

УДК: 541.49 : 547.1'13

МЕТАЛЛ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

*Коломников И. С., Лысяк Т. В., Русаков С. Л.,
Харитонов Ю. Я.*

Рассмотрены вопросы, связанные с синтезом металл-карбоновых кислот, соединений, включающих фрагменты $[M]-COOH$ со связью металл — углерод, M — комплекс переходного металла, и их производных: солей, эфиров, амидов.

Библиография — 189 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

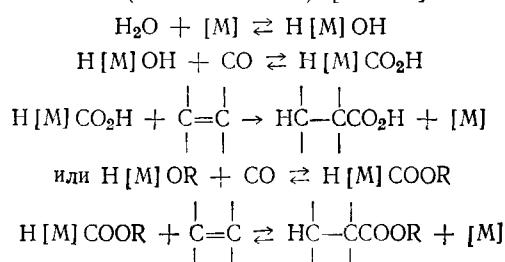
I. Введение	729
II. Металл-карбоновые кислоты	731
III. Соли металл-карбоновых кислот и полиядерные комплексы переходных металлов с диоксидом углерода	735
IV. Эфиры металл-карбоновых кислот (алкооксикарбонильные комплексы переходных металлов)	739
V. Амиды металл-карбоновых кислот (карбамоильные комплексы переходных металлов)	742

I. ВВЕДЕНИЕ

Металл-карбоновые кислоты (MKK) $[M]-COOH$ являются новым типом металлоорганических соединений. Интерес к комплексам этого типа связан с исследованиями комплексообразования диоксида углерода с соединениями переходных металлов [1—7]. С образованием MKK и их производных приходится сталкиваться и при изучении различных реакций в присутствии комплексов переходных металлов. В 1972 г. появился обзор по MKK и их производным [8].

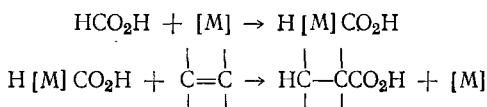
В настоящем обзоре, охватывающем литературу до 1985 г., основное внимание уделено получению MKK и их производных и только фрагментарно охвачена литература по каталитическим процессам, с промежуточным образованием фрагментов $[M]-COOH$, $[M]-COOR$ или $M-CO NR_2$. В обзоре также практически не отражены данные по получению нестабильных эфиров и амидов MKK обычным методом.

Образование MKK и их производных (эфиров, амидов) в качестве интермедиатов постулировано при протекании различных каталитических процессов с участием монооксида и диоксида углерода, хотя их участие в каталитическом акте не является строго доказанным. Во всяком случае, для большинства этих процессов один из возможных путей протекания может включать промежуточное образование $[M]-COOH$, $[M]-COOR$ или $[M]-CONR_2$. К такого типа реакциям можно отнести синтез высших карбоновых кислот и их эфиров из непредельных соединений, монооксида углерода, спирта (или воды) в присутствии соединений переходных металлов (синтез Реппе) [9—15]:

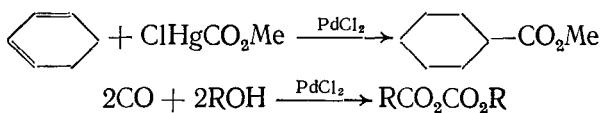


где $[M]$ — фрагмент комплекса переходного металла.

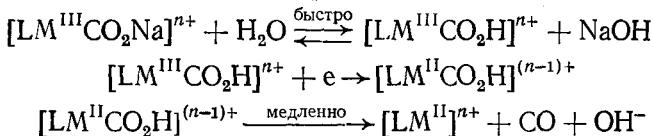
Образование эфиров МКК в качестве промежуточных соединений предполагается и в реакции карбонилирования алкилгалогенидов монооксидом углерода в присутствии комплексов переходных металлов (см. [16] и цитированную там литературу). Хотя в условиях проведения реакции присоединения муравьиной кислоты и ее эфиров к непредельным соединениям из реакционной смеси может быть выделена в индивидуальном виде металл-карбоновая кислота [1, 17], вопрос о характере переноса карбоксильной группы на олефин с образованием $\text{H}[\text{M}] \text{CO}_2\text{H}$ остается открытым; одним из возможных путей является следующий:



Вполне возможно, что эфиры палладий-карбоновой кислоты промежуточно образуются при карбоксилировании непредельных соединений в присутствии солей палладия [18] и при получении эфиров щавелевой и угольной кислот взаимодействием монооксида углерода со спиртами [19—21]:

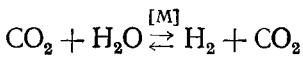


Не исключено, что электрокатализическое карбоксилирование олефинов в спиртах в присутствии комплексов платины протекает, как и предполагают авторы [22], с образованием эфира платина-карбоновой кислоты, а при электровосстановлении диоксида углерода на платиновом электроде образуется фрагмент $[\text{Pt}] \text{CO}_2\text{H}$ [23]. Для электрокатализического восстановления CO_2 до монооксида углерода в присутствии комплексов кобальта и никеля предложен механизм реакции, включающий стадии с участием металл-карбоновых кислот [24]:

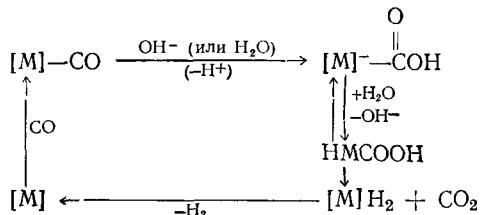


где M — металл, L — N -содержащий лиганд.

В связи с этой работой следует отметить, что в последнее время значительное внимание уделяется изучению реакций окисления CO водой в присутствии комплексов переходных металлов [25—32]:



Эта реакция протекает по общей схеме, включающей в качестве одной из стадий образование нестабильной металл-карбоновой кислоты [31] (см. также [25] и цитированную там литературу):



Не вызывает сомнений, что во всех вышеприведенных реакциях имеет место образование металл-карбоновых кислот или их эфиров, хотя процесс переноса карбоксильной группы на олефины во многом остается неясным. Поэтому синтез и изучение свойств металл-карбоновых кислот и их производных во многом будет способствовать выяснению этого сложного вопроса.

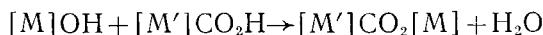
В литературе уделено также достаточно большое внимание синтезу карбамоильных соединений переходных металлов (амидов металл-карбоновых кислот), которые являются интермедиатами при протекании каталитических процессов [8]. Получение амидов металл-карбоновых кислот и изучение их свойств представляет значительный интерес для понимания механизма карбонилирования аминов в присутствии комплексов переходных металлов [33, 34].

В заключение далеко не полного перечисления реакций, в которых образование металл-карбоновых кислот и их производных как интермедиатов играет большую роль, необходимо подчеркнуть значение химии этих соединений, поскольку они являются самостоятельным классом металлоорганических соединений. Синтезы на их основе расширяют возможности координационной и металлоорганической химии. С другой стороны, платина (или золото)-карбоновые кислоты и их производные могут представить интерес с практической точки зрения как противоопухолевые лекарственные препараты [35].

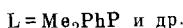
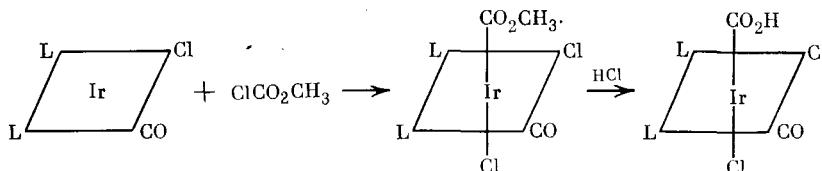
II. МЕТАЛЛ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Стабильные металл-карбоновые кислоты

Хотя промежуточное образование МКК часто предполагается, их получение в индивидуальном состоянии сопряжено с немалыми трудностями. Число стабильных металл-карбоновых кислот, описанных в литературе, невелико. Синтез таких кислот позволил бы получить их разнообразные производные по аналогии с химией карбоновых кислот. С другой стороны, металл-карбоновые кислоты, как уже отмечалось выше, представляют большой интерес для препаративной координационной химии, поскольку с их помощью возможен целенаправленный синтез комплексов переходных металлов с диоксидом углерода следующими путями:



Впервые стабильная металл-карбоновая кислота была описана в 1969 г. [36]:



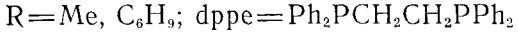
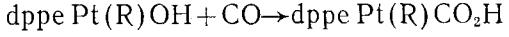
По данным этих авторов иридий-карбоновая кислота образуется в виде бесцветных кристаллов, устойчивых на воздухе. В ИК-спектре полученного соединения имеется интенсивная полоса поглощения $\nu(CO) = 1663 \text{ см}^{-1}$ (KBr), а также четкая полоса поглощения $\nu(OH) = 3313 \text{ см}^{-1}$ (сухой дейтерохлороформ). При титровании иридий-карбоновой кислоты в водном ацетоне после добавления одного эквивалента щелочи наблюдалось выделение диоксида углерода и образование исходного комплекса $L_2Ir(CO)Cl$. Диоксид углерода выделяется и при термалии кислоты с образованием гидридного комплекса иридия $L_2Ir(CO)HCl_2$.

Изучался вопрос образования иридий-карбоновой кислоты при омылении комплекса $L_2Ir(CO)Cl_2(COOCH_3)$ по методике, предложенной в работе [36]; при пропускании газообразного HCl через бензольный раствор эфира иридий-карбоновой кислоты во всех случаях из реакционной среды может быть выделена только смесь кислоты с исходным

эфиром [37]. По-видимому, с этим обстоятельством связано отсутствие информации об этой кислоте в более поздней литературе.

Иридий-карбоновые кислоты указанного типа получены также при действии муравьиной кислоты на фосфиновые комплексы трехвалентного иридия [38]. Однако незначительный выход кислот не позволяет рассматривать этот путь как препаративный.

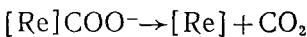
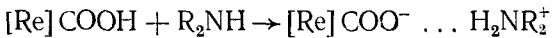
Сообщалось о получении платина-карбоновой кислоты по схеме [39]:



Однако в этой работе отсутствуют данные по ИК-спектроскопии, элементному анализу и др. Позже были получены аналогичные платина-карбоновые кислоты ($\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})$ с т. пл. 177—179° С ($\nu(\text{OCO}) = 1604 \text{ см}^{-1}$ оч. с. и $\nu(\text{OH}) = 2680 \text{ см}^{-1}$ (оч. сл.)) и ($\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3\text{CF}_3)$ с т. пл. 188—190° ($\nu(\text{OCO}) = 1610 \text{ см}^{-1}$ (оч. с.); и $\nu(\text{OH}) = 2685 \text{ см}^{-1}$ (оч. сл.)) [40]. Недавно устойчивая на воздухе платина-карбоновая кислота *транс*-(Et_3P)₂Pt·(CO_2H)Cl была получена действием воды на катионный комплекс [$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}] [\text{BF}_4^-$] [41]; в ИК-спектре имеются полосы поглощения $\nu(\text{OCO}) = 1595 \text{ см}^{-1}$ (оч. с.); 1150 (с.); $\nu(\text{OH}) = 3140 \text{ см}^{-1}$ (оч. сл.); последняя полоса при замене водорода на дейтерий сдвигается до $\nu(\text{OD}) = 2240 \text{ см}^{-1}$ (оч. сл.). По данным спектра ЯМР константа спин-спинового взаимодействия $J_{^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 1337$. Следует отметить, что этот путь получения металл-карбоновых кислот является более доступным по сравнению с другими известными.

Действием водных растворов триэтиламина или щелочи на катионный комплекс $[\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})\text{NO}]^+$ была получена сравнительно стабильная рений-карбоновая кислота типа $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{COOH}$ [42—44].

Рений-карбоновая кислота в абс. ТГФ количественно превращается в гидридный комплекс $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}$. В ИК-спектре кислоты в ТГФ имеются полосы поглощения: 2960 (с., шир.), 1631 (ср.), а в спектре ПМР (CDCl_3) сигнал δ 9,47 м. д. По данным [43], при взаимодействии диалкиламина с рений-карбоновой кислотой в растворе образуется комплекс металла с диоксидом углерода:

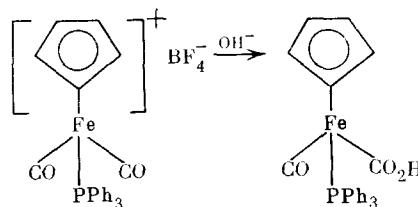


Недавно получена рений-карбоновая кислота типа $\text{CpRe}(\text{CO})\cdot(\text{N}_2\text{Ar})\text{COOH}$ [45]. Частоту $\nu(\text{OH})$ авторы не наблюдали как во фотированном масле, так и в CH_2Cl_2 . Однако при действии NaOD в D_2O наблюдается обмен водорода на дейтерий — в ИК-спектре появляется полоса поглощения при 2240 см^{-1} .

Этим же путем, т. е. действием щелочи на катионные комплексы рения получены ($\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})_2(n\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{COOH}$, где $R = \text{Me, OMe, NEt}_2$ [45]). В спектре ПМР (CDCl_3) наблюдается полоса с δ 8,9 м. д. для протона карбоксильной группы. В ИК-спектре (CH_2Cl_2) имеются полосы поглощения при 1954 (оч. с.), 1643 (оч. с.) и 1596 (оч. с.) cm^{-1} . При избытке щелочи образуется гидридный комплекс рения, а также $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{Ar})\text{CO}_2^-]$ вследствие депротонирования металл-карбоновой кислоты. При УФ-облучении карбонила рения в тетрагидрофуране в присутствии циклооктатетраена среди продуктов реакции была обнаружена в незначительных количествах трирений-карбоновая кислота состава $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{CO}_2\text{H}$ [46]. Бесцветный, окрашивающийся на свету комплекс « $\text{Re}(\text{CO})_5\text{OH}$ » получен с количественным выходом при действии щелочи на катионный комплекс $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ [47]. Далее это промежуточное соединение, которое, может быть, является рений-карбоновой кислотой, превращается в комплекс рения с двуокисью углерода. Сравнивая результаты по синтезу рений-карбоновой кислоты, получен-

ные разными авторами, необходимо отметить, что спектральные данные по идентификации рений-карбоновой кислоты, приведенные в работе [42], качественно совпадают со спектральными данными комплекса рения с двуокисью углерода [47]. Поэтому предполагается [47], что аддукт состава $\langle\langle(\text{CO})_5\text{ReOH}\rangle\rangle$ является протонированной формой образующегося в конечном итоге комплекса рения с двуокисью углерода: $\langle\langle(\text{CO})_5\text{ReOH}\rangle\rangle \rightleftharpoons (\text{CO})_4\text{ReCO}_2\text{H}$.

В литературе имеются также данные о получении стабильных железо-карбоновых кислот [48]. Так, при взаимодействии водных растворов щелочей с катионными комплексами железа удалось получить в индивидуальном виде железо-карбоновую кислоту:



Полученное соединение представляет собой довольно устойчивое в присутствии кислорода воздуха вещество желтого цвета, разлагающееся при нагревании выше 130° . В ИК-спектре имеются полосы поглощения $\nu(\text{OCO}) = 1565$ (ср.) и 2700 (ср.) cm^{-1} . Обработка железо-карбоновой кислоты гидроксидом калия приводит к образованию соответствующей калиевой соли, которая при подкислении соляной кислотой вновь может быть превращена в железо-карбоновую кислоту.

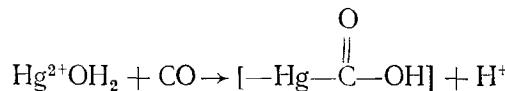
2. Нестабильные металл-карбоновые кислоты

Как видно из изложенного выше, в принципе решен вопрос о получении тем или иным путем стабильных металл-карбоновых кислот, что позволило изучить их химические и физико-химические свойства. Предположения же о существовании нестабильных металл-карбоновых кислот в качестве промежуточных соединений высказывались еще раньше. Исследования, в которых имеются указания на получение нестабильных металл-карбоновых кислот в качестве интермедиатов, можно разделить на две группы:

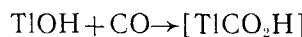
а) Окисление оксида углерода водой в присутствии солей переходных металлов. В этих работах высказываются только предположения об образовании металл-карбоновых кислот на одной из стадий.

б) Образование металл-карбоновых кислот в присутствии лигандов, стабилизирующих σ -связь металл—углерод, таких как CO, фосфины, Ср и др. В этих случаях иногда удается получить неустойчивую металл-карбоновую кислоту или, по крайней мере, получить подтверждение ее образования спектральными методами.

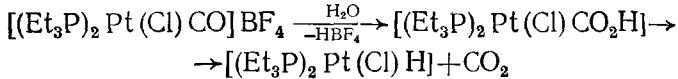
Впервые о существовании металл-карбоновых кислот в водных растворах сообщалось в 1961 г. [49, 50]. Авторы в качестве одной из стадий окисления оксида углерода водой в присутствии солей ртути предположили образование ртуть-карбоновой кислоты [49]:



По аналогии с этой реакцией образование диоксида углерода и водорода при пропускании оксида углерода через водный раствор гидроксида одновалентного таллия позволило сделать вывод об образовании в водном растворе нестабильной таллий-карбоновой кислоты [51]:



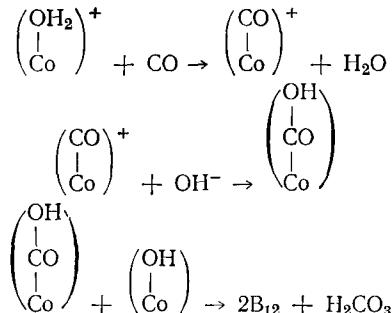
В литературе имеются также указания на образование в аналогичных условиях никель-карбоновой [48], серебро-карбоновой [50], медь-карбоновой [52] кислот. На примере железо-карбоновых кислот было показано, что природа лиганда во многом определяет стабильность этих производных [48]. На образование неустойчивых железо-карбоновых кислот указывалось также в работах [53, 54]. При действии воды на катионный комплекс платины в качестве конечного продукта получен гидридный комплекс платины [55]. Авторы полагают, что реакция проекает через образование платина-карбоновой кислоты:



Довольно детально изучено взаимодействие оксида углерода с водой в присутствии фосфиновых комплексов нульвалентной платины [26]. В этом процессе наиболее активным оказался комплекс $[(изоРт)_3P]_2Pt$; в ходе реакции при действии воды образуется гидроксикомплекс платины, который далее взаимодействует с оксидом углерода, превращаясь в платина-карбоновую кислоту ($\nu(OCO)=1575\text{ см}^{-1}$).

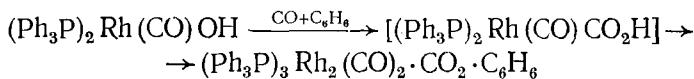
Имеются данные по получению нестабильных марганец- и рений-карбоновых кислот при взаимодействии воды с соответствующими производными карбонилов металлов [56, 57]. Для идентификации промежуточных продуктов при спектральных исследованиях применены меченные ^{13}C и ^{18}O [57]. Так, например, при взаимодействии катионного комплекса марганца $[dppeMn(CO)_4]^+$ (см. ниже табл. 1) с $H_2^{18}\text{O}$, согласно спектральным данным образуется марганец-карбоновая кислота $dppeMn(CO)_3CO^{18}\text{OH}$.

Большое внимание в литературе уделено образованию кобальт-карбоновых кислот, что связано с моделированием реакций витамина B_{12} на различных хелатных комплексах кобальта [1, 56]. Так, образование нестабильной кобальт-карбоновой кислоты может быть представлено в виде следующей схемы [58]:



На основании изучения процессов окисления $[\text{Co}^I(\text{CN})_2(Et_3P)_2\text{CO}]^-$ -гексацианоферратом (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ сделан вывод об образовании в растворе нестабильной кобальт-карбоновой кислоты $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{II}\text{CNCO}^{III} \cdot (\text{CN})_2(Et_3P)_2\text{CO}_2\text{H}]^{4-}$ [59].

Образование нестабильных родий-, иридиев- и платина-карбоновых кислот предполагалось при получении косвенными методами комплексов переходных металлов с диоксидом углерода действием оксида углерода на соответствующие гидроксикомплексы переходных металлов [60—63]. Так, из комплекса $(\text{Ph}_3P)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{OH}$ получен известный комплекс с диоксидом углерода [63]:



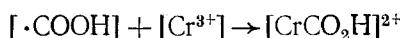
На образование нестабильных родий-карбоновых кислот указывалось также в работах [64, 65].

Нестабильная палладий-карбоновая кислота, по-видимому, образу-

ется при карбоксилировании ароматических соединений до соответствующих кислот с помощью ацетата палладия в смеси ледяной уксусной кислоты и ее ангидрида [20, 21]. В связи с этим отметим, что многочисленные реакции окисления оксида углерода водой до CO_2 в присутствии солей палладия также, вероятно, протекают с образованием палладий-карбоновой кислоты [20].

Принципиально новым путем является синтез металл-карбоновых кислот из CO_2 и гидридных комплексов переходных металлов [1, 66]. Так, при действии диоксида углерода на гидридный комплекс кобальта происходит «аномальное» внедрение молекулы CO_2 по связи $\text{CO}-\text{H}$ с образованием нестабильной кобальт-карбоновой кислоты, которая была идентифицирована с помощью химических реакций [66].

Принципиальными также являются данные по получению достаточно устойчивой хром-карбоновой кислоты при радиолизе солей трехвалентного хрома в присутствии муравьиной кислоты в водных растворах [67]:

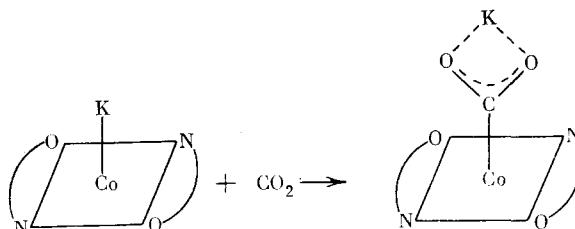


По-видимому, в этих условиях образуется анион-радикал CO_2^- , который может быть стабилизирован на металлическом центре с последующим протонированием до $\cdot\text{COOH}$. Возможно, в аналогичных условиях образуется титан-карбоновая кислота [1]. Эти результаты существенны для понимания механизма восстановления диоксида углерода до органических соединений в водных растворах в присутствии соединений переходных металлов.

III. СОЛИ МЕТАЛЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

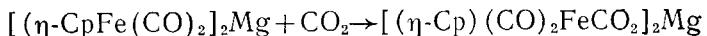
Как уже отмечалось выше, при действии на платина-карбоновую кислоту гидроксида калия в эквивалентном количестве может быть получена калиевая соль платина-карбоновой кислоты [26], которая была охарактеризована методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Имеются сообщения о попытках получения солей металл-карбоновых кислот путем внедрения диоксида углерода по связи переходный металл—щелочной (или щелочноземельный) металл. Так, при действии CO_2 на металлоорганический аналог реагента Гриньяра $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph}_3\text{P}) \cdot \cdot \text{NiMgBr}$ образуется нестабильный $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCO}_2\text{MgBr}$, а в качестве конечного продукта при гидролизе получается комплекс $\text{Cp}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ [68]. При пропускании диоксида углерода через раствор калиевых солей комплексов кобальта типа $\text{K}(\text{Co})(\text{Salen})_2$ (где Salen — салицилальэтилендиамин) наблюдалось внедрение молекулы CO_2 по связи кобальт—калий [69, 70]:



При действии углекислого газа на натриевые соли гидрокарбонилов марганца и рения также внедряется молекула CO_2 по связи переходный металл—натрий [71]. При этом продукт взаимодействия диоксида углерода с натриевой солью рения охарактеризован спектральным методом и с помощью химических реакций как натриевая соль рений-карбоновой кислоты. Однако в свете последних данных по получению трирений-карбоновых кислот [46, 47] необходимы дальнейшие исследования в этом направлении для выяснения вопроса о том, не является ли полученное в работе [71] соединение кластером рения с CO_2 .

Недавно было показано, что диоксид углерода может внедряться и по связи железо—магний [72]:



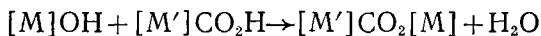
Алкилированием этой соли с помощью иодистого метила был получен метиловый эфир железо-карбоновой кислоты.

При взаимодействии галогенидов алюминия с эфиrom иридий-карбоновой кислоты $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})_2\text{CO}_2\text{Me}$ в присутствии следов влаги образуется комплекс диоксида углерода, координированного одновременно с атомами иридия и алюминия [73, 74]. Показано, что диоксид углерода вытесняется из этого соединения трифенилфосфином и оксидом углерода, а при замене $^{12}\text{CO}_2$ на $^{13}\text{CO}_2$ полосы поглощения 1725, 1375 и 1220 cm^{-1} смещаются до 1700, 1340 и 1210 cm^{-1} соответственно.

В целом изучение реакций, при которых происходит образование соединений CO_2 , координированного с атомом переходного металла и с щелочными или щелочноземельными металлами, имеет существенное значение для решения вопросов, связанных с введением молекулы CO_2 в каталитические процессы (бифункциональный катализ) [75—77].

Что касается природы этих продуктов, то возникают значительные трудности при интерпретации экспериментальных данных. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в действительности продукт внедрения молекулы CO_2 по связи кобальт—калий является не солью кобальт-карбоновой кислоты, а комплексом с диоксидом углерода [70]. С другой стороны, внедрение молекулы по связи рений—натрий носит необратимый характер. Вероятно, в зависимости от природы металла и лиганда можно ожидать образования в одних случаях солей металла-карбоновых кислот, а в других — комплексов переходных металлов с диоксидом углерода.

Можно предположить, что образование металла-карбоновых кислот при взаимодействии гидроксикомплексов с оксидом углерода может привести к образованию комплексов переходных металлов с диоксидом углерода, например по схеме:



В этом случае образующиеся биядерные (полиядерные) комплексы можно рассматривать как производные (соли) соответствующих металла-карбоновых кислот. Действительно, оказалось, что при взаимодействии оксида углерода с гидроксикомплексом родия $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{OH}$ образуется комплекс родия с диоксидом углерода $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [63]. Аналогичные реакции протекают и при действии оксида углерода на гидроксикомплексы переходных металлов $[\text{Me}_3\text{PtOH}]_4$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{OH}$ и др. [60—62]. Образование комплекса рения с диоксидом углерода $(\text{CO})_5\text{ReCO}_2[\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ также, вероятно, протекает через образование нестабильной рений-карбоновой кислоты [47]. В ИК-спектре полученного соединения имеются полосы поглощения, характерные для комплексов переходных металлов с CO_2 ($1458\text{ (с.)}, 1165\text{ (шир.)}, 1150\text{ (с.) cm}^{-1}$). По данным рентгеноструктурного анализа молекула CO_2 координирована с тремя атомами металла. Отметим, что в ИК-спектрах металла-карбоновых кислот обычно имеется одна полоса поглощения $\nu(\text{CO})$, в то время как в случае комплексов диоксида углерода в спектрах наблюдаются три полосы поглощения [1, 2]. Поэтому данные авторов [42] о том, что в ИК-спектре (нуйол) полученной ими рений-карбоновой кислоты $\text{CrRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CO}_2\text{H}$ имеются три интенсивные полосы поглощения около $1585\text{ (с.)}, 1145\text{ (с.)}, 1135\text{ (с.) cm}^{-1}$, больше соответствуют комплексу рения с диоксидом углерода, хотя ими обнаружены и полосы поглощения, соответствующие колебаниям гидроксильной группы около $2960\text{ (сл.)}, 2860\text{ (сл.)}, 2705\text{ (сл.)}$ и $2690\text{ (сл.) cm}^{-1}$.

Вероятно, получение комплексов рутения и осмия с диоксидом углерода при действии щелочей на карбонилы соответствующих металлов также протекает через промежуточное образование металла-карбоновых

Эфиры металл-карбоновых кислот

Таблица 1

Соединение *	Цвет	Т. пл., °C	ИК-спектр ν(CO), см⁻¹	Ссылки
ClHgCO ₂ Me	Белый	109—110 87—88	—	[83]
ClHgCO ₂ Et	»	109—110 125	—	[83]
MeCO ₂ HgCO ₂ Me	»	—	—	[83]
MeCO ₂ HgCO ₂ Et	»	68—69	—	[83]
MeCO ₂ HgSHgCO ₂ Me	»	89	—	[84]
C ₆ H ₅ HgCO ₂ Me	»	84	—	[84]
n-MeOC ₆ H ₄ HgCO ₂ Me	»	47—49 59,5	1708 1644	[85] [86]
Hg(CO ₂ Me) ₂	Желтый	—	—	[86]
CpMo(CO) ₃ CO ₂ Me	Беленно-желтый	150	1612 1606	[86] [86]
(CO) ₅ MnCO ₂ Et	»	—	1611	[86]
(Ph ₃ P) ₂ Mn(CO) ₃ CO ₂ Et	»	—	1607	[86]
(Ph ₃ P) ₂ Mn(CO) ₃ CO ₂ C ₆ H ₁₁	»	55—57	1650	[87, 88]
(Ph ₃ P) ₂ MnCO ₂ CH ₂ Ph	Бесцв.	69	1635	[89—90]
CpMn(MCO)(NO)CO ₂ Me	»	—	1613	[86]
(CO) ₅ ReCO ₂ Et	»	92—94	1621	[86]
(Ph ₃ P) ₂ Re(CO) ₃ CO ₂ Me	Желтый	34—36	1620	[87]
(CO) ₃ Re(bipy)CO ₂ Me	»	—	1685	[85, 88, 91]
CpRe(CO)(NO)CO ₂ Me	Желтый	—	1605	[48]
CpFe(CO) ₂ CO ₂ Me	—	—	—	[92]
Cp(Ph ₃ P)Fe(CO)CO ₂ Me	—	—	1651	[92]
CpRu(CO) ₃ CO ₂ Me	—	—	1657	[92]
(Ph ₃ P) ₂ Ru(CO) ₂ (I)CO ₂ Me	—	—	1641	[93]
[C ₆ H ₁₁] ₃ P(Ru(CO) ₂ CO ₂ Me	—	272—274	1639	[93]
(Ph ₃ P) ₂ Osc(CO) ₂ Cl)CO ₂ Me	—	254—256	1639	[93]
(Ph ₃ P) ₂ Osc(CO) ₂ Cl)CC ₂ Et	—	—	1655	[93]
(C ₆ H ₁₁) ₃ P ₂ Os(CO) ₂ (Cl)CO ₂ Me	—	350	1652	[93]
(C ₆ H ₁₁) ₃ P ₂ Os(CO) ₂ (Cl)CO ₂ Et	—	—	—	[94]
(C ₆ H ₁₁) ₃ P ₂ Os(CO) ₂ (Cl)CO ₂ Et**	—	—	—	[94]
HO ₂ C(CO) ₄ CO ₂ Et**	—	—	—	[94]
IO ₅ C(CO) ₄ CO ₂ Me **	—	—	—	[94]
Ph ₃ PCo(CO) ₃ CO ₂ Et	Желтый	100	1647	[95, 96]
(PhO) ₃ PCo(CO) ₃ CO ₂ Et	»	70	1666	[95, 96]
(Ph ₃ P) ₂ Co(CO) ₂ CO ₂ Me	Светло-желтый	100	1633	[95, 96]
(Salen) ₂ CoCO ₂ Me · H ₂ O	Желтый	—	—	[95, 96]
(Salen) ₂ CoCO ₂ Me · Py ***	—	—	—	[97—99]
RhCl ₂ (CO) ₂ CO ₂ Et	—	—	—	[100]
(Ph ₃ Sb) ₃ Rh(CO)CO ₂ Me	Оранжево-желтый	—	1705	[97, 98]
(Ph ₃ P) ₂ Co(CO) ₂ CO ₂ Et	Желтый	—	—	[101]
(Ph ₃ Sb) ₃ Rh(CO)CO ₂ Me	Желто-коричневый	144	1621	[95, 96]
(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO) ₂ CO ₂ Me	Желтый	—	—	[101]
Rh ₄ (CO) ₁₁ CO ₂ Me ***	—	—	—	[101]
[Rh ₆ (CO) ₁₅ CO ₂ Et]—	—	—	—	[101]
[Ph ₃ P] ₂ Rh ₄ (CO) ₁₅ CO ₂ Me]—	—	—	—	[101]
(Me ₂ Ph) ₂ IrCl ₂ (CO)CO ₂ Me	Белый	139—144	1677	[36]
(Me ₂ Ph) ₂ Ir(CO)(Cl) ₂ CO ₂ Et	»	97—100	1663	[36]
(Me ₂ Ph) ₂ IrCl ₂ (CO)CO ₂ Ph	»	167—170	1701	[36]
(Me ₂ PhAs) ₂ IrCl ₂ (CO)CO ₂ Me	»	121—133	1672	[36]
(Me ₂ PhAs) ₂ IrCl ₂ (CO)CO ₂ Et	»	70—72	1664	[36]
(Me ₃ P) ₂ IrCl ₂ (CO)CO ₂ Me	Белый	159—162	1672	[36]
(Ph ₃ Sb) ₃ Ir(CO)CO ₂ Me	»	124—125	1655	[105, 106]
(Ph ₃ Sb) ₃ Ir(CO)CO ₂ Et	Желтый	—	—	[101]
Ir(CO) ₂ (bipy)CO ₂ Me	»	148	1612	[101]
Ir(CO) ₂ (bipy)CO ₂ Et	»	260	1608	[101]
Ir(CO) ₂ (bipy)CO ₂ Me	»	250	1670	[106]
Ir(CO) ₂ (bipy)CO ₂ Pr-430	»	224	1645	[106]
Ir(CO) ₂ (bipy)CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	»	300	1660	[106]
Ir(CO) ₂ (phen)CO ₂ Me	»	180	1660	[106]
Ir(CO) ₂ (phen)CO ₂ Et	»	160	1650	[106]
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)(I ₂)CO ₂ Et	»	174	1700	[106]
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO) ₂ (I)CO ₂ Me	»	166	1650	[106]
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO) ₂ I CO ₂ Et	»	146	1660	[106]
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO) ₂ (Br)CO ₂ Et	»	128—130	1670	[106]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение *	Цвет	Т. пн., °C	ИК-спектр ν(CO), см ⁻¹	Ссылки
[Ph ₃ P] ₂ Ir(CO) ₂ (Cl)CO ₂ Et (Me ₂ PhP) ₂ Ir(CO)Cl ₂ CO ₂ Me (Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)Cl ₂ CO ₂ Et	Зеленый —	110—115 —	1650 1677 1663	[106] [106] [106]
(Ph ₃ P) ₂ Ir ⁺ CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ (CO)	Бесцветный	164—166	1662	[107]
(Ph ₃ P) ₂ Ir ⁺ CO ₂ CH ₂ CH ₂ OH(CO) ₂	»	146—147 135—140	1660	[108]
(Ph ₃ P) ₂ Ir ⁺ CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ (CO)	»	160	1660	[108]
(Ph ₃ P) ₂ Ir ⁺ CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ (CO)	»	159	1660	[108]
(Ph ₃ P) ₂ Ir ⁺ CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ (CO)	»	137	1640	[108]
[{Me ₂ PhP ₃]Ir(H)(Cl)[HgCl]CO ₂ Me] ⁺	»	165—167	1623	[109]
[{(dmpe) ₂ Ir(H)CO ₂ Me][BPh ₄]}	»	180	1625	[110]
[{(dmpe) ₂ Ir(H)CO ₂ Et][BPh ₄]}	»	184	1610	[111]
[{(dmpe) ₂ Ir(D)CO ₂ C ₂ D ₅][BPh ₄]}	»	182	1593	[114]
[{(Me ₂) ² (CH ₂ Ph) ₂ N] ⁺ [Ir ⁴⁺ (CO) ₁₁ CO ₂ Me]}	—	—	1645	[112]
[Ph ₃ P] ₂ Ir ⁺ (CO) ₁₁ CO ₂ Me]	—	—	1650	[112]
дл.-кислоры Ir ₄	Желтый	150—153	1629	[113]
mpanc-[Ph ₃ P] ₂ NiCl ⁺ CO ₂ Me	»	134—138	1630	[113]
mpanc-[Ph ₃ P] ₂ NiCl ⁺ CO ₂ Et	—	118—134	1630	[114]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(CO ₂ Me) ²	—	129—136	1635	[114]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(OCCOMe)CO ₂ Me	—	—	1667	[114]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(OCOCF ₃)CO ₂ Me	—	—	1656, 1672	[113, 116]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(Cl)CO ₂ Me	Бесцветный	190—192	1633, 1645	[13, 80, 145]
[{Ph ₃ O} ₂ Pd(Cl)CO ₂ Et	Бесцветный	170—190	1670	[113]
[mpem-C ₆ H ₅ NC ₂ Pd(Cl)CO ₂ Et	»	128—136	1680	[113]
[mpem-C ₆ H ₅ NC ₂ Pd(Cl)CO ₂ Et	»	106—108	1670	[113]
[mpem-C ₆ H ₅ NC ₂ Pd(Cl)CO ₂ Et]	»	98—100	1675	[113]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO)CO ₂ Me	Бесцветный	225—228	1668, 1653	[117]
[Ph ₃ P] ₂ Pt(NCO)CO ₂ Et	—	162—163	1663	[117]
[Ph ₃ P] ₂ Pt(OCO ₂ Me) ₂	Желтый	—	1663	[117]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(OCOCF ₃)CO ₂ Me	Бесцветный	178—183	1632	[80, 118]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(OCCOMe)CO ₂ Et	Бесцветный	188—195	1710, 1692	[119, 120]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Me	Бесцветный	185—187	—	[21, 80, 121]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Br)CO ₂ Me	Бесцветный	224—227	1664	[121]
(Ph ₃ As) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Me	Бесцветный	222—227	1665	[121]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Et	Бесцветный	226—229	1655	[121]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Et	Бесцветный	215—217	1633	[121]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Br)CO ₂ Et	Бесцветный	226—231	1633	[121]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(OCO ₂ F ₂)	Бесцветный	224—229	1633	[121]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Me	Бесцветный	234—236	1653	[122]
(Ph ₃ As) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Et	Бесцветный	226—229	1632	[122]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Ph	Бесцветный	214—216	1646	[123]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(SCN)CO ₂ Me	Бесцветный	230—233	1645	[124]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NO ₃)CO ₂ Me	Бесцветный	215—218	1642	[124]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(C ₆ F ₅)CO ₂ Me	Бесцветный	242—245	1660	[124]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(C ₆ H ₅ CO ₂ Me	Бесцветный	—	1646	[124]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CH ₃)CO ₂ Me	Бесцветный	180—183	1650	[125]
mpanc-[Ph ₃ P] ₂ Pt(CF ₃)CO ₂ Me	Бесцветный	186—188	1655, 1632	[140]
Pt(CH ₂ CN)(Ph ₃ P) ₂ CH ₂ CO ₂ Et][BF ₄] ⁻	Белый	186—188	1639	[40]
[Ph ₃ P] ₃ Pt(CO)CO ₂ Et][BF ₄] ⁻	Белый	190—192	1661	[117]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO)CO ₂ Et	Белый	228—230	1655	[117]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)HgCO ₂ Me ₂	Белый	185—192	1670	[180]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Me ₂	—	—	1665	[126]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(OMe)CO ₂ Me	—	—	1615	[127]
·(dppe)Pt(CO ₂ Me) ₂	—	—	1690	[128, 129]
Pt(CH ₂ CN)(Ph ₃ P) ₂ CH ₂ CO ₂ Me ₂	Белый	191—193	1633	[40]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CO)CO ₂ Me ₂][BF ₄] ⁻	Белый	184—185	1661	[117]
(Ph ₃ P) ₃ Pt(CO)CO ₂ Et][BF ₄] ⁻	Белый	149	1660	[117]
[Ph ₃ P] ₂ Pt(CO)CO ₂ Et][BF ₄] ⁻	Белый	186—188	1667	[117]
(Ph ₃ P) ₃ Pt(CO)CO ₂ Et][BF ₄] ⁻	Белый	182—183	1661	[117]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)HgCO ₂ Me ₂	Белый	228—230	1655	[117]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Me ₂	—	—	1670	[180]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(OMe)CO ₂ Me	—	—	1665	[126]
·(dppe)Pt(CO ₂ Me) ₂	—	—	1650, 1680	[128, 129]

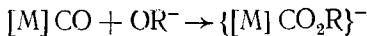
кислот [78, 79]. По данным рентгеноструктурного анализа в комплексе осмия $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{CO}_2\text{Os}_6(\text{CO})_{17}]^-$ молекула CO_2 связана с тремя атомами металла [79].

IV. ЭФИРЫ МЕТАЛЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (АЛКОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ)

1. Получение

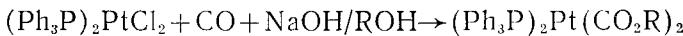
Наиболее распространеными и удобными методами с препаративной точки зрения являются следующие [8]:

1) Действие растворов щелочей в спирте на карбонильную группу, координированную на металле:



Модификацией этого метода является действие спиртов на катионные комплексы производных карбонилов металлов.

2) Действие спиртовых щелочей в присутствии оксида углерода на галогенпроизводные комплексов переходных металлов, например:

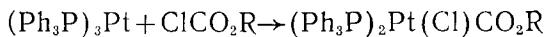


К тому же результату приводит действие оксида углерода непосредственно на аллоксикомплексы переходных металлов.

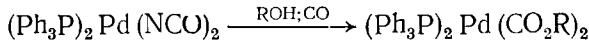
3) Обменные реакции между эфирами хлормуравиной кислоты и солями гидридов переходных металлов, например:



4) Реакции окислительного присоединения эфиров хлормуравиной кислоты к комплексам переходных металлов, например:



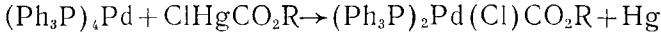
5) Действие оксида углерода и спирта на изоцианатные комплексы переходных металлов:



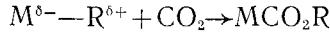
6) Алкилирование солей металл-карбоновых кислот [72]:



7) Перенос группы CO_2R с ртуть-органического производного на комплекс переходного металла по механизму окислительного присоединения [80, 81]:



8) Прямое действие диоксида углерода на комплексы переходных металлов, содержащие σ -связь металл—углерод [82]:



9) Эфиры металл-карбоновых кислот могут быть получены и этерификацией карбамоильных комплексов переходных металлов. В табл. 1 приведены описанные в литературе эфиры металл-карбоновых кислот.

Сноска к табл. 1

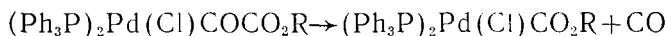
* Salen — салицилальэтилендиамин; bipy — 2,2-бипиридин; phen — 1,1-фенантролин; dmpe — диметилфосфинэтан; dppc — дифенилфосфинэтан; ЦОД — 1,5-циклооктадиен; Py — пиридин

** охарактеризованы рентгеноструктурным методом

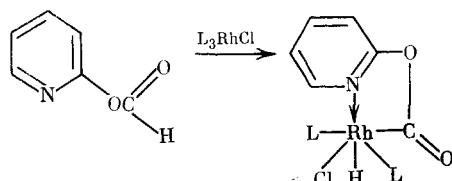
*** получены также эфиры кобальт-карбоновой кислоты с другими N-содержащими лигандами

**** — получены и другие эфиры родий-карбоновой кислоты типа $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{ROH})\text{CO}_2\text{R}]^+$, а также кластеры родия типа $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{CO}_2\text{Me})_2]^{2-}$.

При разложении в растворе или при термолизе производных кето-кислот также образуются эфиры металла-карбоновых кислот [130]:

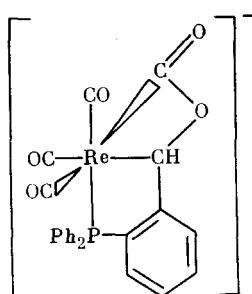


Еще один способ синтеза эфиров металла-карбоновых кислот — *ортометаллирование*. Так, при взаимодействии α -пиридилформиата с комплексом $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}]$ может быть получен эфир родий-карбоновой кислоты

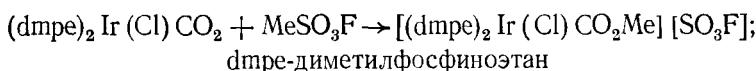


При диспропорционировании $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CHO}$ образуется комплекс $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{ReCO}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cp}$, который можно рассматривать как эфир рений-карбоновой кислоты [132]. При действии на эфир метилового спирта образуется $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CO}_2\text{Me}$ (т. пл. 105—115°; ИК-спектр: 1626, 1010 cm^{-1} в нуйоле).

Получен эфир рений-карбоновой кислоты, которому на основании данных ИК- и ПМР-спектроскопии приписано следующее строение [133]:



При алкилировании комплекса иридия с диоксидом углерода действием MeSO_3F выделен метиловый эфир иридий-карбоновой кислоты [110]:



В ИК-спектре имеются полосы поглощения 1630 и 1065 cm^{-1} .

2. Исследование физико-химическими методами

Как видно из табл. 1, при исследовании эфиров металла-карбоновых кислот весьма информативным является метод ИК-спектроскопии. Эфиры МКК имеют характерные полосы поглощения, как правило, значительной интенсивности, соответствующие частотам эфирной группы $\nu(\text{OCO})$ в области 1600—1700 cm^{-1} и $\nu(\text{OR})$ 1000—1070 cm^{-1} . Этим методом охарактеризовано довольно большое число эфиров металла-карбоновых кислот, которые невозможно выделить из реакционной смеси в виде индивидуальных соединений.

Имеются также данные по исследованию эфиров металла-карбоновых кислот в растворах методом УФ-спектрокопии. Так, изучались УФ-спектры комплексов типа $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{R}$, где $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ [123]. Для $\text{R} = \text{H}$ найдено $\varepsilon \cdot 10^4$ (λ_{max} , нм): 2,3 (257); 1,6 (268); 1,1 (275). Соответствующие значения для этилового и бензилового эфиров близки к значениям для метилового эфира.

Таблица 2

Данные рентгеноструктурного анализа эфиров металла-карбоновых кислот

Соединение	Длины связей, Å			Угол O—C—O, град	Ссылки
	M—C	C=O	C—O		
ClHgCO ₂ Me	1,96	1,24	1,26	114	[136]
<i>транс</i> -(Ph ₃ P) ₂ Pt(CO ₂ Eт) ₂	2,059 (7)	1,228 (7)	1,351 (7)	119,5 (6)	[137]
[(dmpe) ₂ Ir(C ₁)CO ₂ Me][FSO ₃] ⁻	2,073 (8)	1,451 (10)	1,366 (10)	123,0 (8)	[110]
(bipy)Ir(I ₂)(CO)CO ₂ Me	2,05 (2)	1,18 (2)	1,28 (2)	120,6	[138]
[NMe ₂ (CH ₂ Ph) ₂][Ir ₄ (CO) ₁₁ CO ₂ Me] ⁻	2,20 (4)	1,13 (6)	1,27 (6)	—	[112]
HO ₅ C(CO) ₁₄ CO ₂ Eт	2,028 (15)	1,28 (2)	1,34 (3)	—	[94]
IO ₅ C(CO) ₁₄ CO ₂ Me	2,02 (4)	1,28 (5)	1,29 (5)	—	[94]
[Rh ₆ (CO) ₁₅ CO ₂ Me] ⁻	1,96 (2)	1,18 (3)	1,31 (3)	109,2	[139]

Для идентификации эфиров металла-карбоновых кислот широко используется метод ПМР. Данные по определению дипольных моментов позволили сделать вывод о *транс*-строении эфиров платина-дикарбоновой кислоты типа (Ph₃P)₂Pt(CO₂Me)₂ [118].

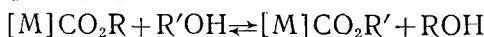
Следует отметить, что эфиры металла-карбоновых кислот являются С-изомерами соответствующих карбоксилатных комплексов переходных металлов (О-изомеров) [134], например: Hg(CO₂R)₂ и Hg(OCOR)₂; (CO)₅ReCO₂R и (CO)₅ReOCOR; (Ph₃P)₂Pt(CO₂R)₂ и (Ph₃P)₂Pt(OCOR)₂; (Ph₃P)₂Pd(CO₂R)₂ и (Ph₃P)₂Pd(OCOR)₂. При решении вопроса о способе координации диоксида углерода в случае комплекса (Ph₃P)₂PtCO₂ успешно применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии [135].

В табл. 2 приведены длины связей в эфирах металла-карбоновых кислот, определенные методом рентгеноструктурного анализа.

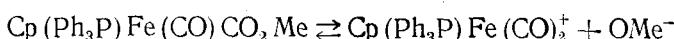
3. Реакции

а) Переэтерификация

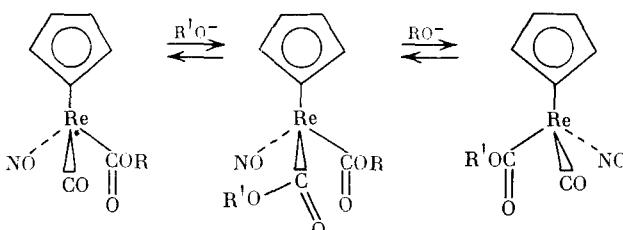
Одной из широко изученных реакций эфиров металла-карбоновых кислот является переэтерификация:



На примере эфира железо-карбоновой кислоты, показано, что легкость протекания этой реакции обусловлена существованием в растворе равновесия [42]:



Существование такого равновесия подтверждено методами ИК- и ПМР-спектроскопии. Переэтерификацией диастереоизомеров (—)CpFe(CO)·(Ph₃P)CO₂C₁₀H₁₉ (ν (OCO)=1615 см⁻¹) метиловым спиртом получен CpFe(CO)(Ph₃P)CO₂Me (ν (OCO)=1630 см⁻¹) в оптически неактивной форме [140]. Для переэтерификации эфиров рений-карбоновой кислоты предложен следующий механизм [132]:

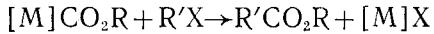


При взаимодействии аллиловых спиртов $H_2C=C(R)CH_2OH$ с метиловым эфиром иридий-карбоновой кислоты в результате переэтерификации образуются циклические эфиры типа $(Ph_3P)_2COIrCO_2CH_2C(R)=CH_2$ (см. табл. 1).

Эфиры металл-карбоновых кислот легко образуются и при действии спиртов на карбамоильные комплексы переходных металлов, что также можно рассматривать как способ их получения. При действии же аминов на эфиры металл-карбоновых кислот наблюдается обратная реакция, т. е. образование амидов металл-карбоновых кислот [141, 142].

б) Реакции с алкилгалогенидами

При взаимодействии эфиров металл-карбоновых кислот с алкилгалогенидами образуются соответствующие сложные эфиры [82]:



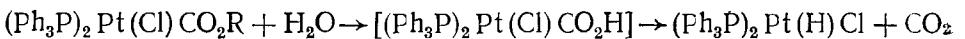
в) Взаимодействие с кислотами

При кислотном гидролизе эфиров наблюдается, как правило, разложение эфира металл-карбоновой кислоты до соответствующего спирта и оксида углерода. Как уже отмечалось выше, при действии хлористого водорода на эфир иридий-карбоновой кислоты $(Me_2PhP)_2Ir(CO)Cl_2 \cdot (CO_2Me)$ может быть получена иридий-карбоновая кислота [36].

В работе [117] кратко охарактеризованы реакции катионных комплексов с различными реагентами, приводящие к образованию эфиров металл-карбоновых кислот.

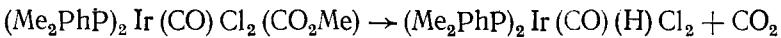
г) Гидролиз

При взаимодействии эфиров металл-карбоновых кислот с водой выделяется диоксид углерода и образуется гидридный комплекс. Вероятно, эта реакция протекает через промежуточное образование металл-карбоновой кислоты [143]:



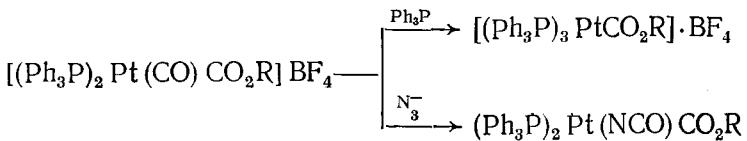
д) Термическое разложение

При термолизе метилового эфира иридий-карбоновой кислоты выделяется диоксид углерода и образуется гидридный комплекс иридия [36]:



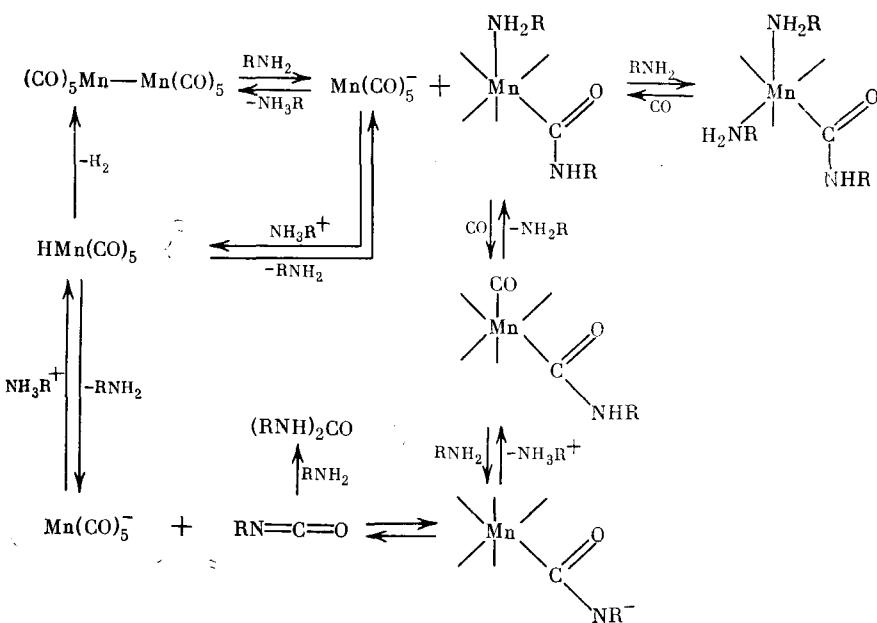
е) Другие реакции

Среди других реакций представляет известный интерес взаимодействие катионных комплексов, содержащих группу CO_2R , с различными реагентами, приводящее к замещению или модификации лигандов [117]:



V. АМИДЫ МЕТАЛЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (КАРБАМОЙЛНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ)

Как уже отмечалось выше, образование амидов МКК в качестве промежуточных соединений наблюдается в реакциях карбонилирования аминов оксидом углерода в присутствии катализаторов. По данным [144], механизм этой реакции может быть схематически представлен следующим образом:



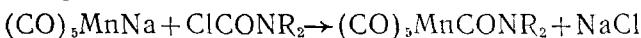
При изучении карбонилирования аминов в присутствии карбопилюм железа [145, 146] и марганца [144] сделан вывод об образовании в ходе этого процесса соответствующих карбамоилов, например, *цикло*- $Mn(CO)_4(NH_2R)CONHR$ при карбонилировании *n*-бутиламина [144]. При изучении карбонилирования аминов оксидом углерода в присутствии хлористого никеля и 2,6-бис(дифенилфосфинометил)пиридина как лиганда получен ряд аминов никель-карбоновой кислоты (карбамоилов) общей формулы $(PNP)Ni(Cl)CONHR$, где PNP — лиганд, R = Ph, *n*-MeC₆H₄, *n*-ClC₆H₄, *n*-Ви и т. д. [147].

Через образование карбамоильных комплексов в качестве промежуточных соединений, вероятно, протекают и реакции алкооксикарбонилирования аминов [148, 149].

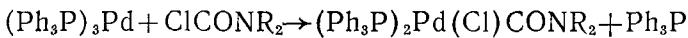
1. Способы получения амидов МКК

Общие методы получения амидов МКК (карбамоильных комплексов переходных металлов) описаны в работах [8, 142]. Среди способов получения карбамоилов можно отметить следующие:

1) Обменные реакции типа:

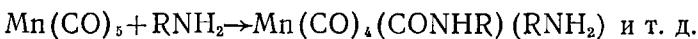


2) Реакции окислительного присоединения:



3) Синтезы через амиды ртуть-карбоновой кислоты [80] по типу окислительного присоединения.

4) Взаимодействие карбонилов металлов или их производных с первичными и вторичными аминами:

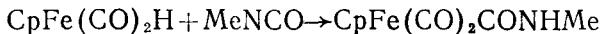


По реакционной способности карбонилы металлов можно разделить на три группы [8]. Оказалось, что можно связать реакционную способность с силовой постоянной связи M—CO, величина которой может быть получена из спектральных данных. Такая корреляция позволяет прогнозировать протекание этих реакций тем или иным путем: образование устойчивых карбамоильных комплексов, установление равновесия и, наконец, отсутствие всякого взаимодействия.

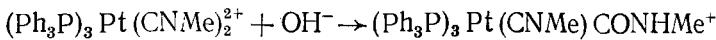
5) Взаимодействие катионных комплексов переходных металлов с $NaNR'$, изоцианатами или четвертичными аммониевыми солями [142].

6) Аминолиз эфиров металл-карбоновых кислот. Скорость, с которой протекает эта реакция, уменьшается с увеличением размера радикала при атоме азота [142]: $\text{MeNH}_2 \gg \text{EtNH}_2 \gg \text{Me}_2\text{NH} > \text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 > \text{Me}_2\text{CHNH}_2 \geqslant \text{Me}_3\text{CNH}_2$.

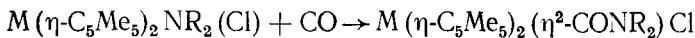
7) Внедрение алкилизоцианатов по связи металл — водород, например:



8) Взаимодействие изонитрильных комплексов переходных металлов со щелочами [150]:

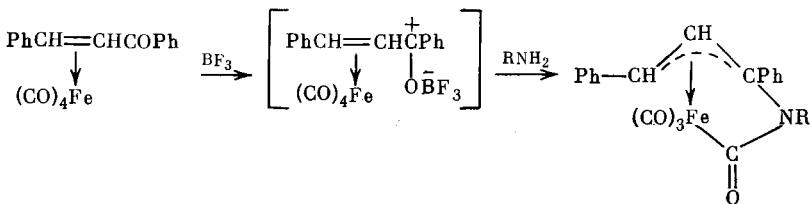


9) Внедрение оксида углерода по связи $M-\text{NR}_2$. Эта реакция протекает в мягких условиях в случае координационных соединений актиноидов [151]:

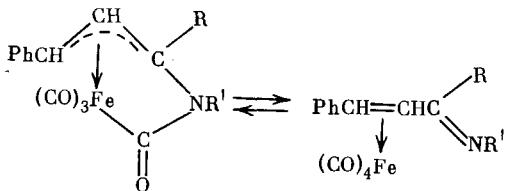


Реакция представляется весьма важной как одна из стадий карбонилирования аминов оксидом углерода в присутствии катализаторов.

Стабильные карбамоильные комплексы железа образуются из аддукта (C -халкон) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ с трехфтористым бором, с последующим действием первичных аминов [152–154]:

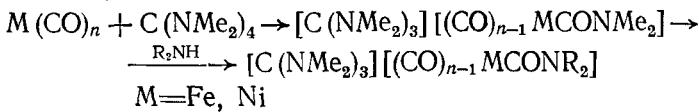


Полученные таким путем карбамоилы с радикалами $R=\text{Me}, \text{C}_6\text{H}_5$, представляют собой устойчивые на воздухе кристаллы желтого цвета с четкими температурами плавления. В работе [154] методом ИК-спектроскопии изучено равновесие:



Показано, что при большом размере радикала R равновесие сдвинуто влево, в то время как при значительных размерах радикала R' при атоме азота равновесие сдвигается в правую сторону.

Особый тип соединений, включающих карбамоильную группу, представляют анионные комплексы. Так, при взаимодействии тетракис(диметиламино)метана с карбонилом железа или никеля [155] образуются устойчивые карбамоильные комплексы:



При действии соли никеля на анионный комплекс железа, содержащий карбамоильную группу, образуется комплекс, в котором карбамоильная группа играет роль мостикового лиганда (η^2 -координация) [156]:

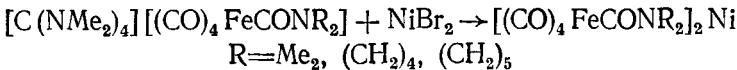


Таблица 3

Стабильные амиды металла-карбоновых кислот

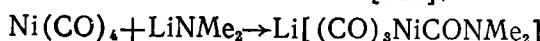
Соединение	Цвет	T. пл., °C	$\nu(\text{CO})$, см $^{-1}$	Ссылки
ClHgCONEt ₂	Белый	66—68	1575	[80]
Hg(CONMe ₂) ₂	Белый	148—149	1555	[33]
Hg(CONEt ₂) ₂	Белый	138—139	1575	[33]
Hg(CONMeCH ₂ Ph) ₂	Белый	138	1560	[33]
Hg(CON(CH ₂) ₄) ₂	Белый	96	1530	[33]
Hg[CON(CH ₂) ₅] ₂	Белый	102	1555	[33]
Hg[CON(CH ₂) ₄ O] ₂	Белый	196	1560	[33]
CpMo(CO) ₃ CONMe ₂	—	—	1594	[160]
CpMo(CO) ₃ CONHMe	—	—	1614	[160]
CpMo(CO) ₃ CON(CH ₂) ₅	Оранжево-желтый	70	1590	[160]
CpW(CO) ₃ CONHMe	Желтый	122—124	1597	[160]
CpW(CO) ₃ CONHCMe ₃	Оранжевый	—	1627	[160]
CpW(CO) ₃ CONMe ₂	Желтый	117—119	1576	[160]
CpW(CO) ₃ CON(CH ₂) ₅	Оранжево-желтый	110	1571	[160]
$\eta^5\text{-CpW(CO)}_3(\text{MeNH}_2)\text{CONHMe}$	Оранжевый	100—115	1600	[161]
$\eta^5\text{-CpW(CO)}_3(\text{Ph}_3\text{P})\text{CONHMe}$	Желтый	186	1550	[161]
$\eta^5\text{-CpW(CO)}_3(\text{MeCN})\text{CONHMe}$	Коричневый	164	1575	[161]
Mn(CO) ₄ (NH ₃)CONH ₂	—	—	1518, 1501	[162]
Mn(CO) ₃ (Ph ₃ P)(NH ₃)CONH ₂	Бледно-желтый	140	1520, 1508	[162]
Mn(CO) ₄ (MeNH ₂)CONHMe	—	75	1605	[163]
Mn(CO) ₄ (EtNH ₂)CONHET	—	105	—	[163]
Mn(CO) ₄ CON(<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄)	—	111—112	1693	[164]
Mn(CO) ₄ CON(<i>n</i> -Me ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -MeC ₆ H ₄)	—	119—120	1697	[164]
Mn(CO) ₄ CONPh(CHNPh)	—	118—119	1699	[164]
Mn(CO) ₄ CON(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -ClC ₆ H ₄)	—	122—125	1703	[164]
Mn(CO) ₄ CON (<i>n</i> -FC ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -FC ₆ H ₄)	—	115—116	1704	[164]
Mn(CO) ₄ (Ph ₃ P)CONH ₂	Светло-желтый	—	1605, 1580, 1553	[165]
Mn(CO) ₃ (Ph ₃ P) ₂ CONH ₂	Светло-желтый	—	—	[165]
Mn(CO) ₃ (Et ₃ P) ₂ CONH ₂	Светло-желтый	—	1600, 1572	[165]
Mn(CO) ₃ (bipy)CONH ₂	Оранжево-красный	—	1598, 1543	[165]
Mn(CO) ₃ (phen)CONH ₂	Оранжево-красный	—	1602, 1580, 1550	[165]
Mn(CO) ₃ (Ph ₃ P) ₂ CONHMe	Желтый	—	—	[166]
$\eta^5\text{-CpMn(CO)(NO)CONH}_2^*$	—	—	—	[167]
Me ₆ C ₆ Mn(CO) ₂ CONH ₂	Желтый	—	1546	[168]
Me ₆ C ₆ Mn(CO) ₂ CONHC ₆ H ₁₁	Желтый	—	1589	[168]
Re(CO) ₄ (MeNH ₂)CONHMe	Бесцветный	—	1610, 1511, 1486	[169]
Re(CO) ₄ (NH ₃)(CONH ₂)	Бесцветный	—	1640, 1618, 1497	[169]
<i>cis</i> -Re(CO) ₄ (Me ₂ CHNH ₂)CONHCHMe ₂	—	—	—	[170]
Re(CO) ₄ CON (<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄)	—	115—117	1696	[164]
Re(CO) ₄ CON (<i>n</i> -MeC ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -MeC ₆ H ₄)	—	119—121	1703	[164]
Re(CO) ₄ CONPh(CHNPh)	—	114—116	1708	[164]
Re(CO) ₄ CON (<i>n</i> -ClC ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -ClC ₆ H ₄)	—	180—182	1711	[164]
Re(CO) ₄ CON (<i>n</i> -FC ₆ H ₄)CHN (<i>n</i> -FC ₆ H ₄)	—	125—127	1709	[164]
CpFe(CO) ₂ CONH ₂	—	—	1593	[92]
CpFe(CO) ₂ CONHC ₆ H ₁₁	Желтый	116—117	1635	[171]
CpFe(CO) ₂ CONHMe	—	118	1625	[91]
CpFe(CO) ₂ CONHET	—	97	1622	[91]
CpFe(CO) ₂ CONHCHMe ₂	—	78—80	1620	[91]
CpFe(CO) ₂ CON(CH ₂) ₅	—	70	1560	[91]
CpFe(CO)(Ph ₃ P)CONHMe	—	114	1558	[91]

Таблица 3 (продолжение)

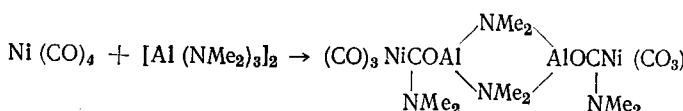
Соединение	Цвет	T. пл., °C	v (CO), см⁻¹	Ссылки
CpFe(CO) ₂ CONMe ₂	—	111–112	1545, 1530	[172]
CpFe(CO) ₂ CONEt ₂	—	75–76,5	1534	[172]
CpFe(CO) ₂ CONH ¹³ CMe ₃	Желтый	95–97	1633	[173]
CpFe(CO)(CNCMe ₃)CONHCMe ₃	Бледно-желтый	—	1609	[173]
Fe(CO) ₂ (Ph ₃ P) ₂ (Br)CONH ₂	—	—	1565, 1558, 1532	[174]
Ru(CO) ₂ (Ph ₃ P) ₂ (Cl)CONH ₂	—	—	1575, 1568, 1545	[174]
CpRu(CO)(Et ₃ P)CONH ₂	—	—	—	[175]
CpRu(CO)(Ph ₃ P)CONH ₂	—	—	—	[175]
CpRu(CO)(CNMe)CONH ₂	—	—	—	[175]
CpRu(CO) ₂ CONH ₂	—	—	—	[175]
CpRu(CO) ₄ CONHMe	—	—	1631	[92]
CpRu(CO) ₂ CONHC ₆ H ₁₁	—	—	1621	[92]
CpRu(CO) ₂ CONHBu ⁻ H	—	—	1626	[92]
CpRu(CO) ₂ CONHCMe ₂	—	—	1628	[92]
Os(CO) ₂ (Ph ₃ P) ₂ (Cl)CONH ₂	—	—	1575, 1530	[174]
Os(CO) ₂ [P(C ₆ H ₁₁) ₃] ₂ (Cl)CONH ₂	—	—	1567, 1529	[174]
Co(CO) ₃ (Ph ₃ P)CON(CH ₂) ₅	Желтый	—	1591	[176]
Co(CO) ₃ (Ph ₃ P)CON(Pr- <i>n</i>) ₂	Желтый	—	1598	[176]
Rh ₆ (CO) ₁₆ CONH(CHMe ₂)	—	—	1630	[104]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(Cl)CONHMe	Белый	—	1628	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(Cl)CONMe ₂	Белый	—	1598	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(Cl)CONMeEt	Белый	—	—	[177]
(MePh ₂ P) ₂ Pd(Cl)CONMe ₂	Желто-оранжевый	—	—	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pd(Cl)CONEt ₂	Белый	164	1590	[80]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CONMe ₂	Белый	—	1566	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(I)CONMe ₂	Бледно-оранжевый	—	1570	[177]
(Ph ₃ As) ₂ Pt(Cl)CONMe ₂	Белый	—	1585	[177]
(MePh ₂ P) ₂ Pt(Cl)CONMe ₂	Белый	—	1565	[177]
(Me ₂ PhP) ₂ Pt(Cl)CONMe ₂	Белый	—	—	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CONMeEt	Белый	—	—	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CONHMe	Белый	—	1600	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CONHET	Белый	—	1601	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CONEt ₂	Белый	237	1580	[80, 177]
(Ph ₃ As) ₂ Pt(Cl)CONEt ₂	Белый	—	—	[177]
(Ph ₃ As) ₂ Pt(Cl)CONHCHMe ₂	Белый	—	1616	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO)CONMe ₂	—	—	1580	[177]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CONEt ₂) ₂	—	134	—	[80]
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CONEt ₂) ₂ HgCONEt ₂	—	70	1690, 1650	[80]
[NH ₂ (CHMe ₂) ₂] ₂ [цикло-Pt(CO) ₂ Cl ₂ CON(CHMe ₂) ₂] ₂	—	—	—	[178]
[Ph ₃ P) ₂ Pt(NCMe)CONHMe][BF ₄] ₂	Бледно-желтый	183–185	—	[179]
(η-C ₅ Me ₅)Th(η ² -CONMe ₂)Cl	—	—	1546	[151]
(η-C ₅ Me ₅)Th(η ² -CONEt ₂)Cl	—	—	1516	[151]
(η-C ₅ Me ₅)Th(η ² -CONMe ₂)NMe ₂	—	—	1521	[151]
(η-C ₅ Me ₅)Th(η ² -CONMe ₂) ₂	—	—	1523	[151]
(η-C ₅ Me ₅)U(η ² -CONMe ₂)Cl	—	—	1559	[151]
(η-C ₅ Me ₅)U(η ² -CONEt ₂)Cl	—	—	1537	[151]
(η-C ₅ Me ₅)U(η ² -CONMe ₂)NMe ₂	—	—	1521	[151]
(η-C ₅ Me ₅)U(η ² -CONMe ₂) ₂	—	—	1529	[151]
(η-C ₅ Me ₅)U(η ² -CONEt ₂) ₂	—	—	1499	[151]

* Охарактеризован рентгеноструктурным методом.

При взаимодействии карбонила никеля с диметиламидом лития образуется карбамоильный комплекс никеля [157]:



Аналогичная реакция протекает и при взаимодействии карбонила никеля с [Al(NMe₂)₃]₂ [158] или Ti(NMe₂)₄ [159]:



В табл. 3 суммированы результаты по получению стабильных амидов металл-карбоновых кислот.

2. Исследование амидов МКК физико-химическими методами

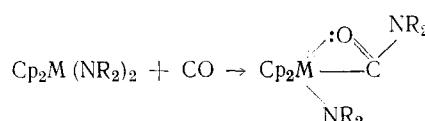
Одним из основных физико-химических методов, применяемых при изучении амидов МКК является метод ИК-спектроскопии. С помощью этого метода удается в большинстве случаев идентифицировать группы CO, NH хотя в ряде случаев идентификация частот колебаний карбонильной группы может быть затруднена из-за наложения широкой полосы деформационных колебаний группы NH [8]. Полосы карбонильной группы наблюдаются в довольно широком интервале и чувствительны к применяемому при съемке растворителю [163].

Для идентификации заместителей при атоме азота информативен метод ПМР (см., например, [147, 165, 179]). Этот метод с успехом применен и при изучении превращений карбамоильной группы в амидиновую [163]. С помощью ЯМР может быть идентифицирован и сигнал атома углерода карбамоильной группы, который в случае амидов кобальт-карбоновых кислот находится в довольно узком интервале δ 183–213 м. д. [180].

Для идентификации амидов металл-карбоновых кислот применяют и масс-спектрометрический метод (см., например, [168]).

Довольно долгое время работа, в которой методом рентгеноструктурного анализа была установлена структура комплекса Mn(CO)₄(MeNH₂)CONHMe [8], была единственным структурным исследованием. Однако в последнее время появились рентгеноструктурные данные о координации карбамоильной группы с другими металлами. Установлено, что карбамоильная группа может выступать и как монодентатный лиганд, например в *транс*-(Et₃P₂)Ni(I)CONEt₂ [181], и как бидентатный лиганд. В последнем случае атомы углерода и кислорода карбамоильной группы могут быть связаны с одним атомом металла, например в (η-C₅Me₅)₂Th(η²-CONEt₂)Cl [151], или выполнять функцию мостика между двумя атомами металла, как в HRu₃(CO)₁₀·CONMe₂ [182]. Авторы [151] отмечают, что при η²-координации связь C—O оказывается удлиненной по сравнению с обычной координацией этой группы с металлом. Сильное укорочение связи металл — кислород в случае комплекса урана по сравнению со связью уран — углерод авторы связывают с большим сродством урана к кислороду. В табл. 4 приведены данные по рентгеноструктурным исследованиям карбамоильных комплексов.

Понятно, что результаты рентгеноструктурного анализа поставили ряд проблем в этой области, которые могут быть решены с помощью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии. Действительно, с помощью ИК-спектров можно получить данные о способе координации карбамоильной группы. Более того, методом ЯМР, по-видимому, возможно оценить вклад той или иной структуры при проведении реакции, как это показано в работе [151]:



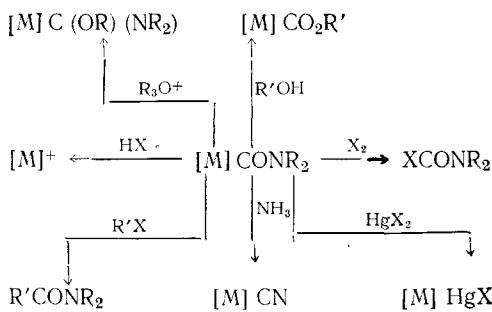
3. Реакции амидов МКК (карбамоилов)

Химические реакции карбамоильных комплексов переходных металлов рассмотрены в обзоре [8]:

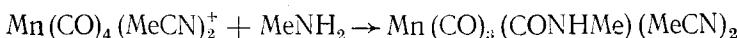
Таблица 4

Некоторые рентгеноструктурные данные амидов металл-карбоновых кислот

Соединение	Длина связей, Å				Угол ОСН, град.	Ссылки
	C=O	C—N	M—C	M—O		
Mn(CO) ₄ (MeNH ₂)CONHMe	1,251	1,345	2,072	—	121,2	[8]
η^5 -CpMn(CO)(NO)CONH ₂	1,222 (6)	1,346 (6)	2,026 (4)	—	119,4 (3)	[167]
η^5 -CpW(CO) ₂ (MeNH ₂)CONHMe	1,25 (3)	1,41 (3)	—	—	113 (2)	[161]
[NH ₂ (CHMe ₂) ₂][<i>cis</i> -PtCl ₂ (CO)CON(CHMe ₂) ₂]	1,36 (3)	1,30 (3)	1,96 (2)	—	118 (4)	[178]
<i>транс</i> -(Et ₃ P) ₂ Ni(I)CONEt ₂	1,237 (4)	1,359 (7)	1,882 (7)	—	120,7 (4)	[181]
(Et ₂ NH)Ni ₃ I ₂ (μ -CONEt ₂) ₄	1,260 (6)	1,343 (8)	1,887 (5)	2,045 (4)	118,7 (5)	[181]
HRu ₃ (CO) ₁₀ (μ -CONMe ₂)	1,287 (4)	1,340	2,098 (8)	2,100 (5)	115,2 (7)	[182]
Fe ₂ (CO) ₆ (μ -AsMe ₂)(μ -CONMe ₂)	1,26 (2)	1,35 (2)	2,00 (4)	2,00 (4)	115,9 (11)	[183]
[Fe(CO) ₄ (μ -CONMe ₂)] ₂ Ni	1,285 (3)	1,334 (3)	2,001 (2)	1,855 (1)	115,8 (2)	[156]
Fe(CO) ₃ CON(C ₆ H ₁₁)CPh \cdots CH \cdots CHPh	1,22 (1)	1,39 (1)	1,978 (7)	—	124,5 (6)	[152]
Mo(NO)(NCS) ₄ (η -CONMe ₂)	1,322 (7)	1,240 (10)	2,029	2,078	123,96	[184]
Th(η -C ₅ Me ₅) ₂ (Cl)(η^2 -CONEt ₂)	1,44 (3)	1,34 (2)	2,418 (20)	2,460 (16)	108,9	[151]
U(η -C ₅ Me ₅) ₂ (η^2 -CONEt ₂) ₂	1,273	1,321	2,405 (8)	2,370 (5)	120,2	[151]

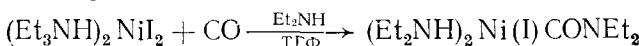


Термическая стабильность изоструктурных карбамоилов железа, рутения и осмия изучена в работе [184]. Авторы показали, что стабильность этих соединений возрастает в ряду $Fe < Ru < Os$. Следует указать и на работу [185], в которой исследовано взаимодействие катионного комплекса марганца с аминами:



Любопытно, что при большей продолжительности реакции образуется амидиновый комплекс $(CO)_4MnC(R'NMeCNHR)$; протекание такой реакции зависит от природы амина.

Недавно получен сравнительно стабильный активный в реакции карбонилирования карбамоильный комплекс никеля [186]:



При дальнейшем воздействии CO и Et₂NH на это соединение предполагается образование нестабильного *бис*-карбамоильного комплекса никеля.

Другие вопросы, связанные с образованием и химическими реакциями карбамоильных комплексов (амидов металла-карбоновых кислот), рассмотрены в обзорных работах [187–189] (см. ссылки там); в последней работе помимо этого рассмотрены некоторые аспекты образования алcoxикарбонильных комплексов (эфиров металла-карбоновых кислот).

* * *

Как видно из настоящего обзора, металл-карбоновые кислоты и их производные представляют довольно обширный класс металлогорганических соединений. Интерес к синтезу этих комплексов возрастает еще больше в связи с успехами, достигнутыми в области фиксации диоксида углерода в присутствии соединений переходных металлов. Одной из задач настоящего обзора была попытка по возможности показать связь между этими двумя направлениями современной координационной химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломников И. С., Григорян М. Х. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 603.
2. Станкевич И. В., Лысяк Т. В., Александров Г. Г., Коломников И. С. Журн. структ. химии, 1978, т. 19, с. 908.
3. Eisenberg R., Hendriksen D. E. Adv. in Catalysis, 1979, v. 28, p. 79.
4. Qian Y., Xu M., Jin P. Иоуцэн хуасюэ. Org. Chem., 1984, № 3, p. 181.
5. Dirk W., Dinius E., Sieler J. Z. Chem., 1983, B, 23, S. 237.
6. Лапидус А. Л., Ян Юн Бин. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 111.
7. Comprehensive Organometallic Chemistry//Ed. Wilkinson G. v. 8. Oxford et al.: Pergamon Press, 1984.
8. Angelici R. J. Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 335.
9. Falbe J. Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1970.
10. Sheldon R. A. Chemicals from Synthetic Gas. Dordrecht, (Holland): D. Reidel, 1983.
11. Milstein D., Huckabee J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6150.

12. Шуляковский Г. М., Нырков А. Н., Темкин О. Н., Павлюк В. В., Хоркин А. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 618.
13. Cavinato G., Toniobo L., Botteghis C., Gladiali S. J. Organometal. Chem. 1982, v. 229, p. 93.
14. Alper H., Hartstock F. W., Despeyroux B., Kusumi T., Kakisawa H., Nagai Y., Kawakami Y., Sato T. Chem. Commun., 1984, p. 906.
15. Anstock M., Taube D., Grocs D. C., Ford P. C. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 3696.
16. Fracalanci F., Cardano A., Abis L., Foa M. J. Organometal. Chem., 1983, v. 251, p. C5.
17. Vol'pin M. E., Kolomnikov I. S. Pure Appl. Chem., 1973, v. 33, p. 567.
18. Saegusa T., Tsuda T., Nishijima K. Tetrahedron Letters, 1967, p. 4255.
19. Fenton D. M., Steinwand P. S. Platinum Metals Rev., 1969, v. 13, p. 43.
20. Fenton D. M., Steinward P. S. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 701.
21. Dobjinski E. D., Angelici R. J. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 59.
22. Inoue T., Tsutsumi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 2122.
23. Vasiliev Yu. B., Bagotzki V. S., Osetrova N. V., Michailova A. A. J. Electroanal. Chem., 1985, v. 189, p. 311.
24. Pearce D. J., Pletcher D. Ibid., 1986, v. 197, p. 317.
25. Vol'pin M. E., Kolomnikov I. S. In: Organometallic Reactions v. 5./Eds. Becker E. I., Tsutsui M. N. Y. et al.: Wiley-Interscience, 1975, p. 313.
26. Yoshida T., Ueda Y., Otsuka S. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3941.
27. Kang H., Mandlin C. H., Cole T., Sleger W., Cann K., Pettit R. Ibid., 1977, v. 99, p. 8323.
28. Laine R. M., Rinker R. G., Ford P. C. Ibid., 1977, v. 99, p. 252.
29. Chang C. H., Hendriksen D. E., Eisenberg R. Ibid., 1977, v. 99, p. 2791.
30. Ford P. C. Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 31.
31. Ungermann Ch. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5922.
32. Muetterties E. L. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1841.
33. Schöllkopf V., Gerhart F. Angew. Chem., 1966, B. 78, S. 675.
34. Martin W. E., Farona M. F. J. Organometal. Chem., 1981, v. 206, p. 393.
35. Rosenberg B., Vancamp L., Trosko J. E., Vansour V. H. Nature, 1969, v. 222, p. 385.
36. Deeming A. J., Shaw B. L. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 443.
37. Джаяэд Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981.
38. Коломников И. С., Куклев В. П., Корешков Ю. Д., Мосин В. А., Вольпин М. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2371.
39. Appleton T. G., Bennet M. A. J. Organometal. Chem., 1973, v. 55, p. C88.
40. Michelin R. A., Napoli M., Ros R. Ibid., 1979, v. 175, p. 239.
41. Catellani M., Halpern J. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 566.
42. Casey C. P., Andrews M. A., Rinz J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 741.
43. Sweet J. R., Graham W. A. Organometallics, 1982, v. 1, p. 982.
44. Лобанова Н. А., Зданович В. И., Колобова Н. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 691.
45. Bartolos-Penna C. F., Gilchrist A. B., Button D. Organometallics, 1983, v. 2, p. 1265.
46. Raebuch B. R., Holus F., Oberdorfer F. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 479.
47. Beck W., Raab K., Nagel U., Steimann M. Ibid., 1982, B. 94, S. 556.
48. Grice N., Kao S. C., Pettit R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1627.
49. Harkness A. C., Halpern J. Ibid., 1961, v. 83, p. 1258.
50. Nakamura S., Halpern J. Ibid., 1961, v. 83, p. 4102.
51. Русаков С. Л., Лысяк Т. В., Харитонов Ю. Я., Коломников И. С. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 566.
52. Yerby J. B., Peters E. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 313.
53. Dahrenbourg D. J., Dahrenbourg M. Y., Walker N., Froelich J. A., Barros H. L. C. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1401.
54. Kruze A. E., Angelici R. J. Ibid., 1982, v. 21, p. 1275.
55. Clark H. C., Jacobs W. J. Ibid., 1970, v. 9, p. 1229.
56. Dahrenbourg D. J., Froelich J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4726.
57. Dahrenbourg D. J., Froelich J. A. Ibid., 1977, v. 99, p. 5940.
58. Schrauzer G. N. Acc. Chem. Res., 1968, v. 1, p. 97.
59. Bercaw J. E., Goh L. Y., Halpern J. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 81, p. 6534.
60. Лысяк Т. В., Джаяэд Я., Русаков С. Л., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я. XIV Всесоюз. Чугаевское совещание по химии компл. соед. Тез. докл. Иваново, 1981, с. 464.
61. Лысяк Т. В., Русаков С. Л. IV Всесоюз. совещание по химии коорд. соед. марганца, кобальта и никеля. Тез. докл. Тбилиси, 1983, с. 91.
62. Лысяк Т. В., Харитонов Ю. Я., Коломников И. С. XII Всесоюз. Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М., 1982, с. 29.
63. Лысяк Т. В., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 183.
64. James B. R., Rempel G. L. Chem. Commun., 1967, p. 158.
65. Hui K. Y., Shaw L. J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. 262.
66. Коломников И. С., Степновска Г., Тырлик С., Вольпин М. Е. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1652.
67. Ellis J. D., Green M., Sykes A. G. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 1724.
68. Felkin H., Knowles R. J. J. Organometal. Chem., 1972, v. 37, p. C14.
69. Floriani C., Fachinetti G. Chem. Commun., 1974, p. 615.

70. Fochinetti G., Florian C., Zanazzi P. F. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7405.
71. Лысяк Т. В., Григорян М. Х., Меликян Р. А., Коломников И. С. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1436.
72. Forschner T., Menard K., Cutler A. Chem. Commun., 1984, p. 121.
73. Джаяэд Я., Лысяк Т. В., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 1432.
74. Джаяэд Я., Лысяк Т. В., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я. XIV Всесоюз. Чуваевское совещание по химии компл. соед. Тез. докл. Иваново, 1981, с. 564.
75. Шилов А. Е., Сальникова Е. П., Хруш А. П. Кинетика и катализ, 1980, т. 1, с. 278.
76. Bodnar T., Coman E., Menard K., Cutler A. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 1275.
77. Лапидус А. Л., Савельев М. М. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 926.
78. John R., Johnson B. F. G., Lewis J., Wong K. C. J. Organometal. Chem., 1979, v. 169, p. C23.
79. Eady C. R., Guy J. J., Johnson B. F. G., Lewis J., Malatesta M. C., Scheldrick G. Chem. Commun., 1976, p. 602.
80. Соколов В. И., Сулейманов Г. З., Мусаев А. А., Рейтов С. А. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1980, с. 2093.
81. Sokolov V. I., Reutov O. A. Coord. Chem. Rev., 1978, v. 27, p. 89.
82. Коломников И. С., Степновска Г., Тырлик С., Волынин М. Е. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1743.
83. Schoeller W., Schrauth W., Essers W. Ber., 1913, B. 46, S. 2864.
84. Paulik F. E., Dessim R. E. Chem. Ind., 1962, p. 1650.
85. King R. B., Bisnette M. B., Fronzaglia A. J. Organometal. Chem., 1966, v. 5, p. 341.
86. Kruck T., Noack M. Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 1693.
87. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Краснослободская Л. Л. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1970, с. 860.
88. King R. B., Bisnette M. B., Fronzaglia A. J. Organometal. Chem., 1965, v. 4, p. 256.
89. Kruck T., Höftler M., Noack M. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 1153.
90. Brodie A. M., Hulley G., Johnson B. F. G., Lewis J. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 201.
91. Busetto L., Angelici R. J. Inorg. Chim. Acta, 1968, v. 2, p. 391.
92. Kruse A. E., Angelici R. J. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 231.
93. Hieber W., Frey V., John P. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 1961.
94. Braga D., Johnson B. F. G., Lewis J., McPartlin M., Nelson W. J. H., Nicholls J. N., Vargas M. D. Chem. Commun., 1982, p. 966.
95. Hieber W., Duhatsh H. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 1744.
96. Heck R. F. J. Organometal. Chem., 1964, v. 2, p. 195.
97. Costa G., Mestroni G., Pellizer G. Ibid., 1968, v. 11, p. 333.
98. Costa G., Mestroni G. Tetrahedron Letters, 1967, p. 1783.
99. Costa G., Mestroni G., Pellizer G. J. Organometal. Chem., 1968, v. 15, p. 187.
100. Deganello C., Ugagliati P., Crociani B., Bellucco U. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 2726.
101. Hieber W., Frey V. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 2614.
102. Werner K., Beck W. Ibid., 1972, B. 105, S. 3947.
103. Chini P. Pure Appl. Chem., 1970, v. 23, p. 489.
104. Hughes R. P. In: Comprehensive Organometallic Chemistry. v. 5./Ed. Wilkinson G., Oxford et al.: Pergamon Press, 1981, p. 277.
105. Malatesta L., Caglio G. J. Chem. Soc., 1965, p. 6974.
106. Malatesta L., Angolleita M., Caglio G. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 1836.
107. Fraser P. J., Popov W. R., Stone F. G. A. J. Organometal. Chem., 1974, v. 66, p. 155.
108. Malatesta L., Angolleita M., Gaglio G. Ibid., 1977, v. 129, p. 117.
109. Deeming A. J., Shaw B. L. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 3356.
110. Herskovitz T., Harlow R. L., Kinney J. B. Chem. Commun., 1980, p. 813.
111. Ibekwe S. D., Taylor K. A. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 1.
112. Garlaschelli L., Martinengo S., Chini P., Canziani F., Bau R. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. 379.
113. Otsuka S., Nakamura A., Yoshida T., Naruto M., Ataka K. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3180.
114. Rivetti F., Romano U. J. Organometal. Chem., 1978, v. 154, p. 323.
115. Жир-Лебедь Л. Н., Мехрякова Н. Г., Голодов В. А., Темкин О. Н. Журн. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2297.
116. Fitton P., Johnson M. P., Mc'Keon J. E. Chem. Commun., 1968, p. 6.
117. Beck W., Werner K. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 2901.
118. Menigetti G., Boneti F., Banditelli G. Synt. Inorg. Metallorg. Chem., 1973, v. 3, p. 415.
119. Barlex D. M., Kemmitt R. D. W., Littlscott G. L. Chem. Commun., 1969, p. 613.
120. Barlex D. M., Kemmitt R. D. W. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1436.
121. Clark H. C., Dixon K. R., Jacobs W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1346.
122. Cherwinski W., Clark H. C. Canad. J. Chem., 1969, v. 41, p. 2665.
123. Shiba C. F., Waddell W. H. J. Organometal. Chem., 1983, v. 241, p. 119.
124. Cherwinski W. J., Clark H. C. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2263.
125. Джаяэд Я., Лысяк Т. В., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 1431.
126. Vitagliano A., Paiaro G. J. Organometal. Chem., 1973, v. 49, p. C49.
127. Byrd J. E., Halpern J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1634.
128. Bryndza H. E., Kretchmar S. A., Tulip T. H. Chem. Commun., 1985, p. 977.
129. Bryndza H. E., Calabrese J. C. Organometallics, 1984, v. 3, p. 1603.

130. Foyos J., Dobrynski E., Angelici R. J., Clardy J. J. Organometal. Chem., 1973, v. 59, p. C33.
131. Suggs J. W., Pearson G. D. N. Tetrahedron Letters., 1980, v. 21, p. 3853.
132. Casey C. P., Andrews M. A., McAlister D. R., Rinz J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1927.
133. Vaugh G. D., Gladysz J. A. Ibid., 1981, v. 103, p. 5608.
134. Коломников И. С., Новоторцев В. М., Лысяк Т. В., Григорян М. Х., Калинников В. Т., Лоджевский В. Л. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 1759.
135. Нифедов В. И., Коломников И. С., Порай-Кошиц М. А., Захарова И. А., Кузьмина Н. И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, с. 423.
136. Mack T. G. W., Trotter J. J. Chem. Soc., 1962, p. 3243.
137. Bellon P. L., Manassero M., Porta F., Sansoni M. J. Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. 139.
138. Albano P., Bellon P. L., Sansoni M. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 298.
139. Giani G., Sironi A., Chini P., Marlinengo S. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. C37.
140. Brunner H., Eschmidt E. Ibid., 1973, v. 50, p. 219.
141. Hidai M., Kokuka M., Ushida Y. Ibid., 1973, v. 52, p. 431.
142. Brink R. W., Angelici R. J. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1062.
143. Clark U. C., Dixon K. R., Jacobs W. J. Chem Commun., 1968, p. 548.
144. Dombek B. D., Angelici R. J. J. Organometal. Chem., 1977, v. 134, p. 203.
145. Dombek B. D., Angelici R. J. J. Catal., 1977, v. 48, p. 433.
146. Angelici R. J., Christian P. A., Dombek B. D., Pfeffer G. A. J. Organometal. Chem., 1974, v. 67, p. 287.
147. Sacco A., Ganniccaro P., Vasapollo G. Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 95, p. 125.
148. Fukuoka S., Chono M., Kohno M. Chem. Commun., 1984, p. 399.
149. Drew D., Dahrensborg D. J., Dahrensborg M. Y. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1579.
150. Treichel P. M., Knebel W. J., Hess R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5424.
151. Fagan P. J., Manzrigues J. M., Vollmer S. H., Day C. S., Day V. W., Marks T. Y. Ibid., 1981, v. 103, p. 2206.
152. Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Rybin L. W., Gubenko N. T., Bokii N. G., Butsanov A. S., Struchkov Ju. T. J. Organometal. Chem., 1978, v. 149, p. 177.
153. Несмейнов А. Н., Рыбин Л. В., Штельцер Н. А., Рыбинская М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1607.
154. Rybin L. V., Steltser D. A., Garbuzova L. A., Lockshin B. V., Rybinskaya M. I. J. Organometal. Chem., 1984, v. 265, p. 295.
155. Petz W. Ibid., 1975, v. 90, p. 223.
156. Petz W., Kruger C., Goddard R. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 3413.
157. Fukuoka S., Ryang M., Tsutsumi Sh. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2973.
158. Petz W. J. Organometal. Chem., 1973, v. 55, p. C42.
159. Petz W. Ibid., 1974, v. 72, p. 369.
160. Petz W., Angelici R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3799.
161. Adams R. D., Chodosh D. F., Golembeski N. M. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 266.
162. Behrens H., Lindner F., Maertens D., Wild P., Lampe R. J. J. Organometal. Chem., 1972, v. 34, p. 367.
163. Angelici R. J., Denton D. L. Inorg. Chim. Acta, 1968, v. 2, p. 3.
164. Abel E. W., Skittrall S. J. J. Organometal. Chem., 1980, v. 185, p. 391.
165. Behrens H., Lampe R.-J., Merbach P., Moll M. Ibid., 1978, v. 159, p. 201.
166. Angelici R. J., Brink R. W. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1067.
167. Messer D., Landgraf G., Behrens H. J. Organometal. Chem., 1979, v. 172, p. 349.
168. Angelici R. J., Blacik L. J. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1754.
169. Behrens H., Lindner E., Pässler P. Z. anorg. allgem. Chem., 1969, B. 365, S. 137.
170. Angelici R. J., Kruse A. E. J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, p. 461.
171. Jetz W., Angelici R. J. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1960.
172. King R. B. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1918.
173. Jetz W., Angelici R. J. J. Organometal. Chem., 1972, v. 35, p. C37.
174. Jungbauer A., Behrens H. Z. Naturforsch., 1979, B. 348, S. 1641.
175. Behrens H., Jungbauer A. Ibid., 1979, B. 348, S. 1477.
176. Palagyi J., Marko L. J. Organometal. Chem., 1969, v. 17, p. 453.
177. Green Ch. R., Angelici R. J. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2095.
178. Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Pelizzi G. Ibid., 1979, v. 18, p. 1165.
179. Knebel W. J., Treichel P. M. Chem. Commun., 1971, p. 516.
180. Formanek R. J. Inorg. Chim. Acta, 1983, v. 76, p. 1.
181. Hoberg H., Fananas F. J., Angermann K., Krüger C., Romao M. J. J. Organometal. Chem., 1985, v. 281, p. 379.
182. Szostak R., Strouse C. E., Kaesz H. D. Ibid., 1980, v. 191, p. 243.
183. Keller E., Trenkle A., Vahrenkamp H. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 441.
184. Muller A., Ulrich S., Werner E. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 32, p. L65.
185. Sawai T., Angelici R. J. J. Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. 91.
186. Hoberg H., Fananas F. J. Angew. Chem., 1985, B. 97, S. 320.
187. Behrens H. Adv. Organometal. Chem., 1980, v. 18, p. 2.
188. См. [7], p. 174.
189. Кукушкин Ю. Н. Коорд. химия, 1986, т. 12, с. 147.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева