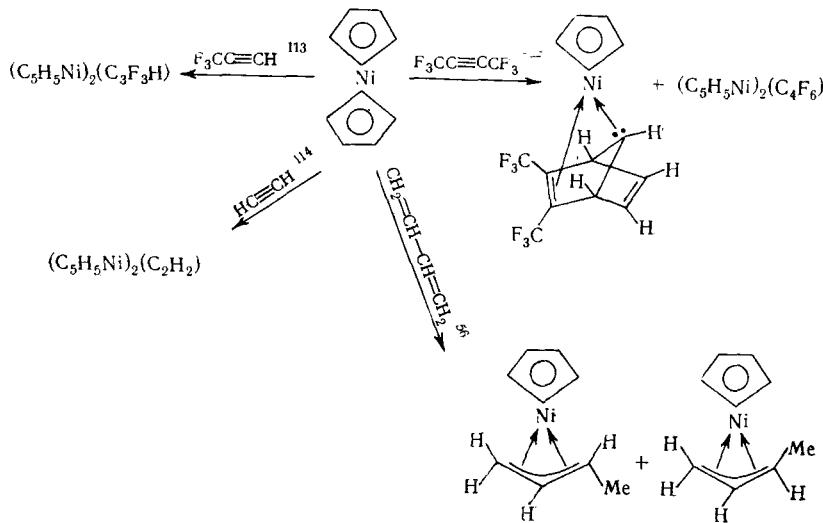
При изучении полимеризации циклогексилизонитрила в присутствии катализитических количеств никелецена было выделено соединение $(C_5H_5NiCNC_6H_{11})_2$ ¹¹². В качестве катализатора использованы также $(C_5H_5NiCO)_2$ и $(C_5H_5Ni)_2C_2H_2$. При этом показано, что никелецен является наиболее эффективным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

б. Реакции с непредельными соединениями

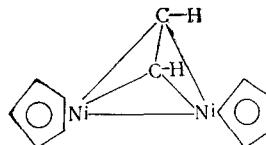
Ранее было отмечено, что при взаимодействии никелецена с непредельными углеводородами в зависимости от величины электроноакцепторной силы заместителей при ненасыщенном атоме углерода проходит реакция присоединения в положение 1,2 или 1,4. Повышение нуклео-

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

Так, если взаимодействие никелоценов с перфторбутином-2⁵⁶ приводит к смеси продуктов реакций присоединения в положение 1,4 и обмена лигандов, то в случае взаимодействия с трифтормаргином¹¹³ образуется зеленый комплекс, элементарный анализ и масс-спектры которого соответствуют формуле $(C_5H_5Ni)_2(C_3F_3H)$. Соединение подобного типа получено из никелоценов и ацетилена¹¹⁴.



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

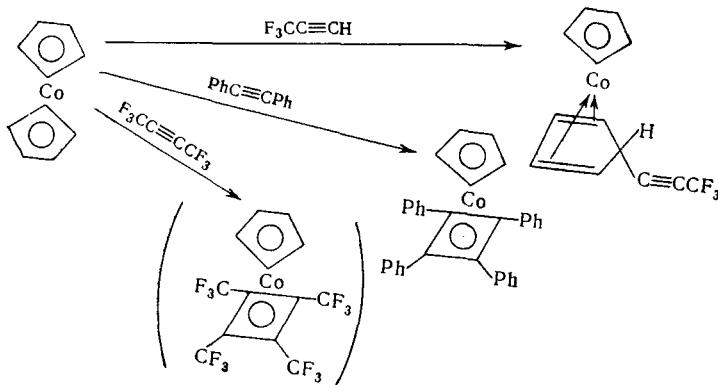


Следует отметить, что кобальтоцен также вступает в реакцию с трифтормаргином¹¹³, но при этом образуется соединение общей формулы $(C_5H_5)Co(C_5H_5C\equiv CCF_3)$. Спектры ЯМР 1H и ^{19}F свидетельствуют о том, что это продукт «нормальной» реакции присоединения к молекуле кобальтоцена¹¹³. При взаимодействии 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.

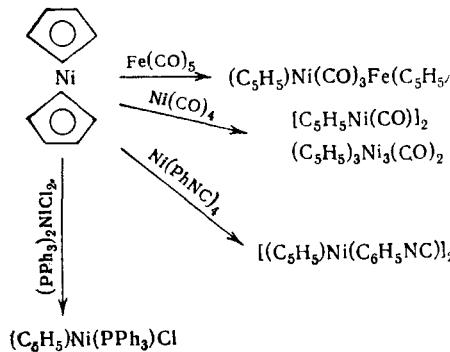
в. Реакции диспропорционирования

Легкость, с которой никелоцен 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}.

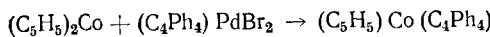
Схема взаимодействий кобальтоцена с непредельными соединениями



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

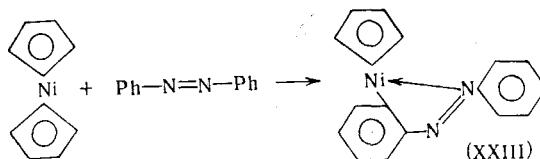


Единственно известной к настоящему времени реакцией диспропорционирования кобальтоцена является его взаимодействие с тетрафенилцикlobутадиенилпallадийдибромидом¹²³:

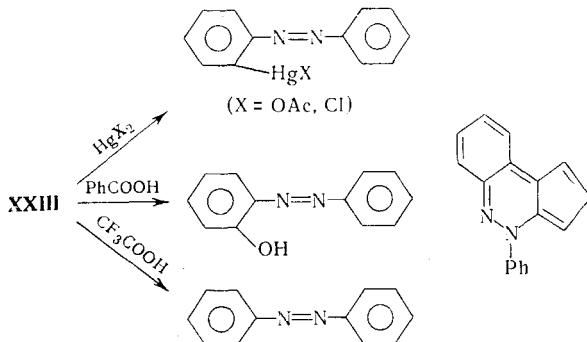


г. Реакции, приводящие к комплексам, с σ -связью $M-C$

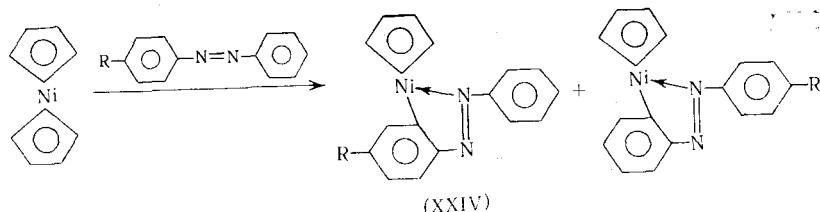
Реакция никелецена с азобензолом впервые описана Клейманом и Дюбеком¹²⁴:



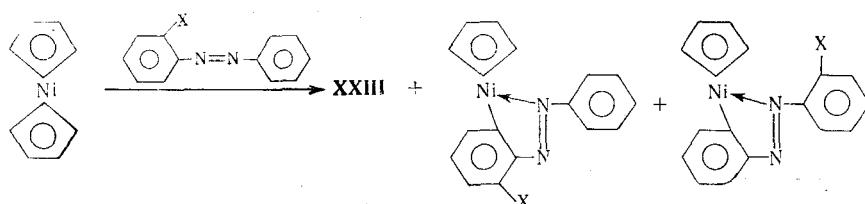
Изучение реакций и спектров ПМР цикlopентадиенил-(2-азофенил)фенил никеля (XXIII) показало существование σ -связи $Ni-C$ с ортоуглеродом одного из фенильных ядер¹²⁵:



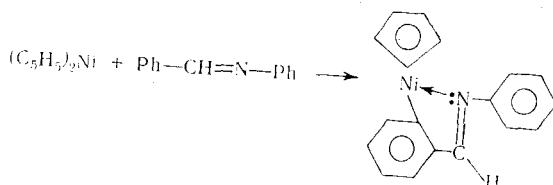
Рассмотрение влияния различных орто- и пара-заместителей в азобензоле на характер образующихся в процессе реакции соединений¹²⁶ показало, что азобензолы, замещенные в пара-положении (Me_2N , MeO , Me , F , Cl , COOMe , CN или NO_2) реагируют с никелевеном, образуя комплексы (XXIV):



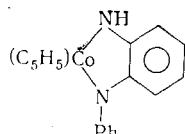
В случае орто-замещенных галогеназобензолов реакция с никелевеном проходит аномально:



При этом скорость образования XXIII увеличивается в ряду азобензол, *o*-хлоразобензол, *o*-бромазобензол. Подобно азобензолу реагирует с никелевеном бензальанилин¹²⁷:

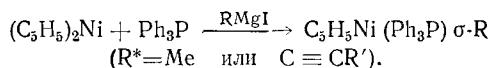


Кобальтоцен также реагирует с азобензолом¹²⁸. Однако при этом образуется комплекс, которому приписано следующее строение:

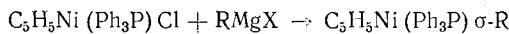


Реакция проходит с выходом 2,4%.

Если никелезен в присутствии трифенилfosфина обработать алкил- или алкинилмагнийиодидом¹²⁹, то образуются комплексы никеля, также содержащие σ -связь Ni—C:

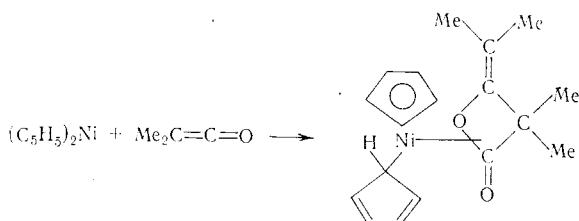
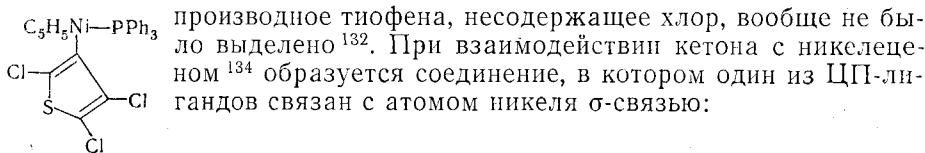


Другим удобным приемом получения этих соединений является реакция между $(C_5H_5)Ni(Ph_3P)Cl$ и различными литий- или магнийорганическими соединениями^{122, 131, 132}:

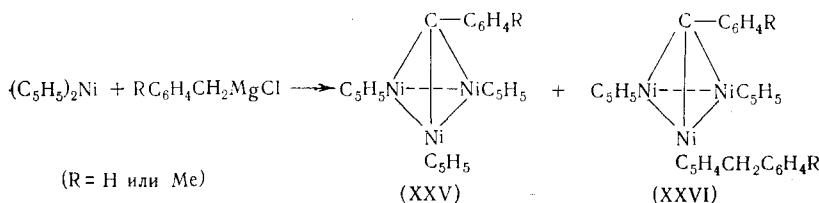


где R — алифатические и ароматические заместители.

Указанные никельорганические соединения являются темно-зелеными диамагнитными кристаллами, достаточно устойчивыми на воздухе. Известно, что устойчивость комплексов типа $(PR_3)_2NiR'_2$, или $(PR_3)_2NiR'X$ увеличивается в следующей зависимости от характера заместителя: алкил < этинил или замещенный этинил ~ о-арил¹³³. Такая последовательность определяется, вероятно, возможностью образования $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -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 никлесцена с бензилмагнийхлоридом при комнатной температуре образуются кластерные соединения никеля¹³⁰:



Авторы¹³⁰ предполагают, что **XXVI** появляется вследствие необычного алкилирования: **XXVI**+ $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}\rightarrow$ **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 M раствор перхлората натрия. Для ферроцена была получена величина $E_{\frac{1}{2}} = +0,30 \text{ в}$, 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 $E_{\frac{1}{2}}$ не зависят от pH среды. Влияние заместителей на величину $E_{\frac{1}{2}}$ носит обычный характер³². В табл. 2 для сравнения

ТАБЛИЦА 2

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

Донор	$E^{\circ}, \text{ в}$	Ссылки на литературу	π-Акцептор	$E^{\circ}, \text{ в}$	Ссылки на литературу
$(C_5H_5)_2Fe$	+0,30 +0,42	137 42	<i>p</i> -Бензохинон <i>p</i> -Хлоранил (ХА) Тетрацианэтилен (ТЦЭ)	-0,50 +0,01 +0,15	138 138 139
$(C_5H_5)_2Co$	-0,98	42	2,3-Дихлор-5,6-дицианхинон (ДДХ)	+0,51	138
$(C_5H_5)_2Ni$	+0,01	42			

* Все значения E определены в ацетонитриле.

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

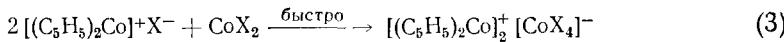
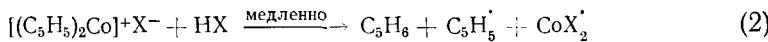
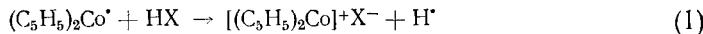
Рассматриваемые металлоцены характеризуются высокой электроно-донарной способностью, что проявляется в их склонности легко образовывать соли и комплексы с переносом заряда.

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

Степень электронной дефицитности π-акцептора и донорные свойства металлоцена определяют характер образующегося комплекса с переносом заряда. Частичное разделение зарядов между компонентами $(\text{Дон.})^{+\delta} (\text{Акц.})^{-\delta}$ 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 образованием

ем соли, где металлоцен переходит в металоциний, 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 полиоиды. 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-(трикарбонилцикlopентадиенилхром) 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.

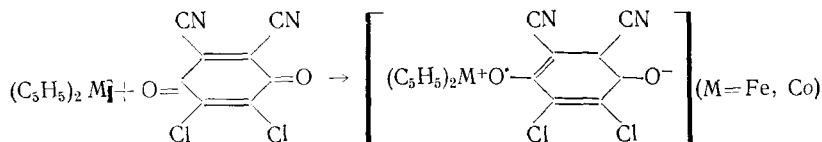
Пикриновая кислота с ферроценом образует комплекс с переносом заряда^{155, 156}, при взаимодействии с кобальтоценом¹⁴⁸ и никелеценом¹⁴⁸ образуются соли *.

2. Комpleксы 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 cm^{-1}) и отмечается появление новой ν 1590 cm^{-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 металлоцианий-катиона. Комплекс никелоцен 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, никелоцен 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 никелоценом комплексы с переносом заряда, которые существенно различаются по устойчивости. Являясь более сильным акцептором электронов ТЦЭ образует в случае кобальтоцена и никелоцене 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» тетрацианэтilenовой системы в сравнении с ароматической молекулой ХА, а также повышенной электронодонорной способностью кобальтоцена и никелоцена 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.

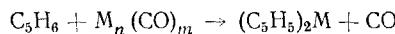
На основании данных УФ- и ИК-спектров, комплекс ТЦЭ с ферроценом был отнесен к дативному типу^{157, 161-163}, а с кобальтоценом — к ионному¹⁵⁷. ХА, акцепторные свойства которого незначительно отличаются от свойств ТЦЭ, образуют аналогичные комплексы с ферроценом¹⁵⁷, кобальтоценом^{157, 164} и никелоценом^{157, 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 никелоценом приводит к образованию комплексов ионного характера.

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

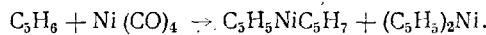
* * *

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 циклопентадиеном (ЦПН). Однако выход реакции не всегда бывает количественный. Циклопентадиен или его димер используются в качестве исходного соединения для синтеза указанных металлоценов при взаимодействии с карбонилами этих металлов^{136, 167}:

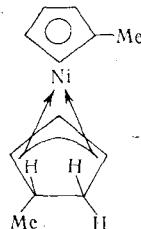


(для $\text{M}=\text{Fe}$, $m=5$, $n=1$; для $\text{M}=\text{Co}$, $m=8$, $n=2$).

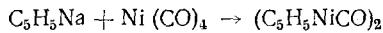
Основным продуктом аналогичной реакции с карбонилом никеля является циклопентадиенилцикlopентенилникель. Никелоцен образуется как побочное соединение в количестве, не превышающем 5%^{136, 168, 169}.



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



Если ЦПН вводят в реакцию в виде аниона, то выделяют димер циклопентадиенилкарбонилникеля $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$ ¹⁷¹.



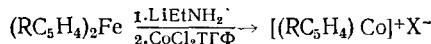
Вероятно, это соединение получается при реакции обмена лигандами между карбонилом никеля и образовавшимся никелоценом, которая чрезвычайно типична для химии последнего^{117–120}. Следует отметить, что взаимодействие ди- μ -карбонил-ди-(цикlopентадиенил)диникеля (0) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}_2$) с монодентатными лигандами L ($L=\text{CO}$; Ph_3As ; Ph_3P ; EtPh_2P ; $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ и др.) приводит к образованию никелоценов с выходом 30–70%^{172–173} ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2 + 2\text{L} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2 + \text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Степень ионности ЦПН или его замещенного также имеет существенное значение в процессе образования никелоценов. Могут быть использованы различные основания, нуклеофильность которых достаточна для образования ионизированной формы цикlopентадиена. 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}; кобальтоцен¹⁷⁶, его катион¹⁷⁵ и никелоцен¹⁷⁶. Могут быть использованы и более сильные нуклеофильные реагенты. Среди них следует назвать метилат натрия¹⁷⁷, гидроокись калия¹⁷⁸, этилмагний-бромид^{26, 136, 179, 180} или гидроокись одновалентного таллия^{181–183}. Во всех указанных случаях рассматриваемые металлоцены были получены с высоким выходом. В качестве цикlopентадиенилирующего агента может быть использован также цикlopentадиенид натрия. Последнее со-

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

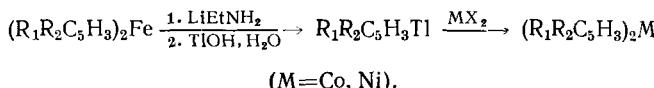
Следует отметить, что в процессе синтеза особое внимание должно быть уделено выбору соли переходного металла. Известно, что при замене хлорида никеля на его ацетилацетонат в реакции с циклопентадиенидмагнийбромидом выход никелецена увеличивается с 8 до 60%¹³⁶. Если заменить хлорид кобальта на его бромид, то при взаимодействии последнего с циклопентадиенилталлием соль кобальтициния 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 кобальтициния могут быть получены с хорошим выходом также в результате реакции диспропорционирования дигалогенциклопентадиенилкобальта¹⁸⁹. $[C_5H_5CoX_2]_n \rightarrow [(C_5H_5)_2Co]^+ \cdot X^- + CoX_3$, где $X = I, Br, Cl$. При этом, π -комплексы кобальта располагаются в следующей последовательности в зависимости от уменьшения их устойчивости к диспропорционированию: $[Co(C_5H_5)]I_2 > > [Co(C_5H_5)Br_2] > [Co(C_5H_5)Cl_2]$ ¹⁸⁹.

Известно, что производные ферроцена обычно получают в результате реакции электрофильного замещения^{1–10}. 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 циклопентенонон^{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 кобальтициния¹⁹⁶:



(a. R = Et; X = $1/2$ PtCl₆; б. R = Pr; X = HgCl₃)

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}:



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. 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. Tuggie, D. L. Weaver, Там же, **92**, 4981 (1970).
22. W. K. Olander, T. L. Brown, Там же, **94**, 2139 (1972).
23. R. M. Tuggie, 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. Симукова, 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, Am. pat. 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, Am. pat. 3088961 (1963); C. A., **59**, 11567H (1963).
45. A. A. Vleck, Coll. Czech. Chem. Comm., **30**, 952 (1965).
46. J. C. Brantley, Am. pat. 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. Hochn, 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. Несмиянов, Н. А. Волькенау, И. Н. Болесова, *ДАН*, **149**, 615 (1963).
86. А. Н. Несмиянов, Н. А. Волькенау, Л. С. Шиловцева, *Там же*, **160**, 1327 (1965).
87. А. Н. Несмиянов, Н. А. Волькенау, Л. С. Исаева, *Там же*, **176**, 106 (1967).
88. D. E. Bublitz, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 149, (1969).
89. А. Г. Рazuваев, П. Г. Петухов, В. И. Ермолаев, В. П. Бекетов, *ЖХХ*, **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. Distefano, G. Innerta, *J. Organomet. Chem.*, **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. Устинюк, Т. И. Воеводская, Н. А. Жарикова, Н. А. Устинюк, ДАН, **181**, 372 (1968).
106. P. C. Ellgen, 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. Nakamira, 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, С. А., **59**, 8792В (1963).
119. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, Ам. пат. 3086036; С. А., **59**, 8791F (1963).
120. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, Ам. пат. 3086037; С. А., **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. Устинюк, И. В. Баринов, Е. И. Сироткина, ДАН, **187**, 112 (1969).
126. Yu. A. Ustynuk, I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 551 (1970).
127. Yu. A. Ustynuk, V. A. Chertkov, I. V. Barinov, Там же, **29**, C53 (1971).
128. T. Joh, H. Nagihara, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 661 (1967).
129. H. Yamazaki, Y. Matsumoto, H. Kojima, N. Nagihara, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res.*, **25**, 121 (1968).
130. T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova, Yu. A. Ustynuk, *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. Chaff, 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. Nesmeyanov, 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. Несмейнов, Р. Б. Материкова, В. И. Ксензенко, Н. П. Палинин, 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. Гетнэрский, 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. Baddeley, 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); С. А., **58**, 11403Е (1963).
166. D. C. Freeman, Ам. пат. 3032569 (1962); С. А., **57**, 13807С (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); С. А., **60**, 15913g (1964).
170. E. O. Fischer, H. Werner, Chem. Ber., **95**, 695 (1962).
171. H. J. Corder, W. Jaeschke, Пат. ФРГ 1131214 (1962); С. А., **57**, 15157Н (1962).
172. P. Ellgen, Inorg. Chem., **10**, 232, (1971).
173. R. B. King, Там же, **2**, 936, (1963).
174. E. H. Mogehouse, Ам. пат. 3071605 (1963); С. А., **58**, 12602F (1963).
175. А. И. Титов, Е. С. Лисицына, 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. Wailles, 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); С. А., **53**, 3240F (1959).
186. C. L. Hobbs, Англ. пат. 733129 (1955); С. А., **50**, 7146a (1956).
187. J. J. Bulloff, Ам. пат. 303093 (1962); С. А., **57**, 7312e (1962).
188. C. L. Hobbs, Ам. пат. 3092647 (1963); С. А., **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. Мейнер, 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. Wubbsberg, R. West, J. Am. Chem. Soc., **94**, 6069 (1972).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР, Москва