

УДК 541.124 : 54—123

РЕАКЦИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АТОМАРНОМ СОСТОЯНИИ

Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев

Обзор посвящен получению металлоорганических соединений и π -комплексов прямым взаимодействием атомарного металла с органическими и неорганическими соединениями. Рассмотрен механизм этих реакций и даны практические рекомендации для их проведения.

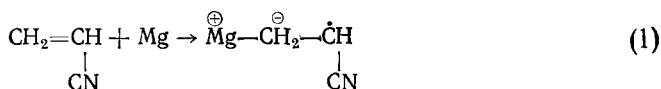
Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	679
II. Типы реакций	680
III. Механизм реакций соконденсации атомарных металлов с органическими и неорганическими веществами	694
IV. Установки для проведения реакций прямого синтеза	697
V. Возможности и перспективы	701

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно развиваются исследования реакций различных металлов в атомарном состоянии, а также отдельных частиц с ненасыщенной валентностью. Изучение возможности использования атомарных металлов в препаративных целях предпринято в работах ¹⁻⁴. Совместная конденсация при -196°C паров магния и мономера (стирол, α -метилстирол, изопрен, акрилонитрил) приводит к образованию замороженных желто-оранжевых растворов. При размораживании бурно протекает процесс полимеризации, часто со взрывом. Наиболее активным из инициаторов полимеризации (Mg, Zn, Cd, Ca, Hg) оказался атомарный магний ^{3, 4}. Олово и свинец не проявляет активности, а в тройной системе мономер — Mg—Sn (Pb) даже наблюдалось ингибирование полимеризации. Методом ЭПР показано ², что инициирование полимеризации осуществляется радикалом, образующимся по реакции (1):



Такие радикалы, замороженные в избытке мономера на охлажденных стенках, иницируют полимеризацию при температурах намного ниже температуры плавления мономера.

Распространение основной реакции на пары углерода ⁵ и переходных металлов ⁶ привело в настоящее время к созданию новой области синтетической химии металлоорганических соединений.

Авторы данного обзора ставят своей целью обобщить эту проблему в целом, обратив внимание на теоретические аспекты, оценку экспериментальных методов и оборудования, введение в реакцию (1) интенсивно и постоянно расширяющегося круга соединений, а также на перспек-

тивы применения этой реакции в синтетической металлоорганической и прикладной химии. Имеющиеся обзоры⁶⁻⁸ посвящены частным проблемам или же в недостаточной мере охватывают результаты новейших работ.

Изученные к настоящему времени реакции органических или неорганических соединений с переходными металлами в атомарном состоянии можно разделить на реакции присоединения и реакции окислительного внедрения металла по различным связям. Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типам лигандов считается сейчас более удобной. Однако при изложении фактического материала в обзоре мы сочли возможным незначительно изменить принятую классификацию, приняв за основу максимально возможное число электронов, которое может отдавать металлу используемое в синтезе соединение.

II. ТИПЫ РЕАКЦИЙ

1. Реакции присоединения атомарных металлов

а) Реакции с 8-членными карбоциклическими $h^8\pi$ -донорами (h^8 -ЦОТ).

За исключением краткого упоминания⁹ о синтезе (h^8 -ЦОТ)₂U (дициклооктатетраенурана), реакции с циклооктатетраеном практически не описаны. При соконденсации газообразного железа с ЦОТ в присутствии трифторфосфина образуется (ЦОТ)Fe(PF₃)₃, низкий выход которого, вероятно, обусловлен легкой полимеризацией циклооктатетраена при реакции с атомарными металлами¹⁰. Однако синтез M(C₈H₈)₂ (где M=U, Th, Pu) из дисперсных металлов и циклооктатетраена¹¹ позволяет сделать вывод, что эти соединения могут быть получены и в реакциях низкотемпературной соконденсации из газообразных металлов.

б) Реакции с 7-членными карбоциклическими $h^7\pi$ -донорами.

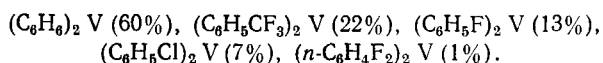
В реакциях с различными атомарными металлами циклогептатриен ведет себя по-разному в зависимости от природы металла. Так, при соконденсации паров хрома с циклогептатриеном образуется смесь продуктов, среди которых масс-спектрометрически обнаружены комплекс (C₇H₈)₂Cr и компонент C₁₄H₁₇Cr¹²⁻¹⁴. Комплекс [(h^4 -циклогептадиен-1,4)-(h^7 -циклогептатриенил) хрома, соответствующий соединению C₁₄H₁₇Cr, описан ранее¹⁵. При конденсации паров хрома с циклогептатриеном и трифторфосфином выделен (C₇H₈)Cr(PF₃)₃^{12, 14}, а при соконденсации циклогептатриена с атомарными молибденом или вольфрамом образуется [(h^7 -циклогептатриенил)-(h^5 -циклогептадиенил)] молибден (вольфрам), в котором h^5 -циклогептадиенильный лиганд легко обменивается на цикlopентадиенильный^{16, 17}. Реакция паров железа с циклогептатриеном протекает гладко, причем с хорошим выходом образуется (C₇H₉)Fe(C₇H₇)^{13, 18}, в котором циклогептадиенильная и тропилиевая системы координированы на атоме железа и проявляют динамическое поведение в растворе: C₇H₇ ⇌ C₇H₉. В работе¹⁸ сняты ПМР- и масс-спектры и сделан рентгеноструктурный анализ продукта. Кобальт в реакции с циклогептатриеном в присутствии трифторфосфина дает аллильное производное [тетракис-(трифторфосфин)-(h^3 -циклогептенил)] кобальт и трис-(трифторфосфин)кобальтгидрид¹⁹.

в) Реакции с шестичленными карбоциклическими $h^6\pi$ -донорами. Арены.

Использование атомарных металлов открыло широкие перспективы синтеза бис-ареновых комплексов различных металлов, а также комплексов функциональнозамещенных производных бензола.

В работах ^{20, 21} впервые получены *бис*-ареновые комплексы титана $(\text{Aren})_2\text{Ti}$, где $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$.

Дибензолтитан представляет собой кристаллы красно-оранжевого цвета, весьма чувствительные к воздуху; легко возгорается при $80^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ мм рт. ст.}$ и начинает разлагаться выше 80°C . Строение *бис*-ареновых комплексов титана доказано ПМР-, ИК-, масс-спектрами и фотозлектронными спектрами ²¹. В отличие от других методов синтеза при получении металлоорганических соединений из газообразных металлов выход продукта является своеобразной мерой стабильности образующегося соединения, так как он определяется также обратной реакцией распада металлоорганического соединения до металла и лиганда. Однако в некоторых случаях выход, по-видимому, зависит и от побочных процессов. Интересно проследить изменение выхода в ряду *бис*-ареновых комплексов ванадия ^{22–24} (в скобках дан выход в расчете на испаренный металл):

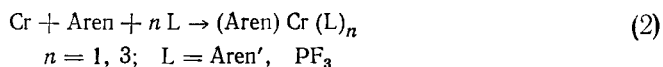


При реакции C_6F_6 с парами ванадия образуется крайне реакционноспособный и взрывчатый комплекс ²².

Обширный ряд *бис*-ареновых соединений хрома получен прямым методом. Дибензолхром ^{25, 26} был первым *бис*-ареновым производным, полученным при реакции паров хрома и бензола с выходом $\approx 60\%$ в расчете на испаренный металл. Использование металла в его наиболее реакционноспособной форме, минуя реагенты-посредники, позволяет частично обойти побочные процессы переалкилирования и элиминирования, которые происходят в восстановительном синтезе по Фишеру ^{27, 28}.

Были получены: производные дибензолхрома с заместителями CH_3 , C_2H_5 , Cl , F ¹²; $(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ ($n=0, 1, 2$) ^{29, 30}; *трет*- C^4H^9 ¹⁹; *изо*- C_3H_7 ³¹; CF_3 ²⁴; C_6H_5 ³²; с различными замещающими группами ^{23, 33–35}; *бис*-ареновые комплексы хрома на основе полизамещенных аренов, с заместителями *о*- COOR ³⁶; *п*- F ¹²; *м*- C_3H_7 -*изо* ³¹; *м*-, *п*- CF_3 , *о*- Cl ²⁴; *бис*-ареновые комплексы хрома, имеющие различные заместители в кольце (H , F , Cl , CH_3 , CF_3) и разное количество этих заместителей в кольцах ³³. Исследованы спектры ЯМР ¹⁹ F, которые сопоставлены с соответствующими спектрами исходных органических молекул ³³, и спектры ЯМР ¹³C ³⁴. Сообщалось ³⁷ о синтезе *бис*-(боразин) — хрома, хотя в дальнейшем никаких подтверждений в литературе не появилось.

Соконденсация паров хрома со смесью соединений позволяет получать смешанные комплексы по уравнению (2):



Так, при использовании смеси бензола и пентафторбензола получен стабильный на воздухе комплекс $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{C}_6\text{F}_5\text{H})$ ³⁸. Кислый атом водорода в лиганде $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ очень легко замещается на атом лития при металлизировании *трет*-бутиллитием в эфирном растворе; замещением лития удалось получить различные производные типа $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{C}_6\text{F}_5\text{X})$ где $\text{X} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Co_2Li , $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $\text{CrFe}(\text{CO})_2$, $\text{CrFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHON})$ ³⁶. При соконденсации паров хрома со смесью бензола и гексафторбензола получен $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{C}_6\text{F}_6)$ ³². Тиммс ¹⁹ получил ряд смешанных комплексов $(\text{Aren})\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$, где $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_3$, $1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$, C_6HF_5 , C_6F_6 . При соконденсации паров хрома только с гексафторбензолом образуется крайне реакционноспособный взрывчатый комплекс ^{22, 24}.

Из анализа работ по синтезу *бис*-ареновых и смешанных комплексов хрома, как и для комплексов ванадия, заметна тенденция к уменьшению выхода продукта присоединения с увеличением электроноакцепторных свойств группы, находящихся в кольце. Однако отмечается¹², что выход некоторых комплексов хрома с галогенбензолами выше, чем комплексов самого бензола. Показано¹⁹, что в ряду соединений общей формулы $(\text{Aren})\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ максимальным оказался выход для $(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2)\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ и минимальным — для $(\text{C}_6\text{F}_6)\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$. Представляет интерес распределение величин выходов в таком ряду соединений: $[(n\text{-CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$ (38%); $(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{Cr}$ (33%); $[(m\text{-CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$ (17%); $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3)_2\text{Cr}$ (26%)²⁴. Высокие выходы *бис*-ареновых комплексов хрома, содержащих два электроноакцепторных заместителя в бензольном кольце лиганда, сочетаются с необычной стабильностью этих соединений на воздухе. Уменьшение выходов комплексов для полигалогенированных аренов объясняют ростом тенденции к реакциям дегалогенирования, а высокий выход $(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2)\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ по сравнению с $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ — кинетическими факторами¹⁹.

При соконденсации паров хрома с пиридином и трифторфосфином образуется смесь двух легколетучих соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ и $(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ ^{19, 32}. Первое из них представляет собой истинный π -комплекс пиридина; он стабилен на воздухе в течение короткого периода. Его распад промотируется влажностью воздуха¹⁹.

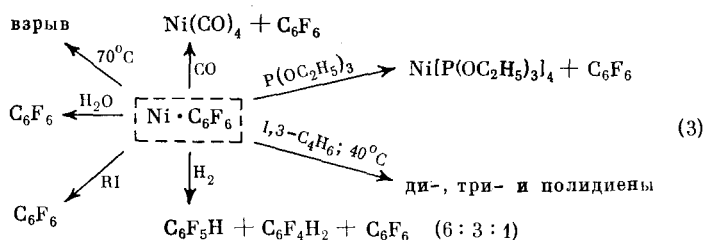
При синтезе *бис*-ареновых комплексов хрома соконденсацией паров хрома с аренами иногда наблюдается процесс элиминирования электроноакцепторных групп (Br, I, CN) под действием атомарного металла^{33, 37}. При этом происходит осмоление органического вещества с образованием связанных углеводородных продуктов и соединений хрома в окисленном состоянии. Так, при соконденсации паров хрома с бромбензолом образуется CrBr , практически с количественным выходом³³. Аналогичное элиминирование электроноакцепторных заместителей из бензольного кольца имеет место при синтезе *бис*-ареновых производных хрома по Фишеру^{27, 28}. Элиминирование, вероятно, обусловлено повышенной подвижностью заместителя в виде аниона в самом *бис*-ареновом комплексе вследствие переноса электронной плотности с металла на электроноакцепторную группу.

При реакции газообразного марганца с аренами *бис*-ареновые соединения не образуются¹⁹. При соконденсации паров марганца со смесью арена и цикlopentadiена получены смешанные комплексы типа $(\text{Aren})\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$, где $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, а $\text{R} = \text{H}$, CH_3 ¹⁹. Показано^{13, 19}, что выделение водорода начинается лишь при -120°C . Очевидно, цикlopentadiенильные производные не являются предварительными продуктами реакции, так как при ее проведении цикlopentadiен подавали в реакционную камеру после соконденсации марганца и бензола. Выход $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)$ в расчете на испаренный марганец составляет 2—3%¹³, тогда как выход этого же продукта при реакции между MnCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ составляет всего 0,4%³⁹. Прямой синтез оказывается более удобным для синтеза ареновых комплексов марганца, поскольку марганец можно испарять из резистивного испарителя со скоростью 20—100 мг-атом/час⁶.

При соконденсации паров железа с бензолом происходит, очевидно, образование дибензолжелеза^{25, 31, 40}, которое, однако, взрывается при нагревании реакционной смеси до -50°C . Если к этому соконденсату добавить цикlopentadiен при -196°C , то при размораживании образуется с 40%-ным выходом ферроцен²⁵; при этом $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ не образуется. При нагревании соконденсата железа с бензолом до комнатной

температуры в атмосфере водорода часть бензола гидрируется с образованием циклогексана. В случае соконденсации паров железа с толуолом и последующим добавлением трифторфосфина при -196°C выделено [бис(трифторфосфин)-(толуол)]железо⁴⁰. Если вместо PF_3 использовать бутадиен-1,3, то образуется [(толуол)-(бутадиен-1,3)]железо⁴⁰. По данным Тиммса¹⁹, при соконденсации паров железа с мезитиленом образуется стабильный 18-электронный комплекс [(h^4 -1,3,5-триметилциклогексадиен-1,3)-(h^6 -мезитилен) железо (0)]. Однако остается непонятным образование из мезитилена диенового лиганда. Пары железа с циклогексадиеном-1,3 дают [(h^4 -циклогексадиен-1,3)-(h^6 -бензол)]железо (0). При нагревании соконденсата до -20°C происходит каталитическое диспропорционирование углеводорода с образованием циклогексана и бензола.

Газообразный никель не реагирует с бензолом в условиях реакции прямого синтеза. Показано²², что при реакции атомарного никеля с гексафторбензолом атом никеля не внедряется по связи $\text{C}-\text{F}$, а происходит образование нестабильного весьма реакционноспособного взрывчатого комплекса нуль-валентного никеля. Доказательством образования такого комплекса могут служить его реакции.



При низких температурах никель, по-видимому, дает промежуточные нестабильные комплексы с аренами. При нагревании или удалении лиганда происходит агрегация атомарного никеля и образующаяся масса никеля обладает высокой активностью^{24, 41, 42}. Аналогично никелю, кобальт образует с гексафторбензолом комплекс, который разлагается при -10°C ²². Кроме того, получены смешанные комплексы кобальта и никеля, аналогичные соединениям железа: $(\text{Aren})\text{Fe}(\text{PF}_3)_2$ и $(\text{Aren})\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6-1,3)$ ⁴⁰.

Реакции атомарных молибдена и вольфрама были изучены двумя группами исследователей. Получены бис-ареновые комплексы молибдена, где $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ²⁰, анизол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$, и вольфрама, где $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, *о*-ксилол, анизол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ⁴³.

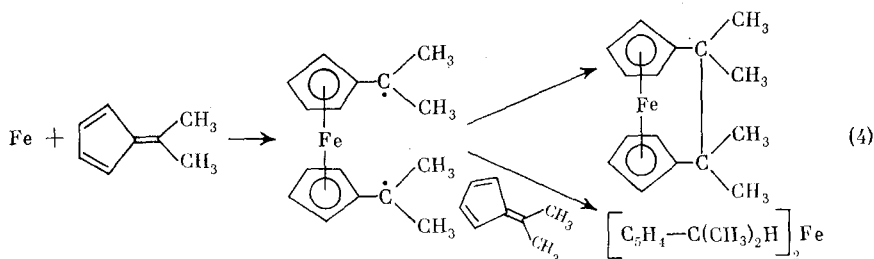
Попытки получить ареновые производные лантанидов (Sm , Er) не дали определенных результатов⁹. Полученные летучие продукты не были идентифицированы.

г) Реакции с пятичленными карбоциклическими h^5 - π -донорами. Циклопентадиенилы и др.

Эти реакции интересны уже тем, что для образования связи (h^5 - C_5H_5) — металл циклопентадиен имеет «лишний» атом водорода. Поэтому циклопентадиен ведет себя по-разному в зависимости от природы металла.

Тиммс²⁵ впервые сообщил о синтезе ферроцена при соконденсации свежеперегнанного циклопентадиена и паров железа с выходом 60% в расчете на испаренное железо. Никель в этих условиях дал с 80-ным выходом [(h^5 -циклопентенил)-(h^5 -циклопентадиенил)]никель²⁵. В дальней-

шем о синтезе ферроцена в литературе сообщений не было, а в обзоре⁶ Тиммс в вопросе о синтезе ферроцена сослался на Скелла *. Совсем недавно в работе⁴⁴ сообщалось о синтезе смеси 1,1'-диизопропилферроцена и ферроценофана при соконденсации паров железа и диметилфульвена и была предложена такая схема:

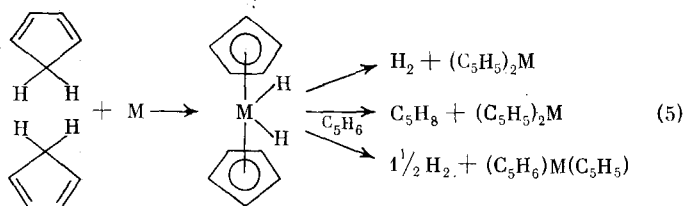


Несмотря на то, что в⁴⁴ недостаточно четко доказано наличие связанного ферроцена, процесс представляет большой интерес.

В реакции атомарного хрома с мономерным циклопентадиеном¹² наблюдается выделение водорода и образуется с 50%-ным выходом $(C_5H_5)_2Cr$. В продуктах реакции обнаружен продукт гидрирования — циклопентен¹². В случае атомарного кобальта реакция с циклопентадиеном идет с образованием $[(h^4\text{-циклопентадиен})-(h^5\text{-циклопентадиенил})]$ кобальта с выходом 50% в расчете на испаренный металл⁶.

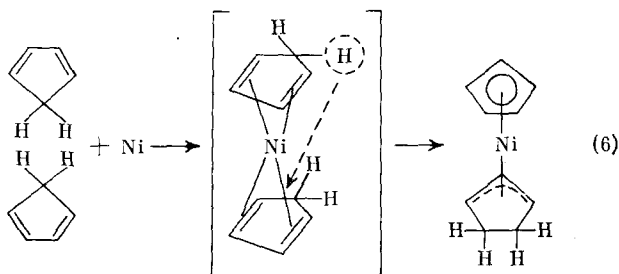
В условиях реакции прямого синтеза марганец не реагирует с циклопентадиеном (о смешанных арен-циклопентадиенильных комплексах говорилось выше). Особенно интересной оказалась реакция атомарных молибдена и вольфрама с мономерным циклопентадиеном⁴⁵, которая идет с образованием *бис*-(h^5 -циклопентадиенил)металлдигирида. Отмечается хорошее соответствие характеристик этих дигидридных производных молибдена и вольфрама с характеристиками этих соединений, полученных традиционным путем⁴⁶. При соконденсации паров молибдена или вольфрама со смесью бензола (или алкильных производных бензола) и циклопентадиена, взятых в соотношении 1 : 1, получена смесь продуктов: 20% *бис*-аренового комплекса, 25% дигирида и 55% моногирида⁴⁷. Полученный (h^5 -циклопентадиенил)-(h^6 -арен) молибденмоногидрид легко возгорается при 65°С и 10^{-3} мм рт. ст. Приведены⁴⁷ предварительные данные о реакции атомарных молибдена и вольфрама с инденом. В результате такой реакции образуется смесь продуктов: *бис*-инденилметаллов, *бис*-инденилдигиридов и *бис*-инденилмоногиридов.

Таким образом, обобщая данные о реакциях паров металлов (Fe, Cr, Co, Mo, W) с циклопентадиеном, можно предположить, что все реакции идут по схеме (5):

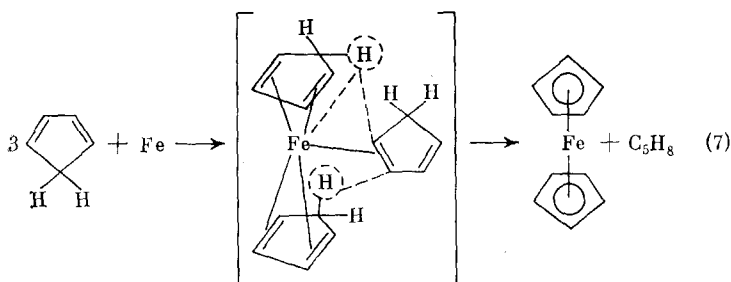


* Тиммс⁶ ссылается на статью: P. S. Skell, R. R. Engel, J. Am. Chem. Soc., 88, 3749 (1966), в которой в действительности ферроцен не упоминается.

жным вариантом схемы представляется внутримолекулярное де-гидрирование-гидрирование *h*⁴-циклопентадиеновых лигандов с их арома-тизацией:



Возможно, также происходит внутримолекулярное гидрирование коор-динированной двойной связи третьей молекулы цикlopentadiена, об-легченное содействием атома металла:

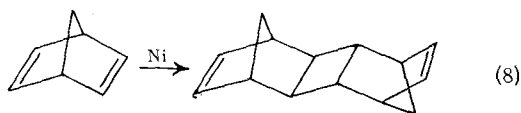


Механизм переноса атома водорода, по-видимому, аналогичен гид-ридной перегруппировке. Известно ⁴⁸, что стабильность гидридных производных переходных металлов (таких как Re, Nb, Ta, Mo, W) возрастает с ростом атомного веса металла; следовательно, согласно выдвинутому предположению, та же зависимость должна существовать и для образующихся промежуточных гидридных комплексов при реак-ции паров металла с цикlopentadiеном. Поэтому нам кажется возмож-ным выделение стабильных гидридных комплексов и для других «тя-желых» переходных металлов при соконденсации их паров с цикlopен-тадиеном.

При соконденсации паров никеля с клозо-карбораном $C_2B_9H_{11}$ образуется хорошо известный комплекс $(C_2B_9H_{11})_2Ni$ ⁴⁹.

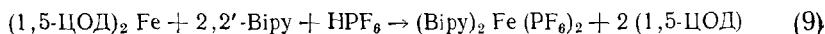
д) Реакции с диолефиновыми *h*⁴-π-донорами.

Реакции с циклическими диенами. По реакции атомарного никеля с циклооктадиеном-1,5 (1,5-ЦОД) получен $(1,5-ЦОД)_2Ni(0)$ ⁴⁹, ранее опи-санный Вилке ⁵⁰, тогда как при реакции атомарного никеля с норбор-надиеном вместо металлоорганического продукта образуется *exo-trans*-*exo*-димер ⁴⁹ по реакции (8):



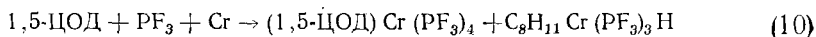
При реакциях 1,5-ЦОД с атомарными металлами получается ряд изо-структурных комплексов — $(1,5-ЦОД)_2M$, где $M = Pt$ ⁵¹, Fe ¹⁰. Синтез

(1,5-ЦОД)₂Fe вели при —120° С, причем железо распылялось в раствор 1,5-ЦОД в метилциклогексане (использовались и другие растворители). Доказательством образования (1,5-ЦОД)₂Fe является его реакция с 2,2-дипиридилем¹⁰:

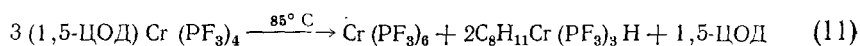


Показано⁵², что при взаимодействии (1,5-ЦОД)₂Fe с P(ОСН₃)₃ происходит изомеризация кольца с образованием (1,3-ЦОД)Fe[P(ОСН₃)₃]₃, изомеризации кольца не наблюдается при использовании СО, PF₃, трет-С₄H₉NC вместо P(ОСН₃)₃. При барботировании азота через эфирный раствор (1,5-ЦОД)₂Fe и (С₆H₅)₂РСН₂СН₂Р(С₆H₅)₂ получен⁵² азотсодержащий комплекс {Fe(N₂)[(С₆H₅)₂РСН₂СН₂Р(С₆H₅)₂]}. Соединение (1,5-ЦОД)₂Fe является 16-электронным, что определяет его свойства; оно представляет собой пирофорные кристаллы, быстро разлагающиеся с выделением железа при температуре —40° С. В растворе циклооктадиена-1,5 комплекс стабилен вплоть до 0° С. Лиганды в (1,5-ЦОД)₂Fe легко замещаются на циклооктатетраен, циклогептатриен и на бутадие-н-1,3¹⁰.

Комплексы, изоструктурные (1,5-ЦОД)₂Fe, получены для Со, Ni, Pt⁵³; наиболее стабилен (1,5-ЦОД)₂Со; он распадается при —10° С. Изучено^{13, 54} взаимодействие атомарного хрома с 1,5-ЦОД и 1,3-ЦОД. Показано, что при соконденсации 1,3-ЦОД с атомарным хромом в присутствии СО идет изомеризация 1,3-ЦОД в 1,5-ЦОД, как это было известно для случая реакции 1,3-ЦОД с М(СО)₆, где М=Мо, W⁵⁵. При использовании в реакции трифторфосфина⁵⁴ вместо СО получены два соединения:

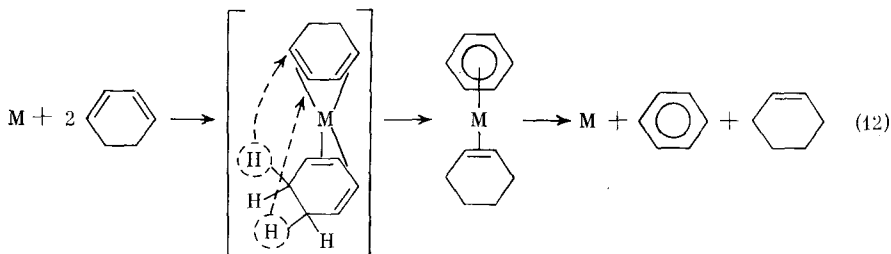


Кроме ожидаемого [тетракис-(трифторфосфин)-(циклооктадиен-1,5)]-хрома (выход 1%) получается С₈Н₁₁Сг(РF₃)₃Н (выход 3%) — твердое соединение красного цвета, которое образуется также и при взаимодействии атомарного хрома с 1,3-ЦОД в присутствии РF₃⁵⁴. Кроме того, при нагревании комплекса (1,5-ЦОД)Сг(РF₃)₄ проходит реакция (11)⁵⁴:



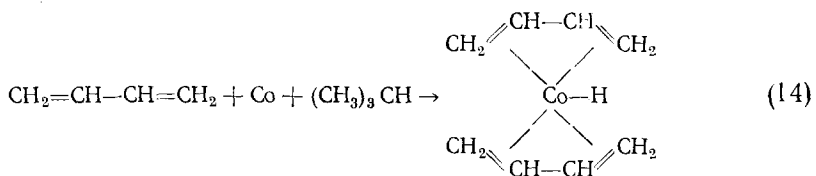
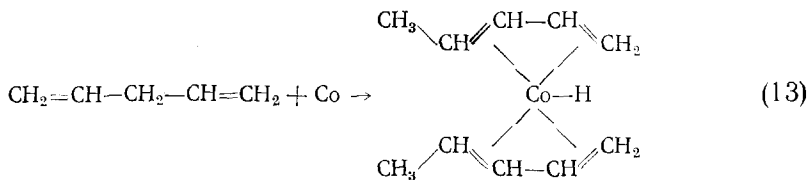
Рентгеноструктурный анализ С₈Н₁₁Сг(РF₃)₃Н показал, что это соединение является [(η⁵-циклооктадиенил)-гидридо-трис-(трифторфосфин)]хромом⁵⁴, причем гидридный водород не локализован на хrome. Доказательством наличия в молекуле гидридного водорода считают наличие сигнала при τ=22,4 м. д. в спектре ЯМР ¹Н (при —50° С в дейтеротолуоле). Авторы⁵⁴ предполагают π-аллилгидридный механизм миграции атома водорода на кольцо.

Представляют интерес реакции каталитического диспропорционирования циклических диенов при их соконденсации с парами Сг, Fe, Со, Ni. При этом предполагается образование промежуточного комплекса по схеме (12)¹⁶:



Реакции с нециклическими диенами. Продукты реакций атомов металлов с нециклическими диенами не всегда четко определены, но доказательства образования в этих реакциях металлоорганических соединений имеются. Скелл и сотр. выполнили цикл работ^{12, 16, 49, 56} по реакциям атомарных металлов с непредельными углеводородами. Найдено, что если для атомарного алюминия главным направлением реакции является присоединение по двойной связи углеводорода (σ -связь)⁵⁶, то в реакциях с атомарным никелем образуются π -комплексы с чистой π -связью⁴⁹. Дейтеролиз продуктов реакции переходных металлов с диенами дает исходные нециклические диены. Некоторое количество дейтерия, обнаруженное в них, объясняется π -аллилгидридной перегруппировкой. При соконденсации атомарного никеля с бутадиеном-1,3 остается серый остаток, по-видимому, включающий мостиковые бутадиеновые лиганды⁴⁹. Из остатка выделена летучая жидкость желтого цвета (выход 2%), оказавшаяся *бис*-(бутадиен-1,3)никелем (0). При растворении $(1,3\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Ni}$ в жидком бутадиене при -20°C образуется темно-красное никельорганическое соединение $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$, идентичное ранее полученному Вилке⁵⁰ соединению (додекатриен-2,6,10)-*центро*-никелю (0), при гидрировании которого образуется *n*-додекан.

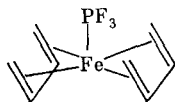
При изучении реакций газообразного кобальта показана его высокая каталитическая активность в изомеризации α -олефинов в нетерминальные и несопряженных — в сопряженные¹⁶. Указывается также, что такие каталитические реакции, а также некоторые процессы полимеризации обрываются за счет образования стабильных комплексов кобальта и некоторых других металлов. Так, для кобальта по реакциям (13) и (14) получены следующие относительно стабильные комплексы¹⁶:



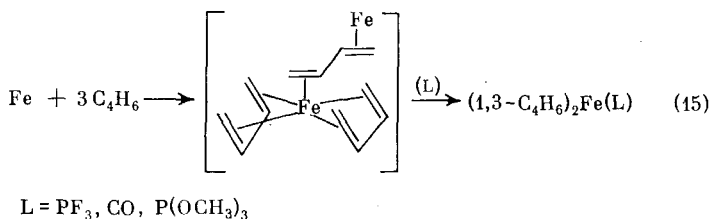
В реакции (14) образование гидридного комплекса происходит в присутствии соединений, легко отдающих водород.

При соконденсации паров платины с бутадиеном-1,3⁵¹ образуется продукт, катализирующий процесс гидрирования избытка бутадиена при

—78°С. Атомарное железо при соконденсации с бутадиеном-1,3 дает темное вещество, содержащее, по-видимому, мостиковые бутадиеновые лиганды⁴⁰. При нагревании соконденсата до —78°С и добавлении трифторфосфина или СО получены $(1,3-C_4H_6)_2FeL$, где $L=PF_3$, СО или $P(OCH_3)_3$. Сделано предположение⁵⁷, что PF_3 -группа находится в молекуле $(1,3-C_4H_6)_2Fe(PF_3)$ в аксиальном положении.



Комплекс хрома с бутадиеном-1,3⁵⁷ получается при реакции, аналогичной реакции образования $(1,3-C_4H_6)_2Fe$. Получен комплекс $(1,3-C_4H_6)_2Cr(CO)_4$, кристаллы которого разлагаются при температуре выше 0°С⁵⁷. Образование подобных комплексов предполагается по схеме (15).



Найдено, что при использовании $P(OCH_3)_3$ в реакции (15), кроме соединения $(1,3-C_4H_6)_2Fe[P(OCH_3)_3]$, образуется и другой комплекс — $(1,3-C_4H_6)_2Fe[P(OCH_3)_3]_3$. При попытке получить $[2,3-(CH_3)_2C_4H_4]_3Fe$ не удалось выделить лишь $\{[2,3-(CH_3)_2C_4H_4]Fe[P(OCH_3)_3]_3\}$ ⁵⁸.

При соконденсации паров молибдена и вольфрама с бутадиеном-1,3 были получены не известные ранее соединения⁵⁹ — *трис*(бутадиен-1,3)-молибден(вольфрам); они легко сублимируются и стабильны на воздухе. Рентгеноструктурный анализ¹⁶ показал, что атом молибдена (вольфрама) равно удален от всех атомов углерода.

е) Реакции с трехэлектронными n - и π -донорами.

Реакции с неорганическими соединениями. При соконденсации паров хрома с NO^6 хром окислялся и образовывались нелетучие соединения. Получены некоторые соединения со смешанными лигандами, в том числе и нитрозильными. Так, получено с выходом 25% соединение $Mn(PF_3)(NO)_3$, которое при обычном синтезе под давлением не образуется; в атмосфере СО (давление 1 атм, 20°С) оно количественно превращается в $Mn(CO)(NO)_3$.

Соединения со смешанными лигандами получены для кобальта и железа, например $Co(NO)(PF_3)_2$ ³¹. Так, при попытке получить уже известный $Co(NO)_3$ соконденсацией паров кобальта и NO получили соединение, не растворимое в органических растворителях³¹, тогда как $Co(NO)_3$ хорошо в них растворим. Окончательного вывода о строении полученного соединения не было сделано.

Реакции с органическими соединениями. Тиммс¹⁹ показал, что, используя тетрааллилолово как источник аллильных группировок при соконденсации с атомарным никелем, можно получить с выходом 20—30% *бис*-(h^3 -аллил)никель. Изолировать в аналогичных условиях *трис*-(h^3 -аллил)железо не удалось. Однако при проведении реакции в присутствии PF_3 выделили парамагнитное, стабильное на воздухе соединение, имеющее 17-электронную оболочку¹⁹ — $(h^3-C_3H_5)_2Fe(PF_3)_3$. *бис*-(Трифторфосфин)-*бис*-(h^3 -аллил)железо — соединение с 18-электронной

оболочкой — получается при этом лишь в незначительных количествах.

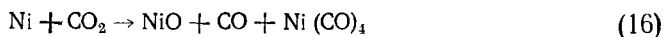
При реакции атомарного кобальта с пропенем в присутствии PF_3 образуется смесь соединений¹⁹ $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{PF}_3)_3$ и $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$.

ж) Реакции с двухэлектронными n - и π -донорами.

Реакции с неорганическими соединениями. Наиболее широко среди изученных реакций представлены реакции с PF_3 и CO . Синтезы карбонильных производных соконденсацией паров металлов и CO затруднены тем, что при -196°C твердая окись углерода имеет высокое давление пара. Поэтому карбонильные производные получают при более низких температурах (до температуры жидкого гелия) или реакциями обмена при относительно высоких температурах. В реакциях обмена CO взаимодействует с промежуточными соединениями, выполняя роль стабилизирующего лиганда. Получены $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (выход 100%), $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ (70%), $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ (65%) и $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]_2$ (50%)^{6, 8, 25, 29}. При соконденсации паров железа с PF_3 образуется смесь продуктов — $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ (25%) и биядерный комплекс $(\text{PF}_3)_3\text{Fe}(\text{PF}_2)_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$ (25%); нестабильное соединение $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]_2$ не удалось четко охарактеризовать. Ранее известное соединение $(\text{PF}_3)_3\text{Co}(\text{PF}_2)_2\text{Co}(\text{PF}_3)_3$ ⁶⁰ при этой реакции не образуется. Аналогично кобальту, железо образует биядерный комплекс⁵⁹, имеющий мостиковые PF_2 -группы.

Получены комплексы с PF_2Cl и триметилфосфином: $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{Cl})_4$ и $\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pd}$ ⁵⁹. При соконденсации паров железа с триметилфосфином получен ранее не известный комплекс $\text{Fe}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_5$ ⁵⁹ — крайне реакционноспособное твердое вещество. Предполагается, что это соединение является результатом вторичных реакций, протекающих при нагревании. Сококонденсат паров железа и $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ при -196°C имеет зеленую окраску, а выделенное соединение — желто-красную. Известно^{6, 59} образование некоторых комплексов никеля с фосфином. При соконденсации паров никеля с PH_3 при -196°C наблюдается выделение водорода, которое усиливается при нагревании сококонденсата до комнатной температуры. Соединение $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$ выделить не удалось ввиду нестабильности комплекса; был выделен лишь смешанный комплекс $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PH}_3)_2$, который медленно разлагается при температуре выше 0°C , но в присутствии PF_3 количественно переходит в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ⁵⁹.

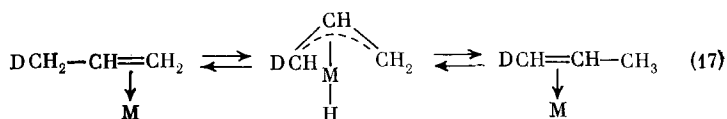
Интересной и единственной в своем роде реакцией является взаимодействие (16) паров никеля с двуокисью углерода:



Образуется $\text{Ni}(\text{CO})_4$ с выходом 10%⁶. Образование $\text{Ni}(\text{CS})_4$ как аналога $\text{Ni}(\text{CO})_4$ подтверждено ИК- и масс-спектрометрией⁶¹.

В последнее время появилось большое количество работ по применению методов колебательной спектроскопии для изучения взаимодействия атомарных металлов с различными веществами. При этом соконденсацию металла с веществом проводят в матрице аргона при температуре жидкого гелия. Так, было доказано образование карбониллов различных металлов — Ni , Cr , Mn , Fe , Co , Eu , Ho , Pr , Rh , Nd , Pd , Pt , Cu , Ag , Ir ^{13, 62–71}, а также карбониллов промежуточного состава. Образование карбониллов алюминия⁷² $(\text{Al}_x(\text{CO})_2)$ свидетельствует о том, что возможно получить карбонильные производные для большинства металлов. В работах^{73–75} доказано образование при температуре жидкого гелия комплексов никеля и палладия с молекулярным азотом $\text{Ni}(\text{N}_2)_n$ и $\text{Pd}(\text{N}_2)_m$, где $n = 1–4$, $m = 1, 3$.

Реакции с олефинами. Работы Скелла и сотр.^{12, 49, 51, 56} показали, как меняется характер связи металл — олефин при переходе от Al к Cr и далее к Ni и Co. Дейтеролиз металлоорганических продуктов и анализ выделившихся продуктов позволил сделать вывод о характере этой связи. Предполагается образование истинных π -комплексов в случае никеля и олефина и некоторой доли σ -связывания в случае комплексов хрома с олефинами. При соконденсации паров переходных металлов с олефинами часто не удается выделить индивидуальные соединения, но наблюдаются различные процессы каталитического превращения олефинов. Наиболее активны никель и кобальт. При соконденсации никеля и бутена-1 происходит каталитическая изомеризация бутена-1 в бутен-2⁴⁹. Такая же изомеризация наблюдается¹² и при соконденсации бутена-1 с хромом. Платина при соконденсации с пропеном дает серое вещество, в которое, как предполагают⁵¹, платина и пропен входят в соотношении 1 : 1. π -Аллилгидридная перегруппировка, как механизм изомеризации олефинов, подтверждена избирательной соконденсацией никеля с 2-дейтеропропеном и 3-дейтеропропеном¹⁶:

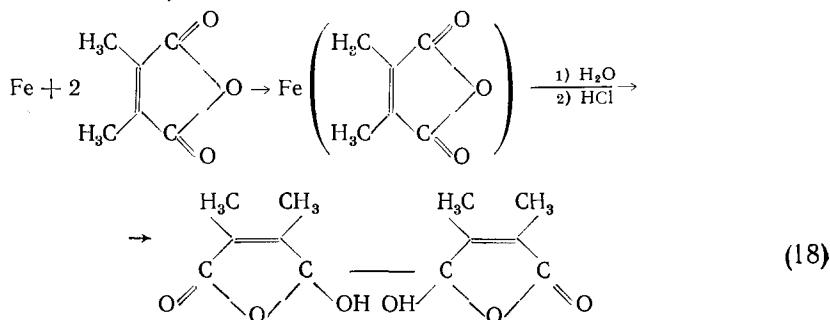


Из схемы (17) становится ясно, почему в начальной смеси 2- и 3-дейтеропропенов количество 2-дейтеропропена остается неизменным и после реакции появляется 1-дейтеропропен.

Были предприняты^{53, 76} попытки синтеза олефиновых комплексов металлов, изоструктурных известному соединению $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$. Удалось выделить $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (температура разложения -60°C) и $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (температура разложения -30°C). Олефиновые комплексы железа и хрома не обнаружены. С бицикло[2,2,1]гептеном получены окрашенные комплексы Pd, Cr, Co; $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_{10})_3$ распадается лишь при $+5^\circ\text{C}$ ⁷⁶.

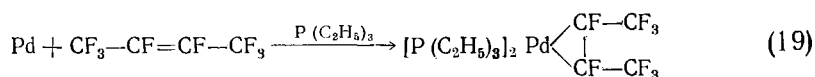
Методом ЭПР подтверждено образование π -комплексов при соконденсации паров серебра и меди с этиленом или пердейтероэтиленом⁷⁷. Атомы золота комплексов с этиленом не образовали. Методом колебательной спектроскопии доказано образование комплексов меди $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$, $n=1-3$.

Сообщалось⁴³ о реакции (18) паров железа с ангидридом диметилмалеиновой кислоты:



Образуется пирофорный продукт (выход 10—15%), который не реагирует с окисью углерода. Гидролиз этого соединения неизвестной структуры приводит к связыванию двух молекул ангидрида диметилмалеиновой

кислоты. Интересная реакция (19) проходит при соконденсации паров Pd с 2-перфторбутеном в присутствии триэтилфосфина ²⁴.



Реакции с ацетиленами. Этот тип реакций изучен мало. Показано ⁴⁹, что при соконденсации никеля с ацетиленами образуется смесь 1,2,4- и 1,3,5-триалкилбензолов. Тримеризация ацетиленов наблюдается ¹² и в реакциях с атомарным хромом. Бутин-2 образует гексаметилбензол, а концевые ацетилены (бутин-1, пентин-1) дают смеси изомеров 1,2,4- и 1,3,5-триалкилбензолов ¹². Низкий выход этих продуктов не свидетельствует о каталитическом превращении, а анализ продуктов реакции — о присутствии *бис*-ареновых комплексов. Такие комплексы можно было предполагать в качестве промежуточных соединений, промотирующих тримеризацию ацетиленов. Очевидно, имеет место образование только одного аренового кольца, связанного в течение некоторого промежутка времени с хромом.

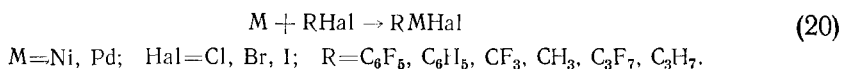
При соконденсации паров железа со стиролом идет полимеризация стирола ⁵⁸. Если нагревать соконденсат в атмосфере CO до -20°C , то образуется смесь $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_5$. Тримеризация стирола практически не идет — выход трифенилбензола составляет $\sim 1\%$ ⁵⁸.

В одной из работ ⁷⁹ методом молекулярной спектроскопии исследовалось взаимодействие Ni, Pd, Pt с ацетиленами (*n*-бутилацетилен, пропаргилхлорид), но конкретных выводов об образовании определенного типа комплексов не сделано.

2. Реакции внедрения атомарных металлов

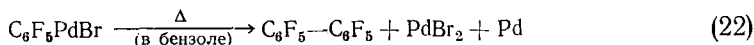
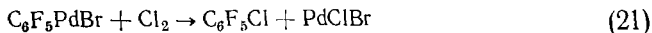
а) Реакции внедрения атомарных металлов по связям углерод — галоген.

Атомарный никель при соконденсации с аллилгалогенидом дает π -аллилникольгалогенид ⁸⁰. Выход $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ составляет 80%, а $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ — 75%, но продукт реакции загрязнен смесью углеводородов C_{10} — C_{15} . При соконденсации паров платины с хлористым аллилом образуется твердый продукт желтого цвета, разлагающийся при 160—170°C; при взаимодействии с трифенилфосфином образуется $\{\text{PtCl}(\text{C}_3\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\}_x$ — соединение, которое было известно и раньше. Предполагается ⁵¹, что продукт взаимодействия платины с хлористым аллилом является полимерным соединением $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_x$. Для никеля и палладия наиболее широко представлены в литературе реакции с окислительным внедрением металла по связи: арильный, алкильный и ацильный углерод — галоген (уравнение (20)):



Показано ^{81, 82}, что стабильность образующихся соединений в значительной мере зависит от радикала R. Соединение $\text{C}_6\text{F}_5\text{PdBr}$ (выход 13%) оказалось устойчивым, оранжево-коричневым, маслообразным веществом, которое выделяли при комнатной температуре и атмосферном давлении. Оно стабильно на воздухе в течение короткого промежутка времени. Свойства $\text{C}_6\text{F}_5\text{PdBr}$ подтверждают его строение (реакции (21))

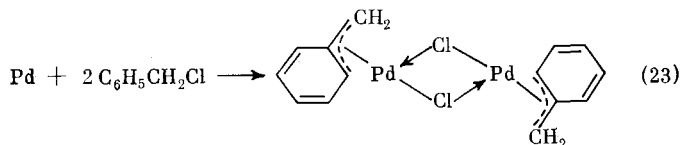
и (22)).



Свежеполученный $\text{C}_6\text{F}_5\text{PdBr}$ обладает способностью мгновенно реагировать при комнатной температуре с трифенилфосфином, причем образуется *бис*-(трифенилфосфин)пентафторфенилпалладийбромид — белое твердое вещество⁸¹. В растворе существует димерная форма пентафторфенилпалладийбромид, а в твердом состоянии — полимерная. Соединение $\text{C}_6\text{F}_5\text{PdBr}$ легко реагирует с различными PR_3 и при низких температурах. Предполагается⁸³, что PR_3 -группы становятся в *транс*-положение. Поскольку соединения типа RMX в большинстве своем нестабильны, выделение их велось в виде комплексов с фосфинами^{81–84}. Обнаружено большое сходство поведения никеля и палладия в реакциях внедрения, но образующиеся соединения никеля всегда менее стабильны, чем соответствующие соединения палладия. При изучении целого ряда соединений показано, что внедрение атомарного палладия по связи C—Hal затрудняется в зависимости от Hal в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Стабильность соединений RPdHal зависит от природы R и уменьшается в ряду $\text{C}_6\text{F}_5 > \text{CF}_3 \approx \text{C}_2\text{F}_5 \approx n\text{-C}_3\text{F}_7 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 \approx \text{C}_2\text{H}_5 \approx \text{CF}_2\text{Br} \approx \text{изо-C}_3\text{F}_7$ ^{24, 84}. Все арильные производные ArPdHal разлагаются термически до Ar—Ar , Pd и PdHal_2 .

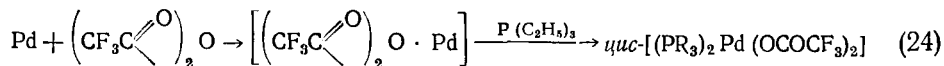
Показано⁸⁴, что в реакциях с галогенангидридами карбоновых кислот внедрение металла идет также по связи C—Hal с образованием RCOMHal . Данные соединения легко разлагаются, причем это разложение сопровождается декарбонилированием^{24, 84}. Стабильность соединений RCOMHal уменьшается в зависимости от R в ряду $n\text{-C}_3\text{F}_7 > \text{CF}_3 > \text{C}_6\text{F}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7$ ⁸⁴.

Большой интерес представляет внедрение палладия в реакции с бензилхлоридом⁸⁵ (реакция (23)). Продукт реакции оказался стабильным соединением (выход 50%), разлагающимся в твердом состоянии лишь при 100—110°С, а в растворе при 40°С.



Такая удивительная стабильность, а также спектральные характеристики соединения указывают на наличие π -аллильного типа связи. Есть данные о сильном искажении бензольной структуры.

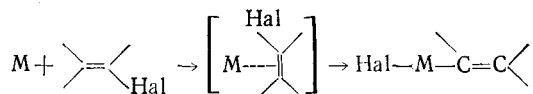
Необычная, до конца не понятная, реакция (24) протекает при соконденсации палладия с ангидридом трифторуксусной кислоты и последующем добавлении триэтилфосфина⁸³.



Продукт реакции представляет собой солеобразное соединение *бис*-(триэтилфосфин)-*бис*-(трифторацетокси)палладий. В качестве промежуточного соединения предполагается комплекс молекулы ангидрида трифторуксусной кислоты с атомом палладия; структура этого комплекса пока не ясна.

В литературе²⁴ имеется краткое упоминание о реакциях паров платины и паров титана, приводящих к соединениям типа RMX. Для платины получено достаточно стабильное соединение C_6F_5PtBr , которое реагирует с трифенилфосфином. При этом образуется *цис*- и *транс*-трифенилфосфиновые аддукты, тогда как аналоги, содержащие никель и палладий, дают лишь *транс*-комплексы. Соединение « C_6F_5TiBr » крайне неустойчиво и такая структура лишь предполагается²⁴. Сококонденсат титана с пентафторбромбензолом способен вызывать бурную, почти взрывную, полимеризацию бутадиена-1,3 при $-78^\circ C$. Стабилизировать « C_6F_5TiBr » реакцией с трифенилфосфином не удалось. Упомянется²⁴ о неудачной попытке внедрения атомов палладия по связи $C-CN$ в C_6H_5CN и бензилнитриле. В ближайшее время следует ожидать опубликования результатов изучения стереохимических аспектов реакций внедрения с оптически активными соединениями (1,1,1-трифтор-, 2-хлор-, 2-фенилэтанол)²⁴.

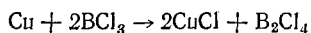
Проводятся работы²⁴ по исследованию характера связи (π - или σ -) в комплексах никеля, палладия и платины с галогензамещенными олефинами:



Примеры внедрения атомов переходных металлов по связи $C-F$ в литературе отсутствуют. Однако при образовании комплексов металлов с гексафторбензолом²² происходит бурное разложение сококонденсата, по-видимому, из-за экзотермического характера образования связей металл—фтор. При сококонденсации кальция с гексафторбензолом⁸⁶ имеет место внедрение металла по связи $C-F$.

б) Реакции дегалогенирования с атомами переходных металлов.

Одна из первых реакций такого типа была проведена Тиммсом^{87, 83} при сококонденсации паров меди с BCl_3 :



При соотношении $Cu : BCl_3 = 1 : 6$ получается B_2Cl_4 с выходом 40%, а при увеличении соотношения до $1 : 20$ выход возрастает до 70%. При сококонденсации паров меди с $B(CH_3)_2Cl_2$ в соотношении $1 : 6$ выход $(CH_3)_2B_2Cl_2$ составляет 35% в расчете на испаренную медь.

Золото при сококонденсации с бромистым этилом^{19, 32} дает продукты димеризации и диспропорционирования этильного радикала (бутан, этан, этилен) и $AuBr$. Хлористый этил с золотом не реагирует. При сококонденсации никеля с бромистым этилом¹⁹ образуется смесь углеводородов C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} в мольном соотношении $1 : 1 : 6$; в остатке остается много свободного никеля и небольшое количество $NiBr_2$. Выход углеводородов в расчете на испаренный никель составляет всего 10%, т. е. никель не является таким эффективным дегалогенирующим металлом, как медь, золото и серебро. Отмечается¹⁹, что атомарные медь, золото и серебро представляют собой более селективные реагенты, чем щелочные металлы. Продукт реакции оптически активного хлористого вторичного бутила с парами меди и серебра сохраняют 70% активности¹⁹, тогда как натрий дает полностью неактивный 3,4-диметилгексан.

Практический интерес представляет получение аддуктов никеля с растворителями^{24, 41, 42}. Никель при сококонденсации с тетрагидрофураном дает стабильный аддукт, являющийся хорошим реагентом для связывания алкилгалогенидов. Так, связывание аллилбромиды или бензилхлорида под действием аддукта $Ni-TGF$ происходит при $40^\circ C$.

3. Реакции атомов переходных металлов с молекулами соединений, имеющими активный водород

а) Синтез ацетилацетонатов.

Густорф⁸⁹ впервые сообщил о синтезе ацетилацетонатов хрома и железа при соконденсации паров металла с ацетилацетоном в присутствии кислорода. Выход $\text{Cr}(\text{acac})_3$ составил 32%, а $\text{Fe}(\text{acac})_3$ — 24%. В отсутствие кислорода получены соединения типа $\text{M}(\text{acac})_2$ ^{13, 63} для следующих металлов: Mn (30%), Ni (36%), Cu (10%), Fe (25%), Zn (28%), Sn (11%), Pd (10%). Также получен $\text{Al}(\text{acac})_3$ и ацетилацетонаты типа $\text{M}(\text{acac})_3$ для редкоземельных элементов (эрбий, диспрозий и гольмий)⁶³.

б) Реакции со спиртами.

Пары хрома реагируют с метиловым спиртом, давая $\text{Cr}(\text{OCH}_3)_3$ (выход 28%)¹³. Реакции с изопропиловым и *трет*-бутиловым спиртом проходят легко; из-за низкой растворимости возникают трудности при очистке продуктов реакции.

в) Реакции с кислотами.

Хром реагирует с хлористым водородом при -196°C с выделением одного моля водорода на грамм-атом испаренного хрома¹⁶. При соконденсации хрома с уксусной кислотой образуется смесь солей двух- и трехвалентного хрома, относительный состав которой зависит от условий проведения эксперимента¹³.

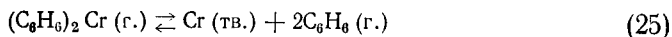
г) Реакции с водой.

Хром реагирует с водой при -196°C . При этой температуре выделяется первая половина моля водорода, а при нагревании — вторая¹⁶. Атомарные молибден и вольфрам с водой при -196°C не реагируют.

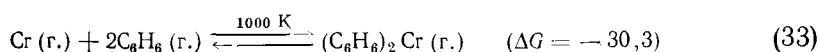
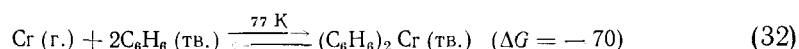
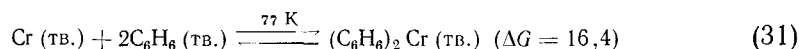
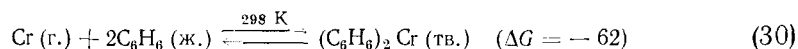
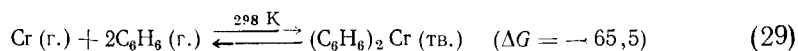
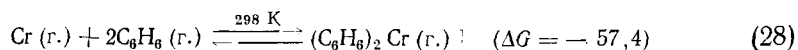
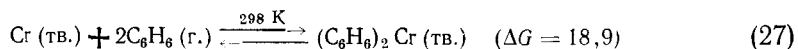
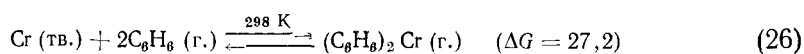
III. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ СОКОНДЕНСАЦИИ АТОМАРНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В литературе отсутствуют оценки механизма реакции конденсации паров металла с различными веществами (синтез в паре). Нам кажется возможным рассмотрение такого процесса с точки зрения равновесной термодинамики на примере прямого синтеза дибензолхрома.

Ранее в работе⁹⁰ проведен термодинамический расчет для процесса разложения дибензолхрома по реакции (25) в интервале температур 298—1000 К и показано, что величина константы равновесия растет с ростом температуры.



Кроме того, рассчитывалось изменение изобарно-изотермического потенциала в интервале температур 298—800 К и в интервале давлений 10^{-5} — 10^7 атм; показано, что лишь при давлении 10^7 атм изобарно-изотермический потенциал процесса (26) меняет знак, т. е. равновесие реакции сдвигается в сторону образования дибензолхрома. Для выяснения механизма реакции прямого синтеза, которая может быть или газофазной или реакцией газ — твердое тело, можно рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG , ккал/моль) для следующих возможных в этих условиях реакций (в расчетах хром считали идеальным газом).



Из такого расчета становится ясно, что термодинамически вероятными следует считать реакции (28), (29), (32) и (33). О том, что в реакциях (26), (27) и (31) равновесие смещено влево, можно судить на основании экспериментальных наблюдений, так как по окончании синтеза в реакционной камере остается порошок металлического хрома, образовавшегося вследствие агрегации атомарного хрома и не вступившего в реакцию с бензолом в обычных условиях. Кроме того, термодинамически разрешенные реакции (28), (29) и (33) требуют тримолекулярного столкновения, вероятность которого практически равна нулю. Вероятность тримолекулярного столкновения (z_3) относится к вероятности бимолекулярного (z_2) для газофазных реакций как $z_3 : z_2 = 10^{-2} p$, где p — давление в атмосферах (при $T = 300 \text{ K}$)⁹¹. Если учесть, что давление p в условиях реакции прямого синтеза составляет $10^{-4} - 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$, т. е. $10^{-6} - 10^{-8} \text{ атм.}$, то становится очевидным, что вероятность тройного столкновения $z_3 = (10^{-8} - 10^{-10}) z_2$ крайне мала. Учитывая, что при таком давлении длина свободного пробега атомов металла значительно превышает размеры всех используемых реакционных камер, следует, очевидно, считать, что реакция прямого синтеза является реакцией газ — твердое тело (32), где газ — металл, а твердое тело — бензол. Исходя из этого, можно сделать некоторые выводы относительно механизма процесса прямого синтеза.

Атом металла, попадая на поверхность конденсированного органического или неорганического вещества, очевидно, теряет свою энергию уже при первом столкновении с молекулами конденсированного вещества (этот вывод можно сделать из оценки кинетической энергии летящего атома). Происходящий локальный перегрев конденсированного вещества облегчает диффузию атома металла и молекул вещества, которая способствует пространственной ориентировке, благоприятной для взаимодействия в матрице. При интенсивном испарении металла возрастает вероятность встречи атомов металла и их агрегации. Кроме того, при недостаточном теплоотводе и намораживании толстого слоя вещества на стенках реакционной камеры возможно плавление этого вещества (реакция (30)). Реакция газ — жидкость является термодинамически разрешенной, но, очевидно, в этих условиях будет особенно велика вероятность встречи атомов металла друг с другом и их агрегации. Металл в конденсированном состоянии уже не вступает в реакцию. Этим можно объяснить понижение выхода образующегося металлоорганического соединения (по сравнению с количественным, в расчете на испаренный металл) и образование порошка металла, хотя, конечно, величина

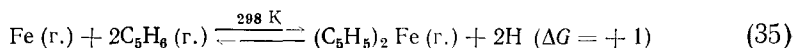
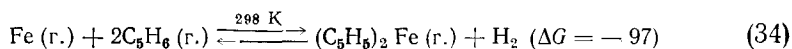
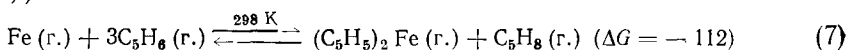
на выхода определяется и обратной реакцией распада металлоорганического соединения до металла и органического соединения.

Для оценки степени изоляции атомов металла в матрице вещества можно пользоваться отношением M/R , где M — количество атомов или молекул матрицы, а R — количество атомов металла в данной матрице. Из работ по спектроскопии атомов, изолированных в матрице⁸², следует, что хорошая изоляция атомарных металлов достигается при $M/R \geq 300$. Однако эти данные приводятся для случая матрицы, инертной по отношению к металлу. В работах по прямому синтезу обычно используются значения $M/R = 6-100$, так как, очевидно, больший избыток вещества не нужен из-за взаимодействия атомарного металла с веществом.

Более глубокое охлаждение стенок реакционной камеры (до температуры жидкого гелия) придает матрице вещества большую «жесткость», и тем самым затрудняется диффузия атомов металла и уменьшается вероятность их агрегации. Кроме того, при такой температуре спектроскопически можно регистрировать образование соединений, нестабильных при температуре жидкого азота.

Произведенная оценка позволяет лучше понять отношение реакции прямого синтеза к реакциям термораспада металлоорганических соединений, например, *бис*-аренхрома. Это в свою очередь позволяет оценивать по величине выхода металлоорганического соединения его устойчивость. При термораспаде существенную роль в смещении равновесия играет та фаза, в которой выделяется металл. Так, при адсорбции атомов хрома на твердом теле (подложке) или при агрегации их друг с другом с образованием твердой фазы металлического хрома равновесие реакции синтеза — распада должно смещаться в сторону распада *бис*-аренхрома, вследствие малой подвижности атомов хрома в твердой фазе. Однако расчет газовой реакции (33) при 1000 К показывает, что равновесие реакции еще смещено в сторону синтеза дибензолхрома, если хром находится в газообразном состоянии. В реакции прямого синтеза попадающий на слой конденсированного вещества атом хрома имеет большую подвижность, чем соприкасающийся с подложкой атом хрома в случае реакции термораспада, и поступательное движение атома можно считать прекратившимся лишь при образовании металлоорганического соединения или в результате агрегации атомов друг с другом.

Аналогичные расчеты могут быть проведены для случая образования ферроцена из атомарного железа и цикlopentadiена (реакции (7), (34), (35)):



Отсутствие термодинамических характеристик для твердого цикlopentadiена и данных о зависимости теплоемкости твердого C_5H_6 от температуры не позволило рассчитать ΔG реакций при 77 К, как это сделано для синтеза дибензолхрома. Однако эти расчеты позволяют сделать вывод, что термодинамически вероятными будут реакции (7) и (34), которые предполагают в качестве переходного состояния гидридный комплекс железа или 18-электронный комплекс железа (см. стр. 684). Доказательством существования такого промежуточного 18-электронного комплекса железа (см. стр. 685, уравнение (7)) можно считать то, что в реакционной смеси найден цикlopентен в мольном соотношении к выделенному ферроцену 1 : 1⁹³.

IV. УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО СИНТЕЗА

1. Вакуумная система и реакционная камера

Установка для проведения реакций прямого синтеза является обычной высоковакуумной системой (рис. 1), имеющей форвакуумный и диффузионный насосы*. Для увеличения скорости откачки может быть

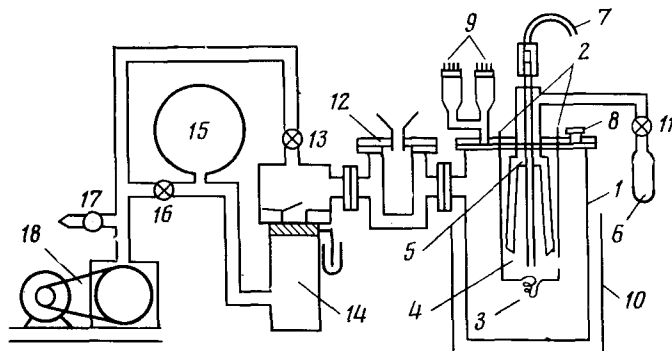


Рис. 1. Схема установки для проведения реакций прямого синтеза: 1 — реакционная камера, 2 — тоководы, 3 — спираль испарителя, 4 — трубка подачи металла, 5 — трубка подачи вещества, 6 — ампула с веществом, 7 — ампула с кусочками металла, 8 — смотровое окно, 9 — манометрические лампы, 10 — сосуд Дьюара, 11, 13, 16, 17 — вакуумные краны, 12 — ловушка, 14 — вакуумный агрегат ВА-01-1, 15 — форбаллон, 18 — форвакуумный насос

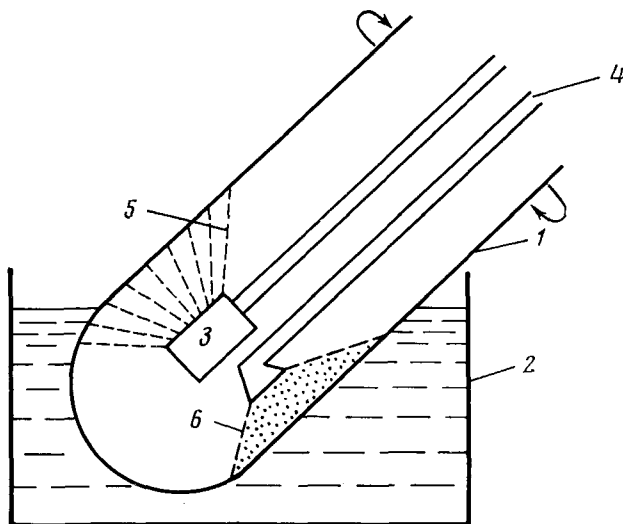


Рис. 2. Схема вращающейся реакционной камеры: 1 — реакционная камера, 2 — сосуд Дьюара, 3 — электронная пушка, 4 — подача вещества, 5 — пар металла, 6 — пар вещества

* В нашей лаборатории установка построена на базе серийного вакуумного агрегата ВА-01-1. В качестве форбаллона удобно использовать внутреннюю колбу сосуда Дьюара АСД-15. Такой металлический форбаллон безопасен в работе и имеет большую емкость (15 л).

дополнительно использован бустерный насос, но чаще всего необходимости в нем нет, так как стенки реакционной камеры, охлажденные до -196°C , производят эффективную криогенную откачку подаваемого в реакционную камеру вещества, замораживая его, и в системе тем самым поддерживается высокий вакуум.

Между высоковакуумной системой и реакционной камерой помещают одну или две ловушки, заполняемые жидким азотом. Ловушки представляют собой разъемные сосуды Дьюара. Реакционная камера с фланцевым соединением на медном или алюминиевом уплотнении соединяется с высоковакуумной системой через ловушки. Имеется два варианта реакционной камеры: с жестким соединением и вращающаяся. Во вращающейся реакционной камере использован тот же принцип, что и во вращающемся роторном испарителе, который используется в химических лабораториях для отгонки растворителей под вакуумом. Сложность в данном случае состоит в изготовлении сальника, способного к вращению и работающего в диапазоне давлений 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. (рис. 2) *.

Схема установки в целом несложна и конструктивное решение проблемы жестко закрепленной камеры не составляет большого труда. Возникают некоторые затруднения с проблемой охлаждения стенок реакционной камеры, поскольку использование стеклянных сосудов Дьюара в этих условиях осложнено из-за относительно большого диаметра реакционной камеры. Поэтому для охлаждения реакционная камера должна иметь двойной или тройной кожух (внешние сосуды подключаются к вакуумной системе, а внутренний служит для заливки жидкого азота) или же камера должна погружаться в емкость с жидким азотом; в качестве такой емкости можно рекомендовать отлитую из пенопласта емкость. Все варианты установок отличаются различным решением проблемы испарения металла и подачи органического или неорганического вещества в реакционную камеру.

2. Испарение металла в вакууме

В настоящее время технология вакуумного испарения металлов хорошо развита. Металл может быть испарен следующими основными способами: а) из резистивно нагреваемого испарителя; б) индукционным нагревом контейнера с металлом; в) электронной бомбардировкой образца металла; г) лучом лазера.

Наиболее простым и доступным является способ а), но возможность его применения ограничена из-за трудности испарения тугоплавких металлов. Наибольшими возможностями и удобствами отличаются способы б) и в).

а) Испарение из резистивно нагреваемого испарителя.

В данном способе пар металла получают из резистивно нагретой корзинки испарителя, изготавливаемой из вольфрамовой или молибденовой проволоки (диаметр 1—1,5 мм). Для придания испарителю нужной формы используется коническая оправка с резьбой (вольфрамовая проволока навивается на конус с одновременным нагреванием в пламени). Такой испаритель крепится в зажимах вводов тока, которые находятся в крышке фланца реакционной камеры и обычно охлаждаются водой.

* Фирма GV Planer Ltd (Великобритания) изготавливает установки с вращающейся стеклянной реакционной камерой (диаметр 100 мм) и имеющей резистивный испаритель, а также электроннолучевую пушку конструкции этой же фирмы, типа EBSI/H.

Возникающие при использовании резистивного испарителя трудности состоят в том, что расплавленный металл начинает течь по спирали испарителя, «закорачивая» ее; при этом испарение практически прекращается, а спираль испарителя перегорает; в то же время твердый нерасплавленный металл имеет низкое давление пара и скорость испарения его очень мала. Чтобы спираль не смачивалась расплавленным металлом, можно использовать тигли, представляющие собой такой же испаритель, как и предыдущий, но покрытый окисью алюминия или бериллия⁹⁴; такое покрытие наносится из суспензии Al_2O_3 в воде*. Использование резистивного испарителя позволяет испарять переходные металлы первого ряда, Cu, Ag, Au, Pd, U, а также лантаниды. Имеется ограничение для использования тиглей, покрытых окисью алюминия, так как она может взаимодействовать с расплавленным металлом. В случае хрома такое взаимодействие имеет место, и металлы более электроположительные, чем хром, не могут быть испарены из такого тигля.

По другим вариантам способа ведут испарение: 1) из испарителя, состоящего из вольфрамового стержня (диаметр 3—4 мм), на который навиты параллельно проволока металла, подлежащего испарению, и тонкая вольфрамовая проволока (диаметр 0,3—0,5 мм); 1) при проволочном взрыве⁵⁷, когда выпадающая из специального контейнера проволочка замыкает контакты и перегорает, создавая высокую плотность пара металла. Однако здесь имеет место образование полиатомных частиц металла; 3) из испарителя, изготовленного из проката молибдена, вольфрама или ниобий-танталового сплава (лодочка).

При использовании резистивных испарителей источником питания служит регулируемый трансформатор, способный дать ток до 100—150 а при напряжении 6—12 в.

б) Индукционный нагрев.

Этот метод имеет преимущества перед резистивным нагревом образца металла, но практически не используется в установках для прямого синтеза металлоорганических соединений. Данный способ нагревания образца металла также имеет свои проблемы в связи с необходимостью использования высокочастотного генератора для нагревания образца металла⁹⁵.

в) Электронная бомбардировка.

Этот способ испарения металла связан с использованием электронной пушки, в которой испускаемые вольфрамовой нитью электроны фокусируются на образце испаряемого металла. Компактная конструкция электронной пушки предложена английской фирмой GV Planner Ltd (тип EBSI/H) (рис. 3).

При выборе мощности электронной пушки необходимо учитывать энтальпию испарения металла, желаемую скорость испарения, а также потери энергии, неизбежно возникающие при этом. При недостаточной мощности электронной пушки можно использовать дополнительный подогрев образца металла другим способом, например, резистивный нагрев образца.

г) Лазерное испарение.

Об использовании луча лазера для испарения металлов при проведении реакций прямого синтеза сообщалось Густорфом^{13, 57}. Авторы использовали CO_2 -лазер мощностью 1,2 кВт с фокусировкой луча в пятно диаметром 1—2 мм. В случае высокоплавких металлов испарение

* Покрытие на тигель можно нанести замазкой — Al_2O_3 в силикатном клее, а обмазанные тигли сначала сушить при температуре 200° С, а затем отжечь в вакууме.

проводили из нагреваемого тигля, в которой был направлен луч лазера.

Для оптимального использования энергии лазера необходимо учитывать зависимость отражающей способности металла, подлежащего испарению, от длины волны. При использовании лазера наиболее остро встает проблема «окна» в реакционную камеру. Так, если при других способах испарения металлов «окно» необходимо только для периодического наблюдения, а в остальное время оно закрыто и не покрывается

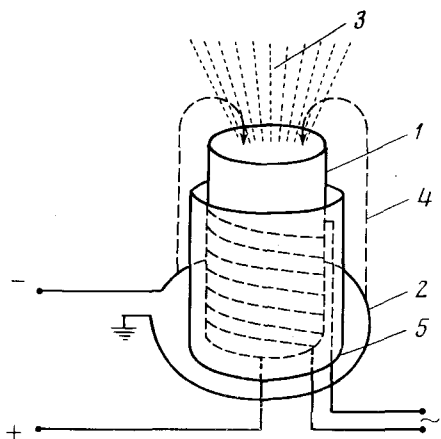


Рис. 3. Схема электронной пушки: 1 — тигль с образцом металла (с высоким положительным потенциалом), подогреваемый спиралью, 2 — разогретая вольфрамовая проволока, 3 — пар металла, 4 — поток электронов, 5 — цилиндрический экран (с небольшим отрицательным потенциалом)

пленкой испаряемого металла, то в случае использования лазера «окно» должно быть постоянно открыто для прохождения луча лазера. Для защиты «окна» от напыления в вакуумированной реакционной камере устраивается «шлюз»; давление в «шлюзе» равно 10^{-1} — 10^{-2} мм рт. ст. за счет подаваемой струи аргона, которая сдувает летящие по направлению к «окну» атомы металла (очень малого объема)¹³.

3. Подача органического или неорганического вещества

Подача в реакционную камеру газов конструктивно очень проста и осуществляется через трубку с отверстиями, размещенную в центре реакционной камеры. Регулировка подачи осуществляется краном тонкой регулировки. Подача легкоиспаряющихся жидкостей ничем не отличается от подачи газов, тогда как для подачи высококипящих органических веществ требуется нагрев ампулы с веществом, а также прогревание всего канала, по которому проходит подаваемое в реакционную камеру вещество (для того чтобы в канале не происходила конденсация вещества). В реакционной камере газообразное вещество равномерно распределяется и конденсируется на стенках. Можно упростить подачу и заливать вещество в реакционную камеру с равномерным разбрызгиванием, поскольку происходит реакция газ(металл) + + твердое тело (конденсированное вещество).

Для подачи твердых веществ в реакционную камеру вводится сублиматор. Возможна подача вещества, растворенного в инертном растворителе (предельные углеводороды C_{10} — C_{12} и др.^{10, 19}).

4. Выделение металлоорганических соединений, образующихся в реакции прямого синтеза

Способы выделения зависят от характера полученного соединения; в связи с этим в установке должны быть предусмотрены некоторые конструктивные элементы.

Легколетучие продукты реакции отгоняются из реакционной камеры в ловушку. Обычно для этих целей легко снимающаяся реакционная камера отсоединяется от вакуумной системы и присоединяется к другой системе, в ловушку которой отгоняется продукт реакции. Может также использоваться установка, снабженная параллельной линией откачки из реакционной камеры; эта линия используется для отгонки продуктов при закрытой основной вакуумной линии.

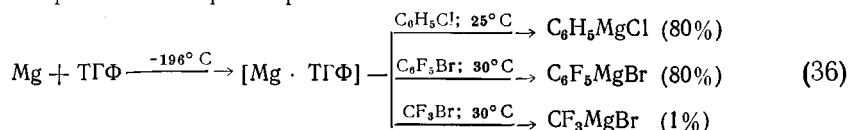
Для выделения менее летучих продуктов реакции использование такой системы осложняется конденсацией продуктов в вакуумном трубопроводе и кранах. Для этой цели можно использовать сменный фланец к реакционной камере, который имеет приемник («палец»), охлаждаемый жидким азотом. После окончания синтеза производится замена основного фланца на фланец с охлаждаемым приемником, на поверхность которого возгоняются со стенок реакционной камеры продукты реакции.

Для выделения некоторых металлоорганических соединений можно использовать различные химические реакции этих соединений, которые проводятся как при комнатной, так и при низких температурах. Например, при выделении *бис*-ареновых комплексов хрома можно использовать реакцию их окисления в присутствии воды до гидроокиси *бис*-аренхрома, которая может быть затем переведена в иодиды или в нейтральные комплексы^{29, 30}. В литературе имеется много примеров выделения и доказательства образования неустойчивых продуктов реакции соконденсации атомарных металлов с органическими соединениями. Типичным примером таких реакций является выделение металлоорганических соединений типа $RMHal$ (где $M=Ni, Pd$) в виде аддуктов с фосфинами $RMHal \cdot (PR_3)_2$.

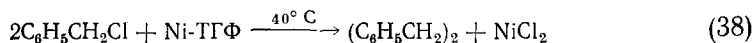
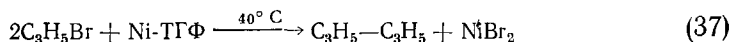
Для доказательства образования нестабильных соединений все шире используют спектроскопическую регистрацию (непосредственно на охлажденном окне ИК-спектрометра из иодида цезия) соединений, образующихся при низкотемпературной соконденсации паров металла с органическими и неорганическими веществами^{41, 52, 53}.

V. ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Метод низкотемпературной соконденсации должен в ближайшем будущем занять свое место в химических лабораториях. Он предоставляет необычные возможности в получении реактивов Гриньяра при соконденсации паров магния с галогенсодержащими органическими соединениями, а также для приготовления особо активной магниевой массы, получаемой при соконденсации паров магния с инертным растворителем. Такая магниевая масса дает реактивы Гриньяра с самыми инертными галогенпроизводными ароматических соединений. Например²⁴, при соконденсации паров магния с тетрагидрофураном (схема (36)) образуется комплекс, который может быть использован для синтеза реактивов Гриньяра:

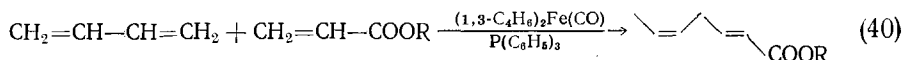
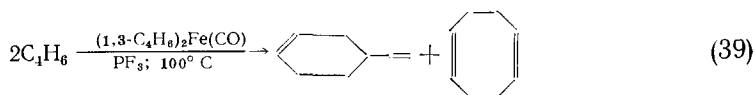


Представляет практический интерес приготовление такой же активной массы никеля. Так, при соконденсации паров никеля с тетрагидрофураном образуется стабильный аддукт, являющийся очень хорошим реагентом для связывания алкилгалогенидов^{24, 41, 42}:



В настоящее время такие сольватные комплексы металлов только начинают исследовать, но уже первые данные являются весьма обнадеживающими.

Надо отметить, что образующиеся в реакциях соконденсации с атомарными металлами комплексы часто являются хорошими катализаторами различных процессов. Например, $(1,3\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{CO})$ ¹³ в присутствии фосфинов при 100° С катализирует димеризацию диенов и другие процессы.



Весьма перспективными и интересными являются работы^{86, 97} по олигомеризации бутадиена с использованием в качестве катализаторов продуктов соконденсации паров переходных металлов (Ti, Ni, Cr, Mn, Fe, Co, V) с бутадиеном в бензоле или толуоле в присутствии $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$ и без него. Олигомеризация идет со 100%-ной конверсией (в присутствии $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$ для титана и железа; высокую каталитическую активность в этом случае показали Ni (90%), Cr (60%), V (43%) и Mn (40%); кобальт оказался малоактивным (10%). При олигомеризации в отсутствие $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$ наибольшую каталитическую активность проявили Fe (90%), Co (88%), Ni (75%), Cr (62%), тогда как титан малоактивен (10%).

В работе⁹⁷ намечена возможность синтеза катализаторов простым, а может быть и более экономичным путем — соконденсацией паров металлов с органическими соединениями. Показано⁹⁸, что титан можно испарять электронной пушкой со скоростью 70 кг/час, что дает возможность готовить катализаторы в промышленном масштабе.

Прямой синтез позволяет получать особо чистые металлоорганические соединения. Так, например, если обычный метод синтеза бис-этилбензолхрома по Фишеру приводит к образованию большого числа гомологов с различным числом алкильных заместителей, то при соконденсации паров хрома с этилбензолом образуется индивидуальное соединение бис-этилбензолхром⁹⁹, что очень важно при использовании хромоорганических соединений для получения пленок хрома. В технологическом процессе требуются вещества, имеющие постоянные характеристики — температура кипения, давление пара, вязкость, плотность и др. Использование этого метода позволяет получать эталонные вещества, необходимые для анализа различных смесей металлоорганических соединений, а также для получения точных спектральных и прочих характеристик тех или иных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомол. соед., 1, 265 (1959).
2. В. А. Кабанов, Г. Б. Сергеев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Там же, 1, 1859 (1959).
3. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Там же, 2, 303 (1960).
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Панусов, Там же, 3, 426 (1961).
5. P. S. Skell, L. D. Westcott, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1023 (1963).
6. P. L. Timms, Adv. Inorg. Radiochem., 14, 121 (1972).
7. P. S. Skell, J. J. Havel, M. J. McGlinchey, Acc. Chem. Res., 6, 97 (1973).
8. P. L. Timms, Там же, 6, 118 (1973).
9. Chem. Eng. News, 51, 26 (1973).
10. R. Mackenzie, P. L. Timms, Chem. Commun., 1974, 650.
11. D. F. Starks, A. Streitwieser, J. Am. Chem. Soc., 95, 3423 (1973).
12. P. S. Skell, D. L. Williams-Smith, M. J. McGlinchey, Там же, 95, 3337 (1973).
13. E. K. von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis, C. R. Eady, Angew. Chem., 87, 300 (1975).
14. J. R. Blackborow, C. R. Eady, E. K. von Gustorf, A. Scrivanti, O. Wolfbeis, J. Organometal. Chem., 108, C32 (1976).
15. E. O. Fischer, A. Reckziegel, J. Müller, P. Göser, Там же, 11, P13 (1968).
16. P. S. Skell, M. J. McGlinchey, Angew. Chem., 87, 215 (1975).
17. E. M. Van Dam, W. N. Brent, M. P. Silvon, P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc., 97, 465 (1975).
18. J. R. Blackborow, K. Hildenbrand, E. K. von Gustorf, A. Scrivanti, C. R. Eady, D. Ehnolt, Chem. Commun., 1976, 16.
19. P. L. Timms, Angew. Chem., 87, 295 (1975).
20. F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Oggen, D. Young, Chem. Commun., 1973, 866.
21. M. T. Antony, M. L. H. Green, D. Young, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., 1975, 1419.
22. K. J. Klabunde, H. F. Efnér, J. Fluorine Chem., 4, 114 (1974).
23. K. J. Klabunde, H. F. Efnér, Inorg. Chem., 14, 789 (1975).
24. K. J. Klabunde, Angew. Chem., 87, 309 (1975).
25. P. L. Timms, Chem. Commun., 1969, 1033.
26. P. L. Timms, J. Chem. Educat., 49, 782 (1972).
27. R. W. Bush, H. R. Snyder, J. Org. Chem., 25, 1240 (1960).
28. Ю. А. Сорокин, Г. Г. Петухов, Ж. общ. химии, 35, 2135 (1965).
29. Г. А. Разуваев, Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, ДАН СССР, 223, 617 (1975).
30. Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, Л. П. Юрьева, Н. Н. Зайцева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1638.
31. R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, P. L. Timms, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 120.
32. P. L. Timms, VI Internat. Congress on Organometallic Chemistry, Amherst, 1973, Preliminary Abstract 8.
33. M. J. McGlinchey, T. S. Tan, Canad. J. Chem., 52, 2439 (1974).
34. V. Graves, J. J. Lagowski, Inorg. Chem., 15, 577 (1976).
35. M. J. McGlinchey, T. S. Tan, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2271 (1976).
36. Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, Л. П. Юрьева, Ж. общ. химии, 46, 2626 (1976).
37. V. Graves, J. J. Lagowski, XV Междунар. конф. по координационной химии, М., 1973, стр. 277.
38. T. S. Tan, M. J. McGlinchey, J. Organometal. Chem., 5, 155 (1976).
39. R. G. Denning, R. A. D. Wentworth, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4619 (1966).
40. D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, Там же, 94, 4042 (1972).
41. K. J. Klabunde, H. F. Efnér, T. O. Murdock, VII, Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Venice, 1975, Abstract 34.
42. K. J. Klabunde, H. F. Efnér, T. O. Murdock, R. Ropple, J. Am. Chem. Soc., 98, 1021 (1976).
43. M. P. Silvon, E. M. Van Dam, P. S. Skell, Там же, 96, 1945 (1974).
44. T. S. Tan, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, Chem. Commun., 1975, 771.
45. M. J. D'Aniello, E. K. Barefield, J. Organometal. Chem., 76, C50 (1974).
46. M. L. H. Green, J. A. McCleverty, H. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1961, 4854.
47. E. M. Van Dam, W. N. Brent, M. P. Silvon, P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc., 97, 465 (1975).
48. М. Грин, Металлоорганические соединения переходных металлов, «Мир», М., 1972, стр. 394.
49. P. S. Skell, J. J. Havel, D. L. Williams-Smith, M. J. McGlinchey, Chem. Commun., 1972, 1098.
50. G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanovic, Angew. Chem., 73, 755 (1961).
51. P. S. Skell, J. J. Havel, J. Am. Chem. Soc., 93, 6687 (1971).
52. R. A. Cable, M. Green, R. S. Mackenzie, P. L. Timms, T. W. Turney, Chem. Commun., 1976, 270.
53. R. M. Atkins, R. S. Mackenzie, P. L. Timms, VII Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Venice, 1975. Abstract 32.

54. J. R. Blackborow, C. R. Eady, E. K. von Gustorf, A. Scrivanti, O. Wolfbeis, Там же, Abstract 33.
55. E. O. Fischer, W. Fröhlich, Chem. Ber., 98, 2995 (1958).
56. P. S. Skell, L. R. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 94, 7919 (1972).
57. E. K. von Gustorf, O. Jaenicke, O. E. Polansky, Angew. Chem., 84, 547 (1972).
58. J. R. Blackborow, C. R. Eady, E. K. von Gustorf, A. Scrivanti, O. Wolfbeis, J. Organometal. Chem., 111, C3 (1976).
59. P. L. Timms, J. Chem. Soc., A, 1970, 2226.
60. R. L. DeKoch, Inorg. Chem., 10, 1205 (1971).
61. L. W. Yarbrough, G. V. Calder, J. G. Verkade, Chem. Commun., 1972, 705.
62. J. K. Burdett, M. A. Graham, R. N. Perutz, M. Poliakoff, A. J. Rest, J. J. Turner, R. J. Turner, J. Am. Chem. Soc., 97, 4805 (1975).
63. J. R. Blackborow, C. R. Eady, E. K. von Gustorf, A. Scrivanti, O. Wolfbeis, J. Organometal. Chem., 108, C32 (1976).
64. J. L. Slater, T. C. Devore, V. Calder, Inorg. Chem., 12, 1918 (1973).
65. J. L. Slater, T. C. Devore, V. Calder, Там же, 13, 1809 (1974).
66. J. L. Slater, R. K. Sheline, K. C. Lin, W. Weltner, J. Chem. Phys., 55, 5129 (1971).
67. R. K. Sheline, J. L. Slater, Angew. Chem., 87, 332 (1975).
68. E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, Там же, 87, 314 (1975).
69. H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc., 97, 2097 (1975).
70. L. A. Haulan, H. Huber, E. P. Kündig, B. R. McGarvey, G. A. Ozin, Там же, 97, 7054 (1975).
71. L. A. Haulan, G. A. Ozin, Там же, 96, 6324 (1974).
72. A. J. Hinchcliffe, J. S. Ogden, D. D. Oswald, Chem. Commun., 1972, 338.
73. H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc., 95, 332 (1973).
74. W. E. Klotzbücher, G. A. Ozin, Там же, 97, 2672 (1975).
75. G. A. Ozin, W. E. Klotzbücher, Там же, 97, 3965 (1975).
76. R. M. Atkins, R. Mackenzie, P. L. Timma, T. W. Turney, Chem. Commun., 1975, 764.
77. P. H. Kasai, D. McLeod, J. Am. Chem. Soc., 97, 6602 (1975).
78. H. Huber, D. McIntosh, G. A. Ozin, J. Organometal. Chem., 112, C50 (1976).
79. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, Т. С. Куртияян, ДАН СССР, 216, 547 (1974).
80. M. J. Piper, P. L. Timms, Chem. Commun., 1972, 50.
81. K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, J. Organometal. Chem., 51, C33 (1973).
82. K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, VI Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Amherst, 1973, Abstract 67.
83. K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, H. F. Efner, J. Am. Chem. Soc., 96, 1984 (1974).
84. K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, Там же, 96, 7674 (1974).
85. J. S. Roberts, K. J. Klabunde, J. Organometal. Chem., 85, C13 (1975).
86. K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, M. S. Key, J. Fluorine Chem., 2, 207 (1972).
87. P. L. Timms, Chem. Commun., 1968, 1525.
88. P. L. Timms, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 830.
89. E. K. von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis, VII Internat. Conf. on Organometallic Chemistry Amherst, 1973, Abstract 68.
90. Б. А. Саламатин, С. А. Клиникова, А. С. Пашилкин, Б. Г. Грибов, Методы получения и анализа веществ особой чистоты, «Наука», М., 1970, стр. 111.
91. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газофазовых реакций, «Наука», М., 1974, стр. 263.
92. G. C. Pimentel, Angew. Chem., 87, 220 (1975).
93. Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1429.
94. L. O. Olsen, C. S. Smith, E. C. Crittenden, J. Appl. Phys., 16, 425 (1945).
95. W. Weltner, Adv. High. Temp. Chem., 2, 85 (1969).
96. V. M. Akhmedov, M. T. Antony, M. L. H. Green, Chem. Commun., 1974, 777.
97. V. M. Akhmedov, M. T. Antony, M. L. H. Green, D. Young, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1975, 1412.
98. G. V. Planer Ltd., Sunbury-on-Thames, Middiesex, England, 1974.
99. Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 951.