

УДК 547.402; 546.26

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. С. Коломников, М. Х. Григорян

Рассмотрены реакции соединений переходных металлов, протекающие с образованием комплексов CO_2 , реакции внедрения CO_2 по связям переходный металл — водород и переходный металл — углерод, а также гомогенные катализитические процессы, в которых углекислый газ выступает в качестве реагента или модифицирующего лиганда. Специальный раздел посвящен обратимым реакциям, сопровождающимся элиминированием углекислого газа под действием соединений переходных металлов.

Библиография — 306 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	603
II. Основные физические свойства и строение двуокиси углерода	604
III. Комплексы переходных металлов с углекислым газом	607
IV. Карбонатные комплексы переходных металлов	614
V. Внедрение двуокиси углерода по связи переходный металл — водород	616
VI. Внедрение двуокиси углерода по связи переходный металл — углерод	624
VII. Катализитические процессы с участием углекислого газа	630

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние пять лет сильно возрос интерес к реакциям углекислого газа с соединениями переходных металлов. Этот интерес обусловлен прежде всего значительными успехами, достигнутыми за последнее время в области металлокомплексного катализа и, прежде всего, в области активации инертных молекул (водород, азот и др.), что позволяет рассчитывать и на успешное осуществление катализитических процессов с участием углекислого газа. С другой стороны, молекула CO_2 может принимать участие в катализитических процессах и в качестве лиганда, способного модифицировать активность, селективность и специфичность катализаторов. Очевидно, что эти две проблемы самым тесным образом связаны с получением и изучением строения комплексов переходных металлов с углекислым газом.

Следует также отметить, что изучение реакций с участием систем на основе переходных металлов представляет значительный интерес, если учесть ту роль, которую играет двуокись углерода в живой природе. Таким образом, можно ожидать интересных результатов и при моделировании подобного рода процессов.

Долгое время считали, что углекислый газ реагирует с соединениями переходных металлов только «тривиальным» образом с образованием карбонатов. Однако в последние годы найдено большое число реакций, в которых CO_2 выступает в качестве лиганда либо реагирует с образованием новых связей металл — С, С—Н или С—С. Настоящий обзор посвящен этим новым аспектам реакций углекислого газа.

II. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Молекула двуокиси углерода представляет собой линейную трехатомную молекулу, в которой атомы углерода образуют две эквивалентные связи с атомами кислорода (σ - и π -типа). Согласно спектральным данным длина связи $\text{C}=\text{O}$ в молекуле CO_2 равна $1,1615 \text{ \AA}^1$, что согласуется с данными, полученными методом дифракции электронов².

Довольно сильно расходятся расчетные оценки величины гетерополярности двуокиси углерода: 75%^{3, 4}, 10%^{5, 6} и практически нуль⁷. В литературе имеются экспериментальные данные о том, что молекула имеет постоянный дипольный момент ($0,06 \cdot 10^{-18}$ элекстростат. ед.)⁸, однако по данным более позднего исследования⁹ $\mu=0$.

В основном $^1\Sigma_g^+$ -состоянии (группа симметрии $D_{\infty h}$) 16 электронов молекулы углекислого газа располагаются по орбиталям следующим образом: $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$, где наименее прочно связанные π_g -электроны являются неподделенными электронными парами атомов кислорода. На рис. 1 изображена диаграмма энергетических уровней молекулы CO_2 ; данные по энергиям атомных уровней взяты из¹⁰, а экспериментальные (или, за отсутствием таковых, расчетные) — из обзора¹¹ (см. табл. 1). Данные, приведенные в табл. 1, показывают

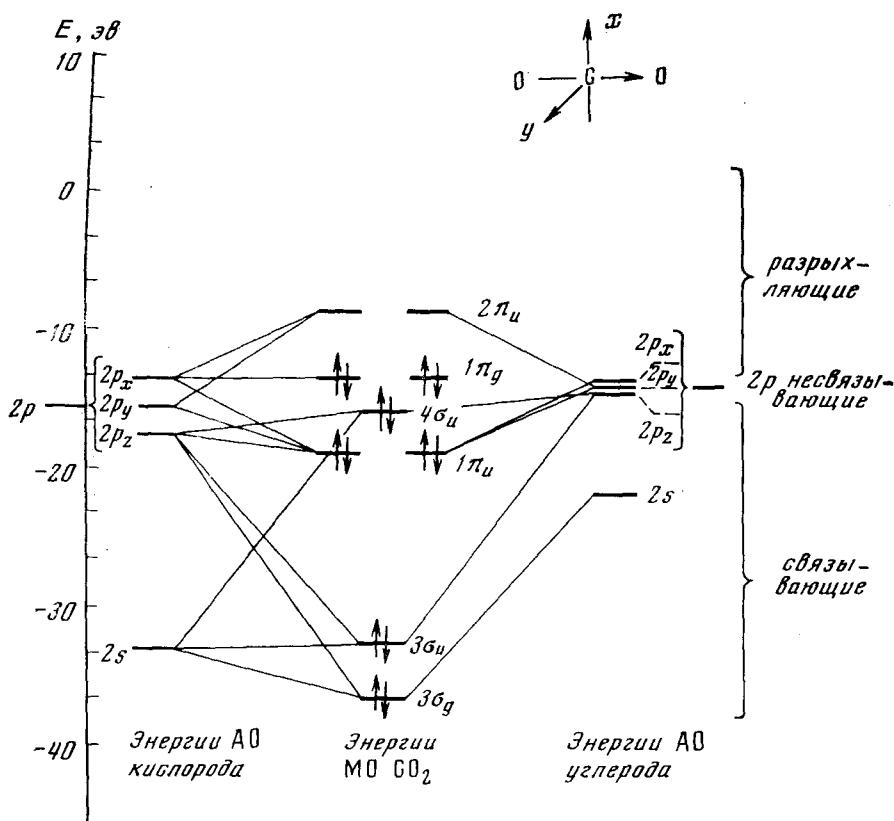
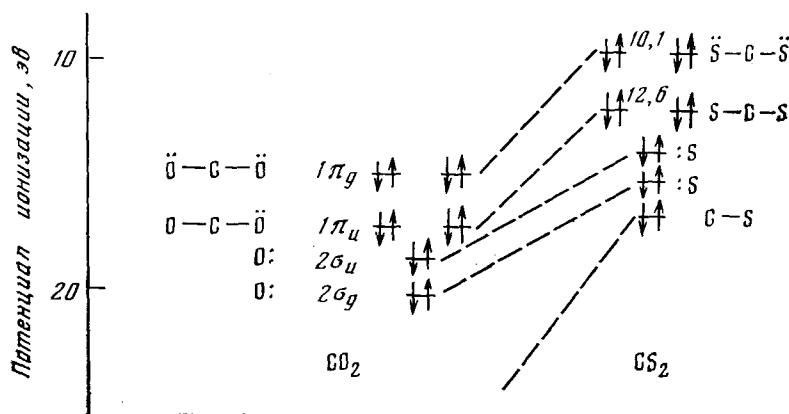
ТАБЛИЦА 1
Сравнение экспериментальных и расчетных данных о низших потенциалах ионизации (эв) молекул CO_2 , CS_2 , COS , аллена и кетена

Молекула	Экспериментальные данные ^{1, 12—15, 16, 17}	Метод MWH ¹¹	Расширенный метод Хюккеля ¹⁸	Метод CNDO ¹⁹	Метод Хартри—Фока ¹⁹
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	13,78	14,05	17,20	14,55	14,81
	17,32	14,93	17,54	14,55	19,45
	18,08	17,68	18,14	16,83	2,23
	19,40	18,06	19,56	21,01	21,77
$\text{O}=\text{C}=\text{S}$	11,20	12,55	13,14	12,26	—
	15,08	13,67	14,67	13,81	—
	16,04	15,90	17,76	15,36	—
	17,96	16,50	18,40	19,32	—
$\text{S}=\text{C}=\text{S}$	10,09	11,33	12,24	11,33	—
	12,69	12,61	13,48	12,59	—
	14,47	14,44	14,18	13,28	—
	16,19	15,32	15,72	18,23	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	10,19	11,66	—	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	9,60	11,49	—	—	—

достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Сравнение диаграммы энергетических уровней молекулы CO_2 и изоэлектронных молекул CS_2 и COS (рис. 2) показывает, что высшие занятые орбитали молекулы CO_2 (π_g и π_u) находятся значительно ниже соответствующих орбиталей CS_2 и COS ¹⁵.

Соответственно потенциал ионизации двуокиси углерода (13,7 эв) оказывается значительно выше потенциалов ионизации молекулы CS_2 (10,1 эв) или молекулы COS (11,2 эв). Таким образом, молекула CO_2 является более слабым донором электронов по сравнению с молекулами CS_2 или COS .

Рис. 1. Диаграмма MO молекулы CO_2 Рис. 2. Диаграмма электронных энергетических уровней молекул CO_2 и CS_2 по данным фотоэлектронной спектроскопии

С другой стороны, двуокись углерода имеет низко лежащую разрыхляющую орбиталь $2\pi_u$, положение которой определяет сродство этой молекулы к электрону (2,9 эв)²⁰ или по другим данным (расчет) $\sim 3,8$ эв²¹. Эти данные представляются довольно завышенными. По расчетным данным Бердникова²², сродство CO_2 к электрону составляет величину $\sim 0,5$ эв, что довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными^{23, 24}.

В работах²⁵⁻³¹ обсуждается молекула CO_2^+ как 15-ти электронная молекула, сохраняющая линейность как в основном, так и в возбужденном состоянии. Удаление одного электрона с $1\pi_g$ -орбитали приводит к удлинению C—O-связи от 1,1615 Å (${}^1\Sigma_g^+$) до 1,177 Å (${}^2\Pi_g$) или 1,229 Å (${}^3\Pi_u$)³⁰ (см. табл. 2). Однако имеются данные, что

ТАБЛИЦА 2

Молекула	Электронное состояние	Энергия, эв	Длина связи, Å	ν_1 (симм.)	ν_2	ν_3 (асимм.)
CO_2^+	${}^3\Pi_u$	18,08	1,229	1131	560	1895
CO_2^+	${}^2\Pi_g$	13,78	1,177	1280	632	2305
CO_2	${}^1\Sigma_g^+$	0	1,163	1361	673	2379

аномалии в ИК-спектре CO_2^+ могут быть обусловлены изгибом возбужденной молекулы, причем угол ($168 \pm 3^\circ$) соответствует расстоянию $r(\text{CO}) = 1,1830 \pm 0,0004$ Å³². Образование иона CO_2^{2+} наблюдали авторы³³.

Что касается существования радикала CO_2^\cdot , т. е. молекулы с 17-ти электронной конфигурацией, то в отличие от крайне нестабильного состояния CO_2^+ , эта молекула была получена³⁴ в свободном виде в матрице при облучении формиата натрия γ -лучами высокой энергии. Расчет валентного угла методом Коулсона дал величину 134° . Согласно данным других авторов^{35, 36}, этот угол равен $127 \pm 8^\circ$. Интересно, что угол O—C—O в формиате натрия по данным рентгеноструктурного анализа³⁷ составляет величину $121,7^\circ$.

Следует отметить, что в работах Малликена^{4, 38} и Уолша³⁹ была теоретически предсказана возможность изгиба молекул при переходе от 16-ти электронной линейной конфигурации к 17-ти электронной (т. е. из группы симметрии $D_{\infty h}$ в группу симметрии C_{2v}) (см. также обзор¹¹).

Согласно данным ЭПР-спектроскопии, свободный электрон в CO_2^\cdot локализован на углеродном атоме^{20, 36}. При замене углерода на изотоп ^{13}C в ИК-спектре радикала наблюдается сдвиг полосы, соответствующей асимметричным колебаниям карбоксильной группы с 1671 до 1626 см^{-1} ³⁶ (см. также^{20, 40}).

Образование радикала CO_2^\cdot предполагали в ряде химических и физико-химических исследований: при разложении оксалатов в присутствии переходных металлов^{41-43, 44, 45}, при электрохимическом восстановлении молекулы CO_2 ^{44, 45}, при переносе электрона с металлической поверхности при облучении⁴⁶, при восстановлении двуокиси углерода амидами⁴⁷, амальгамами щелочных и щелочно-земельных металлов⁴⁸⁻⁵¹ и в других реакциях⁵²⁻⁵⁶.

Наиболее важные физические свойства углекислого газа представлены ниже:

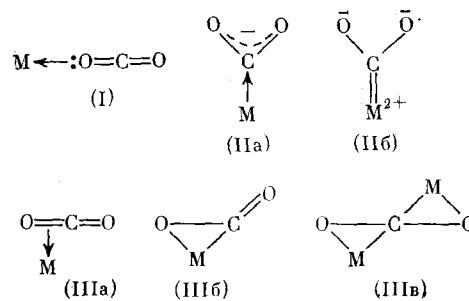
Т. пл. (5 <i>атм</i>)	—56,7° С
Т. кип. (сублимация при 1 <i>атм</i>)	—78,515° С
Плотность (при 0° С и 1 <i>атм</i>)	1,9768 г/л
Критическая температура	+31,3° С
Критическое давление	75,2 <i>атм</i>
Давление перехода в жидкое состояние (20° С):	58,46 <i>атм</i>
Теплота плавления (при 56,6° С)	2,24 ккал/моль
Стандартная свободная энергия образования	$\Delta F^0 = 94,260$ ккал/моль
Стандартная энтропия образования	$\Delta S^0 = 51,011$ кал/моль·град
Стандартная теплота образования	$\Delta H_{298}^0 = -94,08$ ккал/моль
Зависимость молярной теплоемкости от температуры (в интервале 0—1400°)	$C_p = 0,00326t + 0,00000079t^2 + 8,84$

III. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

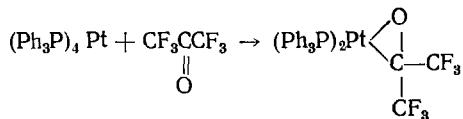
Как следует из общего обсуждения донорных и акцепторных свойств двуокиси углерода, имеется несколько возможностей для комплексообразования молекулы CO_2 с переходным металлом. Комплексы донорно-акцепторного типа могут образовываться благодаря переходу неподеленной пары электронов атома кислорода ($1\pi_g$ -электроны) на соответствующую орбиталь атома металла (тип I). В этом случае переходный металл играет роль кислоты Льюиса. Такому типу взаимодействия будет благоприятствовать сравнительно высокий положительный заряд на атоме металла, наличие низколежащих вакантных орбиталей металла, а также наличие в комплексе свободного координационного места.

Другая возможность может реализоваться в результате дативного взаимодействия с переходом двух электронов от атома металла на разрыхляющую $2\pi_u$ -орбиталь двуокиси углерода. В этом случае молекула CO_2 проявляет электрофильные свойства и реализуется состояние типа IIa. Переход двух электронов от атома металла на разрыхляющие орбитали CO_2 в предельном случае может привести к образованию комплекса типа IIb карбеноидного типа. Ясно, что низкий положительный заряд на атоме металла, а также наличие в комплексе электроно-донорных лигандов будут благоприятствовать образованию комплексов такого типа.

Наконец, $1\pi_u$ -орбиталь молекулы CO_2 может взаимодействовать с соответствующей вакантной орбиталью металла с одновременной подачей σ -электронов металла на вакантную орбиталь молекулы CO_2 , что приводит к образованию π -комплекса типа IIIa (или в предельном случае к образованию трехчленного цикла типа IIIb). Поскольку молекула CO_2 имеет две двойные связи, может быть реализована интересная возможность, когда два металлических центра образуют комплекс с одной молекулой двуокиси углерода типа IIIb.



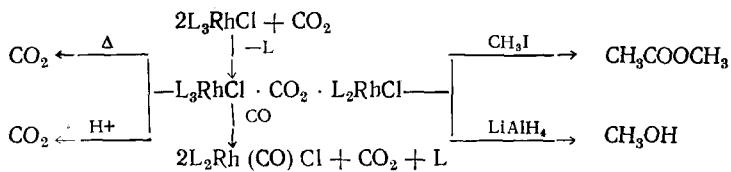
Любопытно, что при действии ацетальдегида на комплекс рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ образуется соединение, в котором ациальная группа, по данным авторов⁵⁸, координирована с атомом металла по π -типу. При действии перфторацетона на фосфиновые комплексы переходных металлов также образуются аддукты, в которых карбонильная группа координируется с металлом как атомом углерода, так и атомом кислорода, например⁵⁹:



Указанные выше структуры, конечно, не исчерпывают всего многообразия возможных типов комплексов, особенно в случае полиядерных комплексов (в подобных комплексах может иметь место комбинация различных типов комплексообразования).

Поскольку двуокись углерода является худшим донором и лучшим акцептором электронов по сравнению с изоэлектронной молекулой CS_2 , можно предположить, что для CO_2 будут менее типичны комплексы типа I и более типичны структуры типа II и III (см. обзоры⁶⁰⁻⁶⁴). В настоящее время известно довольно много комплексов с CS_2 ^{65, 66}, однако число описанных комплексов с углекислым газом незначительно.

Впервые наблюдалось комплексообразование углекислого газа с соединениями родия⁶⁷. В настоящее время соединения родия с CO_2 являются наиболее изученными, и поэтому рассмотрение известных комплексов мы начнем с них. При взаимодействии двуокиси углерода с комплексом L_3RhCl (где $\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}$) получен довольно устойчивый аддукт, который по химическим свойствам и данным элементного анализа⁶⁷ имеет состав $\text{L}_5\text{Rh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2$, в его ИК-спектре имеется полоса поглощения в области 1630 см^{-1} . Химические реакции также подтверждают наличие в комплексе координированной двуокиси углерода:

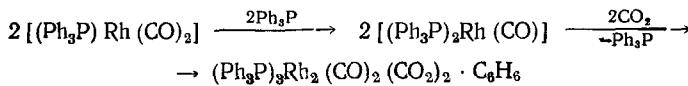


Двуокись углерода выделяется при подкислении и при пиролизе комплекса. При термическом разложении аддукта, полученного в атмосфере C^{18}O_2 , масс-спектрометрически показано образование меченой двуокиси углерода⁶⁷. Углекислый газ легко вытесняется из комплекса окисью углерода.

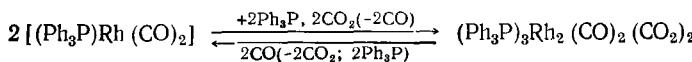
Интересно отметить, что родиевый комплекс с двуокисью углерода $L_5Rh_2(CO)_2(CO_2) \cdot C_6H_6$, полученный⁶⁸ косвенным путем (окислением карбонильной группы на металле кислородом), по данным измерения молекулярного веса также имеет несимметричную биядерную структуру. Интересным свойством этого комплекса является способность обменивать кислород в координированной молекуле CO_2 на растворенный молекулярный кислород.

При действии углекислого газа при атмосферном давлении и комнатной температуре в бензole на комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})_2]$ получен

комплекс также несимметричного строения ^{69, 70} $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$:



Этот комплекс довольно устойчив и практически не теряет углекислый газ при экспозиции на воздухе в течение нескольких дней. Углекислый газ выделяется полностью при пиролизе, при действии кислот или окиси углерода. В последнем случае образуется комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh} \cdot (\text{CO})_2]_2$, т. е. эта реакция обратима и при атмосферном давлении:



При действии кислорода на комплекс с двуокисью углерода образуется известный комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2 \cdot \text{CO}_2$ ⁶⁸.

В ИК-спектре комплекса родия $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2$ имеются (кроме полос трифенилфосфина) две сильные полосы поглощения в

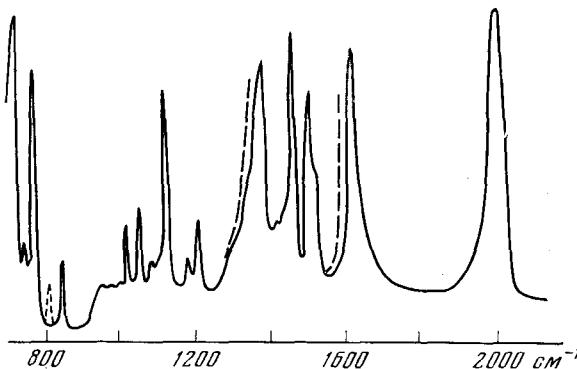


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектр комплекса родия с углекислым газом $(\text{Ph}_3\text{P})_3 \cdot \text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2$ (пунктирной линией обозначен спектр комплекса с $^{13}\text{CO}_2$)

Рис. 4. Структура комплекса платины с сероуглеродом

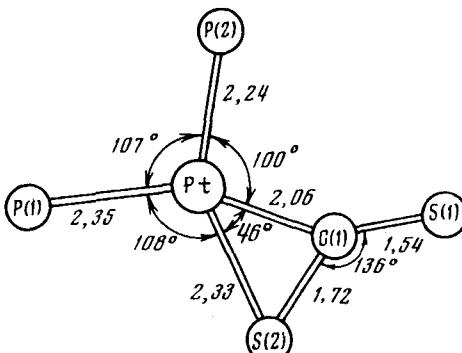


Рис. 4

области 1600 (ν_{OCO} (асимм.)), 1355 (ν_{OCO} (симм.)) и полоса средней интенсивности при 825 см^{-1} (δ_{OCO}). При частичной замене в этом комплексе CO_2 на $^{13}\text{CO}_2$ имеет место расщепление этих полос (рис. 3). Обращает на себя внимание, что разность $\Delta = \nu_{\text{OCO}}$ (асимм.) — ν_{OCO} (симм.) для этого комплекса составляет величину 245 см^{-1} , в то время как для

комплекса $L_3Rh_2(CO)_2 \cdot CO_2$ (ν_{CO} (асимм.) 1498, ν_{CO} (симм.) 1368 и δ_{CO} 813 cm^{-1}) $\Delta = 130$ cm^{-1} . Это показывает, что в случае комплекса родия с двумя молекулами CO_2 имеет место неполный перенос заряда с атома металла на двуокись углерода по сравнению с комплексом $L_3Rh_2(CO)_2 \cdot CO_2$ (ср. эти данные с данными, приведенными в ⁷¹). Поэтому углекислый газ в молекуле $L_2Rh_2(CO)_2(CO_2)_2$ удерживается менееочно, что и подтверждается химическими реакциями. При действии олефинов или кислорода на комплекс $L_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2$ легко вытесняется одна молекула углекислого газа с образованием комплекса $L_3Rh_2(CO)_2 \cdot CO_2$.

Комплекс $L_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2 \cdot C_6H_6$, по всей вероятности, является би-ядерным, причем два атома родия соединены через две изогнутые молекулы двуокиси углерода:



Появление в спектре координированной двуокиси углерода трех полос поглощения вместо двух (2350 и 667 cm^{-1}), обычных для линейной молекулы (см. табл. 3), связано с изгибом молекулы CO_2 при координации.

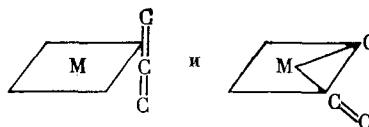
В настоящее время нет рентгеноструктурных данных о комплексах углекислого газа с переходными металлами, однако хорошо извест-

ТАБЛИЦА 3
Частоты колебаний молекулы CO_2 , cm^{-1}

Молекула	Состояние	ν_1	ν_2	ν_3	Ссылка
$^{12}CO_2$	газообразное	1343	667	2349	72
	твердое (-190°)	—	660	2344	73, 74
	водный раствор	—	—	2342	75, 76
$^{13}CO_2$	газообразное	—	(649)	2284	75, 76
	твердое (-190°)	—	637	2280	73, 74
$^{14}CO_2$	газообразное	—	632	2226	75, 76

но, что комплексообразование таких линейных в основном состоянии молекул, как сероуглерод или аллены, приводит к образованию соединений, в которых эти молекулы оказываются изогнутыми. Так, рентгеноструктурным анализом установлено, что молекула сероуглерода в комплексах $(Ph_3P)_2Pt \cdot CS_2$ ^{77, 78} и $(Ph_3P)_2Pd \cdot CS_2$ ⁷⁹ имеет изогнутую форму (см. рис. 4).

С другой стороны, в литературе имеются данные, что с алленом могут быть получены комплексы двух типов:



Так, в комплексах платины, железа и родия⁸⁰⁻⁸² тетраметилаллен связан с атомом металла по π -типу, в то время как в комплексе платины $Pt(C_6H_5)(PPh_3)_2$ аллен имеет изогнутую конфигурацию⁸³.

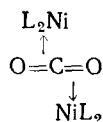
В ИК-спектрах хемосорбированной двуокиси углерода ^{71, 84-99} кроме полос поглощения физически адсорбированной молекулы CO_2 имеются другие полосы, по мнению ряда авторов ^{71, 84-93} соответствующие колебаниям CO_2^- , причем полосы антисимметричных колебаний карбоксильной группы в зависимости от природы адсорбента лежат в области $1570-1630 \text{ см}^{-1}$, а полосы симметричных колебаний — в области $1320-1380 \text{ см}^{-1}$.

Комплексы $\text{L}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (2,83 $\mu\text{в}$) и $\text{L}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (3,87 $\mu\text{в}$) оказались парамагнитными соединениями ¹⁰⁰, причем их магнитные моменты при комнатной температуре (в расчете на один атом родия) близки к только спиновой величине для двух и трех неспаренных электронов соответственно. В этой же работе показано, что аномальный парамагнетизм этих комплексов нельзя строго интерпретировать в рамках модели парного антиферромагнитного обмена в магнитно-изолированных биядерных молекулах.

Полученный Ямamoto с сотр. ¹⁰¹ длительным пропусканием углекислого газа через раствор гидрида родия $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}$ в толуоле димерный комплекс $(\text{L}_3\text{RhH})_2 \cdot \text{CO}_2$, как и комплекс $\text{L}_3\text{Rh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2$ ⁶⁷, оказался диамагнитным. Появляющуюся в ИК-спектре полученного комплекса сильную полосу поглощения при 1460 см^{-1} авторы относят к антисимметричным валентным колебаниям группы OCO , а полосу 1300 см^{-1} в Раман-спектре — к симметричным валентным колебаниям этой группы. Двуокись углерода количественно выделяется из комплекса при пиролизе (до 200°), а также при подкислении серной кислотой. При обработке иодистым метилом выделяются двуокись углерода и метан.

Описано ¹⁰² получение комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co} \cdot \text{CO}_2$ при действии углекислого газа на $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co} \cdot \text{N}_2$ в виде неактивного на воздухе соединения желтого цвета. При термическом разложении или при действии серной кислоты комплекс выделяет CO_2 . В ИК-спектре полученного соединения имеется полоса поглощения в области 1890 см^{-1} . Попытка ¹⁰³ получить аналогичный комплекс действием углекислого газа при атмосферном или повышенном давлении на этиленовый комплекс кобальта $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{Co} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)$ оказалась неудачной.

Описано также ¹⁰⁴ получение биядерного комплекса никеля с двуокисью углерода $\{[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}\}_2 \cdot \text{CO}_2$ действием CO_2 на соответствующий нитрогенильный комплекс никеля. Авторы ¹⁰⁴ полагают, что атомы металла в этом соединении координированы с двойными связями молекулы CO_2 , которая сохраняет линейную структуру:



Была сделана попытка получить комплекс углекислого газа с платиной ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Однако оказалось, что при действии CO_2 на комплексы $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ при обычной температуре и давлении до 40 атм в присутствии следов кислорода образуются карбонатные комплексы (подробнее см. ниже), а тщательно очищенная двуокись углерода в этих условиях не образует с платиной устойчивых продуктов, в то время как комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$ образуется легко ^{108, 109}. При действии тщательно очищенной двуокиси углерода на комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ под давлением (40 атм) и температуре выше 100°C удалось получить ⁶¹ с небольшим выходом соединение состава $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \cdot \text{CO}_2$, в ИК-спектре которого имеются три сильные полосы поглощения при 1640 , 1370 и 1320 см^{-1} . При пиролизе этого комплекса выделяется углекислый газ.

При изучении серии платиновых комплексов с различным характером координации лигандов (координация по кислороду, по углероду и координация по типу π -лиганда) методом рентгеноэлектронной спектроскопии выяснено, что способность лиганда к оттягиванию электронной плотности от атома металла уменьшается в ряду (см. табл. 4):⁶¹



Некоторый рост энергии $4f_{7/2}$ -электронов в комплексе платины с углекислым газом по сравнению с L_2PtCS_2 можно объяснить более электротриципательным характером кислорода по сравнению с серой.

ТАБЛИЦА 4

Энергия $4f_{7/2}$ -электронов платины ($L = Ph_3P$)

Соединение	$E, эВ$	Соединение	$E, эВ$
L_2PtCO_3	73,4	$L_2PtPhNCS$	73,1
L_2PtOCO_3	73,4	$L_2Pt(COPh)_2$	73,1
$L_2Pt(OOCH)_2$	73,4	L_2PtCS_2	73,0
$L_2Pt(OOCCH_3)_2$	73,7	$L_2Pt(COOMe)_2$	73,0
$L_2Pt(OOCET)_2$	73,3	$L_2PtC_2H_4$	73,4
$L_2PtO_2 \cdot (CH_3)_2CO$	73,3	$L_2Pt(PhC \equiv CPh)$	72,1
$L_2Pt \cdot O_2$	73,3	L_4Pt	71,7
L_2PtCO_2	73,2	Pt	71,3

В последнее время получены также комплексы углекислого газа с металлами первой группы (медь и серебро). При действии углекислого газа на комплекс $(Ph_3P)_2CuCH_3 \cdot CO_2$ образуется¹¹⁰ $(Ph_3P)_2CuOOCCH_3 \cdot CO_2$. Этот комплекс диамагнитен, при пиролизе (выше 200°) и при действии концентрированной серной кислоты элиминирует углекислый газ. С потерей углекислого газа в ИК-спектре остаются частоты, соответствующие колебаниям карбоксилатной группы, и исчезают полосы 2620 (сл.), 1600 (оч. с.), 1302 (оч. с.), 821 (ср.) и 648 (оч. сл.) cm^{-1} , которые авторы¹¹⁰ относят на этом основании к колебаниям координированной двуокиси углерода.

Интересный аддукт получен при пропускании углекислого газа через раствор комплекса меди с эфедрином и его производными¹¹¹. Авторы изучили УФ-спектры ($\lambda = 250-260 nm$) этих хелатов в метанольном растворе и видимые спектры в бензole (см. табл. 5). Изучение УФ-спект-

ТАБЛИЦА 5

Спектры поглощения в видимой области хелатов двухвалентной меди в бензole при 20° С

Cu^{II} -хелат	λ_{max}^*, nm	$\varepsilon^*, \text{л.моль}^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ_{max}^{**}, nm	$\varepsilon^{**}, \text{л.моль}^{-1} \cdot cm^{-1}$
(—)-Эфедрин	514	155	700	74
ψ-Эфедрин	500	121	700	82
N-Этилнорэфедрин	518	98	690	48
N-н-Бутилнорэфедрин	525	60***	660	41***

* $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} M$.

** В присутствии CO_2 .

*** Приблизительное значение, поскольку хелат не может быть приготовлен в кристаллической форме.

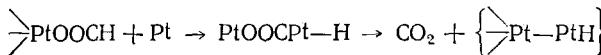
тров показало, что в растворах образуются аддукты с двуокисью углерода состава 1 : 1.

Методом ГЖХ определены ¹¹² значения термодинамических функций комплексообразования углекислого газа с комплексом Cu(эфедрин)₂: $\Delta G_{308} = -2,29 \pm 0,07$ ккал/моль, $\Delta H_{298-323} = 4,2 \pm 0,3$ ккал/моль; $\Delta S_{308} = -6,4 \pm 1,2$ кал/моль·град.

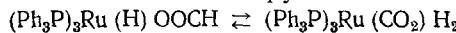
Интересно, что соединения серебра также легко образуют стабильные комплексы с двуокисью углерода в мягких условиях. Так, при пропускании углекислого газа через насыщенный раствор PhAg—AgNO₃ в этаноле при 0° С выпадает осадок ¹¹³ состава C₆H₅O₂Ag₂; при его термическом разложении выделяется двуокись углерода. В ИК-спектре этого соединения имеются сильные полосы поглощения в области 1496, 1326 и 828 см⁻¹ и полосы умеренной интенсивности при 325, 290 и 280 см⁻¹. Авторы ¹¹³ делают вывод, что в этом случае образуется полимерное соединение серебра, содержащее двуокись углерода: (C₆H₅AgCO₂Ag)_n. Аналогичный комплекс был синтезирован и в случае соответствующих пара-замещенных фенильных производных серебра.

Таким образом, видно, что довольно большая группа переходных металлов способна к образованию комплексов с углекислым газом. Несомненно, изучение комплексообразования углекислого газа с переходными металлами является важнейшим разделом химии углекислого газа, и в ближайшее время увеличится число работ в этой важной области и будет внесена ясность в вопрос о строении этих соединений.

Выше обсуждалась проблема выделения достаточно стабильных комплексов с углекислым газом. Однако в ряде случаев предполагают промежуточное образование нестабильных комплексов CO₂ в ходе различных реакций. В литературе имеются данные о возможности получения комплексов CO₂ путем разрыва связи C—H в формиатных комплексах переходных металлов. Формиатный комплекс платины (Ph₃P)₂Pt(OOCH)₂ при кипячении в бензоле или при пиролизе распадается на окись углерода и водород ¹¹³. В присутствии же в растворе комплекса (Ph₃P)₄Pt, способного легко разрывать связь C—H, формиатный комплекс платины распадается с выделением углекислого газа ¹¹⁴, что связано с промежуточным образованием комплекса с CO₂, легко теряющего углекислый газ по схеме:

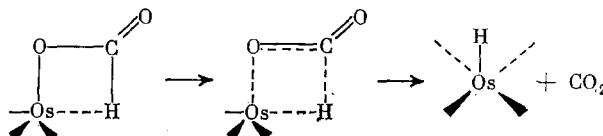


Промежуточное образование нестабильного комплекса с двуокисью углерода, образующегося в результате внутримолекулярного разрыва связи C—H формиатной группы, по всей вероятности, имеет место при превращениях формиатного комплекса рутения ^{61, 115}:

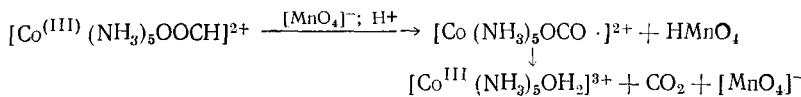


Образование комплекса рутения с углекислым газом в качестве одной из стадий предполагается в реакции восстановления непредельных углеводородов муравьиной кислотой в присутствии комплекса (Ph₃P)₃Ru(H)Cl ¹¹⁶, а также при разложении HCOOH на комплексах иридия ¹¹⁷.

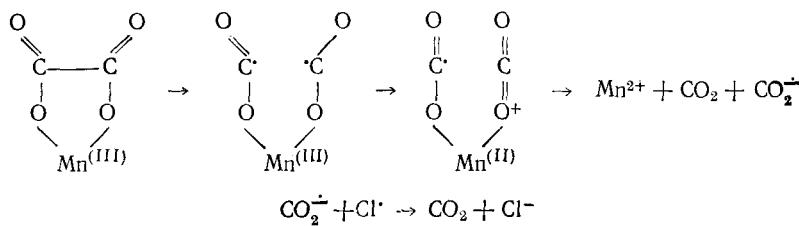
Образование комплекса с двуокисью углерода, вероятно, происходит при термическом разложении формиата осмия ¹¹⁸:



В случае ¹¹⁹ окисления формиатного комплекса кобальта $[\text{Co}^{(\text{III})} \cdot (\text{NH}_3)_5 \text{OOCCH}]^{2+}$ солями марганца промежуточно образующийся радикал достаточно устойчив и может реагировать с другой молекулой марганца по схеме:



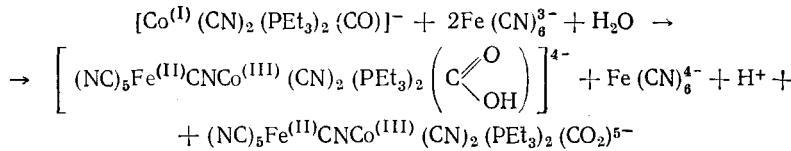
Разложение оксалата в присутствии солей марганца, по данным других авторов ^{120–123}, также происходит через промежуточное образование комплекса марганца с углекислым газом:



(см. также работы ^{124–127}).

По всей вероятности, аналогичные неустойчивые комплексы с углекислым газом образуются при разложении щавелевой кислоты, катализируемом солями меди ^{128, 129}, серебра ¹³⁰, ртути ¹³¹ и урана ¹³².

Промежуточное образование комплекса кобальта с углекислым газом предполагалось ¹³³ при изучении механизма окисления иона $[\text{Co}^{(\text{I})} (\text{CN})_2 \cdot (\text{PEt}_3)_2 (\text{CO})]^-$ ферроцианидом железа $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Кинетические данные подтверждают существование в растворе равновесия:

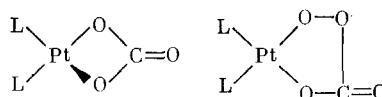


Авторы ¹³³ полагают, что этот механизм имеет место и в реакции окисления окиси углерода кислородом, катализируемым аквокобаламинами ^{134–138}.

IV. КАРБОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Следует отметить, что распространенность реакции образования карбонатных комплексов переходных металлов, а также их способность выделять CO_2 при подкислении или при пиролизе весьма затрудняет идентификацию комплексов переходных металлов с двуокисью углерода или же вовсе препятствует такому комплексообразованию. Как уже отмечалось выше, в случае соединений платины и палладия типа $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pt, Pd}$) легко образуются карбонатные комплексы ^{105–109}. Возможность образования карбонатного комплекса платины при действии углекислого газа в присутствии следов кислорода на комплексы типа $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ сильно зависит от природы координированного лиганда. Так, в случае трифенилфосфинового лиганда карбонатный комплекс образуется сравнительно легко, в случае $(n\text{-толил})_3\text{P}$ выход такого комплекса низок, а в случае $(n\text{-хлорфенил})_3\text{P}$ комплекс не образуется вовсе. Карбонатные

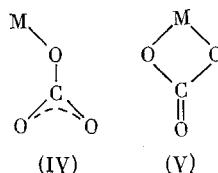
комpleксы образуются при действии углекислого газа на комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$.



Карбонатный комплекс платины можно легко получить также при действии Ag_2CO_3 на комплекс *цикло*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ¹⁰⁵ или окислением окиси углерода кислородом, координированным на платине¹⁰⁷. Вилкинсон с сотр.¹⁰⁷ сделали следующее отнесение частот (cm^{-1}) в ИК-спектре полученных соединений:

Соединение	ν_{CO}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ (асимм.)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ (симм.)	ν_{III} (симм.)	$\nu_{\text{O}-\text{O}}$	$\nu_{\text{M}-\text{O}}$	$\nu_{\text{M}-\text{P}}$
L_2PtCO_3	1685 (c)	1185	980	815	—	363	409
L_2PtOCO_3	1678 (c)	1243	978	836	780	305	429

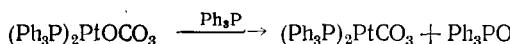
Необходимо отметить, что вообще карбонат может быть монодентатным (IV) и бидентатным (V) лигандом¹³⁹:



Накамото с сотр.¹³⁹ провели тщательное исследование ИК-спектров карбонатных комплексов кобальта и нашли, что валентные колебания С—О монодентатных карбонатов находятся в области 1360—1380 и 1450—1500 cm^{-1} , в то время как соответствующие колебания бидентатных карбонатов лежат в области 1260—1290 и 1590—1640 cm^{-1} , т. е. по ИК-спектрам практически невозможно отличить комплекс переходного металла с CO_2 от карбонатного комплекса. Обсуждению строения карбонатных и бикарбонатных комплексов уделено много внимания в работах^{71, 84—92} по изучению ИК-спектров хемосорбированной двуокиси углерода на окислах металлов.

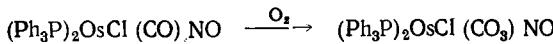
Как и в ионном соединении типа CaCO_3 , где все связи С—О эквивалентны, комплекс платины $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$ имеет структуру¹⁴⁰ искаженного квадрата также с эквивалентными длинами связей С—О.

Строение пероксокарбонатного комплекса платины, вероятно¹⁴¹, аналогично строению аддукта $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2 \cdot \text{acetone}$. В этом комплексе кислород весьма активен и легко окисляет трифенилфосфин с образованием карбонатного комплекса:



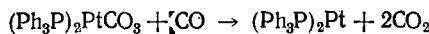
Имеются также данные о легком образовании карбонатных комплексов при действии углекислого газа в присутствии следов кислорода на комплексы кобальта¹⁰³ и рутения⁶². При попытке получить комплекс молибдена с углекислым газом Чатт получил карбонатный комплекс¹⁴². Карбонатные комплексы легко образуются и при попытке получить комплекс переходного металла с двуокисью углерода косвенным методом — окислением координированной на металле окиси углерода молекулярным кислородом. Карбонатный комплекс осмия получен¹⁴³ окислением

окиси углерода молекулярным кислородом:



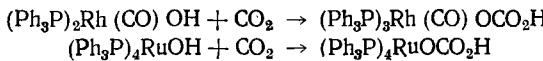
При обсуждении механизма образования CO_2 при окислении окиси углерода на родии молекулярным кислородом авторы¹⁴⁴ допускают образование нестабильного октаэдрического карбонатного комплекса $[\text{Rh}^{(\text{III})}(\text{CO}_3)(\text{CO})\text{Cl}_3]^{2-}$, который в кислой среде легко дает CO_2 .

Кислород в карбонатном комплексе переходного металла может быть довольно активным. Так, при пропускании окиси углерода через раствор карбонатного комплекса платины $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$ получили¹⁴⁵ практическое количественное окисление окиси углерода до CO_2 , т. е. реакция протекала согласно уравнению:

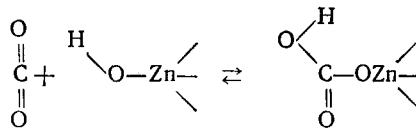


В настоящее время карбонатные комплексы платины находят применение в качестве катализаторов для получения диметилформамида из CO_2 , H_2 и R_2NH , а также в процессах димеризации 1,3-бутадиена до 1,3,7-циклооктатриена (см. разделы V и VII соответственно).

Недавно получены^{146, 147} бикарбонатные комплексы рутения и родия действием углекислого газа на соответствующие гидроксикомплексы:



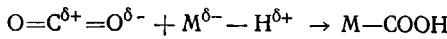
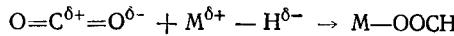
Эти комплексы представляют известный интерес с точки зрения моделирования действия Zn -содержащего энзима — карбоангидразы, катализирующей реакцию между углекислым газом и водой:



Такую аналогию проводили авторы¹⁴⁸ при изучении взаимодействия гидроксикомплексов цинка с углекислым газом. В природе этот процесс, по мнению Рипе и Ванга^{149, 150}, протекает в гидрофобной полости. Имеются данные¹⁵¹, что комплексы меди также могут выполнять такую функцию в природе.

V. ВНЕДРЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ПО СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — ВОДОРОД

В зависимости от полярности связи переходный металл — водород, двуокись углерода может внедряться по этой связи или с образованием формиатных комплексов (нормальное внедрение) или с образованием металлкарбоновых кислот (аномальное внедрение):



Первая из этих реакций может быть положена в основу реакции каталического восстановления CO_2 молекулярным водородом с образованием производных муравьиной кислоты, метанола и других продуктов. Реак-

дия же образования металкарбоновой кислоты может представлять интерес как для получения комплексов нового типа и изучения их свойств, так и для осуществления реакций каталитического переноса карбоксильной группы на олефины и ацетилены.

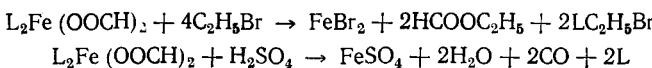
Следует отметить, что при внедрении CO_2 по связи переходный металл — водород с образованием как формиатного комплекса, так и металкарбоновой кислоты, на первой стадии может происходить комплексообразование гидридного комплекса с молекулой CO_2 с последующим внедрением по связи $\text{M}-\text{H}$. Так, при изучении кинетики аналогичного внедрения сероуглерода по связи переходный металл — водород комплекса $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}$ авторы¹⁵² показали, что на первой стадии промежуточно образуется комплекс $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}\cdot\text{CS}_2$.

Внедрение двуокиси углерода по связи переходный металл — водород впервые наблюдали¹⁵³ на примере комплекса кобальта $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$. При пропускании CO_2 через раствор этого комплекса CO_2 внедряется по связи $\text{Co}-\text{H}$ с образованием формиатного комплекса кобальта $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoOOCH}$, а также комплекса $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{CO})]_2$ как продукта декарбонилирования формиатного комплекса. Наличие формиатной группы было подтверждено образованием метилового эфира муравьиной кислоты при обработке комплекса иодистым метилом. В ИК-спектре авторы¹⁵³ отмечали присутствие двух широких полос поглощения (1585 и 1370 cm^{-1}), соответствующих асимметричным и симметричным колебаниям групп COO^- .

При изучении действия углекислого газа на комплексы $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoH}_3$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$ установлено^{154, 155} образование формиатного комплекса с полосами поглощения в ИК-области при 1620 и 1300 cm^{-1} . При недостатке фосфина в растворе образуется смесь формиатного комплекса неизвестного состава $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Co}(\text{OOCH})$ и продукта декарбонилирования $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{CO})\text{H}$. При действии концентрированной H_2SO_4 на формиатный комплекс выделяются 1 моль окиси углерода и $1/2$ моля H_2 на моль комплекса, а при термическом распаде выделяется в основном двуокись углерода, водород и небольшое количество окиси углерода.

Следует особо отметить реакцию серной кислоты с формиатными комплексами переходных металлов, которая является своеобразным тестом, отличающим формиатные комплексы металлов от комплексов с углекислым газом (ИК-спектры их весьма схожи)¹⁵⁵. При действии концентрированной серной кислоты на формиатные комплексы выделяется окись углерода, в то время как комплексы двуокиси углерода в этих условиях выделяют CO_2 . При действии сухого HCl на формиатный комплекс кобальта образуется муравьиная кислота. Образование формиатного комплекса кобальта было подтверждено в этих работах^{154, 155} также получением его действием муравьиной кислоты на соответствующий гидридный комплекс.

При взаимодействии углекислого газа с комплексами железа $(\text{Et}_2\text{PhP})_2\text{FeH}_4$ и $(\text{Et}_2\text{PhP})_2\text{Fe}(\text{N}_2)\text{H}_2$ получили¹⁵⁶ формиатный комплекс железа $\text{L}_2\text{Fe}(\text{OOCH})_2$, который при обработке бромистым этилом дает эфир муравьиной кислоты, а при действии концентрированной H_2SO_4 разлагается с выделением CO :



При взаимодействии углекислого газа с титаноценом образуется формиатный комплекс титана¹⁵⁷, что согласуется с данными¹⁵⁸ о существовании связи $\text{Ti}-\text{H}$ в титаноцене.

Формиатный комплекс рутения образуется^{159, 160} при взаимодействии углекислого газа с комплексами $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RuH}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{N}_2)\text{H}_2$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuH}_4$. Получено соединение состава $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{OOCCH})\text{H}$, которое имело в ИК-спектре наряду с полосами поглощения трифенилfos-финовых лигандов и полосой, соответствующей колебанию Ru—H-связи (2010 см^{-1}), четкие полосы: 1565 (с), 1420 (ср), 1370 (ср), 1355 (ср), 1340 (ср), 800 (с), 690 (оч. с.) см^{-1} . Эти полосы очень близки к полосам родиевого комплекса с CO_2 ⁶⁷ и, с другой стороны, они практически совпадают с частотами формиатного комплекса рутения¹⁶¹. Детальное

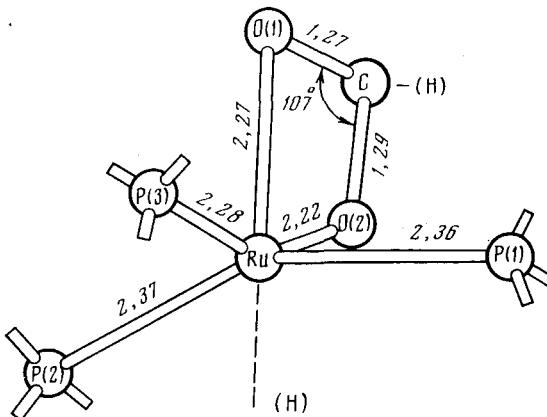


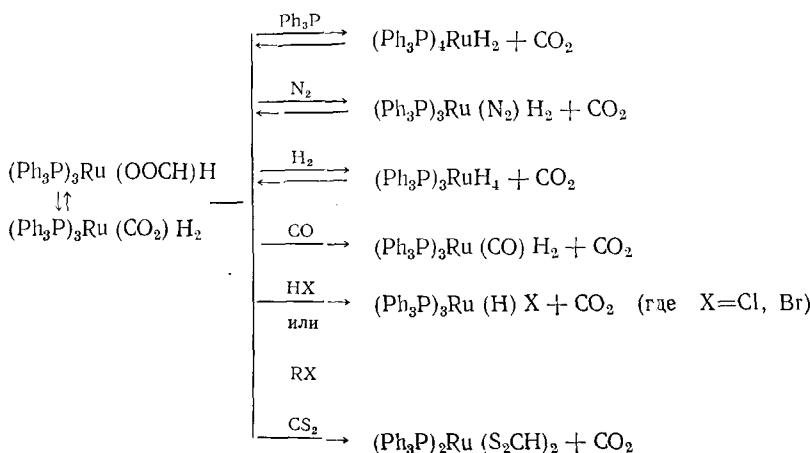
Рис. 5. Структура формиатного комплекса рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{H})\text{OOCCH}$

изучение ИК-спектра полученного в^{159, 160} комплекса показало, что в твердом виде он является формиатным комплексом рутения. Так, при действии углекислого газа на дейтерированный комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuD}_4$ образуется комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{OOCD})\text{D}$, в котором отсутствуют полосы 2910 (ср) и 2820 (ср), соответствующие $\nu_{\text{C}-\text{H}}$, и появляется полоса 2150 см^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{D}}$). Соответственно исчезает полоса $\nu_{\text{Ru}-\text{H}} = 2010$ и появляется полоса $\nu_{\text{Ru}-\text{D}} = 1450 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре дейтерированного продукта отсутствуют также полосы 1370 и 1355 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям связи С—Н. Оставшиеся полосы обусловлены колебаниями группы ОСО.

Данные рентгеноструктурного анализа^{159, 162} также подтверждают, что в кристаллическом виде полученное соединение представляет собой формиатный комплекс рутения, в котором гидридный водород находится в транс-положении по отношению к формиатной группе (рис. 5), т. е. комплекс имеет строение, аналогичное известному комплексу $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{H})\text{OAc}$ ¹⁶³.

Однако при обработке исследуемого формиатного комплекса метанолом с BF_3 , а также иодистым метилом не было обнаружено соответствующих алкилформиатов. Оказалось, что реакции этого комплекса^{101, 115, 159, 160}, сопровождающиеся элиминированием CO_2 в мягких условиях, являются необычными для ранее описанных формиатных комплексов переходных металлов (см. схему на стр. 619).

Двуокись углерода может быть вытеснена из комплекса этиленом или перенесена на платину при взаимодействии этого комплекса с $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \cdot \text{PtO}_2$ с образованием известного карбоната $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$ ⁶¹. Особо следует отметить, что реакции формиатного комплекса рутения с трифенил-



фосфином, молекулярным азотом и водородом носят (при атмосферном давлении и комнатной температуре) обратимый характер.

При взаимодействии формиатного комплекса рутения с сероуглеродом, как уже отмечалось, образуется дитиоформиатный комплекс, который по данным рентгеноструктурного анализа¹⁶⁴ имеет *цис*-строение. Показано¹⁵⁹, что при нагревании формиатный комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru} \cdot (\text{OOCH})\text{H}$ превращается в карбонилгидридный комплекс рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2$, т. е. происходит декарбонилирование формиатного фрагмента. Аналогичную реакцию образования карбонильного производного из формиатного комплекса наблюдали ранее¹⁵⁵ в случае соединений кобальта. Совсем недавно было показано¹⁶⁵, что в мягких условиях CO_2 может быть источником CO для синтеза карбонильных соединений переходных металлов в присутствии восстановителей. Так, комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ взаимодействует с CO_2 в присутствии гидрида $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ с образованием комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (выход количественный)¹⁶⁵. Карбонильный комплекс образуется в присутствии других силанов или гидридов алюминия. При введении в реакцию комплекса рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ образуется карбонильный комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2$. Можно полагать, что на первой стадии силан присоединяется к комплексу переходного металла по механизму окислительного присоединения с образованием связи переходный металл — водород, затем CO_2 внедряется по этой связи с образованием формиатной группы, декарбонилирование которой приводит к образованию карбонильных комплексов переходных металлов.

На образование формиатного фрагмента при внедрении CO_2 по связи кобальт — водород в комплексе указано в работе¹⁶⁶. Некоторые гидридные комплексы осмия, платины, иридия после обработки их углекислым газом образуют довольно нестабильные формиатные комплексы, которые невозможно выделить в индивидуальном виде; однако удается подтвердить их образование обработкой продуктов реакции иодистым метилом и выделением эфира муравьиной кислоты¹⁶⁷.

Реакция внедрения CO_2 по связи переходный металл — водород может быть использована для создания каталитических процессов восстановления углекислого газа. Однако процесс $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOH}$ в мягких условиях термодинамически невыгоден. Для того чтобы сдвинуть это равновесие вправо, необходимо связать образующийся в результате реакции формиатный фрагмент (например, в амид или эфир муравьиной кислоты) добавлением в реакционную смесь соответствующего амина или спирта.

Так, обнаружено¹⁶⁶, что целый ряд комплексов переходных металлов катализирует образование диметилформамида при восстановлении двуокиси углерода молекулярным водородом в присутствии диметиламина (см. табл. 6). Другие вторичные амины, такие, как дипропиламин, пир-

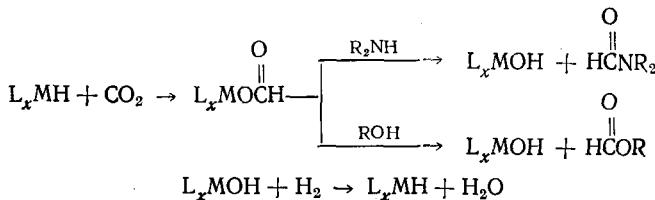
Восстановление CO_2 молекулярным водородом в присутствии диметиламина до диметилформамида 166

Катализатор	Концентрация катализатора, моль/л	Концентрация Me_2NH , моль/л	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Выход, моль на моль катализатора
$(\text{diphos})_2\text{CoH}$	1,08	138	100	5
$(\text{diphos})_2\text{CoH}$	0,05	131	125	1000
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	0,3	122	100	43
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	0,02	138	125	170
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	0,38	144	100	1
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	0,35	133	100	28
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	0,2	138	125	1200
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCO}_3$	0,79	159	100	120
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$	0,70	155	125	104
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$	0,56	155	125	19
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$	0,39	132	125	8
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}$	0,63	133	100	8

ролидин, пиперидин, также быстро дают соответствующие амиды муравьиной кислоты. Расширить применимость этой реакции до получения N, N-диметилтиоформамида, используя сероуглерод или сероокись углерода в присутствии катализаторов гомогенного гидрирования, не удалось.

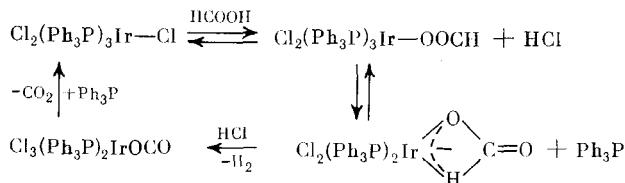
В сходных условиях получены^{167, 168} эфиры муравьиной кислоты, в качестве этерифицирующего агента применялись смеси $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{BF}_3$. Наиболее активными катализаторами оказались комплексы иридия и рутения. Хотя образование формальдегида и метилового спирта из углекислого газа и водорода является реакцией термодинамически выгодной, продукты в изученных реакциях обнаружены не были¹⁶⁸. Комплексы рутения могут катализировать образование эфиров муравьиной кислоты и в отсутствие BF_3 . Из серии рутениевых комплексов наиболее активным оказался комплекс трехвалентного рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_3$ ⁶⁵.

Амиды и эфиры муравьиной кислоты при восстановлении углекислого газа молекулярным водородом в присутствии комплексных катализаторов образуются, по-видимому, по следующей схеме^{167, 168}:

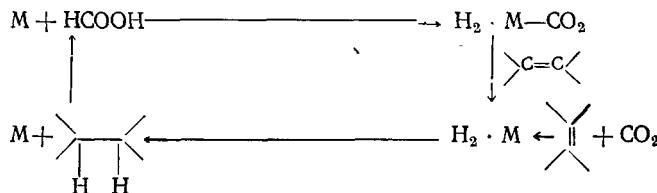


Реакция внедрения CO_2 по связи переходный металл — водород и восстановление углекислого газа молекулярным водородом в присутствии комплексов переходных металлов тесно связаны с обратной реакцией — разложением муравьиной кислоты с выделением двуокиси углерода; эту реакцию катализируют различные комплексы переходных ме-

таллов^{117, 169–185}. По-видимому, реакция протекает через стадию разрыва связи C—H в формиатном комплексе переходного металла с переносом водорода на металл и с последующим образованием в качестве промежуточного соединения гидридного комплекса с CO₂. Так, по данным¹¹⁷, муравьиная кислота разлагается на иридиевом катализаторе по схеме:



Предполагаемое промежуточное образование гидридного комплекса при действии муравьиной кислоты на комплексы переходных металлов — катализаторы гомогенного гидрирования было использовано для осуществления каталитических процессов переноса водорода от муравьиной кислоты на различные органические субстраты^{184–193} (более подробно см.¹⁹⁴) по схеме:



В присутствии катализитических количеств (Ph₃P)₃Ru(H)Cl в диметилформамиде муравьиная кислота быстро и селективно восстанавливает алкены-1 до алканов, но не восстанавливает ди- и тризамещенные алкены (см. табл. 7). Следует отметить, что в тех же условиях молекулярный

ТАБЛИЦА 7

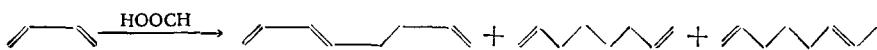
Восстановление олефинов муравьиной кислотой
в присутствии (Ph₃P)₃Ru(H)Cl в диметилформамиде
(25° C, 3 часа, соотношение HCOOH : олефин равно 1 : 1)

Соединение	Продукт восстановления	Выход, %
Октен-1	н-октан	100
Октен-4	н-октан	0
Гептен-1	н-гептан	100
Гексен-1	н-гексан	100
Метилциклогексен	метилциклогексан	0
α-Метилстирол	кумол	0

водород не восстанавливает олефины в присутствии комплекса (Ph₃P)₃·Ru(H)Cl, т. е. реакция восстановления олефинов муравьиной кислотой протекает через внутримолекулярный перенос водорода¹⁹².

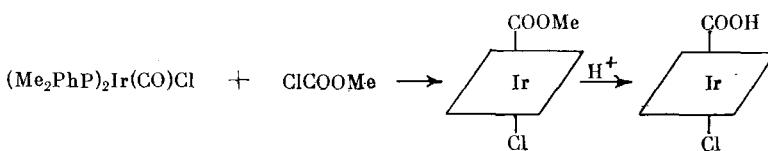
Большое число других комплексов родия (L₃RhX, L₂Rh(CO)X, L₃Rh(CO)H и т. д., где L=Ph₃P; X=Cl, Br, I), иридия (L₂Ir(CO)X, L₃Ir(CO)H, L₃IrH₂Cl и т. п.), рутения (L₃RuCl₂, L₄RuH₂, L₃Ru(H)OAc, L₃Ru(CO)(H)X), платины и палладия также являются эффективными катализаторами восстановления непредельных соединений^{186–191}.

Наблюдали¹⁹³ гидрирование муравьиной кислотой октатриена, образующегося в ходе димеризации 1,3-бутадиена фосфиновыми комплексами платины и палладия типа L_2MCl_2 :

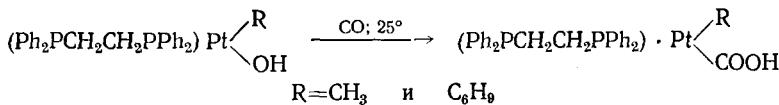


Следовательно, реакции образования муравьиной кислоты из CO_2 и молекулярного водорода, а также реакции разложения муравьиной кислоты, катализируемые комплексами переходных металлов, протекают через стадию образования формиатных комплексов. Наряду с получением таких соединений действием CO_2 на гидридные комплексы переходных металлов (см. выше), описано получение формиатов действием муравьиной кислоты на соединения рутения и осмия^{118, 195-197}, платины¹¹⁴, родия¹⁹⁸, иридия¹⁹⁹. Необычный формиатный комплекс получен в случае ниобия^{200, 201}. По данным рентгеноструктурного анализа, в этом комплексе помимо мостиковых бидентатных формиатных групп имеются оксигидроксигруппы $\{[\pi=\text{CpNbOOCH}(\text{OH})]_3\text{O}\}\text{H}$. По мнению авторов²⁰¹, эти группы образовались в результате декарбонилирования муравьиной кислоты.

Можно было предположить, что комплексы переходных металлов могут взаимодействовать с муравьиной кислотой не только с образованием формиатных комплексов, но и с первоначальным разрывом связи C—H и с образованием металлкарбоновых кислот. Такое расщепление связи C—H наблюдалось²⁰² при взаимодействии муравьиной кислоты с комплексами типа $L_3\text{IrCl}_3$ (где $L=\text{Me}_2\text{PhP}$, Et_2PhP , Ph_3P), причем имело место образование комплекса с фрагментом Ir—COOH ($\nu_{\text{CO}}=1660$, 1635 и 1610 cm^{-1} в зависимости от природы фосфина). Свойства полученного комплекса оказались близкими к свойствам ранее полученной косвенным методом²⁰³ иридийкарбоновой кислоты ($\nu_{\text{CO}}=1663$, $\nu_{\text{OH}}=3313 \text{ cm}^{-1}$).

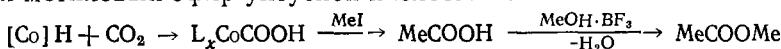


Недавно металлкарбоновая кислота была получена и для комплекса платины²⁰⁴:



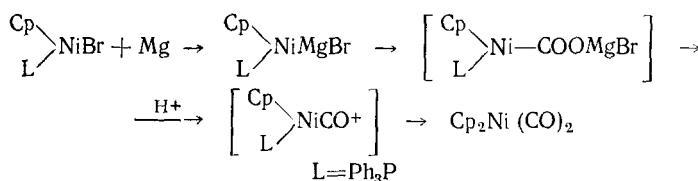
Эти соединения стабильны на воздухе как в твердом виде, так и в растворах хлористого метилена или хлороформа.

По-видимому, металлкарбоновая кислота образуется и в случае «канального» внедрения молекулы CO_2 по связи Co—H при взаимодействии углекислого газа с комплексом $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$ в бензольном растворе. При обработке бензольного раствора иодистым метилом, а затем метанольным раствором BF_3 , как и в случае иридийкарбоновых кислот, образуется метиловый эфир уксусной кислоты¹⁰³:



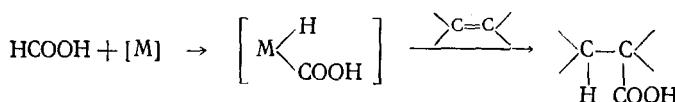
Образование металлкарбоновых кислот в качестве промежуточных соединений предполагалось^{205, 206} в реакции окисления CO в присутствии солей ртути и серебра.

Описано образование кобальткарбоновых кислот¹³⁴⁻¹³⁸, родийкарбоновых кислот²⁰⁷⁻²¹⁰ и палладийкарбоновых кислот^{211, 212}. Образование платинакарбоновых кислот предполагалось при взаимодействии фосфинкарбонильных катионных комплексов платины с водой, а также при гидролизе эфиров платинакарбоновой кислоты^{213, 214}. В недавней работе²¹⁵ по получению металлорганического аналога реактива Гриньара также предполагалось промежуточное образование металлкарбоновой кислоты при обработке металлорганического соединения никеля углекислым газом:



При изучении реакции углекислого газа с $\text{NaCo}(\text{Salen})_2$ (где Salen $= \text{N},\text{N}'\text{-бис-салицилэтилендиамин}$) показано²¹⁶, что образование натриевой соли кобальткарбоновой кислоты носит обратимый характер. Полосы поглощения координированной двуокиси углерода в этом соединении находятся в области 1680, 1278, 1213 cm^{-1} .

Можно предполагать, что образование металлкарбоновых кислот является промежуточной стадией в реакциях каталитического переноса группы COOH от муравьиной кислоты на непредельные соединения посредством комплексов переходных металлов:



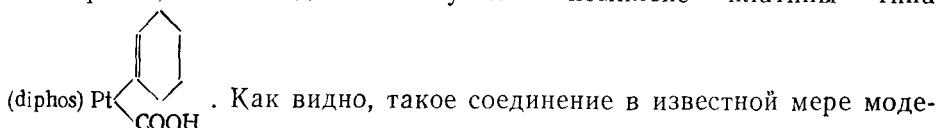
Эта реакция присоединения муравьиной кислоты к непредельным соединениям приводит к образованию высших карбоновых кислот^{61, 217} (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Присоединение муравьиной кислоты к циклогексену в присутствии комплексов металлов (100° С, 8 час, соотношение HCOOH : олефин равно 1 : 1)

Катализатор	Растворитель	Конверсия, %	Выход циклогексанкарбоновой кислоты, моль на моль катализатора
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	—	7,0	39,0
$(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{RhCl}$	—	7,3	42,0
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	—	8,7	32,0
RuCl_3	ДМФА	2,1	3,0
H_2PtCl_6	Этанол	7,0	18,0

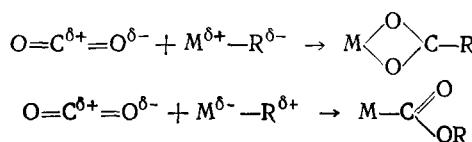
Интересно, что недавно получен²⁰⁴ комплекс платины типа



VI. ВНЕДРЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ПО СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — УГЛЕРОД

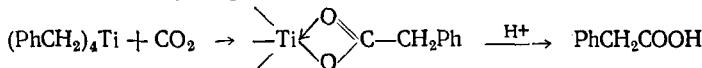
Реакция внедрения CO_2 по связи $\text{M}-\text{C}$ хорошо известна и успешно применяется в химии непереходных металлов (см. ⁶²). Однако только в самое последнее время появились работы, в которых сообщалось о внедрении CO_2 газа по связи переходный металл — углерод. Между тем такие реакции представляют большой интерес, поскольку открывают пути для введения молекулы CO_2 в катализитические и синтетические процессы.

В случае внедрения CO_2 по связи переходный металл — углерод, как и в случае внедрения ее по связи переходный металл — водород (см. предыдущий раздел), могут быть реализованы два пути — «нормальный» с образованием карбоксилатных комплексов и «аномальный» с образованием эфиров металлокарбоновых кислот:



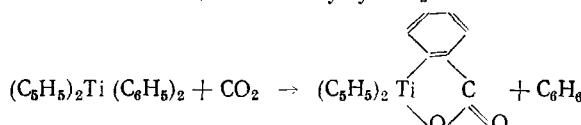
В настоящее время «нормальное» внедрение CO_2 по σ -связи переходный металл — углерод описаны для соединений титана, циркония, цинка, кобальта, родия и меди.

Показано ²¹⁸, что углекислый газ внедряется по σ -связи титан (цирконий) — углерод с образованием после подкисления соответствующих кислот. Металлоорганические соединения поглощают до 2 молей CO_2 на моль комплекса, причем реакция в случае соединений циркония проходит на два порядка быстрее, чем для соединений титана вследствие более высокой полярности связи цирконий — углерод. Авторы ²¹⁸ не выделяли из реакционной смеси металлоорганические производные, однако при кислом гидролизе были получены фенилуксусная кислота и трифенилкарбинол в эквимолярных количествах. Получение фенилуксусной кислоты согласуется со схемой «нормального» внедрения CO_2 по σ -связи переходный металл — углерод:



Внедрение CO_2 по σ -связи метил — титан наблюдалось ¹⁵⁷ и при реакции диметилтитаноцена с CO_2 с образованием фрагмента TiOOCCH_3 . ИК-спектры продукта реакции идентичны спектрам известного диацетата титаноцена ²¹⁹⁻²²¹. Наличие ацетатной группы подтверждено также тем, что при этерификации продукта реакции метанолом образуется метиловый эфир уксусной кислоты.

Довольно неожиданный результат получен при изучении реакции внедрения CO_2 по σ -связи титан — углерод в дифенилтитаноцене. При 80° (условие термического разложения дифенилтитаноцена) и атмосферном давлении реакция приводит к образованию стабильного соединения, содержащего пятичлененный цикл, включающий атом титана, два σ -углеродных атома бензольного кольца и молекулу CO_2 ^{157, 222, 223}:



Полученное соединение диамагнитно. Его ИК-спектр содержит ряд четких полос наряду с полосами поглощения фенильной и циклопентадиенильной групп: 1660 (о. с.), 1620 (с), 1280 (о. с.), 1130 (с), 880 (с) см^{-1} . Очень сильная полоса при 1660 см^{-1} соответствует, по-видимому, колебанию $\nu_{\text{осо}}$. Значение частоты этого колебания является промежуточным между соответствующими значениями для ионизированной и неионизированной карбоксильной группы. Интересно также, что в области ИК-спектра, характеризующей замещение в бензольном кольце, имеются две полосы: 690 (ср) и 735 (с) см^{-1} , что, как правило, нехарактерно для 1,2-дизамещения.

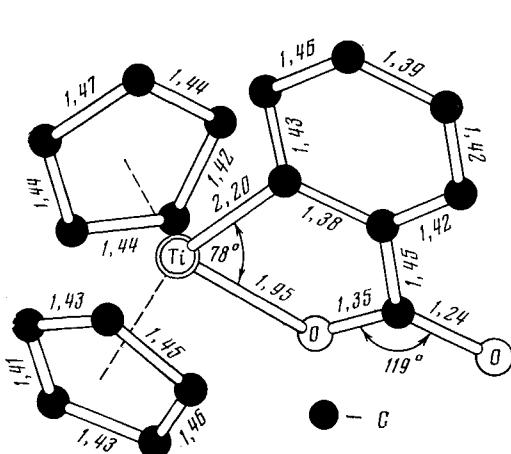


Рис. 6

Рис. 6. Структура комплекса $\text{Cp}_2\text{TiOOCC}_6\text{H}_4$

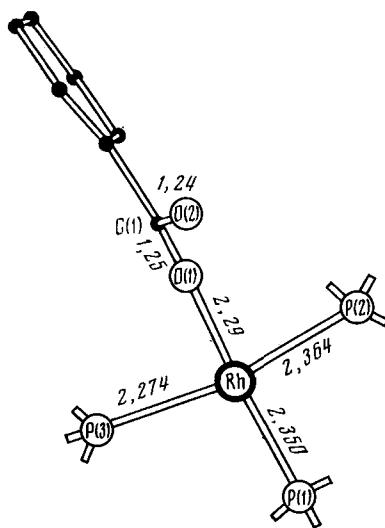
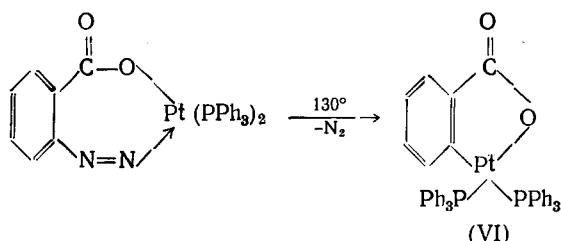


Рис. 7

Рис. 7. Структура бензоатного комплекса родия $(Ph_3P)_3RhOOCC_6H_5$

Следует отметить, что аналогичный ИК-спектр наблюдали в случае циклического платинового комплекса, полученного реакцией азокарбоновой кислоты с последующим удалением азота при нагревании ($\nu_{\text{осо}} 1646, 1620; \nu_{\text{осо}} 1305, 1298 \text{ cm}^{-1}$)^{224, 225}:



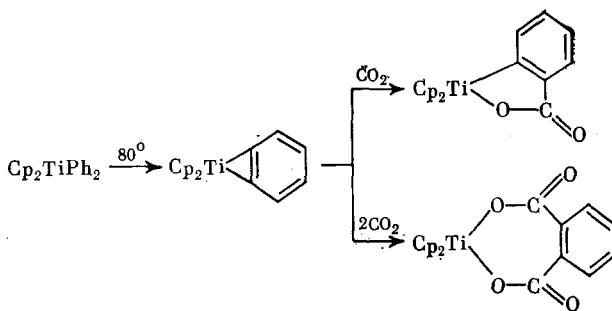
В то же время ИК-спектр циклического титанорганического соединения отличается от спектра $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCPh})_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) ν_{OCO} (асимм.) 1610; ν_{OCO} (симм.) 1410 cm^{-1} ²²⁶ или парамагнитного комплекса $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCPh})$ ²²⁷

Необычная для *o*-замещения картина наблюдается и в КР-спектре соединения (VI). В то время как в снятом для сравнения спектре КР дифенилдициклогептадиенилтитана имеются обычные для монозамещения линии 620, 994 (оч. с) и 1006 (сл) см^{-1} , в спектре соединения VI отсутствует полоса 620 см^{-1} и появляются две линии: 1011 (с) и 1027 (сл) см^{-1} . Подобная спектральная картина наблюдается у некоторых *o*-замещенных бензолов, однако такое соотношение интенсивностей необычно для *o*-замещения.

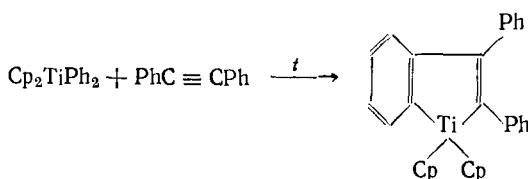
Данные рентгеноструктурного анализа^{222, 223} показали, что σ -связь Ti—C в этом соединении заметно короче (2,20 Å), чем в дифенилдициклогептадиенилтитане (2,27 Å) (рис. 6). Этот факт вполне согласуется как с термической стабильностью этой связи (вещество не разлагается при нагревании до 190° в отличие от Cp_2TiPh_2), так и с химической устойчивостью соединения в противоположность указанным выше бензоатным комплексам титана с обычной координацией.

Другие химические реакции также согласуются с предложенной структурой циклического соединения. Так, при действии метилового спирта с BF_3 (100°) образуется метиловый эфир бензойной кислоты, а при обработке полученного соединения иодистым метилом образуется смесь метиловых эфиров бензойной и *o*-толуиловой кислот. При длительном нагревании титанорганического комплекса с соляной кислотой образуется бензойная кислота и титаноцендихлорид. Следует заметить, что реакция CO_2 с дифенилтитаноцена протекает частично с внедрением и второй молекулы двуокиси углерода по σ -связи титан — углерод с образованием фталатного комплекса.

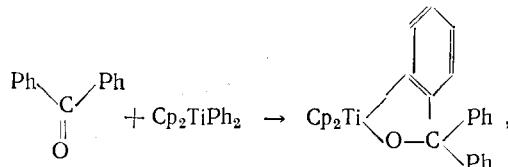
Все полученные данные согласуются с предположением²²⁸, что разложение дифенилтитаноцена протекает через промежуточное образование комплекса титана с дегидробензолом:



Интересно, что при взаимодействии дифенилтитаноцена в условиях термического разложения с толаном также образуется соединение циклического строения²²⁹:

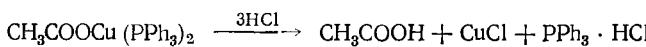


Кетоны и изоцианаты (аналоги CO_2) внедряются аналогично по связи углерод — титан²³⁰. Например, при взаимодействии бензофенона с дифенилтитаноценом образуется циклическое соединение:

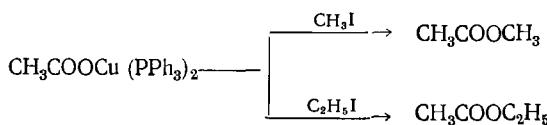


при гидролизе которого образуется трифенилкарбинол.

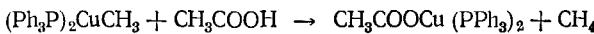
Углекислый газ легко внедряется по σ -связи медь — углерод в комплексе $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCH}_3$ с образованием карбоксилатного комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)\text{CO}_2$ (см. также раздел IV) в ТГФ при -40°C и атмосферном давлении¹¹⁰. В ЯМР-спектре полученного соединения (в пиридине) имеется сигнал, соответствующий метилу ацетатной группы ($\tau=7,37$ м. д.), и отсутствует сигнал метильной группы исходного комплекса ($\tau=10,3$ м. д.). При обработке полученного комплекса соляной кислотой образуется уксусная кислота:



в то время как при обработке иодистыми алкилами образуются соответствующие эфиры¹¹⁰:



Тот же самый комплекс может быть получен при действии уксусной кислоты на метильный комплекс меди:



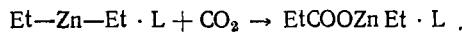
Сходство ИК-спектра карбоксилатного комплекса меди со спектром уксуснокислого натрия, по мнению авторов¹¹⁰, свидетельствует об ионном характере связи в полученном комплексе. Сделано следующее отнесение полос в карбоксилатном комплексе меди $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{OOCCH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{ см}^{-1}$: $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (асимм.) 2980 (сл); $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (симм.) 2920 (сл); ν_{OOC} (асимм.) 1640 (с); ν_{OOC} (симм.) 1393 (с); ν_{CH_3} (мягкн.) 1020 (сл), $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 925 (сл); ν_{OOC} (симм. деф) 622 (сл) (полосы, соответствующие координированной двуокиси углерода): 2620 (сл); 1600 (оч. с); 1302 (оч. с); 821 (ср); 648 (сл) cm^{-1} .

При действии CO_2 на нестабильный комплекс $[(\text{PPh}_3)_2\text{Co}(\text{CO})\text{C}_2\text{H}_5]$, образующийся при взаимодействии акролеина с комплексом $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$, получен^{103, 231} карбоксилатный комплекс $(\text{PPh}_3)_2\text{Co} \cdot (\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_2$, который при попытке его перекристаллизовать легко теряет трифенилфосфин и превращается в пропионат кобальта $\text{Co}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Углекислый газ легко внедряется и по σ -связи родий — углерод в низковалентных комплексах родия типа $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhR}$, где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; при этом образуются карбоксилатные комплексы типа $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhOOCPh}$ ^{232, 233}. При действии минеральных кислот на эти комплексы образуются

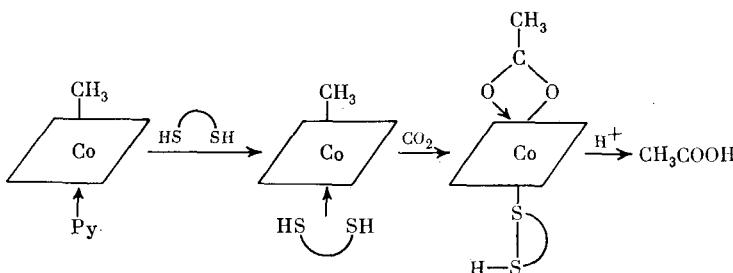
кислоты, а при действии метилового спирта с BF_3 образуются метиловые эфиры соответствующих кислот. Аналогичные комплексы могут быть получены при действии стехиометрических количеств кислот в присутствии избытка трифенилфосфина на комплексы $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhOR}$ или $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhOH}$. В ИК-спектре бензоатного комплекса имеются полосы, характерные для карбоксилатных комплексов переходных металлов: ν_{CO} (асимм.) 1608 (с) и 1570 (с), а также ν_{CO} (симм.) 1360 (оч. с) cm^{-1} . По данным рентгеноструктурного анализа^{231, 233} в бензоатном комплексе (рис. 7) атом родия координирован с тремя Ph_3P -лигандами и бензоатным лигандом по монодентатному типу, весьма редко встречающемуся в карбоксилатных комплексах переходных металлов. Координация Rh близка к плоской квадратной координации, несколько искаженной за счет стерических взаимодействий между объемистыми трифенилфосфовыми лигандами.

С другой стороны, ряд соединений, содержащих стабильные σ -связи переходный металл — углерод, не взаимодействует с CO_2 . Так, бензилхром PhCH_2Cr стабилен в атмосфере CO_2 ²³⁴; безуспешными оказались попытки⁶² внедрить двуокись углерода по σ -связи кобальт — углерод в соединениях типа $\text{RCo}(\text{CN})_5^{3-}$, где $\text{R} = \text{PhCH}_2$, Me и т. п. Однако введение в реакционную смесь некоторых лигандов благоприятствует в ряде случаев такому внедрению. Так, найдено¹⁴⁸, что органические N-основания катализируют реакцию внедрения CO_2 по связи цинк — углерод. Увеличение реакционной способности диэтилцинка в комплексе с $\text{N,N,N',N'-тетраметилендиамином}$, дипиридилом и N-метилимидазолом объясняется в¹⁴⁸ возрастанием нуклеофильного характера связи этил — цинк:



где L — органическое N-основание:

Показано²³⁵, что в случае метилкобалоксима, в котором связь кобальт — углерод исключительно стабильна, присутствие тиолов, способствующих поляризации связи переходный металл — углерод, делает возможным внедрение CO_2 по связи кобальт — углерод с образованием карбоксилатного фрагмента:



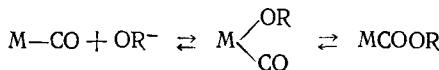
Таким образом видно, что взаимодействие CO_2 с комплексами, содержащими σ -связь переходный металл — углерод, является одним из путей получения карбоксильных комплексов переходных металлов. Объем настоящего обзора не позволяет остановиться подробно на свойствах этих соединений, поэтому мы ограничимся только ссылками на литературу по использованию карбоксилатов в катализе^{236—248} и по получению карбоксилатных комплексов меди^{249, 250}, ванадия^{251—254}, вольфрама, молибдена^{255, 256}, рения²⁵⁷, железа^{258, 259}, кобальта²⁵⁹, урана²⁶⁰, а также разнообразных комплексов металлов платиновой группы^{261—290}.

Как было указано в начале этого раздела, CO_2 , по-видимому, может внедряться по связи переходный металл — углерод не только с образованием карбоксилатных комплексов, но и «аномально», с образованием эфиров металлкарбоновых кислот, т. е. соединений, содержащих фрагмент $\text{M}-\text{COOR}$. Можно полагать, что такие факторы, как низкий положительный заряд на металле в совокупности с электронодонорной природой лигандов, будут способствовать такому аномальному внедрению двуокиси углерода.

Действительно, взаимодействие с CO_2 комплексов кобальта, содержащих σ -связь этил — кобальт, приводит к образованию не только карбоксилатного комплекса кобальта (см. выше), но и к образованию эфира металлкарбоновой кислоты^{103, 231}. Свойства полученного при этом комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}(\text{CO}_3)_n\text{COOEt}$ ($n=0,5 \div 1,0$) аналогичны свойствам известных комплексов переходных металлов, содержащих группу $\text{M}-\text{COOR}$.

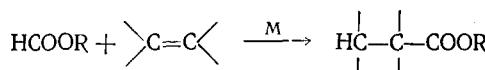
При действии хлористоводородной кислоты выделяется углекислый газ с образованием комплекса L_2CoCl_2 и этилового эфира муравьиной кислоты. При обработке комплекса иодистым метилом с высоким выходом образуется этиловый эфир уксусной кислоты, в то время как при этерификации этого соединения таким агентом, как $\text{MeOH}\cdot\text{BF}_3$, образуется смесь метиловых и этиловых эфиров муравьиной и уксусной кислот²³¹. Аналогичные результаты получены при обработке этерифицирующим агентом типа $\text{ROH}\cdot\text{BF}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) известных комплексов платины, кобальта, иридия и родия с фрагментом $\text{M}-\text{COOR}$. В то время как взаимодействие карбоксилатных комплексов типа MOOCR со смесью $\text{R}'\text{OH}\cdot\text{BF}_3$ приводит к образованию только эфиров RCOOR' , комплексы с группой $\text{M}-\text{COOR}$ дают смесь HCOOR и $\text{R}'\text{COOR}$ ⁶⁵.

Комплекс кобальта с группой $\text{Co}-\text{COOEt}$, полученный в растворе действием метилового эфира хлоругольной кислоты на комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$, легко декарбонилируется с образованием комплекса кобальта с CO - и OEt -лигандами. Эта реакция является обратной образованию комплексов с фрагментом $\text{M}-\text{COOR}$ при действии спиртов на карбонилиы металлов:



Известно уже довольно большое число комплексов переходных металлов — эфиров металлкарбоновых кислот (см., например, обзор²⁹¹).

Реакции, протекающие с разрывом связи углерод — водород в производных муравьиной кислоты могут представить интерес для осуществления процесса присоединения эфиров или амидов муравьиной кислоты к непредельным соединениям:



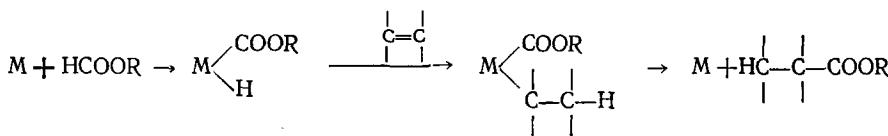
Такая реакция была осуществлена⁶¹ в присутствии различных комплексов переходных металлов (табл. 9). Выход продукта реакции зависит от природы олефина, от температуры, времени реакции, а также от соотношения олефина: эфир муравьиной кислоты. В некоторых случаях в качестве побочной реакции наблюдалось сдвоивание олефинов. Наиболее активными оказались соединения родия, в то время как комплексы платины оказались неактивными, что, по-видимому, связано прежде всего с высокой прочностью связи платина — углерод. Можно полагать,

ТАБЛИЦА 9

Присоединение этилового эфира муравьиной кислоты в присутствии комплексов переходных металлов (8 часов, соотношение HCOOEt : олефин равно 1 : 1)

Катализатор	Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	Исходный олефин	Продукт реакции	Выход, моль на моль ката- лизатора
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	140	циклогексен	этиловый эфир циклогексанкарбоновой кислоты	5,3
$(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{RhCl}$	180	то же	то же	6,0
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	180	»	»	0,8
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	180	»	»	1,2
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$	180	»	»	3,3
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrH}_3$	180	»	»	0,2
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Os}(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}$	180	»	»	0,6
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	180	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOEt}$	0
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	180	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$	3,0
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	180	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOEt}$	0
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	180	гексен-1	этиловый эфир энантовой кислоты	7,0

что реакция присоединения эфиров муравьиной кислоты к олефинам проходит через стадию разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в эфирах и с образованием в качестве промежуточного продукта эфиров металлокарбоновых кислот:



Следует отметить, что реакция циклогексена с комплексом $(\text{Ph}_3\text{P}) \cdot \text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{COOEt}$ привела к образованию этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты.

При получении виниловых эфиров из ацетилена, спиртов и окиси углерода в присутствии солей палладия ^{292, 293} фрагмент $\text{Pd}-\text{COOR}$ образуется в растворе при действии CO на связь $\text{Pd}-\text{OR}$ с последующим переносом COOR -группы на ацетилен.

Из сказанного выше видно, насколько обширным в настоящее время является круг реакций, связанных с проблемой внедрения углекислого газа, по связи переходный металл — углерод. К реакциям подобного типа можно отнести, например, реакции внедрения CS_2 ^{65, 66, 294, 295} или SO_2 ²⁹⁶ по связи металл — углерод, которые весьма распространены в металлоорганической химии переходных металлов.

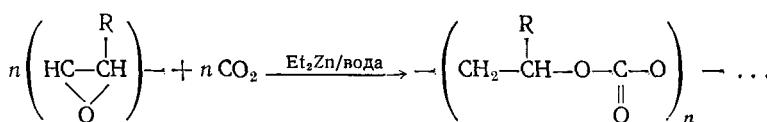
VII. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ДВУОКСИСИ УГЛЕРОДА

Каталитические реакции с участием CO_2 можно разделить на две основные группы. Первая группа включает процессы, в которых CO_2 является исходным веществом для синтеза различных органических соединений. Другая группа — реакции, в которых CO_2 принимает участие как лиганд, модифицирующий катализатор. В первую группу реакций могут быть включены процессы получения производных муравьиной кислоты (эфиров, амидов) при восстановлении CO_2 молекулярным водородом до эфиров и амидов муравьиной кислоты, рассмотренные в разделе (IV).

Особо следует остановиться на реакции восстановления CO_2 молекулярным водородом в присутствии гетерогенного катализатора графит —

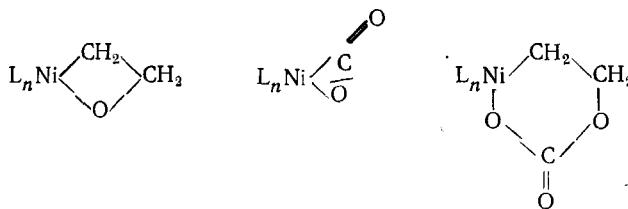
PdCl_2 — натрий²⁹⁷. Наряду с образованием углеводородов C_1 — C_4 в мягких условиях образуется диметиловый эфир с высоким выходом. Выход эфира намного увеличивается в присутствии метилового спирта или формальдегида, а также если катализатор предварительно обработать окисью углерода. Образование диметилового эфира наблюдается и при гидрогенолизе метилового эфира муравьиной кислоты, который, по мнению авторов²⁹⁷, может образоваться как промежуточное соединение в ходе восстановления CO_2 .

Авторы работ^{298—302} показали, что некоторые металлоорганические соединения могут катализировать образование поликарбонатов из CO_2 и эпоксидов с высоким молекулярным весом по схеме:



Таким путем они получили и оптически активные полимеры³⁴⁹.

Недавно показано³⁰³, что реакцию карбоксилирования эпоксидов катализируют комплексы нульвалентного никеля. Автор³⁰³ указывает на возможное существование в системе соединений следующего типа:

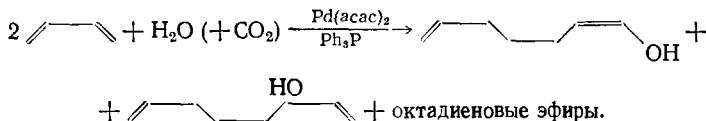


Несмотря на то, что изучение модифицирующего действия CO_2 на металлоорганические катализаторы на основе переходного металла только начинается, уже можно видеть, что эта область является довольно многообещающей с точки зрения получения селективных и специфических катализаторов. В этой связи необходимо упомянуть, что применение CO_2 в качестве сокатализатора для модификации каталитической системы довольно широко распространено в химии металлоорганических соединений на основе непереходных металлов (см. ⁶²).

Сообщается³⁰⁴ о влиянии CO_2 на катализитические свойства никелевых, платиновых и палладиевых катализаторов в реакции димеризации бутадиена. В то время как без катализатора бутадиен медленно димеризуется до 4-винил-1-циклогексена и CO_2 не оказывает никакого влияния на этот процесс, в присутствии фосфинового комплекса платины $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ в атмосфере аргона выход 4-винил-1-циклогексена увеличивается до 90—97%; в качестве побочного продукта образуется незначительное количество 1,3,7-октатриена. При замене аргона на CO_2 в реакции образуется только *транс*-1,3,7-октатриен. Аналогичные результаты получены в присутствии комплексов $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}$ и $[(\text{PhO})_3\text{P}]_4\text{Ni}$. Авторы³⁰⁴ не обсуждают механизм действия углекислого газа, но предполагают, что в ходе реакции образуются неустойчивые комплексы с CO_2 . Попытки выделить такие комплексы оказались безуспешными.

Возможно также, что в этой реакции катализаторы выступают в виде карбонатных комплексов (см. раздел IV). Во всяком случае, по данным этих же авторов³⁰⁵, 1,3,7-октатриен образуется из бутадиена в присутствии карбонатного комплекса платины.

Обнаружено³⁰⁶, что CO_2 оказывает существенное влияние на образование октадиенолов из бутадиена и воды в присутствии палладиевых катализаторов. Взаимодействие бутадиена с водой в присутствии системы $\text{Pd}(\text{acac})_2$ — трифенилfosфин (acac — ацетилацетонат) в атмосфере аргона приводит к образованию октатриена в качестве основного продукта реакции. Однако в присутствии углекислого газа в качестве основных продуктов реакции образуются октадиенолы, а октатриен получается с незначительным выходом. Следует отметить, что для получения октадиенолов достаточно небольших количеств углекислого газа:



Как видно из настоящего обзора, химия двуокиси углерода в системах с участием переходных металлов как бы рождается заново. Рассмотренные в обзоре данные о комплексообразовании этой молекулы с соединениями переходных металлов и работы по внедрению ее по связям металл — водород и металл — углерод демонстрируют широкие возможности для использования этих реакций в различных химических процессах. Особенно следует выделить те реакции, в которых двуокись углерода принимает участие в катализитических процессах, с одной стороны, как сырье для синтеза различных органических соединений и, с другой стороны, как лиганд, модифицирующий известные катализаторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул «Мир», М., 1969.
 2. J. L. Karle, J. Karle, J. Chem. Phys., 17, 1057 (1949).
 3. R. S. Mulliken, Там же, 3, 720 (1935).
 4. R. S. Mulliken, Rev. Modern Phys., 14, 204 (1942).
 5. J. F. Malligan, J. Chem. Phys., 19, 1347 (1951).
 6. L. H. Long, A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., 43, 1342 (1947).
 7. W. Moffit, Proc. Roy. Soc., A196, 524 (1949).
 8. C. T. Zahn, Phys. Rev., 27, 455 (1926).
 9. H. H. Uhlig, I. S. Kirkwood, F. I. Keyes, J. Chem. Phys., 1, 155 (1933).
 10. K. Siegbahn, Nova Acta Regie Soc. Sci. Uppsala, ser. IV, 20, 1 (1967).
 11. J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Sherr, S. P. McGlynn, Chem. Rev., 71, 73 (1971).
 12. J. M. McDonald, J. W. Rabalais, S. P. McGlynn, J. Chem. Phys., 52, 1332 (1970).
 13. C. R. Brundle, D. W. Turner, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 2, 195 (1969).
 14. D. W. Turner, D. P. May, J. Chem. Phys., 46, 1156 (1967).
 15. M. I. Al-Joboury, D. P. May, D. W. Turner, J. Chem. Soc., 1965, 6350.
 16. R. E. Honig, J. Chem. Phys., 16, 105 (1948).
 17. J. Collin, Bull. cl. sci. Acad. roy. Belg., 45, 734 (1959).
 18. J. M. Sichel, M. A. Whitehead, Theor. Chem. Acta, 11, 239 (1968).
 19. H. F. Hennecke, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 90, 5112 (1968).
 20. P. M. Johnson, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 44, 1845 (1966).
 21. H. С. Бучельникова, Усп. физ. наук, 65, 351 (1958).
 22. B. M. Бердников, Ж. физ. хим., 49, 2988 (1975).
 23. F. M. Field, J. L. Franklin, Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions, Acad. Press, N.-Y., 1957.
 24. K. Watanabe, J. Chem. Phys., 26, 542 (1957).
 25. S. Mrozowski, Phys. Rev., 60, (1941).
 26. S. Mrozowski, Rev. Modern Phys., 14, 216 (1942).
 27. S. Mrozowski, Phys. Rev., 62, 270 (1942).
 28. S. Mrozowski, Там же, 72, 691 (1947).
 29. R. S. Mulliken, Phys. Rev., 40, 60 (1932).
 30. J. H. Callomon, Proc. Roy. Soc., A244, 220 (1958).
 31. T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, J. Chem. Phys., 41, 3453 (1964).
 32. B. A. Корляжкин, ДАН СССР, 167, 1035 (1966).

33. A. S. Newton, A. F. Sciamanna, *J. Chem. Phys.*, **40**, 718 (1964).
 34. D. W. Ovenall, D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, **4**, 135 (1961).
 35. J. R. Morton, *Chem. Rev.*, **64**, 453 (1964).
 36. K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1913 (1966).
 37. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1011 (1940).
 38. R. S. Mulliken, *Canad. J. Chem.*, **36**, 10 (1936).
 39. A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2266.
 40. I. C. Hisatsune, T. Adl, E. C. Beahm, R. J. Kemp, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3225 (1970).
 41. J. A. Brivati, N. Keen, M. C. R. Symons, P. A. Trevalian, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 66.
 42. P. C. Mathur, O. P. Bansal, *J. Indian Chem. Soc.*, **42**, 863 (1968).
 43. A. J. Kalb, T. L. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5107 (1964).
 44. A. Bewick, G. P. Greener, *Tetrahedron Letters*, **53**, 4623 (1969).
 45. S. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamari, *Chem., Commun.*, **1974**, 158.
 46. J. H. Lunsford, J. P. Jayne, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2182 (1965).
 47. L. Paoloni, *Gazz. Chim. Ital.*, **93**, 1605 (1963).
 48. F. A. Henlein, H. Sontheimer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **267**, 181 (1952).
 49. R. M. Miller, H. V. Knorr, H. J. Fichel, C. M. Mayer, H. A. Tanner, *J. Org. Chem.*, **27**, 2646 (1962).
 50. Б. А. Тушналова, В. А. Смирнов, В. Д. Семченко, *Ж. прикл. химии*, **41**, 275 (1968).
 51. Б. А. Смирнов, В. Д. Семченко, Д. П. Семченко, Л. И. Андропов, *Там же*, **40**, 2345 (1967).
 52. C. H. Bamford, V. J. Robinson, *Polymer*, **7**, 573 (1966).
 53. N. Getoff, G. Scholes, J. Weiss, *Tetrahedron Letters*, **18**, 17 (1960).
 54. J. T. Allan, N. Getoff, H. D. Lehmann, K. E. Nixon, G. Scholes, M. Simic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 204 (1961).
 55. N. Getoff, *Nature*, **211**, 408 (1966).
 56. M. Z. Hoffman, M. Simic, *Inorg. Chem.*, **12**, 2471 (1973).
 57. G. Just, *Z. Phys. Chem.*, **37**, 342 (1901).
 58. R. R. Hitch, S. K. Gondal, C. T. Sears, *Chem. Commun.*, **15**, 777 (1971).
 59. B. Clarke, M. Green, R. B. Osborn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 167.
 60. M. E. Vol'pin, *Pure Appl. Chem.*, **30**, 607 (1972).
 61. M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Там же*, **33**, 567 (1973).
 62. M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Organometallic Reactions*, **5**, 313 (1975).
 63. I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, M. E. Vol'pin, *Proc. III Conf. on Coordination Chem.*, Bratislava, CSSR, Dec. 1971.
 64. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин, II Всесоюзн. конф. по катализитическим реакциям в жидкой фазе, Тезисы, Алма-Ата, 1970.
 65. Т. С. Белопотапова, Канд. дисс. ИНЭОС АН СССР, М., 1973.
 66. I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, **66**, 161 (1974).
 67. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Т. С. Белопотапова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1969**, 2084.
 68. Y. Iwashita, A. Hayata, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2525 (1969).
 69. I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, T. V. Lysyak, M. E. Vol'pin, *J. Organometal. Chem.*, **67**, C25 (1974).
 70. I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, M. E. Vol'pin, *Proc. XV Int. Conf. on Coordination Chemistry*, v. 2, Moscow, 1973, p. 589.
 71. J. B. Pery, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3168 (1966).
 72. J. H. Taylor, W. S. Benedict, J. Strong, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1884 (1952).
 73. W. E. Osberg, D. F. Hornig, *Там же*, **20**, 1345 (1952).
 74. M. E. Jacox, D. E. Milligan, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1196 (1961).
 75. L. H. Jones, M. McLaren, *J. Chem. Phys.*, **28**, 995 (1958).
 76. A. H. Nielsen, R. T. Lagemann, *Там же*, **22**, 36 (1954).
 77. M. Baird, G. Hartwell, R. Mason, A. I. Rae, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1967**, 92.
 78. R. Mason, A. I. Rae, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 1767.
 79. T. Kashivagi, N. Yasouka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takehashi, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 296 (1968).
 80. R. Ben-Shoshan, R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2231 (1967).
 81. T. G. Hewitt, J. J. De Boer, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 817.
 82. P. Racanelli, G. Pantiti, A. Immizzi, G. Allegra, *J. Chem. Soc., D*, **1969**, 361.
 83. S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, *J. Organometal. Chem.*, **14**, 30 (1968).
 84. D. J. Jates, *J. Phys. Chem.*, **65**, 746 (1961).
 85. S. Matsushita, T. Nakata, *J. Chem. Phys.*, **32**, 982 (1960).
 86. S. Matsushita, T. Nakata, *Там же*, **36**, 665 (1962).
 87. H. Taylor, C. H. Amberg, *Canad. J. Chem.*, **39**, 535 (1961).
 88. R. P. Eishens, W. A. Pliskin, *Adv. Catalysis*, **9**, 662 (1957).

89. M. Courtois, S. J. Teichner, *J. Catalysis*, **1**, 121 (1962).
90. О. В. Крылов, З. А. Маркова, И. И. Третьяков, Е. А. Фокина, Кинетика и катализ, **6**, 107 (1965).
91. J. V. Evans, T. L. Whateley, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2769 (1967).
92. W. I. Stuart, T. L. Whateley, Там же, **61**, 2763 (1965).
93. N. D. Parkyns, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 410.
94. L. H. Little, C. H. Amberg, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1997 (1962).
95. J. W. Ward, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1178 (1966).
96. L. Angell, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2420 (1969).
97. L. Bertsh, H. V. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1621 (1963).
98. Y. Kosirovski, M. Folman, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1431 (1966).
99. A. Zecchina, C. Morterra, G. Ghiotti, E. Borello, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1293 (1969).
100. В. Т. Калинников, Г. М. Ларин, В. М. Новогорцов, Т. С. Белопотапова, Т. В. Лысак, И. С. Коломников, ДАН СССР, **217**, 1347 (1975).
101. S. Komija, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **46**, C58 (1973).
102. A. Simon, G. Speier, L. Marko, *Proc. XIII Int. Conf. on Coordination Chemistry*, v. 1, Cracow — Zakopane, Poland, 1970, p. 154.
103. И. С. Коломников, Г. Степловска, С. Тырлик, М. Е. Вольпин, Ж. общ. химии, **42**, 1652 (1974).
104. P. W. Jolly, K. Jonas, C. Kruger, Y. H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, **33**, 109 (1971).
105. C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1967**, 407.
106. C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 561.
107. P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5873 (1970).
108. M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, **1967**, 865.
109. R. Mason, A. I. M. Rae, Там же, **A**, 1767 (1970).
110. A. Miyashita, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **49**, 157 (1973).
111. J. Vlčkova, J. Barton, *Chem. Commun.*, **1973**, 306.
112. М. М. Савельев, И. С. Коломников, М. Е. Вольпин, С. В. Витт, Изв. АН СССР, ОХН, **1975**, 486.
113. C. D. M. Beverwijk, C. J. M. Van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, **49**, C59 (1973).
114. И. С. Коломников, В. П. Куколев, В. А. Мосин, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, ОХН, **1973**, 946.
115. М. Е. Вольпин, И. С. Лобеева, И. С. Коломников, Там же, **1972**, 211.
116. И. С. Коломников, В. П. Куколев, М. Е. Вольпин, Успехи химии, **5**, 903 (1975).
117. E. N. Yurtshenko, Symp. of Hydroformilaton and Related Reactions, May 31, Veszprem, Hungary, 1972, p. 84.
118. K. Laing, W. Roper, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 1889.
119. J. P. Caudlin, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2518 (1963).
120. H. Taube, Там же, **69**, 1418 (1947).
121. H. Taube, Там же, **70**, 1216, 3928 (1948).
122. H. F. Launer, Там же, **54**, 2597 (1932).
123. F. R. Duke, Там же, **69**, 2885 (1947).
124. R. M. Moyes, *Trans. N.-Y., Acad. Sci.*, **13**, 314 (1951).
125. E. Abel, *Monatsh. Chem.*, **83**, 695 (1952).
126. J. W. Ladbury, C. F. Cullis, *Chem. Rev.*, **58**, 403 (1958).
127. S. J. Adler, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2036 (1955).
128. T. L. Allen, Там же, **73**, 3589 (1951).
129. E. Ben-Zvi, T. L. Allen, Там же, **83**, 4352 (1961).
130. A. J. Kalb, T. L. Allen, Там же, **86**, 5107 (1964).
131. E. A. Hausman, T. W. Davis, Там же, **76**, 5341 (1954).
132. D. H. Volman, J. R. Seed, Там же, **86**, 5095 (1964).
133. J. E. Bercaw, Lai-Yoong Goh, J. Halpern, Там же, **94**, 6534 (1972).
134. J. H. Bayston, M. E. Winfield, *J. Catalysis*, **9**, 217 (1967).
135. L. P. Lee, G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5274 (1968).
136. G. N. Schrauzer, L. P. Lee, *Arch. Biochem. Biophys.*, **138**, 16 (1970).
137. W. Friedrich, Z. Naturforsch., **25b**, 1431 (1970).
138. G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, G. Tauzkher, T. Likari, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 515 (1969).
139. K. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических молекул, «Мир», М., 1966.
140. F. Cariati, R. Mason, C. B. Robertson, R. Ugo, *Chem. Commun.*, **1967**, 408.
141. R. Ugo, F. Conti, S. Cenini, Там же, **1968**, 1498.
142. J. Chatt, Там же, **1974**, 1033.
143. K. R. Laing, W. R. Roper, Там же, **1968**, 1568.
144. A. Stanko, G. Petrov, C. K. Thomas, Там же, **1969**, 1100.
145. D. M. Blake, R. Mersecchi, Там же, **1971**, 1045.
146. B. R. Flynn, L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5081 (1973).
147. B. R. Flynn, L. Vaska, *Chem. Commun.*, **1974**, 703.

148. *Sh. Inoue, Y. Yokoo*, *J. Organometal. Chem.*, **39**, 11 (1972).
149. *M. E. Riepe, J. H. Wang*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4229 (1967).
150. *M. E. Riepe, J. H. Wang*, *J. Biol. Chem.*, **243**, 2779 (1968).
151. *Biochemistry of Copper*, Ed. *J. Peisach*, Acad. Press, N. Y., 1966.
152. *A. Palazzi, L. Busetto, M. Graziani*, *J. Organometal. Chem.*, **30**, 273 (1971).
153. *A. Misono, G. Ushida, M. Hidai, T. Kuse*, *Chem. Commununs.*, **1968**, 981.
154. *Lyong Sun Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3896 (1968).
155. *A. Yamamoto, S. Kitazume, Lyong Sun Pu, S. Ikeda*, *Там же*, **93**, 371 (1971).
156. *V. D. Bianco, S. Doronzo, M. Rossi*, *J. Organometal. Chem.*, **35**, 337 (1972).
157. *И. С. Коломников, Т. С. Лебедева*, *Ж. общ. химии*, **42**, 2232 (1974).
158. *H. H. Brintzinger, T. E. Bercaw*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6182 (1970).
159. *I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. C. Aleksandrov, T. S. Lobeeva, Yu. T. Struchkov, M. E. Vol'pin*, *J. Organometal. Chem.*, **59**, 349 (1973).
160. *И. С. Коломников, Т. С. Белопотапова, М. Е. Вольпин*, *Ж. общ. химии*, **45**, 1993 (1975).
161. *G. R. Crooks, B. F. Johnston, J. Lewis, T. G. Williams*, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 2761.
162. *А. И. Гусев, Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков*, *Ж. структ. химии*, **14**, 39 (1973).
163. *A. C. Scapski, F. A. Stephens*, *Chem. Commununs.*, **1969**, 1008.
164. *А. Е. Калинин, А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков*, *Ж. структ. химии*, **14**, 859 (1973).
165. *P. Svoboda, T. S. Belopotapova, J. Hetflejš*, *J. J. Organometal. Chem.*, **65**, C37 (1974).
166. *P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle*, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 5365.
167. *И. С. Коломников, Т. С. Белопотапова, М. Е. Вольпин*, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1970**, 2650.
168. *И. С. Коломников, Т. С. Белопотапова, М. Е. Вольпин*, *Там же*, **1972**, 2329.
169. *C. E. H. Baugh, A. White*, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 339.
170. *A. R. Topham, A. G. White*, *Там же*, **1952**, 105.
171. *H. N. Halvorson, J. Halpern*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5562 (1956).
172. *J. Halpern, S. M. Taylor*, *Disc. Faraday Soc.*, **29**, 174 (1960).
173. *J. Chait, B. L. Shaw*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5075.
174. *J. Halpern, A. L. W. Kemp*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5147 (1966).
175. *A. Aguiro*, *J. Catalysis*, **13**, 283 (1969).
176. *L. Marangoni, A. Andreetta, G. F. Ferrari, G. F. Pregaglia*, *Chim. et Ind.*, **1970**, 862.
177. *Пат. США 3409409* (1969) *СА*, **70**, P67840n (1970).
178. *D. Forster, G. R. Beck*, *Chem. Commununs.*, **1971**, 1072.
179. *Y. Hohokabe, N. Yamazaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2145 (1971).
180. *M. Thompson, J. C. Sullivan*, *Inorg. Chem.*, **11**, 1707 (1972).
181. *Э. Н. Юрченко*, *Кинетика и катализ*, **14**, 515 (1973).
182. *R. J. Cross*, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 75 (1969).
183. *M. A. Beg, F. Achmad*, *J. Indian Chem. Soc.*, **1967**, 946.
184. *R. S. Coffey*, *Chem. Commununs.*, **1967**, 923.
185. *R. S. Coffey*, *Брит. пат.*, **1222216** (1971), *С. А.*, **75**, P5255 (1971).
186. *I. S. Kolomnikov, V. P. Kukolev, V. O. Chernyshov, M. E. Vol'pin*, *Tetrahedron Letters*, **46**, 4435 (1971).
187. *И. С. Коломников, В. П. Куколев, В. О. Чернышев, М. Е. Вольпин*, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1972**, 693.
188. *И. С. Коломников, В. П. Куколев, В. А. Мосин, Ю. Д. Корешков, М. Е. Вольпин*, *Там же, ОХН*, **1973**, 175.
189. *В. П. Куколев*, *Канд. дисс. ИНЭОС АН СССР*, М., 1974.
190. *J. Blum, Y. Sasson, Sh. Iflah*, *Tetrahedron Letters*, **11**, 1015 (1972).
191. *И. С. Коломников, В. П. Куколев, Ю. Д. Корешков, В. А. Мосин, М. Е. Вольпин*, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1972**, 2371.
192. *F. Marx*, *J. Org. Chem.*, **36**, 12, 1725 (1971).
193. *P. Roffia, G. F. Pregaglia, R. Ugo*, *J. Organometal. Chem.*, **55**, 405 (1973).
194. *И. С. Коломников, В. П. Куколев, М. Е. Вольпин*, *Усп. химии*, **5**, 903 (1975).
195. *G. R. Crooks, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, G. Gamlen*, *J. Chem. Soc., A*, **2761** (1969).
196. *K. R. Laing, W. R. Roper*, *Там же, A*, **2149** (1970).
197. *B. F. G. Johnson, R. D. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams*, *Там же, A*, **689** (1971).
198. *T. Stephenson, G. Wilkinson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 945 (1966).
199. *S. A. Smith, D. M. Blake, M. Kubota*, *Inorg. Chem.*, **11**, 660 (1972).
200. *V. T. Kalinnikov, A. A. Pasynskii, G. M. Larin, V. M. Novotortsev, Yu. T. Struchkov, A. I. Gusev, N. I. Kirillova*, *J. Organometal. Chem.*, **74**, 91 (1974).
201. *Н. И. Кириллова, А. И. Гусев, А. А. Пасынский, Ю. Т. Стручков*, *Ж. структ. хим.*, **14**, 1075 (1973).
202. *И. С. Коломников, В. П. Куколев, Ю. Д. Корешков, В. А. Мосин, М. Е. Вольпин*, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1972**, 2371.
203. *A. J. Deeming, B. L. Shaw*, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 443.

204. *T. G. Appleton, M. A. Bennet*, *J. Organometal. Chem.*, **55**, C89 (1973).
205. *J. Halpern, A. C. Harkness*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1258 (1961).
206. *J. Halpern, S. Nakamura*, Там же, **83**, 4102 (1961).
207. *B. R. James, G. L. Rempel*, *Chem. Commun.*, **1967**, 158.
208. *B. R. James, G. L. Rempel*, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 78.
209. *J. Powell, B. L. Shaw*, Там же, *A*, **1968**, 583.
210. *G. Gregorio, G. Pregaglia, R. Ugo*, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 89 (1969).
211. *К. И. Матвеев, Л. Н. Рачковская, Н. К. Еремина*, *Изв. СО АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 81.
212. *А. Б. Фасман, В. А. Голодов, Д. В. Сокольский*, *ДАН СССР*, **155**, 434 (1964).
213. *H. C. Clark, K. R. Dixon, W. J. Jacobs*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1346 (1969).
214. *D. M. Barlex, R. D. W. Kenmitt*, *J. Chem. Soc., D*, **1972**, 1436.
215. *H. Felkin, R. J. Knowles*, *J. Organometal. Chem.*, **37**, C14 (1972).
216. *C. Floriani, G. Fachinetti*, *Chem. Commun.*, **1974**, 615.
217. *И. С. Коломников, М. Б. Эрман, В. П. Куколев, М. Е. Вольпин*, *Кинетика и катализ*, **13**, 252 (1972).
218. *U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini*, *J. Organometal. Chem.*, **26**, 357 (1971).
219. *А. Н. Несмиянов, О. В. Ногина, А. М. Берлин, А. С. Гирсцович, Г. В. Шаталов*, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 2146.
220. *Г. А. Разуваев, В. И. Латяева, Л. И. Вышинская*, *ДАН СССР*, **138**, 1126 (1961).
221. *Г. Г. Дворянцева, Ю. Н. Шейкер, А. Н. Несмиянов, О. В. Ногина, Н. А. Лазарева, В. А. Дубовицкий*, Там же, **161**, 603 (1965).
222. *I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, V. V. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, M. E. Vol'pin*, *Chem. Commun.*, **1971**, 972.
223. *Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков*, *Ж. структ. хим.*, **12**, 667 (1971).
224. *C. D. Cook, G. S. Jauhal*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1465 (1968).
225. *T. L. Gilchrist, F. J. Graveling, C. Rees*, *Chem. Commun.*, **1968**, 821.
226. *И. И. Вышинский, Т. И. Ермолова, В. Н. Латяева, А. Н. Линева, Н. Е. Лухтон*, *ДАН СССР*, **198**, 1081 (1971).
227. *A. F. Reid, P. C. Wailes*, *Austral. J. Chem.*, **18**, 9 (1965).
228. *J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo*, *Chem. Commun.*, **1970**, 411.
229. *U. Masai, H. Sonogashira, N. Nagihara*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 750 (1968).
230. *И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, Л. Пурова, М. Е. Вольпин*, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1973**, 1379.
231. *И. С. Коломников, Г. Степновска, С. Тырлик, М. Е. Вольпин*, *Ж. общ. химии*, **42**, 1652 (1972).
232. *I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, T. S. Belopotapova, M. Ch. Grigorjan, T. V. Lysyak, Yu. T. Struchkov, M. E. Vol'pin*, *J. Organometal. Chem.*, **69**, C10 (1974).
233. *А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков*, *Ж. структ. химии*, **15**, 282 (1974).
234. *F. A. L. Anet, E. Leblanc*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2649 (1957).
235. *G. N. Schrauzer, J. W. Sibert*, Там же, **92**, 3510 (1970).
236. *D. Rose, J. D. Gilbert, R. P. Richardson, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 2610.
237. *P. Legzdins, R. W. Mitchell, G. L. Rempel, J. D. Ruddick, G. Wilkinson*, Там же, *A*, **1970**, 3322.
238. *R. W. Mitchell, J. D. Ruddick, G. Wilkinson*, Там же, *A*, **1971**, 3224.
239. *M. J. Lawrenson, G. Foster*, *Пат. ФРГ 1806293* (1968), *C. A.* **74**, 70109, (1969).
240. *J. J. Byerley, G. L. Rempel, N. Takebe, B. R. James*, *Chem. Commun.*, **1971**, 1482.
241. *Франц. пат. 1549414* (1968); *C. A.*, **72**, 2995 (1970).
242. *Франц. пат. 1588222* (1969); *C. A.*, **72**, 3126 (1970).
243. *Франц. пат. 1573158* (1969); *C. A.*, **72**, 100035 (1970).
244. *N. A. Clinton, J. K. Kochi*, *J. Organometal. Chem.*, **42**, 229 (1972).
245. *M. Calvin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2230 (1939).
246. *R. W. Mitchell, A. Spencer, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 846.
247. *A. Cairncross, J. R. Rolands, R. M. Henderson, W. A. Sheppard*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3187 (1970).
248. *M. B. Dines*, *Inorg. Chem.*, **11**, 2949 (1972).
249. *B. Hammond, F. H. Jardin, A. G. Vohra*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 117 (1971).
250. *T. Tsuda, K. Ueda, T. Saegusa*, *Chem. Commun.*, **1974**, 380.
251. *Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков*, *Ж. структ. химии*, **11**, 479 (1970).
252. *G. M. Larin, V. T. Kalinnikov, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, A. A. Pasynski, N. E. Kolobova*, *J. Organometal. Chem.*, **27**, 53 (1971).
253. *Н. И. Кириллова, А. И. Гусев, А. А. Пасынский, Ю. Т. Стручков*, *Ж. структ. хим.*, **13**, 880 (1972).
254. *G. R. Clark, J. M. Waters, K. R. Whittle*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2556.
255. *M. L. H. Green, L. C. Mitchard, W. E. Silverthorn*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1403.
256. *A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3653.

257. *E. Linder, R. Grimmer*, *J. Organometal. Chem.*, **31**, 249 (1971).
258. *W. E. Williams, F. I. Labor*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1329.
259. *C. Panattoni, R. Graziani*, *Inorg. Chem.*, **8**, 320 (1969).
260. *S. Komija, A. Yamamoto*, *Chem. Commun.*, **1947**, 523.
261. *S. Alessandrini, I. Collamati, C. Ercolani*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2409.
262. *J. Powell*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4311 (1969).
263. *D. F. Steele, T. A. Stephenson*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2161.
264. *J. Powell, T. Jack*, *Inorg. Chem.*, **11**, 1039 (1972).
265. *C. B. Anderson, B. J. Burreson*, *J. Organometal. Chem.*, **7**, 181 (1967).
266. *S. J. Betts, A. Harris, R. N. Haszeldine, R. V. Parish*, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 3699.
267. *R. N. Haszeldine, R. J. Lunt, R. V. Parish*, *Там же, A*, **1971**, 3696.
268. *H. Singer, G. Wilkinson*, *Там же, A*, **1968**, 2516.
269. *D. M. Roundhill, P. P. Tripathy, B. W. Renoe*, *Inorg. Chem.*, **10**, 727 (1971).
270. *K. Thomas, J. T. Dimpler, B. W. Renoe, C. J. Nyman, D. M. Roundhill*, *Там же, 11*, 1795 (1972).
271. *J. P. Collman, W. R. Roper*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4008 (1965).
272. *D. N. Lawson, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 1900.
273. *D. M. Barlex, R. D. W. Kemmitt, G. W. Littlescott*, *Chem. Commun.*, **1969**, 613.
274. *B. E. Mann, B. L. Shaw, N. I. Tucker*, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 2667.
275. *N. N. S. Hill, B. F. G. Johnson, J. Lewis*, *Там же, A*, **1971**, 2341.
276. *Л. Ю. Ухин, Ю. А. Швецов*, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1972**, 1653.
277. *G. Runschias, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc., A*, **1966**, 465.
278. *F. A. Cotton, B. M. Foxman*, *Inorg. Chem.*, **7**, 1784 (1968).
279. *R. Mathur*, *Chem. Commun.*, **1974**, 11.
280. *R. B. Wood, W. C. E. Higginson*, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 109.
281. *A. Fraser*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 747 (1963).
282. *G. Sontos, B. Heil, L. Marko*, *J. Organometal. Chem.*, **372**, 183 (1972).
283. *T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3632.
284. *T. A. Stephenson, G. Wilkinson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2122 (1967).
285. *M. Angoletta, A. Araneo*, *Gazz. Chim. Ital.*, **93**, 1343 (1963).
286. *D. Commerenc, I. Douek, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 1771.
287. *S. D. Robinson, M. F. Uttley*, *J. Chem. Soc., D*, **1973**, 1912.
288. *A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3653.
289. *D. F. Christian, G. R. Clarc, W. R. Roper, J. M. Waters, K. R. Whittle*, *Chem. Commun.*, **1972**, 458.
290. *A. Spencer, G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc., D*, **1972**, 1570.
291. *R. J. Angelici*, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 335 (1972).
292. *О. Л. Калия, Н. Г. Мехрякова, О. Н. Темкин, Р. М. Флид*, *В Междунар. конф. по металлоорганической химии, Тезисы т. 2, М.*, 1971, стр. 63.
293. *О. Л. Калия, Н. Г. Мехрякова, О. Н. Темкин, Р. М. Флид*, *ДАН СССР*, **196**, 1321 (1971).
294. *M. F. Lappert, B. Prokai*, *Adv. Organometal. Chem.*, **5**, 225 (1967).
295. *P. F. Heck*, *Adv. Chem. Ser.*, **49**, 181 (1965).
296. *W. Kitching, C. W. Fong*, *Organometal. Chem. Rev.*, **A5**, 281 (1970).
297. *S. Naito, O. Ogawa, M. Ishikawa, K. Tamari*, *Chem. Commun.*, **1972**, 1266.
298. *S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta*, *Polym. Letters*, **7**, 287 (1969).
299. *S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta*, *Makromolek. Chem.*, **130**, 210 (1969).
300. *S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta*, *Polymer J.*, **2**, 220 (1971).
301. *S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta*, *Makromolek. Chem.*, **143**, 97 (1971).
302. *S. Inoue, Y. Yokoo*, *J. Organometal. Chem.*, **39**, 11 (1972).
303. *R. J. Pasquall*, *Chem. Commun.*, **1973**, 157.
304. *J. Kohnle, L. Slaugh, K. L. Nakamaye*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5904 (1969).
305. *J. F. Kohnle, L. H. Slaugh*, *Пат. США 3444258*, (1969), *C. A.*, **71**, P12505 X (1969).
306. *K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik*, *Chem. Commun.*, **1971**, 330.

Ордена Ленина Институт
элементоорганических соединений
АН СССР.