

УДК 547.1'13

**КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
КАРБЕНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Антонова А. Б., Иогансон А. А.

Рассмотрены методы получения, строение, физико-химические свойства и реакционная способность комплексов переходных металлов, содержащих непредельные карбеновые лиганды: винилидены, алленилидены, гетерокумуленилидены. Особое внимание удалено гетерометаллическим соединениям. Обсуждены перспективы развития химии комплексов непредельных карбенов и их использования в органическом и металлоорганическом синтезе.

Библиография — 280 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1197
II. Типы координации непредельных карбенов с атомами металлов. Структурные и спектральные характеристики комплексов	1198
III. Синтез комплексов непредельных карбенов	1203
IV. Реакционная способность комплексов	1214
V. Перспективы использования комплексов непредельных карбенов	1221

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия комплексов непредельных карбенов (КНК) — это новая область, которая возникла на стыке металлоорганической, координационной и органической химии и интенсивно развивается в последнее десятилетие.

К непредельным карбенам (НК) относятся ненасыщенные частицы с неподеленной парой электронов на *sp*-гибридизованном атоме углерода C_α и двойной связью $C_\alpha=C_\beta$: винилиден(этенилиден) $:C=CH_2$, его гомологи $:C=CHR$ и $:C=CRR'$, алленилидены (пропадиенилидены) $:C=C=CR_2$, кетенилиден $:C=C=O$ и другие гетерокумуленилидены $:C=C=S$, $:C=C=C=O$. Участие НК в органических реакциях освещено в обзорах Станга [1—3].

Неустойчивые в свободном состоянии НК могут быть стабилизированы в результате координации с атомами переходных металлов V—VIII групп в низких степенях окисления. Первый структурно охарактеризованный комплекс $(CO)_8Fe_2(\mu-C=CPh_2)$ был получен в 1966 г. Понсоном и Багга [4] с выходом 3% взаимодействием дифенилкетена с карбонилом железа. После открытия в 1974—1978 гг. возможности образования КНК из ацетиленов и металлкарбонильных комплексов [5—7], а также из π -ацетиленовых [8] и σ -алкинильных [9] комплексов были разработаны простые общие методы синтеза, сделавшие КНК вполне доступными соединениями. Это стимулировало быстрое развитие их химии.

К 1983 г., согласно обзору Брюса [10], было известно около 150 устойчивых КНК, в молекулах которых винилиденовые, аллениленовые и гетерокумуленениленовые лиганды связаны с одним или несколькими одинаковыми или разными атомами металлов: Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ni. За последние 6 лет число таких комплексов утроилось. Синтезированы первые КНК, содержащие Pt [11—13], Pd [14], Ir [15], Ta [16]. Обнаружен новый тип связывания НК в биядерных комплексах — боковая мостиковая η^1,η^2 -координация [17—19].

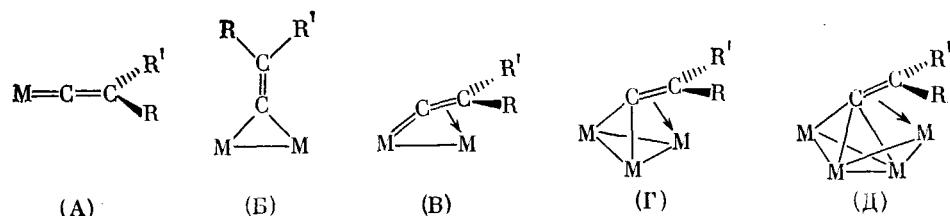
Особый интерес представляют гетерометаллические КНК, первый представитель которых — $\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{MnRe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ — был получен в 1978 г. [20]. Различными методами были синтезированы такие экзотические кластерные КНК, как $\text{CpNiRu}_3(\mu_4\text{-C}=\text{CHR})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9$ [21, 22], $\text{CpWOS}_3(\mu\text{-C}=\text{CHC}_6\text{H}_5\text{Me})(\mu\text{-H})(\mu\text{-O})(\text{CO})_9$ [23], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_2\text{Ru}_3\cdot(\mu_3\text{-C}=\text{CHBu}-\text{трет})(\text{CO})_9$ [24]. Недавно на основе применения принципа изолобальности Р. Хоффманна [25] был найден общий подход к синтезу би- и полиядерных комплексов, при котором в качестве «строительных блоков» используются моноядерные и биядерные КНК (см. гл. IV, раздел 2). Это позволяет получать соединения, содержащие атомы двух и трех разных переходных металлов, в том числе платиновых, в заданных комбинациях и соотношениях. Гетерометаллические КНК могут найти применение в гомогенном и гетерогенном катализе. Перспективно их использование для создания новых полиметаллических материалов (порошков, покрытий и др.), необходимых для различных областей современной техники.

В настоящее время КНК выделились в особый класс металлоорганических соединений с необычными электронным строением и реакционной способностью. Легкость образования КНК из самых различных источников и многообразие их превращений позволяют предположить, что они могут быть активными интермедиатами во многих катализитических реакциях, идущих с участием атомов переходных металлов. Появились первые примеры непосредственного использования КНК в качестве катализаторов процессов органического синтеза и в стехиометрических реакциях, ведущих к ценным и труднодоступным органическим веществам.

В данном обзоре основное внимание уделено исследованиям, выполненным за последние 5 лет; ссылки на работы, опубликованные до 1982 гг., приведены в исчерпывающем обзоре [10].

II. ТИПЫ КООРДИНАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБЕНОВ С АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ. СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ

В отличие от карбенов $:\text{CR}_2$ и $:\text{CRX}$ ($\text{R}=\text{H, Alk, Ar; X=Hal, OR, NR}_2$ и др.), образующих связи только с одним или двумя атомами металлов [26—30], для винилиденов известно пять типов координации:

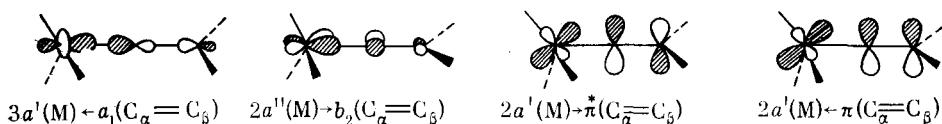


Для кумуленилиденовых комплексов в настоящее время известны координационные типы (A) — (Г).

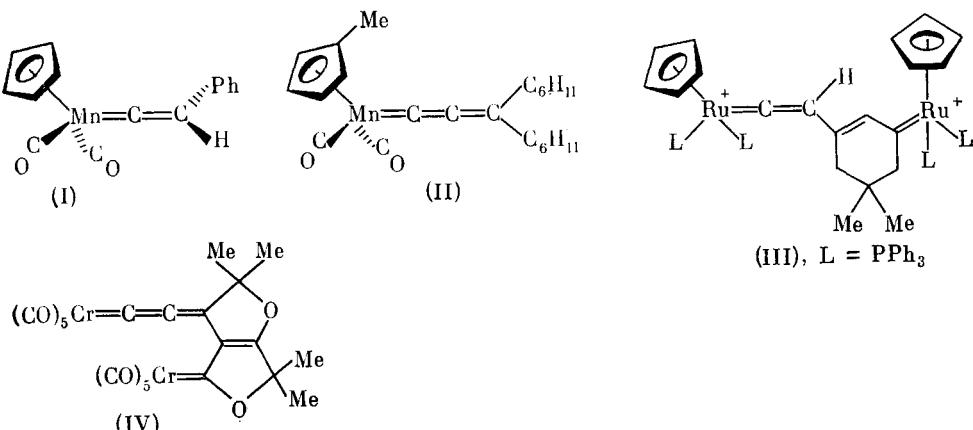
Детальный анализ природы связывания НК с атомами металлов проведен только для простейшего из них — винилидена $:\text{C}=\text{CH}_2$. В образовании связей с металлом участвуют заполненные a_1 - и π -МО и вакантные b_2 - и π^* -МО винилидена [31—33]. Характер связывания других, изолобальных винилидену НК с атомами металлов, по-видимому, аналогичен.

Винилиденовые комплексы (ВК) и алленилиденовые комплексы (АК) типа (А) содержат линейную металлалленовую $\text{M}=\text{C}=\text{C}$ или металакумуленовую $\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ систему. σ -Связь $\text{M}-\text{C}_\alpha$ в них осуществляется в результате перекрывания a_1 -ВЗМО лиганда с $3a'$ -НВМО металлического фрагмента. π -Компонента связи $\text{M}-\text{C}_\alpha$ образуется путем обратного переноса электронной плотности с заполненных $2a''$ - и $2a'$ -МО

орбиталей металла на вакантные b_2 - и π^* -МО лиганда. В итоге связь $M-C_\alpha$ должна иметь характер, промежуточный между двойной и тройной связью.



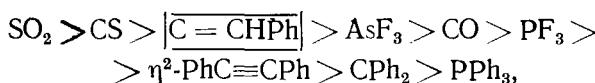
Действительно, в молекулах ВК [10, 15, 34—48] и АК [49—53], исследованных методом РСА, найдены очень короткие расстояния $M-C_{\alpha}$,



Длины связей $Mn=C_\alpha$ в винилиденовых производных цимантрена ($1,68(2)$ Å в комплексе (I) [6, 34], $1,79(2)$ Å в $(C_5H_4Me)(CO)_2 \cdot Mn=C=CMe_2$ [54] и $1,75(2)$ Å в $Cp(CO)_2Mn=C=CHC_6H_4CBr=CH_2$ [45]) и в алленилиденовом комплексе (II) ($1,806$ Å [51]) меньше, чем в диметилкарбеновом соединении $Cp(CO)_2Mn=CMe_2$ ($1,872$ Å [55]), и приближаются к длине тройной связи $Mn \equiv C$ ($1,665$ Å) в карбиновом комплексе $[Cp(CO)_2Mn \equiv C—CH=CPh_2]^+$ [56]. Расстояния $Ru=C$ в $Cp(PMe_3)_2Ru=C=C=CPh_2$ ($1,884(5)$ Å) [52] и $Ru=C$ (винилиден) ($1,83$ Å) в биметаллическом комплексе (III) [48] короче, чем расстояние $Ru=C$ (карбен) ($1,93$ Å) в (III). В фурофурандиилиденовом комплексе (IV) расстояния $Cr=C$ (алленилиден) и $Cr=C$ (карбен) равны соответственно $1,913(7)$ и $1,973(6)$ Å [50].

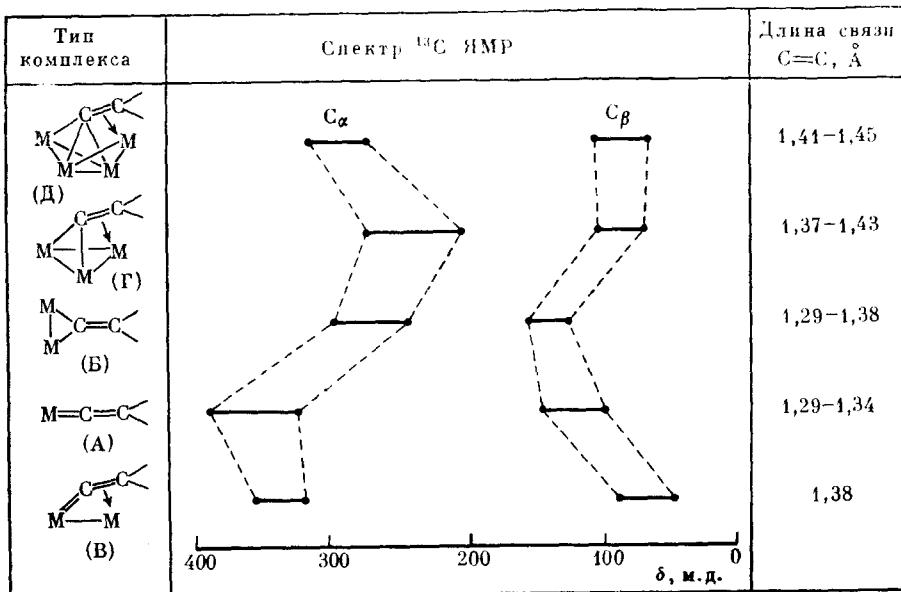
Согласно расчетам МО [31, 32], в комплексах типа (A) более выгодна горизонтальная конформация винилидена и вертикальная — алленилдена. Именно такие конформации установлены методом РСА в большинстве молекул, например в (I) и (II). Однако барьер вращения вокруг связи $M-C_\alpha$ невелик (~ 4 ккал/моль) [32]. Поэтому в спектрах ЯМР комплексов типа (A) с концевой группой $=CR_2$ ($R=H$ или Alk) часто наблюдается магнитная эквивалентность заместителей R [8, 57, 58]. Вертикальная конформация фенилвинилидена обнаружена в кристаллической структуре $Cp[P(OMe)_3]_2(Br)Mo=C=CHPh$ [36].

Из-за наличия двух доступных для связывания с металлом вакантных орбиталей винилидены являются одними из самых сильных π-акцепторов. На основании анализа ИК-спектров комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnL}$ установлен ряд убывания электроноакцепторных свойств L:



согласно которому винилиденовый лиганд $C=CHPh$ по своей акцепторной способности значительно превосходит карбены и π -ацетилены [7].

В винилиденовых комплексах НВМО в основном сосредоточена на атоме C_{α} , а ВЗМО — на C_{β} [32]. В соответствии с этим при реакциях



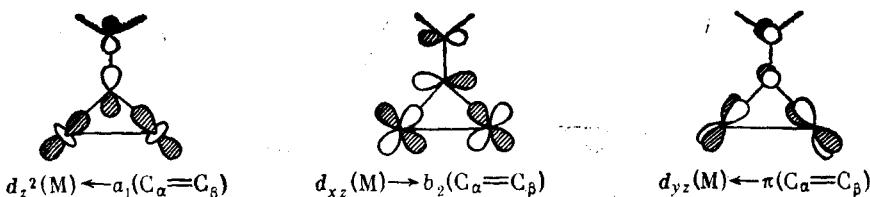
Характеристики винилиденовых лигандов

ВК атака нуклеофила направлена по атому C_α , а электрофилов — по C_β . В алленилиденовых комплексах имеются два электрофильных центра — C_α и C_β — и один нуклеофильный — атом C_β . Благодаря наличию электрофильного центра электрохимическое восстановление комплекса (I) идет значительно легче ($E_{\text{h}} = -1,99$ В) [59], чем восстановление изоэлектронных ему комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnL}$ ($\text{L} = \text{CO}$: $E_{\text{h}} = -2,70$ В; $\text{L} = \eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh}$: $E_{\text{h}} = -2,38$ В) [60].

С пониженной электронной плотностью на атоме C_α согласуется наличие в спектрах ЯМР ^{13}C комплексов типа (А) сигнала в очень слабом поле: δ 320–390 м. д. для ВК (рисунок), δ 250–380 м. д. для АК и даже δ 440,6 м. д. в спектре $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ [61]. Химические сдвиги C_β находятся в интервале δ 100–145 м. д. для ВК и 140–190 м. д. для АК.

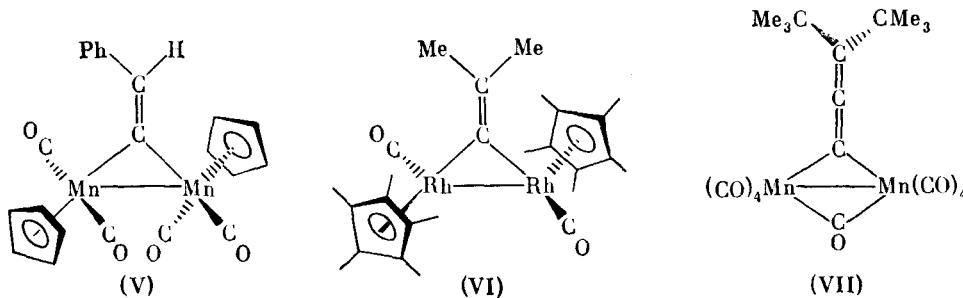
Длина связи $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ в винилиденовых комплексах типа (А) (1,30–1,38 Å) мало отличается от длины связи $\text{C}=\text{C}$ в олефинах, тогда как в алленилиденовых комплексах она несколько короче ($\sim 1,25$ Å). В ИК-спектрах частоты $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ винилиденовых лигандов находятся при 1690–1590 cm^{-1} , а частоты $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ алленилиденовых лигандов — при 1940–1900 cm^{-1} [62].

В комплексах типа (Б), где мостиковый непредельный карбеновый лиганд симметрично связан с двумя атомами металла, имеются две σ -связи $\text{M}-\text{C}_\alpha$, которые образуются в результате перекрывания a_1 - и b_2 -МО лиганда с МО металлических фрагментов, состоящими в основном из d_{z^2} - и d_{xz} -АО атомов металла.



Оптимальное перекрывание достигается, когда b_2 -МО лиганда расположена параллельно оси связи металл — металл. Это приводит к образованию в μ -винилиденовых комплексах плоской метилендиметаллацикло-

пропановой системы. Коллинейность металлоцикла и фрагмента =CRR' установлена при рентгеноструктурном исследовании большого числа ВК типа (Б) [10, 12, 13, 23, 63—76], например в комплексах (V) [6, 76] и (VI) [65]. В μ -алленилиденовых комплексах $[(CO)_5W]_2(\mu-C=C=CPh_2)$ [77] и (VII) [78] заместители у атома C₇ находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости металлоцикла.

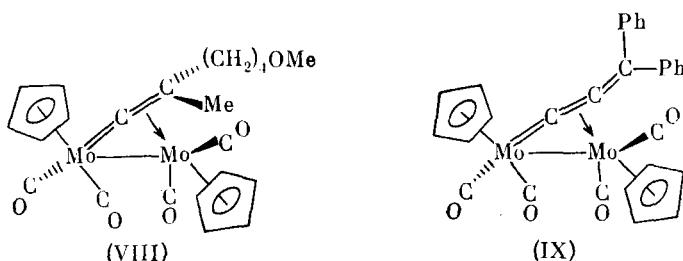


В комплексах типа (Б) возможно частичное сопряжение связей $M-C_\alpha$ и $C_\alpha=C_\beta$ в результате перекрывания π - и π^* -МО лиганда с подходящими по симметрии MO металлсодержащих фрагментов, степень которого должна зависеть от донорно-акцепторных особенностей последних. Действительно, в μ -винилиденовых комплексах связи $M-C_\alpha$ оказываются заметно прочнее [79], чем в родственных соединениях с лигандами μ -CR₂ или μ -CRX, для которых такое сопряжение невозможно [28, 80, 81].

В НКН типа (Б) на атоме C_α , по-видимому, находится большая электронная плотность, чем на атоме C_α в моноядерных соединениях типа (А). На это указывает заметное смещение сигнала C_α в спектрах ЯМР ^{13}C комплексов типа (Б) в сильное поле (δ 240—290 м. д.) (см. рисунок). Результаты полярографического изучения свидетельствуют об уменьшении электрофильности мостикового атома углерода в комплексе (V) по сравнению с атомом C_α терминального винилиденового лиганда в комплексе (I): первая стадия восстановления (V) ($2e, E_{\text{red}} = -1,81$ В) соответствует гомолитическому расщеплению связи $\text{Mn}-\text{Mn}$, и лишь на второй стадии ($1e, E_{\text{red}} = -2,23$ В) расщепляется одна из связей $\text{Mn}-\text{C}_\alpha$ [59].

В отличие от КНК типов (А) и (Б), где лиганд подает на атомы металла два электрона, в комплексах типов (В)–(Д) в связывании с атомами металлов участвуют неподеленная пара электронов атома C_{α} и π -система связи $C_{\alpha}=C_{\beta}$, и, таким образом, НК становится донором четырех электронов.

В недавно синтезированных соединениях типа (В) с боковой η^1,η^2 -координацией НК [17–19], например, в комплексах (VIII) и (IX)



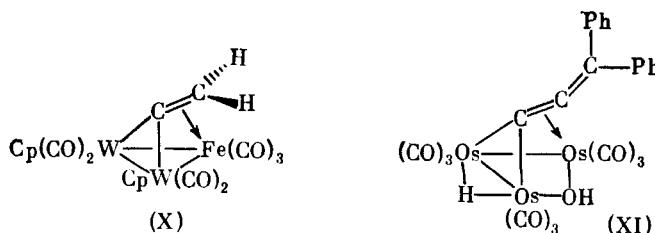
атом C_α связан с одним из атомов металла двойной связью, подобной связи $M=C_\alpha$ в моноядерных КНК типа (A). Связь НК со вторым атомом металла осуществляется в результате перекрывания π - и π^* -МО связи $C_\alpha=C_\beta$ с d -орбитальями металла.



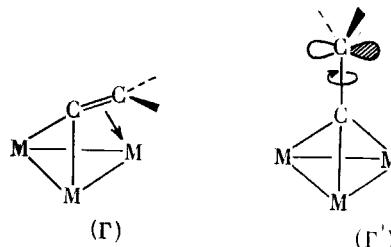
С такой картиной связывания хорошо согласуются данные спектров ЯМР ^{13}C комплексов типа (B): химический сдвиг C_α находится в очень слабом поле (δ 320—340 м. д.), а химический сдвиг C_β вследствие переноса электронов со второго атома М на π^* -МО связи $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ смещен в сильное поле (δ 45—85 м. д.), по сравнению с соединениями типов (A) и (B) (рисунок). Таким образом, разница между химическими сдвигами сигналов C_α и C_β в комплексах типа (B) достигает ~ 300 м. д.

η^2 -Координация связи $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ с металлом приводит к ее небольшому удлинению (до 1,380 Å в комплексе (VIII) [18] и до 1,336 Å в комплексе (IX) [19]) и к изгибу металлакумуленовой цепи (валентный угол $\text{Mo}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ в соединении (VIII) составляет $168,5^\circ$, в (IX) — $167,2^\circ$, а угол $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ в (IX) равен $144,5^\circ$).

Координационный тип (Γ) сочетает в себе элементы, характерные для типов (B) и (B). В μ_3 -венилиденовых и μ_3 -алленилиденовых комплексах, примерами которых служат соединения (X) [82] и (XI) [83]



НК образует две σ -связи $\text{C}_\alpha-M$ с двумя атомами металла и π -связь с третьим атомом металла:

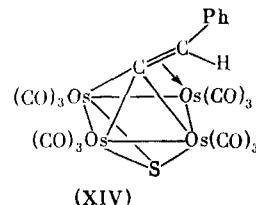
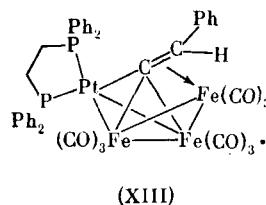
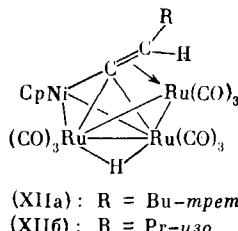


По данным РСА [10, 24, 82—88], во всех соединениях типа (Γ) расстояния $M-\text{C}_\beta$ заметно длиннее, чем $M-\text{C}_\alpha$, а связи $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ существенно растянуты (1,37—1,43 Å). Частоты $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в ИК-спектрах комплексов такого типа смещены в область ниже 1400 cm^{-1} [89]. Согласно расчетамМО, проведенным для $[(\text{CO})_9\text{Co}_3(\mu_3-\text{C}=\text{CH}_2)]^+$ [90, 91], боковая μ_3,η^2 -координация винилиденового лиганда (Γ) более выгодна, чем центрально-симметричная μ_3 -координация (Γ'), но разница в их энергиях невелика. Вероятно, наблюдаящаяся в спектрах ЯМР стереохимическая неожесткость μ_3 -венилиденовых комплексов обусловлена наличием в них слабой связи $M-\text{C}_\beta$ и возможностью перехода молекул в растворах в конфигурацию (Γ').

Благодаря переносу электронной плотности с трех атомов М на атом C_α он может, по-видимому, приобретать нуклеофильные свойства. Особенно это характерно для μ_3 -кетенилиденовых комплексов [92—96], например $[(\text{CO})_9\text{Fe}_3(\mu_3-\text{C}=\text{C}=\text{O})]^{2-}$ [96]. На ослабление электрофильности атома C_α в винилиденовых комплексах типа (Γ), по-видимому, указывает заметное смещение сигнала C_α в их спектрах ЯМР ^{13}C в более

сильное поле (δ 200—280 м. д.) по сравнению с типами (А)—(В) (см. рисунок).

В μ_4 -винилиденовых комплексах типа (Д) [21, 22, 97—104], например в комплексах (XII) [22], (XIII) [104] и (XIV) [101], НК связан посредством σ -связей $C_\alpha—M$ с тремя атомами металла, и фрагмент $C_\alpha=C_\beta$ π -координирован с четвертым атомом металла.



Как показывает РСА, связи $M—C_\alpha$ в комплексах типа (Д) прочнее, чем $M—C_\beta$, а расстояние $C_\alpha—C_\beta$ (1,41—1,45 Å) приближается к длине одинарной связи $C_{sp^2}—C_{sp^2}$ (1,46 Å). Слабопольный сдвиг сигнала C_α в спектрах ЯМР¹³C (δ 270—310 м. д.) позволяет предположить электрофильный характер этого атома в соединениях типа (Д), химические свойства которых еще не изучены.

Следует отметить, что на положение сигналов C_α и C_β в спектрах ЯМР¹³C рассмотренных комплексов большое влияние оказывает не только способ координации НК [105], но и природа атомов металлов и окружающих их лигандов, и это находит отражение в показанных на рисунке широких интервалах химических сдвигов. Вместе с тем, разность $\Delta\delta$ между химическими сдвигами C_α и C_β для большинства типов КНК более индивидуальна, чем само положение сигналов C_α и C_β . Это позволяет для многих КНК с известным числом атомов металла надежно устанавливать на основании спектров ЯМР¹³C тип координации непредельного карбенового лиганда.

III. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБЕНОВ

Источники и способы образования НК в координационной сфере атомов переходных металлов значительно разнообразнее, чем в органической химии [1]. Непредельные карбеновые лиганды образуются как из органических молекул (алкинов, олефинов, циклопропанов, циклопропенов, кетенов, N-нитрозооксазолидонов), так и из входящих в состав комплексных соединений органических лигандов (ацетиленидных, винильных, ацильных, карбеновых, карбиновых) (схема 1). Известно образование винилиденовых лигандов на металлических центрах и из одноуглеродных фрагментов: CO, CH₂, CH.

В связи с невозможностью исчерпывающего обзора всех методов синтеза КНК в рамках журнальной публикации в данном разделе рассмотрены только наиболее общие или особенно интересные способы получения этих соединений.

1. Генерирование непредельных карбеновых лигандов из органических молекул

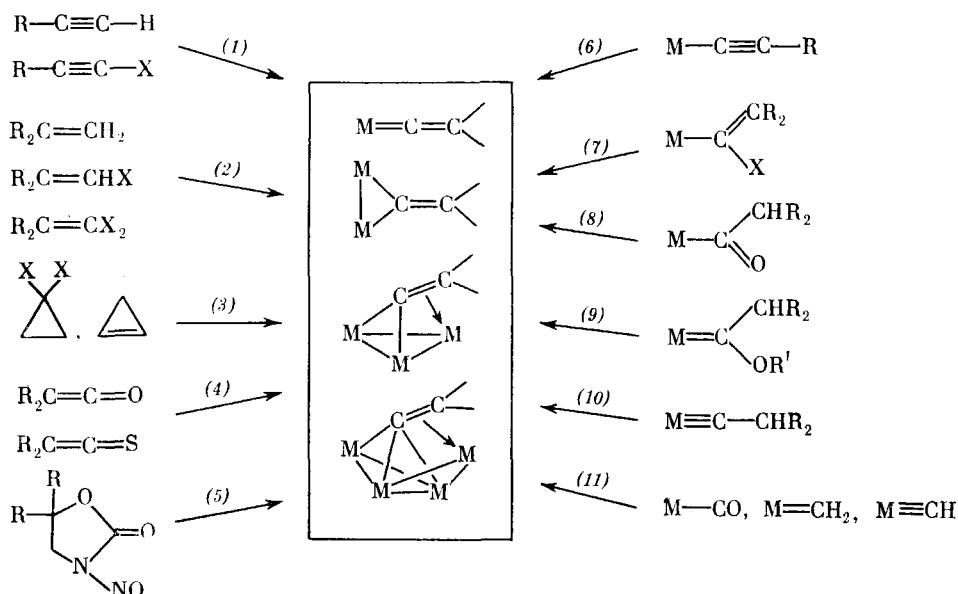
а) Ацетилен-винилиденовая перегруппировка

Наиболее общим методом синтеза комплексов с монозамещенными винилиденами является ацетилен-винилиденовая перегруппировка

Источники непредельных карбеновых лигандов

Органические молекулы

Органические лиганды



(1): $M=Cr$ [50, 106], Mo [36, 107], W [37, 108, 109], Mn [5—7, 45, 78, 110], Re [35, 39, 78, 111], Fe [53, 58, 112], Ru [43, 48, 58, 64, 84, 109, 113—116], Os [46, 101—103], Co [84, 109, 113, 117], Rh [15, 38, 118—120], Ir [151], Pt [121].

(2): $M=Ta$ [16], Fe [67, 68, 122], Ru [123], Os [123—125], Co [66, 126], Pd [14].

(3): $M=Mo$ [87], Fe [127], Os [128].

(4): $M=Fe$ [4, 40, 129].

(5): $M=Co, Rh$ [65, 69].

(6): $M=W$ [130, 131], Fe [58, 132], Ru [9, 21, 22, 24, 41, 42, 44, 47, 83, 100, 116, 133], Os [85, 134—136], Pt [13].

(7): $M=Mo, W$ [137], Fe, Co [138], Os [139—142], Rh [142].

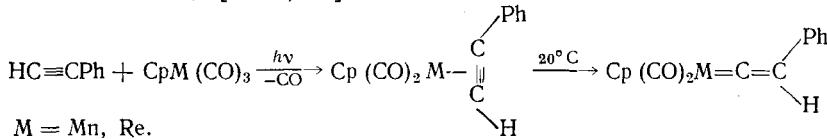
(8): $M=Fe$ [143].

(9): $M=Cr, W$ [49], W, Pt [12].

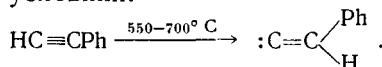
(10): $M=Mo$ [144, 145], W [12, 72, 82], Fe [82, 86, 146—152], Ru [64, 153, 154], Os [72, 155], Ir [156], Pt [12].

(11): $M=Mn$ [143], Fe [147—149, 157—164], Ru [153, 164—167], Co [74].

(АВП) на металлических центрах. Впервые АВП была обнаружена для комплексов Mn и Re [5—7, 35]:



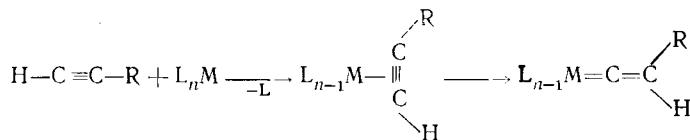
Известно [1], что изомеризация свободных ацетиленов в винилидены происходит в жестких условиях:



Согласно расчетам [33], энергия ацетиlena на 44 ккал/моль ниже, чем винилидена, и энергия активации ацетилен-винилиденовой перегруппировки составляет 76 ккал/моль. При координации с металлом значения термодинамической стабильности ацетиlena и винилидена обращаются: $Cp(CO)_2Mn=C=CH_2$ обладает энергией на 32 ккал/моль меньше, чем π -ацетиленовый изомер. Это обуславливает легкое протекание АВП на металлическом центре при 5—65° С.

Выяснить основные закономерности АВП, ее механизм и движущую силу становится возможным только теперь, благодаря накоплению информации об условиях протекания реакции на большом числе металлов (см. схему 1 и библиографию к ней, а также обзор [10]) с различным лигандным окружением.

Во всех случаях синтез ВК из ацетиленов идет через промежуточное образование π -ацетиленовых комплексов:



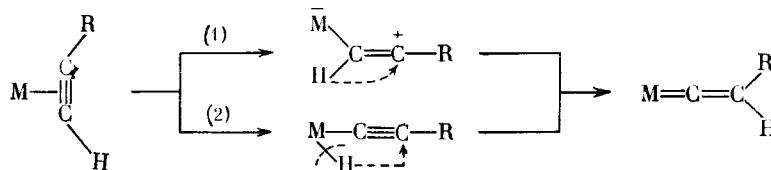
$\text{R} = \text{H, Alk, Ar, C(OH)R}_2, \text{ COOR}$ и др.,

хотя часто из-за высокой скорости АВП их не удается зафиксировать, например при образовании $\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ из $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ и $\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Re}(\text{N}_2)$ [39].

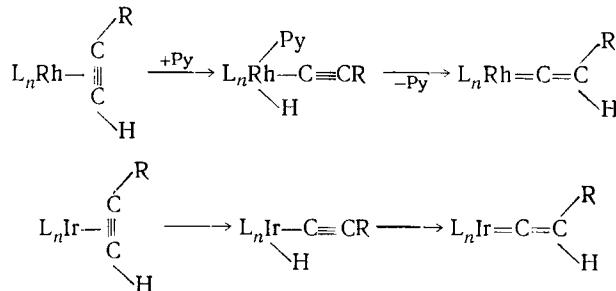
Наиболее вероятны два альтернативных механизма превращения π -алкинового комплекса в винилиденовый:

1) двухстадийный процесс, включающий переход алкина в стабилизированный металлом винил-катион и последующий 1,2-сдвиг атома Н [33];

2) окислительное присоединение алкина к металлу с образованием гидридо-ацетиленидного интермедиата, с последующим разрывом связи $\text{M}-\text{H}$ и протонированием (внутри- или межмолекулярным) атома С_т [7, 33].



Согласно расчетам [33], механизм (1) является энергетически более выгодным, но он не учитывает активную роль металлического центра в реакции. Хотя окислительное присоединение алкинов к металлу [168] и реакции протонирования σ -алкинильных комплексов с образованием ВК (см. ниже) хорошо изучены, однако только недавно были получены экспериментальные подтверждения механизма (2). Показано [15], что превращения π -ацетиленовых комплексов Rh и Ir в винилиденовые идут через промежуточные гидридо-ацетиленидные соединения:



$\text{R} = \text{H, Me, Ph}; \text{L}_n = (\text{Cl}(\text{Pr-}i\text{so})_2)_2$.

Легкость протекания АВП возрастает с увеличением основности металлического центра. Самопроизвольная изомеризация π -ацетиленовых комплексов в винилиденовые чаще наблюдается для переходных металлов шестого периода (W, Re, Os, Ir), чем для их более легких аналогов. Способствует перегруппировке наличие донорных лигандов в координационной сфере атома металла. При недостаточной основности металлического центра для осуществления АВП требуется присутствие оснований.

Так, приведенная выше изомеризация Ir происходит самопроизвольно, но для перегруппировки аналогичных комплексов Rh необходимо присутствие пиридина, участвующего в образовании

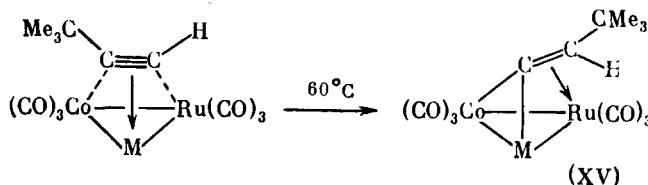
гидридо-ацетиленидного интермедиата [15]. Винилиденовые комплексы $[(C_5Me_5)(PPh_3)(CO)Os=C=CHR]^+$ получаются с количественным выходом при реакциях алкинов $HC\equiv CR$ ($R=трет\text{-}Bu, Ph$) с $(C_5Me_5)\cdot(PPh_3)(CO)OsI$ в присутствии $AgBF_4$ ($CH_2Cl_2, 22^\circ C$), однако из $(C_5Me_5)(CO)_2OsI$ в таких же условиях ВК не образуются [46]. Комплекс $Cp(CO)_2Re(\eta^2\text{-}HC\equiv CPh)$ превращается в $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ в нейтральной среде [35], тогда как изомеризация $Cp(CO)_2Mn\cdot(\eta^2\text{-}HC\equiv CPh)$ в $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh$ (I) происходит либо на колонке с Al_2O_3 с $pH 9\text{--}10$ [7], либо в присутствии каталитических количеств гексаметилентетрамина [110]. При переходе к алкинам $HC\equiv CR$ с более акцепторными, чем Ph , заместителями R для перегруппировки π -комплексов Mn необходимы более сильные основания: $PhLi$ (для $HC\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH-4$), *трет*- $BuLi$ или KOH (для $HC\equiv CCOOMe$) [10, 45]. Роль оснований в этих реакциях, по-видимому, состоит в повышении основности металлического центра, которое может достигаться путем их взаимодействия либо непосредственно с атомом металла, либо с лигандами CO .

Перегруппировка в винилиденовые комплексы неизвестна для π -ацетиленовых комплексов переходных металлов начала периода, в которых атом металла обладает незаполненной 16-электронной оболочкой, например, $Cp(CO)Nb(\eta^2\text{-}PhC\equiv CEPPh_3)_2$ ($E=Si, Ge, Sn$) [169] или $Br_2(PPh_3)_2M(\eta^2\text{-}HC\equiv CR)$ ($M=Mo, W; R=Bu, Ph$) [170]. Напротив, 18-электронный комплекс $(dppe)(CO)_3W(\eta^2\text{-}HC\equiv CPh)$ спонтанно изомеризуется в ВК при $20^\circ C$ [108]. Самопроизвольному превращению 18-электронных комплексов Mn [7], Re [111] и Ru [114, 115] с η^2 -лигандами $PhC\equiv CEPPh_3$ ($E=Si, Ge, Sn$) или $RC\equiv CSiMe_3$ ($R=H, Ph$) в соединения с винилиденовыми группами $C=CHR$ предшествует отщепление заместителя $EPPh_3$ или $SiMe_3$; источником атома H в этих случаях служит растворитель.

На основании изложенного выше можно предположить, что именно стремление богатого электронами атома металла к уменьшению электронной плотности приводит к перегруппировке η^2 -алкина в более акцепторный винилиден. Кроме выигрыша в энергии, АВП выгодна и по пространственным причинам, так как включенный в линейную металлоалленовую систему винилиден создает значительно меньшие пространственные затруднения в лигандном окружении металла, чем η^2 -координированный алкин.

Для полиядерных систем АВП менее изучена, чем для моноядерных. Сообщалось [117] о превращении галогеналкинов $RC\equiv CX$ ($R=Bu, Ph, Br, I; X=Cl, Br, I$) при реакциях с биядерными комплексами Co в винилиденовые лиганда $\mu_2\text{-}C=CXR$ в результате 1,2-сдвига атома галогена.

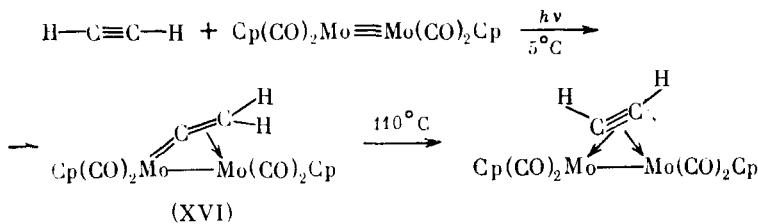
Обнаружена легкая изомеризация μ_3 -алкиновых кластеров $RuCo_2$ [84, 88, 113], $MoRuCo$ [171] и $WRuCo$ [109] в μ_3 -винилиденовые:



где $M=Co(CO)_3, Mo(CO)_2Cp$ (XV), $W(CO)_2Cp$.

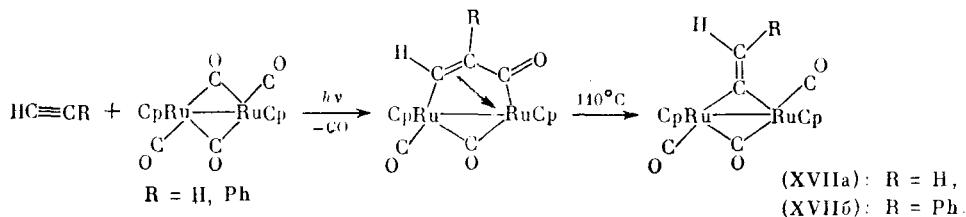
При взаимодействии $PhC\equiv CH$ с $Os_4(CO)_{12}(\mu_3\text{-}S)$ и $Os_6(CO)_{20}\cdot(MeCN)$ получены фенилвинилиденовые кластеры (XIV) [101], $Os_6(CO)_{20}(\mu_3\text{-}C=CPh)$ и $Os_5(CO)_{15}(\mu_4\text{-}C=CPh)$ [102].

Первый комплекс типа (B) с боковой координацией винилидена получен при фотохимической реакции ацетилена с ненасыщенным комплексом Mo_2 [17]:



Для комплексов (XV) и (XVI) с η^2 -координацией фрагмента $C=C$ с металлом возможна обратная изомеризация винилидена в алкин: для (XV) — при действии аниона $Cp(CO)_3Mo^-$ в кипящем ТГФ [171], а для (XVI) — при кипячении в толуоле [17].

Особый случай превращения алкина в винилиден представляет собой реакция

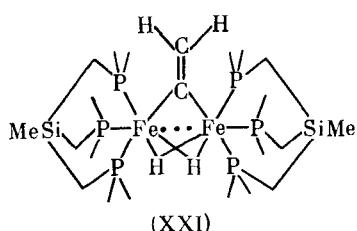
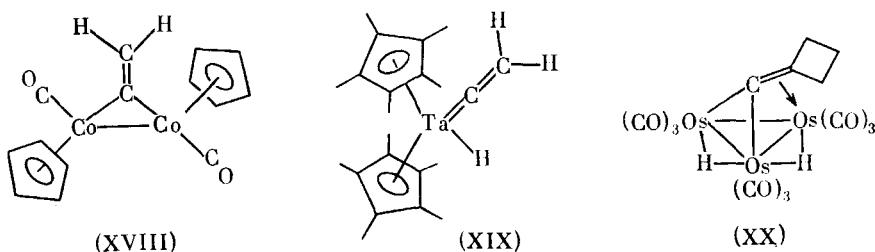


в результате которой первоначально происходит внедрение алкина по связи Ru—CO, а затем изомеризация промежуточного продукта с образованием комплекса (XVII) [64, 172, 173].

б) Синтез винилиденовых комплексов из олефинов

Источниками винилиденовых лигандов могут служить не только 1,1-дигалогенолефины и винилгалогениды — традиционные предшественники винилиденовых частиц [1], но и этилен и его гомологи.

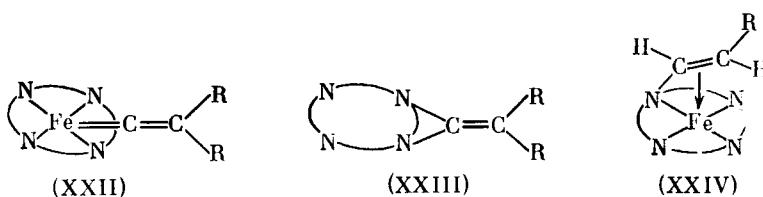
Взаимодействием 1,1-дигалогенолефинов с карбонилметаллат-анионами получены комплексы $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2[\mu\text{-C}=\text{C}(\text{CN})_2]$ [10, 122] и $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Co}_2[\mu\text{-C}=\text{CH}_2]$ (XVIII) [66, 126]. Примером дегалогенирования 1,1-дигалогенолефинов нейтральными комплексами с переносом атомов Cl на металл служит образование $\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Pd}_2(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)$ из $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в присутствии dppm [14].



Миграция винильного атома Н к металлу в ходе реакции $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ с $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TaCl}_2$ приводит к комплексу (XIX) [16].

Процессы переноса двух олефиновых атомов Н на металлический центр характерны для полиядерных систем. Реакциями $\text{H}_2\text{C}=\text{CRR}'$ с $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ получен ряд комплексов $\text{H}_2(\text{CO})_9\text{M}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CRR}')$ ($\text{M}=\text{Ru}$, Os) типа (Г) [10, 123]. Недавно аналогичным путем из метиленциклогексана и $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ синтезирован кластер (XX) [124, 125]. Действием $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ на $(\text{tmps})\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)$ ($\text{tmps}=\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$, 7 атм, 50°C) или $[(\text{tmps})_2\text{Fe}_2\text{Cl}_3]^+$ (1,5 атм, Na/Hg , 20°C) получен необычный комплекс (XXI) [67, 68]. Образование μ -винилиденовых и μ -гидридных лигандов из $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ можно рассматривать как модель первой стадии хемосорбции этилена на поверхности металлов.

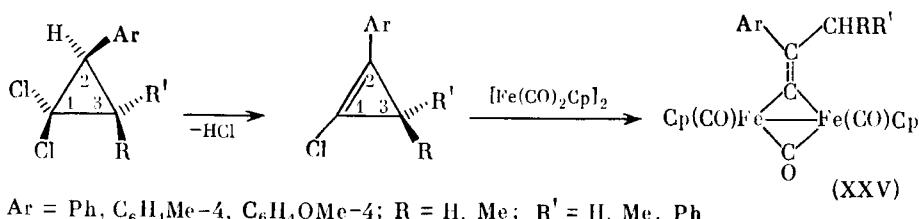
Большой интерес [10] вызвали сообщения Мансюи [174, 175] о том, что продукты реакций $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_2$ (инсектицид ДДТ) с Fe-порфиринаами (*in vitro*) и с цитохромом P-450 (*in vivo*) представляют собой винилиденовые комплексы типа $(\text{TPP})\text{Fe}=\text{C}=\text{CR}_2$ (XXII).



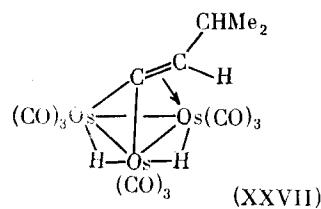
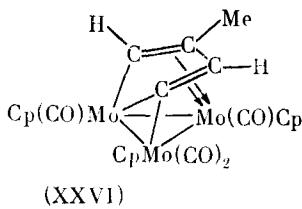
Аналогичные продукты получены при взаимодействии $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Ru) с N,N' -винилиденпорфином (XXIII) [176]. Позднее Кастро и сотр. [177] на основании изучения реакций ДДТ с Fe-порфиринаами методом спектроскопии ЯМР пришли к выводу, что образующиеся соединения являются не винилиденовыми (XXII), а π -олефиновыми комплексами (XXIV). Однако проведенный недавно РСА [178] тетрафенилпорфиринового производного ДДТ — комплекса $(\text{TPP})\text{Fe}=\text{C}=\text{C}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_2$ подтвердил правильность первоначального предположения Мансюи [174, 175].

в) Синтез винилиденовых комплексов из циклопропанов и циклопропенов

Винилиденовые комплексы (XXV) легко образуются в гетерофазных реакциях 1,1-дихлор-2-арилциклопропанов с $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (NaOH , $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$, $\text{TF}\Phi/\text{H}_2\text{O}$, 20°C) [127]. На первой стадии этих реакций происходит дегидрохлорирование циклоалканов, приводящее к хлорциклопропенам, которые затем реагируют с биметаллическим центром с селективным расщеплением связи $\text{C}(1)-\text{C}(3)$:

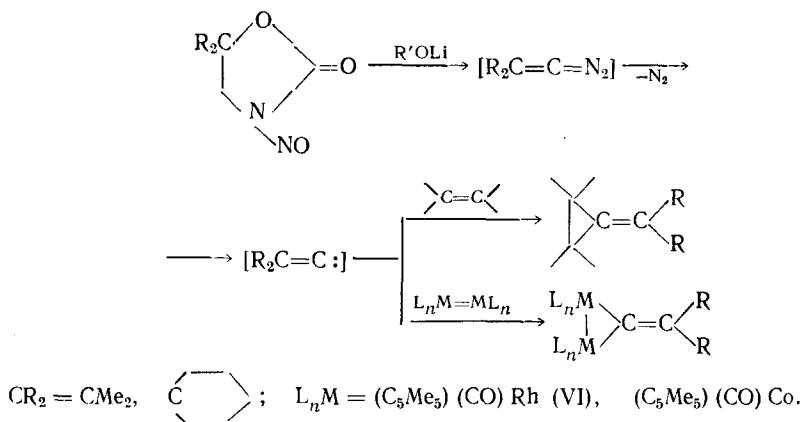


3,3-Диметилциклопропен присоединяется при 20°C с раскрытием цикла к комплексам $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ и $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, содержащим кратные связи металл—металл; термолиз продуктов присоединения приводит к μ_3 -винилиденовым кластерам (XXVI) [87] и (XXVII) [128] соответственно.



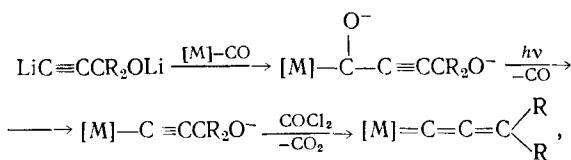
г) Синтез винилиденовых комплексов из N,N'-нитрозооксазолидонов

Удачное использование изолобальной аналогии между кратными связями $C=C$ и $M=M$ позволило Херрманну с сотр. [65, 69] разработать оригинальный способ получения ВК с помощью диазосоединений, образующихся при действии *трет*-BuOLi на циклические N-нитрозоуретаны:



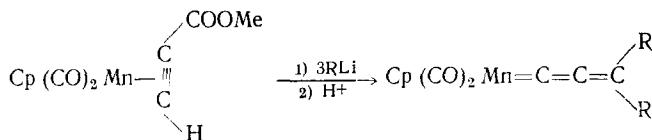
д) Синтез кумуленилиденовых комплексов

Для синтеза алленилиденовых комплексов Cr, W, Mn, Re, Fe, Ru широко используются *трет*-пропаргиловые спирты и их дилитиевые производные [10, 48, 50, 53, 77, 106]:



R = Alk, Ar,

а также соли и эфиры пропиоловой кислоты [8, 10, 57]:



R = Bu-*трет* (II), C6H11, CH2Ph, Ph.

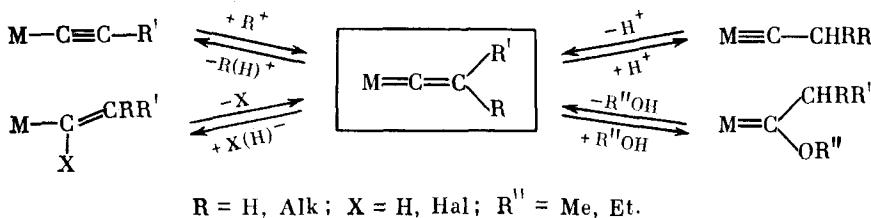
Наряду с простыми диалкил- или диарилалленилиденовыми комплексами в этих реакциях образуются более сложные продукты, например (IV) [50].

Оксапропатриенилиденовый комплекс $(CO)_5Cr=C=C=C=O$ получен из $[Cr(CO)_5]^-$ и $AgC\equivCCOONa$ в присутствии $AgBF_4$ и $CSCl_2$ [61].

2. Синтез комплексов непредельных карбенов из комплексов с σ -органическими лигандами

Общий подход к синтезу ВК из комплексов с σ -алкинильными, винильными, карбиновыми и карбеновыми лигандами (схема 2) основан на превращениях этих лигандов в винилидены под действием кислот и оснований. На схеме 2 показана также возможность взаимных переходов между этими типами комплексов, идущих через ВК и определяющих химическое поведение последних (см. гл. IV).

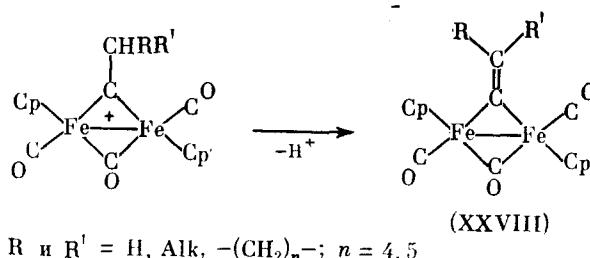
Схема 2



$R = H, Alk; X = H, Hal; R'' = Me, Et.$

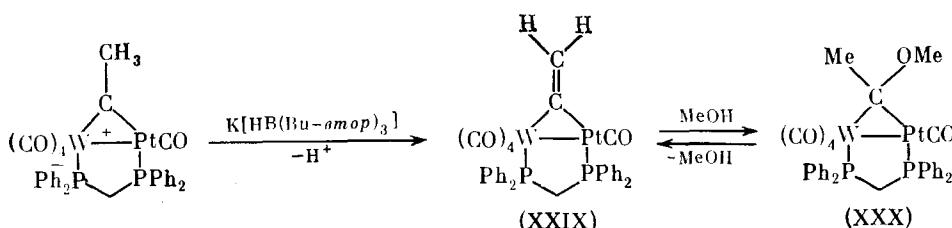
Присоединение катионов к нуклеофильному атому C_β в комплексах с группировкой $M-C\equiv CR$ является общим методом синтеза моноядерных винилиденовых комплексов W, Fe, Ru и Os. Ацетиленидные комплексы можно протонировать кислотами [9, 10, 116], алкилировать с помощью R_3O^+ ($R=Me, Et$) [9, 131], $MeSO_3F$ [130, 132] или $RHal$ ($R=Me, Et, PhCH_2$) [44, 58, 131]. К атому C_β присоединяются катионы тропилия [41] и арилдиазония [41, 133] и атомы галогенов [42, 47]. При действии CF_3COOH на $H(CO)_9Os_3(\mu_3-C\equiv CCPH_2OH)$ происходит миграция OH-группы от атома C_γ на цикл Os_3 , в результате чего образуется μ_3 -алленилиденовый кластер (XI) [83].

Второй общий метод получения ВК состоит в депротонировании карбиновых комплексов, которое идет в мягких условиях под действием разнообразных реагентов. Отщепление протона от $Cp_2[P(OMe)_3]_2 \cdot Mo\equiv C-CH_2Bu$ -*трет* происходит при реакциях с $BuLi$, CF_3I и PhN_2^+ [144, 145]. Метилкарбиновый комплекс $[Cp_2(CO)_2(\mu-CMe_2)Ru_2 \cdot (\mu-CMe_2)]^+$ превращается в $Cp_2(CO)_2(\mu-CMe_2)Ru_2(\mu-C\equiv CH_2)$ в присутствии воды [153]. Действием $MeLi$, NH_4OH или $NaHCO_3/H_2O$ на μ -карбиновые катионные комплексы железа получена серия винилиденовых комплексов (XXVIII) [146–149].



R и $R' = H, Alk, -(CH_2)_n-$; $n = 4, 5$

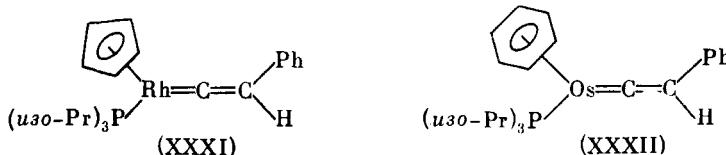
Аналогичным путем получен гетерометаллический винилиденовый комплекс (XXIX) [12]:



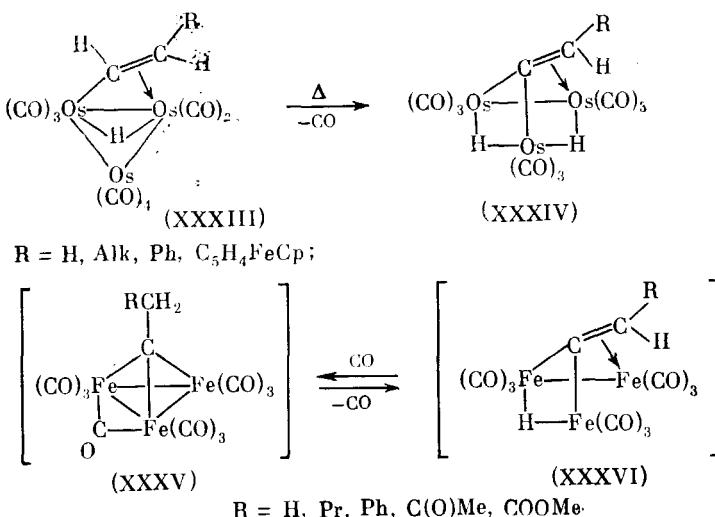
который получается также из μ -карбенового комплекса (XXX) в результате отщепления MeOH на Al_2O_3 с pH 9–10; последняя реакция обратима [12].

В результате элиминирования EtOH при действии BF_3 или AlEt_3 на карбеновые комплексы $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})(\text{NEt}_2)$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) образуются алленилиденовые соединения $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph}) \cdot (\text{NEt}_2)$ [49].

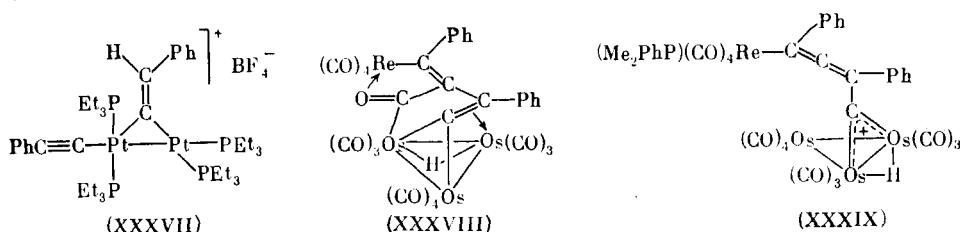
Винилиденовые комплексы Rh (XXXI) и Os (XXXII) получены путем отщепления HCl при реакциях $\text{L}_n(\text{Cl})\text{M}-\text{CH}=\text{CHR}$ с NEt_3 и *трет*- BuLi соответственно [142].



При синтезе ВК типа (Г) из карбонильных кластеров с μ -винильными (XXXIII) [10, 139–141] или μ -карбиновыми (XXXV) [150–152] лигандами происходит миграция атома H от лиганда на металлоцикл, которой предшествует отщепление CO -группы от металла



Ряд полиядерных ВК получен присоединением металлсодержащих фрагментов или молекул к σ -алкинильным комплексам. Так, взаимодействием $(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ с $[\text{HPt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Me}_2\text{CO})]\text{BF}_4$ синтезирован комплекс (XXXVII) [13]. Объединение алкинильных лигандов в $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ и $\text{H}(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})$ привело к необычному μ_3 -винилиденовому комплексу (XXXVIII), который при действии



PM_2Ph перегруппировывается в комплекс (XXXIX) с алленилизамещенным μ_2 -карбиновым лигандом [85, 135, 136]. Нагревание $\text{H}(\text{CO})_9\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}\equiv\text{CR})$ ($\text{R}=\text{изо-Pr, трет-But}$) с $[\text{CpNiCO}]_2$ в присутствии

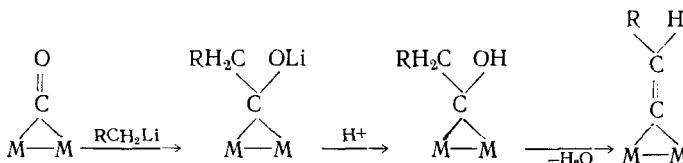
вии H_2 приводит к комплексам (XII) [21, 22]. Пятиядерный винилиденовый кластер $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CHBu-трет})(\text{CO})_9$ образуется в реакции $[(\text{CO})_9\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}\equiv\text{CBu-трет})]^-$ с $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^-\text{BF}_4^-$ [24].

Гетероядерный ВК (X) получен взаимодействием двух карбиноевых комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CMe}$ и $\text{CpWFe}_2(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{Me-4})(\text{CO})_9$ при 80°C [82].

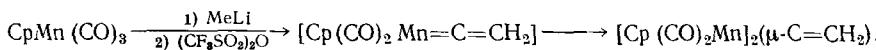
3. Образование винилиденовых лигандов из CO , CH_2 и CH

В связи с растущим интересом к синтезу органических продуктов из CO и H_2 [179] особого внимания заслуживает возможность образования НК в результате восстановления CO на металлических центрах.

Превращение CO -групп в $\text{C}=\text{CH}_2$ впервые отмечалось при реакции $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с NaBH_4 [10, 166]. Стоун и сотр. [157] разработали промышленный метод синтеза $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)$ (XXVIII) (выход 80%) последовательным действием MeLi и CF_3COOH на $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2\cdot(\mu\text{-CO})_2$ при $-60\div 0^\circ\text{C}$. Аналогичным образом осуществлен синтез соединения (XVII) и его FeRu -аналога [153, 164, 165]. На примере $(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2$ показано, что этим методом можно получать комплексы с монозамещенными винилиденами: при использовании в качестве алкилирующего агента BuLi был синтезирован $(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-CO})\text{Co}_4(\mu_2\text{-C}=\text{CHPr})$ [74]. Предполагается, что процесс идет через образование μ -метил(гидрокси)карбенового интермедиата, дегидратация которого приводит к ВК:

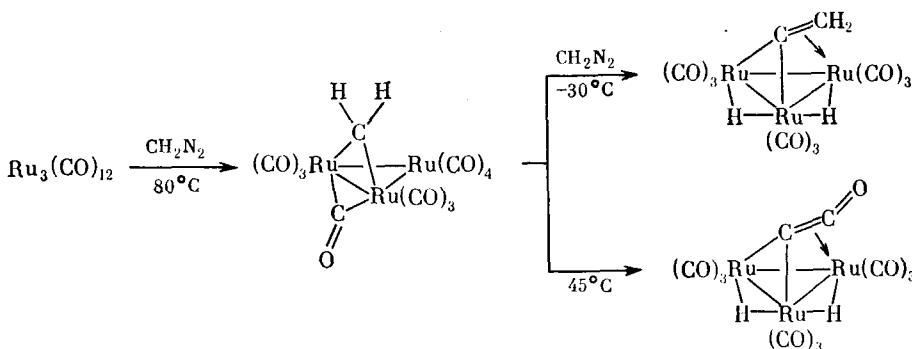


Превращение терминальной группы CO в $\text{C}=\text{CH}_2$ происходит при реакции [143]:

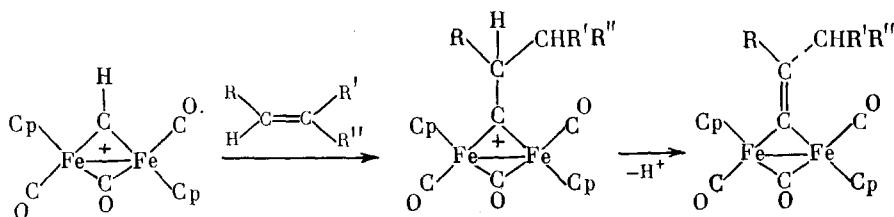


Сообщалось [158] об образовании комплекса $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)_2$ при действии на $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})_2$ реагентом Виттига $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

Ключевыми соединениями в синтезе КНК могут быть кластеры Ru и Os с μ -метиленовым лигандом, который легко присоединяет CO или второй фрагмент CH_2 с переносом двух атомов H на металлоцикл и образованием новых связей C—C [167]:



μ -Метиленовый комплекс $[\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2(\mu\text{-CH})]^+$ легко присоединяет олефины, в том числе циклоалкены, по связи C—H, превращаясь в соединения с более сложными μ -карбиновыми лигандами, депротонирование которых под действием $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ приводит к комплексам с дизамещенными винилиденами [147—149, 159—163]:



Вероятно, что процессы роста углеродной цепи с образованием двойных связей $C=C$, аналогичные показанным выше реакциям, могут происходить при восстановлении CO на поверхности металлсодержащих катализаторов.

IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

Комплексы непредельных карбенов — обычно кристаллические, ярко окрашенные вещества, многие из которых устойчивы на воздухе при $20^\circ C$. Их термическая стабильность повышается по мере увеличения числа атомов металлов в молекуле при переходе от типа (А) к типу (Д). Нейтральные КНК растворимы в алифатических углеводородах, ионные — в полярных органических растворителях. В растворах КНК, как правило, постепенно разлагаются.

Комплексы непредельных карбенов обладают высокой и разнообразной реакционной способностью, обусловленной наличием в их молекулах нескольких реакционных центров. Для комплексов типа (А), (Б) и (Г) известны реакции расщепления связей $M-C_\alpha$, $C=C$ и $C-H$. Для комплексов типа (А) характерны реакции циклоприсоединения по богатым электронами кратным связям $M=C$ и $C=C$ и внедрения по связи $C-H$. Благодаря четкому распределению зарядов в металлокарбонильных цепях $M=\overset{\oplus}{C}_\alpha=\overset{\ominus}{C}_\beta$ и $M=\overset{\oplus}{C}_\alpha=\overset{\ominus}{C}_\beta=\overset{\oplus}{C}_\gamma$ (см. гл. II) реакции КНК типа (А) с электрофилами и нуклеофилами отличаются высокой региоселективностью.

1. Расщепление связей $M-C_\alpha$ и $C_\alpha=C_\beta$

Изучение масс-спектров карбонильных комплексов $[(CO)_4Fe]_2(\mu-C=CPh_2)$ [4], $[Cp(CO)_2M]_n(C=CPh)$ ($M=Mn$, Re ; $n=1$, 2) [180], $Cp(CO)_2Mn=C=C=CR_2$ ($R=$ Ви-трит, C_6H_{11}) [8, 57] свидетельствует о более высокой прочности связей $M-C_\alpha$ по сравнению с $M-CO$. Фрагменты $[C=CPh_2]^+$ рекомбинируют с образованием бутатриена $[C_4Ph_4]^+$ и радиалена $[C_6Ph_6]^+$ [4], а фрагменты $[C=C=CR_2]^+$ — гексапентенена $[C_6R_4]^+$ [8, 57].

Высокая прочность связей $M-C_\alpha$ в КНК препятствует их использованию в качестве источников НК. Известно [8, 57] об образовании гексапентенов $R_2C=C=C=C=CR_2$ ($R=$ Ви-трит, C_6H_{11} , CH_2Ph) при термолизе комплексов $Cp(CO)_2Mn=C=C=CR_2$. Комплекс $(CO)_5\cdot Cr=C=C=C=O$ в гексане при $0^\circ C$ элиминирует частицу C_2 , превращаясь в $Cr(CO)_6$, а действие на него $Me_2SO/MeOH$ приводит к диметилмалонату [61].

При гидролизе и метанолизе $(C_5Me_5)_2(H)Ta=C=CH_2$ (XIX) выделяется этилен [16]. Действие H_2 на $Cp_2(CO)_3Fe_2(\mu-C=CH_2)$ (XXVIII) приводит к выделению этана [146]. При кипячении (XXVIII) в Bu_2O образуются Cp_2Fe , $Cp_2Fe_2(CO)_4$ и $Cp_3(\mu-CO)_3Fe_3(\mu_3-CMe)$ [99].

Расщепление связи $C=C$ при фотолизе (XVII) приводит к $Cp_2(CO)_3Ru_2(\mu-CH_2)$ [165, 173]. При действии O_2 на $[(\eta^5-C_9H_7)\cdot(PPh_3)_2Ru=C=CHPh]^+$ образуется $[(\eta^5-C_9H_7)(PPh_3)_2Ru-CO]^+$ [43], а при окислении $[Cp(PPh_3)(L)Ru=C=CHPh]^+$ ($L=PPh_3$ или CO) (CH_2Cl_2 , $25^\circ C$) кроме карбонильных комплексов выделены $PhCHO$ и $PhCOOH$ [181].

Показана возможность участия ВК типа (Д) в реакциях метатезиса олефинов: при нагревании комплекса (XII) с $D_2C=CD_2$ (толуол, $70^\circ C$) зафиксировано образование $D_2C=CH$ Ви-трит [182].

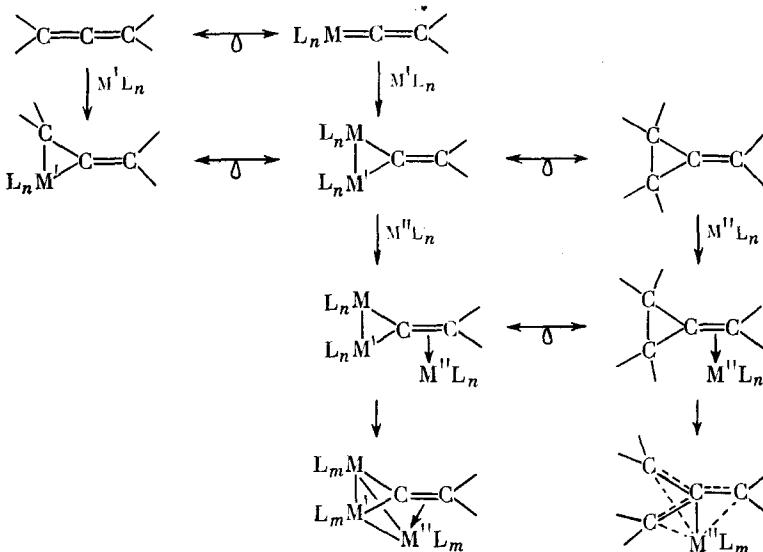
Расщепление кетенилиденового лиганда на С и CO происходит при реакции $H_2(CO)_9Os_3(\mu_3-C=C=O)$ с $(C_2H_4)_2PtL$ ($L=P(C_6H_{11})_3$) в толуоле при $20^\circ C$, приводящей к карбонил-карбидным кластерам $H_2(CO)_9Os_3Pt(\mu_4-C)(CO)L$ и $H_2(CO)_9Os_3Pt_2(\mu_5-C)(\mu-CO)L_2$ [183].

2. Присоединение по связям $M = C_\alpha$, $C = C$ и $C = H$

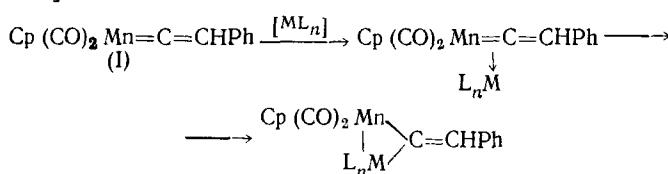
а) Металлизирование системы $M = C = C$

Содержащие металлалленовую систему комплексы типа (А) $L_nM=C=CR_2$, характер связей в которых рассмотрен в гл. II, изолобальны органическим алленам $R_2C=C=CR_2$, поскольку фрагменты L_nM и R_2C находятся в изолобальном соответствии между собой [25]. Способность алленов координировать атомы переходных металлов с образованием π -комплексов широко известна. Изолобальность комплексов типа (А) алленам проявляется в их способности присоединять координационно- и электрононенасыщенные частицы [L_nM] по связи $M=C_\alpha$. При этом комплексы типа (А) превращаются в соединения типа (Б) с мостиковыми НК (схема 3).

Схема 3



Впервые возможность металлизации системы $M=C=C$ была показана на примере реакций винилиденового производного цимантрена (I) [7, 20, 184]:

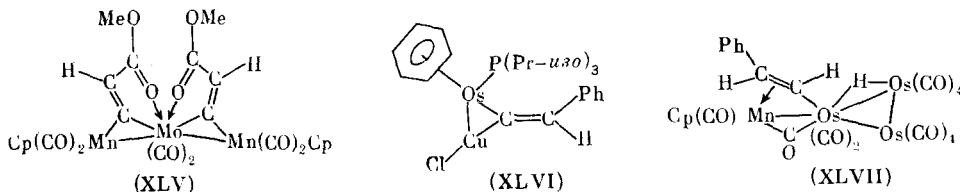
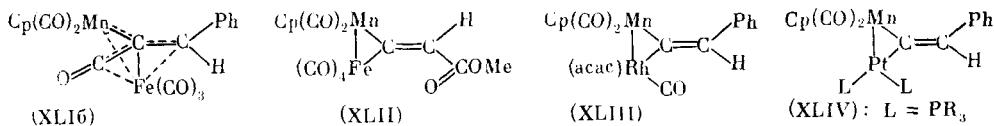


$$\begin{aligned} \text{ML}_n &= \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp} \text{ (V),} \\ &\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp} \text{ (XL)} \\ &\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{ (XLIIa).} \end{aligned}$$

Благодаря тенденции некоторых нейтральных ВК и АК типа (А) превращаться в более стабильные соединения типа (Б) подобные реакции иногда идут самопроизвольно [7, 53, 57, 77, 118, 143].

Исходя из $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Mn}=\text{C}=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{Ph}$ (I) или COOMe), получена серия биядерных ВК со связями $\text{Mn}-\text{Mo}$ [71, 185], $\text{Mn}-\text{W}$ [71, 185], $\text{Mn}-\text{Mn}$ [7, 186], $\text{Mn}-\text{Re}$ (XL) [20], $\text{Mn}-\text{Fe}$ (XLII) [63, 187].

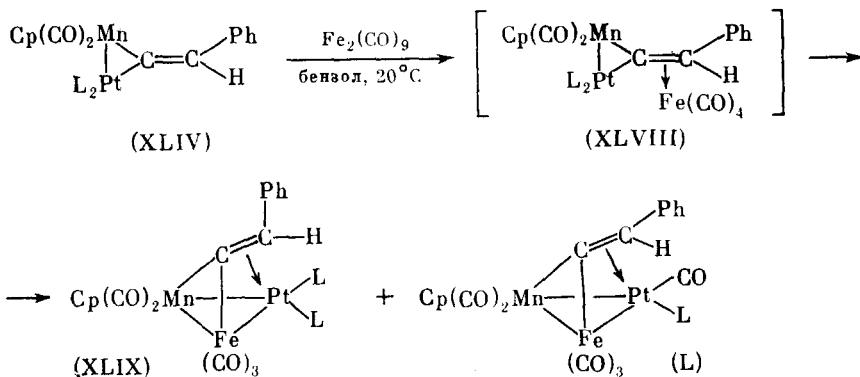
Mn—Rh (XLIII) [75], Mn—Pt (XLIV) [11, 79, 188], а также трехъядерный *бис*-венилиденовый комплекс (XLV) [71]. Необычный биядерный комплекс (XL16) с металлоорганическим лигандом триметиленметанового типа образуется в результате изомеризации (XL1a) путем внутримолекулярного карбонилирования атома C_α [184].



Металлированием системы $Rh=C=C$ в (XXXI) получены μ -венилиденовые соединения со связями $Rh-Cr$, $Rh-Mn$, $Rh-Fe$ и $Rh-Cu$ [70, 189], а присоединением $CuCl$ к (XXXII) синтезирован комплекс со связью $Os-Cu$ (XLVI) [142]. Возможность присоединения ненасыщенных кластерных молекул к ВК типа (А) показана на примере образования (XLVII) из комплекса (I) и $H_2Os_3(CO)_{10}$ [190, 191].

Алленилиденовые комплексы $L_nM=C=C=CR_2$ присоединяют по связи $M=C_\alpha$ фрагменты $[M'L_n]$ с образованием μ -алленилиденовых соединений типа (Б); таким путем получены соединения со связями $W-W$ [77], $Mn-Mn$ [62, 63], $Fe-Fe$ [53], $Mn-Fe$ [63].

Комплексы типа (Б), включающие плоскую систему $MM'(\mu-C=C=CR_2)$ (см. гл. II), изолобальны метиленциклогептанам и, подобно им, могут присоединять еще один металлсодержащий фрагмент (см. схему 3). При реакции (XLIV) ($L=PPh_3$ или $P(OR)_3$) с $Fe_2(CO)_9$ образуются комплексы (XLIX) и (L) типа (Г), молекулы которых содержат атомы Mn, Pt и Fe [104, 192, 193]:



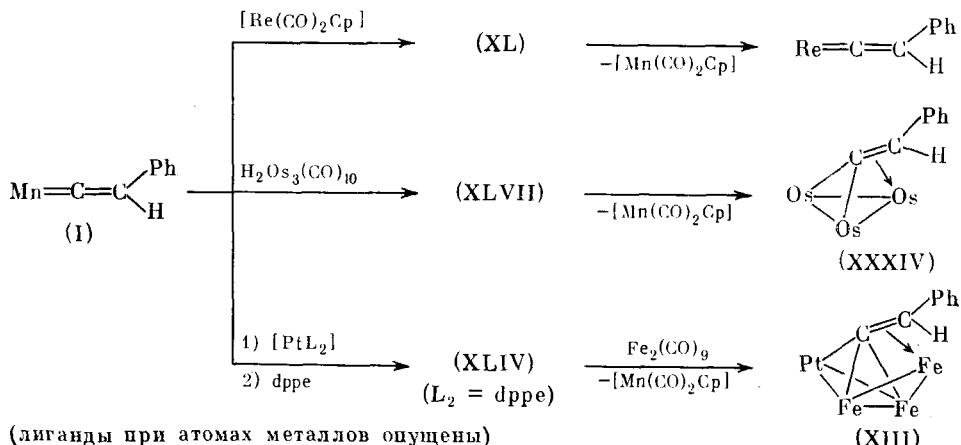
При металлировании ВК типа (Б) с помощью карбонилгидридов переходных металлов происходит гидрирование атома C_β винилиденов и образуются μ_3 -карбиноевые комплексы. При действии $H_3Mn_3(CO)_{12}$ на комплекс (XXVIII) получен кластер $Cp_2(CO)_6MnFe_2(\mu_3-CMe)$ [98, 99]. В реакциях $HMo(CO)_5Cr$ или $HMn(CO)_5$ с $Cp_2(CO)_2Co_2(\mu-C=C=CH_2)$ (XVIII) образуются трехъядерные кластеры $Cp_3(CO)_3MoCo_2 \cdot (\mu_3-CMe)$ и $Cp_2(CO)_5MnCo_2(\mu_3-CMe)$ соответственно [66, 126].

Примером металлирования μ_3 -венилиденовых кластеров типа (Г) является синтез $H(CO)_{11}Fe_3Rh(\mu_4-C=CHR)$ ($R=H$, Ph) из $[H(CO)_9Fe_3(\mu_3-C=CHR)]^-$ и $[ClRhCO]_2$ в присутствии $TiBF_4$ [194].

В ряде случаев стабилизация гетерометаллических интермедиатов, подобных (XLVIII), достигается в результате элиминирования одного из металлических фрагментов и замещения его новыми группировками $[M'L_n]$. В реакции ВК типа (XLIV), где $L_2=dppe$, с $Fe_2(CO)_9$ образуется $(dppe)PtFe_3(\mu_4-C=CHPh)(CO)_9$ (XIII) [104]. Нагреванием (XXVIII) с $Co_2(CO)_8$ или $Co_4(CO)_{12}$ получен четырехъядерный комплекс $Cp(CO)_9FeCo_3(\mu_4-C=CH_2)$ [98, 99]. При взаимодействии $(CO)_9Co_2Ru(\mu_3-C=CHBu\text{-трет})$ с $NaMo(CO)_3Cp$ в результате обмена одной из групп $Co(CO)_3$ на $Mo(CO)_2Cp$ образуется комплекс (XV) [109, 171].

Особый интерес представляет возможность переноса НК с атома одного металла на другие. При переносе лиганда $C=CHPh$ с атома Mn на Re [20], на металлоцикл Os_3 [190, 191] и кластер типа «бабочка» $PtFe_3$ [104] (схема 4) разрыву связи $Mn=C_\alpha$ предшествуют стадии образования новых связей металл—углерод и металл—металл.

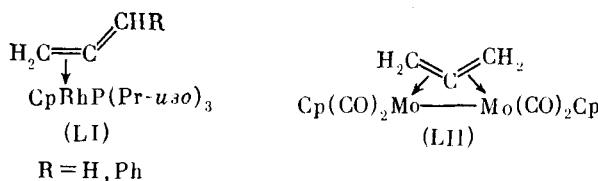
Схема 4



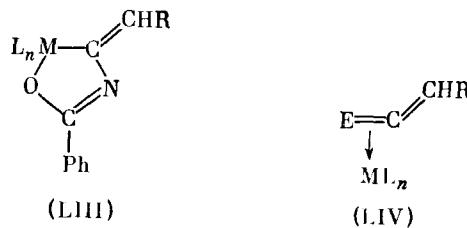
Реакции переметаллирования могут быть использованы для синтеза КНК, для которых нет прямых удобных методов получения.

6) Присоединение ненасыщенных органических соединений

Соединения типа (A) (XXXI) и типа (B) (XVI) присоединяют метилен по богатой электронами связи $M=C_\alpha$, превращаясь в соответствующие алленовые π -комплексы (LI) [195] и (LII) [17]:

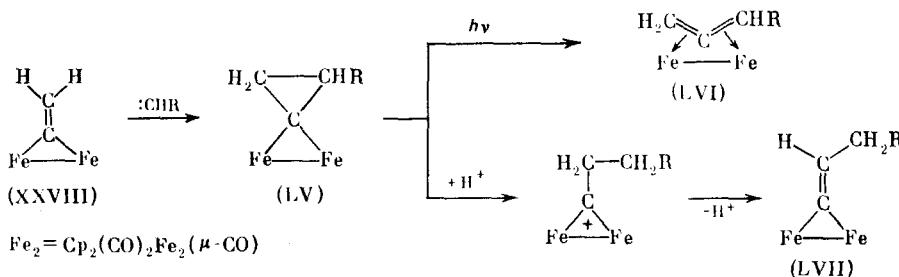


[2+3]-Циклоприсоединение бензоилнитрена по связи $M=C_\alpha$, происходящее при реакциях (XXXI) и (XXXII) с бензоилазидом при $-78^\circ C$, дает с выходом 70—80% комплексы (LIII) с пятичленными гетероциклическими, подкисление которых приводит к соответствующим иммониевым солям [196]. В реакциях (XXXI) и (XXXII) с халькогенами получены π -комpleксы тио-, селено- и теллурокетенов (LIV) [119, 120, 142].



$L_n M = Cp[\text{P}(\text{Pr}-u\text{zo})_3]\text{Rh}$, $(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)[\text{P}(\text{Pr}-u\text{zo})_3]\text{Os}$,
 $R = \text{H}, \text{Ph}$; $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.

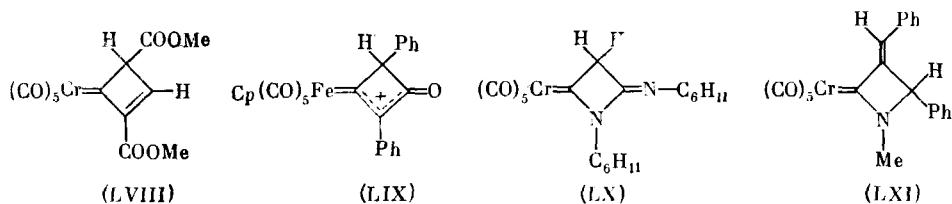
К комплексу типа (Б) (XXVIII) карбены $:\text{CHR}$ ($R = \text{H}, \text{COOEt}$) присоединяются по связи $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ с образованием циклопропилиденовых соединений (LV), которые при УФ-облучении изомеризуются в π -алленовые комплексы (LVI), а последовательными реакциями протонирования и депротонирования превращаются в винилиденовые комплексы (LVII) [197–200].



Строение соединений (LV) и (LVI) подтверждено данными РСА [197, 199].

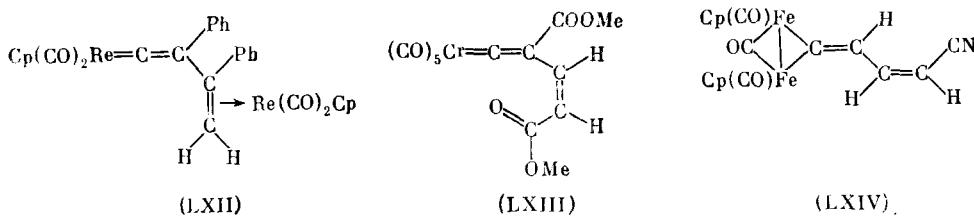
Фотохимическая реакция $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Ru}_2(\mu-\text{C}=\text{CH}_2)$ (XVIIa) с этиленом приводит к μ -карбеновому комплексу $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Ru}_2[\mu-\text{C}(\text{Me})\cdot\cdot\text{CH}=\text{CH}_2]$ [165, 173].

Разнообразные комплексы с циклическими карбенами получены при $[2+2]$ -циклоприсоединении к винилиденовому лиганду алкинов, σ -ацетиленидных комплексов, карбодиимидов, иминов, например (LVIII) [106], (LIX) [201], (LX) [202], (LXI) [203] и другие [10].



Комплекс (III) образуется в результате $[3+3]$ -циклоприсоединения $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^+ = \text{C}=\text{CHC}(\text{Me}) = \text{CH}_2$ к $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^+ = \text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2$ [48].

Внедрение алкинов по связи $\text{C}-\text{H}$ лигандов $\text{C}=\text{CHR}$ привело к бутадиенилidenовым комплексам (LXII) [35], (LXIII) [106] и (LXIV) [204].

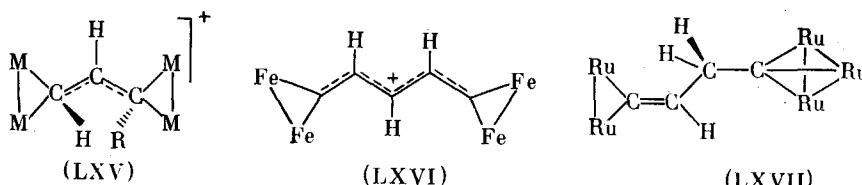


3. Реакции комплексов непредельных карбенов с электрофилами и нуклеофилами

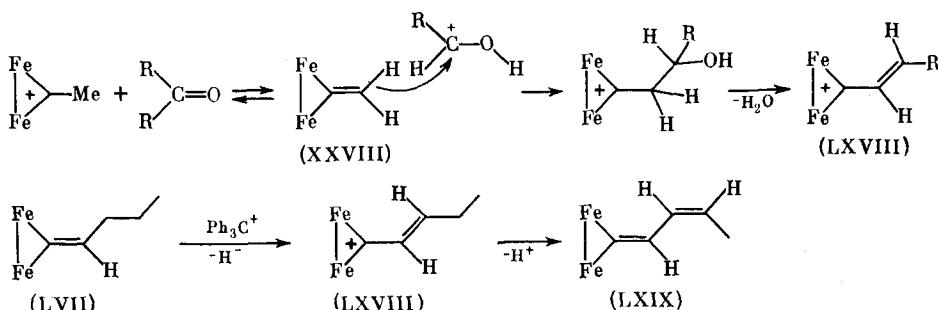
а) Присоединение электрофилов к атому C_β в комплексах типов (А) и (Б)

В соответствии с нуклеофильным характером атома C_β в ВК типов (А) и (Б) (см. гл. II) протонирование этих соединений приводит к моноядерным [36, 37, 56, 108, 130, 205] и биядерным [10, 12, 56, 64, 66, 126, 146, 147, 149, 160–163, 204] карбиноным комплексам соответственно (см. схему 2). Случаи образования σ,π -ванильных комплексов при действии H^+ на $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)Rh_2(\mu-C=CH_2)]$ [118] и (XVI) [17], вероятно, связаны с перегруппировкой лиганда $\mu-C=CH_2$ в $\mu-CH=CH_2$ в результате 2,1-миграции атома H, подробно изученной при протонировании ВК типа (LVII) [147, 148, 161].

Путем присоединения карбокатионов к атому C_β и дальнейших превращений карбиноных лигандов осуществлены переходы от винилиденового к η^3 -аллильному и η^4 -диеновому комплексам молибдена [144]. Электрофильным присоединением $[Cp_2(CO)_3M_2(\mu-CR)]^+$ ($M=Fe, Ru; R=H, Me$) к комплексам (XXVIII) с $R=R'=H$ и (XVIIa) с последующими сдвигами атома H по цепи или потерей H_2 получены комплексы (LXV) ($M=Fe, R=H$ [206]; $M=Ru, R=Me$ [73, 207]), (LXVI) [73] и (LXVII) [207] с высоконенасыщенными мостиками:



Через промежуточное образование (XXVIII) и электрофильную атаку протонированных альдегидов по его атому C_β протекает конденсация μ -метилкарбина с альдегидами $RCHO$ ($R=$ бутил-трит, C_6H_4Me-4 , $CH=CHPh$), приводящая к винилкарбинам (LXVIII) [208].

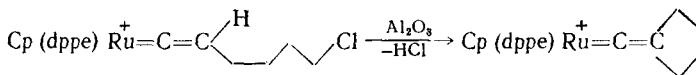


В то же время действие Ph_3C^+ на ВК типа (LVII) вызывает дегидрирование боковой цепи винилидена, что позволяет переходить к винилванилидам (LXIX) через винилкарбины (LXVIII) [159].

б) Депротонирование винилиденового лиганда

Общей реакцией комплексов типа (А) с лигандами $C=CHR$ является депротонирование под действием различных оснований, приводящее к σ -ацетиленидным соединениям [10, 43, 46, 58, 107, 116, 143] (см. схему 2).

В ряде случаев одновременно с депротонированием происходит отщепление заместителя из боковой цепи винилидена, например [58]:



Дегидратация γ -винилиденовых спиртов $\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CHC}(\text{OH})\text{R}_2$ является общим методом синтеза алленилиденовых комплексов $\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}$ [109, 110], Fe , Ru [48, 52]).

Представляет интерес образование η^2 -кетенового лиганда $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ из $\mu\text{-C}=\text{CH}_2$ на дирутениевом центре, которое происходит при гидролизе продукта депротонирования ВК (XVII) на Al_2O_3 [209].

в) Превращения винилиденовых лигандов на полиядерных центрах

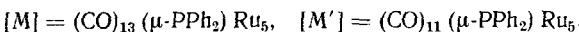
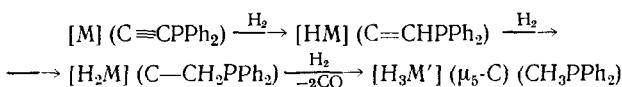
В отличие от КНК типов (А) и (Б) в превращениях ВК типа (Г) активно участвует металлический центр, и направление их реакций с электрофилами и нуклеофилами зависит от заряда кластера.

Нейтральный комплекс (XXXIV) ($\text{R}=\text{H}$) реагирует с CF_3COOD , присоединяя D^+ по связи $\text{Os}-\text{Os}$ и превращаясь в $[(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-D}) \cdot (\text{CO})_9\text{Os}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2)]^+$ [210]; аналогичная реакция (XXXIV) ($\text{R}=\text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp}$) идет через промежуточное образование при -30°C неустойчивого $\sigma, \text{l}-\text{винильного комплекса}$ $(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\text{CF}_3\text{COO}) \cdot \text{Os}_3(\mu\text{-CD}=\text{CHR})$ [140].

Действие D^+ в присутствии H_2 на анионный комплекс (XXXVI) ($\text{R}=\text{H}$) приводит к $(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9\text{Fe}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2\text{D})$, при этом молекула H_2 присоединяется к металлоостову с образованием гидридных мостиков [211].

В то же время катион $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\mu\text{-CO})_3\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2)]^+$ превращается в $\mu_3\text{-карбиноевые кластеры}$ $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\mu\text{-CO})_3\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2\text{R})$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) при действии NaBH_4 или MeLi [154].

При реакциях винилиденовых комплексов (XV) [171] и (XXXIV) [105, 212] с H_2 ($60-100^\circ\text{C}$) происходит селективное присоединение одного атома H к атому C_β , а второго — по связи металл—металл. Недавно было показано [100], что гидрирование $(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Ru}_5 \cdot (\mu_5\text{-C}\equiv\text{CPPh}_2)$ (1 атм, 80°C), приводящее к расщеплению связи $\text{C}\equiv\text{C}$, протекает ступенчато с поглощением трех молекул H_2 и с последовательным образованием кластеров с $\mu_4\text{-винилиденовым}$, $\mu_4\text{-карбиноным}$ и $\mu_5\text{-карбидным}$ лигандами, причем на каждой стадии этого процесса один атом H присоединяется к атому C_β лиганда, а второй становится мостиком у связи $\text{Ru}-\text{Ru}$:



Несомненно, что при взаимных превращениях винилиденовых, карбиновых и других лигандов на полиядерных центрах металлический остов кластера выступает в качестве «водородной губки», присоединяя водород извне и затем передавая его на лиганд, а также участвуя в процессах переноса H из одной части молекулы в другую.

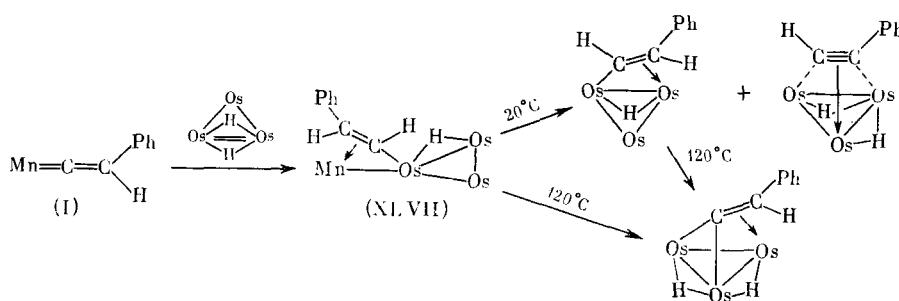
Миграция атома H от металлоостова к атому C_β винилидена наблюдалась при превращении винилиденовых комплексов (XXXVI) в карбиноевые комплексы (XXXV) под действием CO при 20°C [150—152] (см. с. 1211).

Образование формилкарбинового кластера $(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9\text{Os}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CHO})$ при реакции $[(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9\text{Os}_3(\mu_3\text{-C}\equiv\text{CH})]^+$ с H_2O при 0°C протекает через стадию изомеризации нестабильного гидроксивинилиденового комплекса $(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9\text{Os}_3[\mu_3\text{-C}=\text{CH}(\text{OH})]$ путем внутримолекулярного переноса атома H от гидроксила на Os_3 -цикла [134].

Примером, иллюстрирующим перемещения атома H с Os_3 -цикла на органический лиганд и обратно, служат показанные на схеме 5 превра-

щения фенилвинилидена на системе $MnOs_3$ [190, 191]:

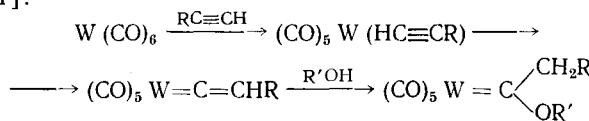
Схема 5



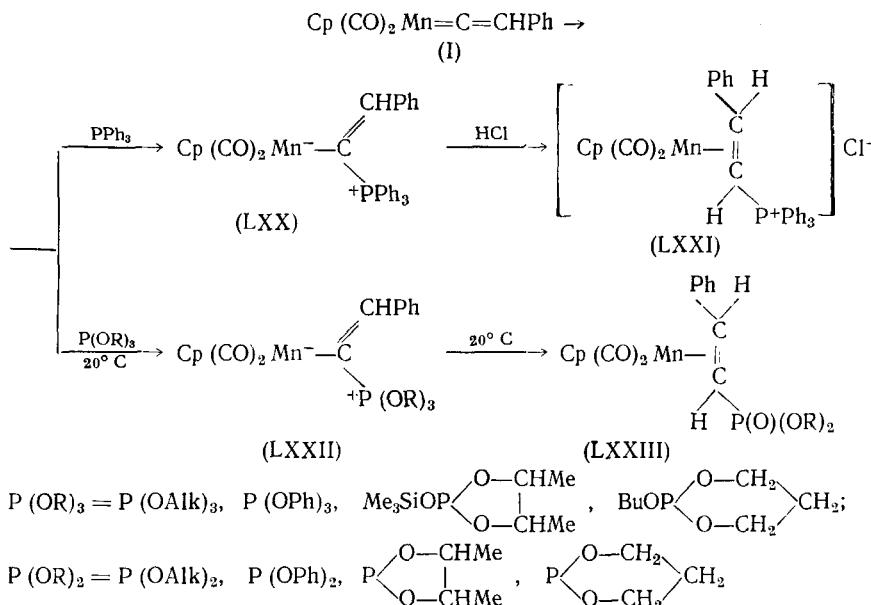
г) Присоединение нуклеофилов к атому C_α

Реакции присоединения нуклеофилов наиболее характерны для КНК типа (A) $L_nM=C=CRR'$, обладающих ярко выраженным электрофильным центром C_α (см. гл. II).

Гидрирование ВК приводит к σ -винильным комплексам (см. схему 2) [10]. При действии на ВК спиртов, тиолов, амиака, первичных и вторичных аминов происходит селективное присоединение нуклеофильной частицы (OR^- , SR^- , NH_2^- , NHR^- , NR_2^-) к атому C_α и атому H — к C_β и образуются карбеновые комплексы Фишера [10, 12, 116, 143, 213]. Недавно предложен прямой путь синтеза алcoxикарбеновых комплексов из $W(CO)_6$, алкинов и спиртов через винилиденовые интермедиаты [214]:



Не содержащие активного атома H пиридин [143] и третичные фосфины [10, 45, 215—217] присоединяются к атому C_α винилиденовых комплексов Mn, Re и Fe с образованием цвиттер-ионных комплексов, например (LXX) [215]:



Из (LXX) при действии HCl получается ионный π -олефиновый комплекс (LXXI) [218]. Продукты присоединения фосфитов к соединению

(I) — цвиттер-ионные комплексы (LXXII) — самопроизвольно превращаются в нейтральные винилфосфонатные π-комплексы (LXXIII) в результате реакции Арбузова [219—221].

Имеющие два электрофильных центра алленилиденовые комплексы $L_nM=C=C=CR_2$ присоединяют нуклеофильные реагенты (OR^- , SR^- , NR_2^- , PR_3) в зависимости от их донорной способности по атому C_α , либо по атому C_γ [10, 51, 106, 216].

V. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБЕНОВ

Интенсивное развитие химии КНК в последнее десятилетие привело к лучшему пониманию закономерностей образования, строения и химического поведения этого нового класса соединений.

Благодаря разработке удобных препаративных методов синтеза (см. гл. III) стали доступными не только отдельные КНК, но и серии родственных комплексов. Реакции последовательного металлирования непредельных карбенов, при которых в качестве «строительных блоков» используются моно-, би- и трехъядерные КНК, а также реакции перemetаллирования открывают возможность целенаправленного синтеза соединений, молекулы которых включают атомы нескольких переходных металлов в определенных комбинациях и соотношениях, например, $MnFe$, $MnRh$, $MnPt$, $RhCu$, $OsCu$, $MoCo_2$, $MnCo_2$, Co_2Ru , $MoCoRu$, $MnFePt$, $MnOs_3$, $FeCo_3$, Fe_3Rh , Fe_3Pt и др. Несомненно, что такие соединения могут найти применение как непосредственно (в катализе), так и для получения на их основе новых полиметаллических материалов (порошков, покрытий, пленок, керамики и т. п.).

Приведенные в гл. III примеры образования непредельных карбеновых лигандов из самых разных источников, в том числе одноуглеродных, позволяют сделать вывод, что КНК или находящиеся на поверхности катализатора непредельные карбеновые частицы могут принимать участие во многих катализических процессах. Кетенилиденовые кластеры Fe , Ru и Os рассматриваются как модельные соединения при изучении превращений CO на поверхности металлов. Сообщалось [222], что синтез метилацетата из CO , H_2 и $MeOH$ в присутствии $[Fe_6(CO)_{16}C]^{2-}$ идет через интермедиат $[(CO)_{12}Fe_4(\mu_4-C=C=O)]^{2-}$. Образованием поверхностных винилиденовых частиц и их последующими превращениями объяснено наблюдаемое распределение линейных и разветвленных углеводородов в процессах Фишера — Тропша [223].

На основе последних достижений в области химии органических соединений переходных металлов предложена модель механизма катализического синтеза олефинов из CO и H_2 на металлическом центре, включающая винилиденовые интермедиаты (схема 6) [224].

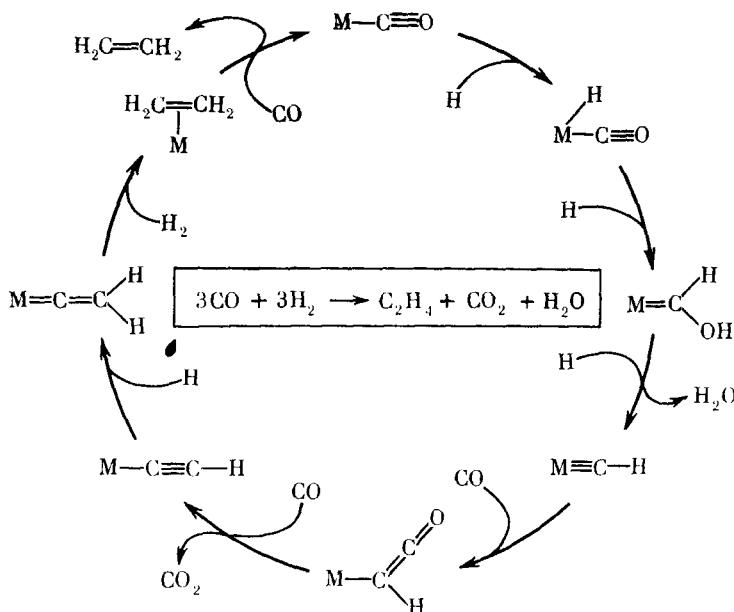
Прототипами каждой из стадий этого цикла являются известные реакции комплексов переходных металлов VI—VIII групп, протекающие с высокими конверсиями в мягких условиях.

Селективное образование бутатриена $trans$ -(*тетр*-*Ви*) $HC=C=C=CH$ (*Ви*-*тетр*) при катализитической димеризации $HC\equiv C$ *Ви*-*тетр* на комплексе $H_2Ru(CO)(PPh_3)_3$ (50 циклов на атом Ru) идет через стадию АВП и последующее сочетание двух бутилванилиденовых частиц в координационной сфере Ru [225].

В последнее время начаты исследования катализитической активности самих КНК. Например, обнаружено, что $H(CO)_{11}Fe_3Rh(\mu_4-C=CPh)$ катализирует реакции гидроформилирования и изомеризации олефинов [194].

В настоящее время все большую актуальность приобретает «малотоннажная химия» — синтез органических веществ, необходимых для современной медицины, сельского хозяйства, промышленности спецполимеров, пищевой и парфюмерной промышленности и др. Новые подходы к синтезу этих веществ должны отвечать таким критериям, как

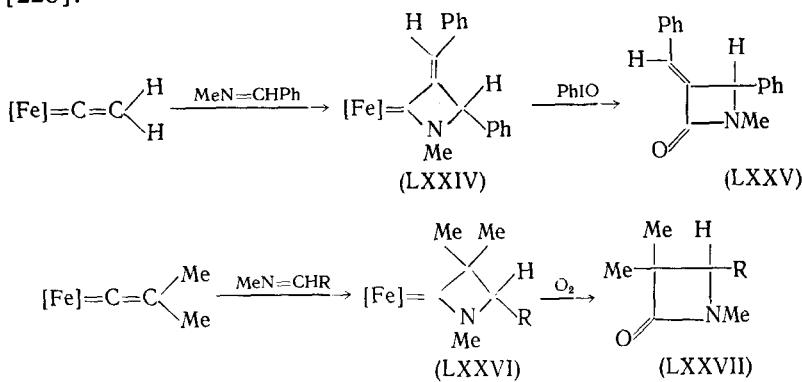
Схема 6



высокая селективность, производительность, экономичность, низкая энергоемкость процессов и их экологичность [226, 227].

Рассмотренные в гл. IV превращения НК на металлических центрах включают процессы гидрирования, дегидрирования, карбонилирования, фосфорилирования, изомеризации непредельных органических групп, роста углеродной цепи, образования углеродных циклов C_3 — C_6 и гетероциклов. Как правило, эти процессы идут при температуре 20—60°С и атмосферном давлении. Обращает на себя внимание высокая регио- и стереоселективность большинства реакций. Многие металлоорганические соединения образуются с выходами, близкими к количественным. Эти комплексы содержат в качестве лиганда органическую молекулу, способную существовать в свободном состоянии (олефин, аллен, кетен), или органическую группу, представляющую собой подготовленный для дальнейших процессов синтон. Удаление металло содержащего фрагмента и выделение органического продукта из этих комплексов обычно не вызывает особых трудностей. Все это делает весьма привлекательным синтез разнообразных органических веществ с помощью КНК.

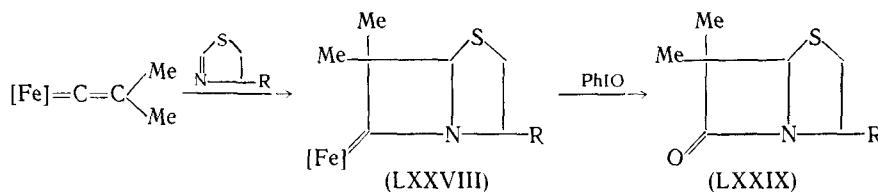
Примером может служить синтез серии β -лактамов (LXXV), (LXXVII), исходя из иминов и доступных ВК железа через стадии [2+2]-цикlopрисоединения ($-78 \div +25^\circ\text{C}$) с образованием азетидинилиденовых комплексов (LXXIV), (LXXVI) и их последующего окисления [228]:



$[\text{Fe}] = \text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}^+$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4, \text{CH}=\text{CHPh}$.

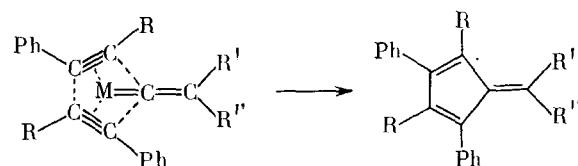
α -Бензилиден- β -лактам (LXXV) получен аналогичным путем из комплекса Cr (LXI) [203].

К бициклическим β -лактамам с пенициллиновой структурой (LXXIX) приводит взаимодействие комплекса $\{\text{Cp}(\text{CO}) \cdot [\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Fe}=\text{C}=\text{CMe}_2\}^+$ и производных 2-тиазолина с последующим окислением карбенового интермедиата (LXXVIII) [229]:



$[\text{Fe}] = \text{Cp}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Fe}^+; R = \text{H}, \text{COOEt}$.

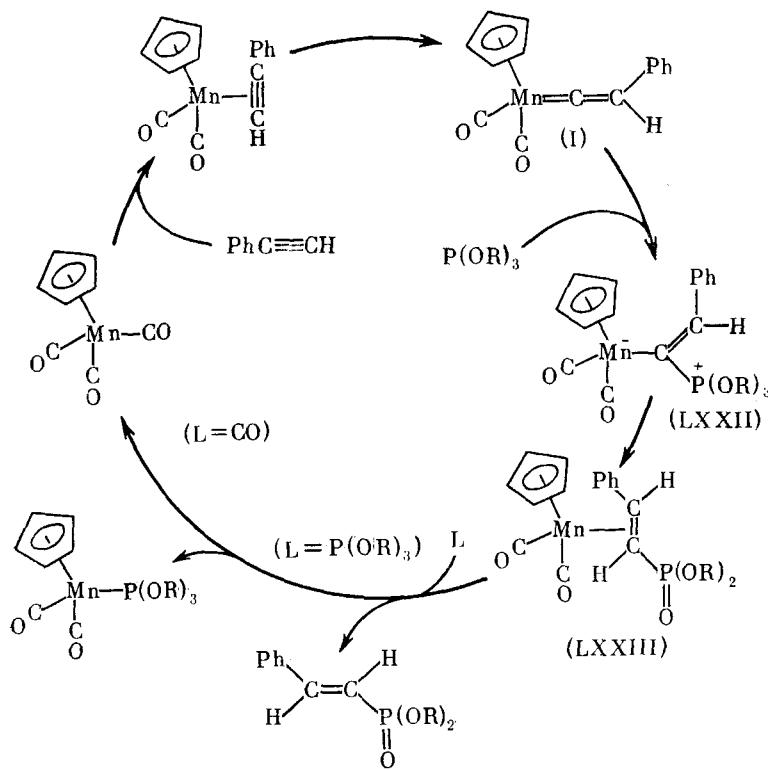
Возможность получения непредельных циклических соединений с участием ВК иллюстрирует «сборка» фульвенов из двух молекул алкина и винилиденового лиганда в координационной сфере Pd [230] и Mo [231].



$M = \text{Pd}, R = R'' = \text{H}, R' = \text{Ph}; M = \text{Mo}, R = \text{Ph}, R' = R'' = \text{CN}$

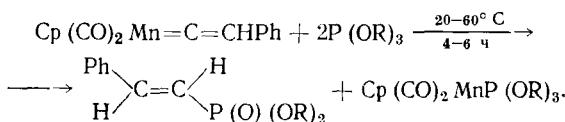
Принципиально новый подход к синтезу эфиров винилфосфоновых кислот (обычно получаемых этерификацией хлорангидридов фосфоновых кислот либо реакциями алкилфосфитов с алкинами или галогенолефинами при 150—170°C) основан на взаимодействии фосфитов с не-лефинами

Схема 7



предельным карбеном в координационной сфере атома переходного металла [219—221, 232]. На циклической схеме 7 показаны последовательные стехиометрические реакции: образование $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (I) из $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ и $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, превращение комплекса (I) в фосфоневые (LXXII) и стирилфосфонатные (LXXIII) комплексы и выделение из последних фосфорсодержащего олефина под действием $\text{P}(\text{OR})_3$ или CO .

На практике синтез стирилфосфонатов проводится без выделения промежуточных комплексов (LXXII) и (LXXIII) в одну стадию в среде алифатических или ароматических углеводородов:



Реакция строго стереоселективна, и образующиеся с количественным выходом стирилфосфонаты имеют исключительно *транс*-конфигурацию [221, 232]. С помощью этого метода можно получать не только диалкиловые, но и труднодоступные диариловые и циклические эфиры стирилфосфоновой кислоты.

Следует ожидать, что число примеров использования КНК в синтезах органических соединений будет расти. Поскольку многие КНК прохиральны или включают хиральный металлический центр, они, по-видимому, найдут применение в асимметрическом синтезе биологически активных веществ и препаратов.

* * *

Усиление интереса к химии КНК и расширение исследований в этом направлении во многих странах мира находят свое отражение в резком росте числа публикаций в последние 2—3 года *. Появляется информация об усовершенствовании методов синтеза и открытии новых полезных свойств этих соединений, ведется активный поиск новых сфер для их возможного применения. Все это позволяет сделать оптимистический прогноз относительно дальнейших перспектив развития химии КНК и реализации ее потенциальных возможностей на практике в самом недалеком будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stang P. J. //Chem. Rev. 1978. V. 78. P. 383.
2. Stang P. J. //Account. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 107.
3. Stang P. J. //Ibid. 1982. V. 15. P. 348.
4. Mills O. S., Redhouse A. D. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966. P. 444.
5. Несмейнов А. Н., Антонова А. Б., Колобова Н. Е., Анисимов К. Н. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2873.
6. Nesmeyanov A. N., Aleksandrov G. G., Antonova A. B. et al. //J. Organometal. Chem. 1976. V. 110. P. C36.
7. Antonova A. B., Kolobova N. E., Petrovsky P. V. et al. //Ibid. 1977. V. 137. P. 55.
8. Berke H. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1976. V. 15. P. 624.
9. Bruce M. I., Wallis R. C. //J. Organometal. Chem. 1978. V. 161. P. C1.
10. Bruce M. I., Swincer A. G. //Adv. Organometal. Chem. 1983. V. 22. P. 59.
11. Антонова А. Б., Губин С. П., Коваленко С. В. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 953.
12. Awang M. R., Jeffery J. C., Stone F. G. A. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 2091.
13. Afzal D., Lenhart P. G., Lukehart C. M. //J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. S. 3050.
14. Higgins S. J., Shaw B. L. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1629.
15. Garcia Alonso F. J., Höhn A., Wolf J. et al. //Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 401.
16. Asselt A. van, Burger B. J., Gibson V. C., Bercaw J. E. //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5347.
17. Doherty N. M., Elschenbroich C., Kneuper H.-J., Knox S. A. R. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 170.
18. Mercer R. J., Green M., Orpen A. G. //Ibid. 1986. P. 567.
19. Froom S. F. T., Green M., Mercer R. J. et al. //Ibid. 1986. P. 1666.

* За время подготовки обзора к печати появились новые сообщения [233—280] на эту тему.

20. Kolobova N. E., Antonova A. B., Khitrova O. M. //J. Organometal. Chem. 1978. V. 146. P. C17.
21. Sappa E., Tiripicchio A., Tiripicchio Camellini M. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 254.
22. Carty A. J., Taylor N. J., Sappa E., Tiripicchio A. //Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 1871.
23. Churchill M. R., Li Y.-J. //J. Organometal. Chem. 1985. V. 294. P. 367.
24. Bruce M. I., Horn E., Shawkataly O. B., Snow M. R. //Ibid. 1985. V. 280. P. 289.
25. Hoffmann R. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1982. V. 21. P. 711.
26. Fischer E. O. //Angew. Chem. 1974. B. 86. S. 651.
27. Schrock R. R. //Account. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 98.
28. Herrmann W. A. //Adv. Organometal. Chem. 1982. V. 20. P. 159.
29. Stone F. G. A. //Inorg. chim. acta. 1981. V. 50. P. 33.
30. Stone F. G. A. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1984. V. 23. P. 89.
31. Schilling B. E. R., Hoffmann R., Lichtenberger D. L. //J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 585.
32. Kostic N. M., Fenske R. F. //Organometallics. 1982. V. 1. P. 974.
33. Silvestre J., Hoffmann R. //Helv. chim. acta. 1985. V. 68. P. 1461.
34. Александров Г. Г., Антонова А. Б., Колобова Н. Е., Стручков Ю. Т. //Координат. химия. 1976. Т. 2. С. 1684.
35. Kolobova N. E., Antonova A. B., Khitrova O. M. et al. //J. Organometal. Chem. 1977. V. 137. P. 69.
36. Beevor R. G., Green M., Orpen A. G., Williams I. D. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 673.
37. Birdwhistell K. R., Burgmayer S. J. N., Templeton J. L. //J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7789.
38. Wolf J., Werner H., Serhadli O., Ziegler M. L. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1983. V. 22. P. 414.
39. Pombeiro A. J. L., Jeffery J. C., Pickett C. J., Richards R. L. //J. Organometal. Chem. 1984. V. 277. P. C7.
40. Umland H., Behrens U. //Ibid. 1984. V. 273. P. 39.
41. Bruce M. I., Dean C., Duffy D. N. et al. //Ibid. 1985. V. 295. P. C40.
42. Bruce M. I., Humphrey M. G., Koutsantonis G. A., Nicholson B. K. //Ibid. 1985. V. 296. P. C47.
43. Oro L. A., Ciriano M. A., Campo M. et al. //Ibid. 1985. V. 289. P. 117.
44. Bruce M. I., Humphrey M. G., Snow M. R., Tiekkink E. R. T. //Ibid. 1986. V. 314. P. 213.
45. Kolobova N. E., Zhvanko O. S., Ivanov L. L. et al. //Ibid. 1986. V. 302. P. 235.
46. Pourreau D. B., Geoffroy G. L., Rheingold A. L., Geib S. J. //Organometallics. 1986. V. 5. P. 1337.
47. Bruce M. I., Koutsantonis G. A., Liddell M. J., Nicholson B. K. //J. Organometal. Chem. 1987. V. 320. P. 217.
48. Selegue J. P. //J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5921.
49. Fischer E. O., Kalder H.-J., Frank A. et al. //Angew. Chem. 1976. B. 88. S. 683.
50. Berke H., Härtter P., Huttner G., Seyerl J. von. //J. Organometal. Chem. 1981. V. 219. P. 317.
51. Berke H., Huttner G., Seyerl J. von. //Z. Naturforsch. B. 1981. B. 36. S. 1277.
52. Selegue J. P. //Organometallics. 1982. V. 1. P. 217.
53. Berke H., Größmann U., Huttner G., Zsolnai L. //Chem. Ber. 1984. B. 117. S. 3432.
54. Berke H., Huttner G., Seyerl J. von. //J. Organometal. Chem. 1981. V. 218. P. 193.
55. Friedrich P., Best G., Fischer E. O. //Ibid. 1977. V. 139. P. C68.
56. Kolobova N. E., Ivanov L. L., Zhvanko O. S. et al. //J. Organometal. Chem. 1984. V. 262. P. 39.
57. Berke H. //Chem. Ber. 1980. B. 113. S. 1370.
58. Abbott S., Davies S. G., Warner P. //J. Organometal. Chem. 1983. V. 246. P. C65.
59. Иогансон А. А., Антонова А. Б., Трухачева В. А. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 56.
60. Трухачева В. А., Бурмакина Г. В., Гульбис Г. Р. и др. //Там же. 1985. С. 200.
61. Berke H., Härtter P. //Angew. Chem. 1980. B. 92. S. 224.
62. Berke H. //J. Organometal. Chem. 1980. V. 185. P. 75.
63. Kolobova N. E., Ivanov L. L., Zhvanko O. S. et al. //Ibid. 1982. V. 228. P. 265.
64. Colborn R. E., Davies D. L., Dyke A. F. et al. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 2661.
65. Herrmann W. A., Weber C., Ziegler M. L., Serhadli O. //J. Organometal. Chem. 1985. V. 297. P. 245.
66. Jacobsen E. N., Bergman R. G. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 2023.
67. Boncella J. M., Green M. L. H., O'Hare D. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 618.
68. Boncella J. M., Green M. L. H. //J. Organometal. Chem. 1987. V. 325. P. 217.
69. Herrmann W. A., Weber C. //Ibid. 1985. V. 282. P. C31.
70. Werner H., Garcia Alonso F. J., Otto H. et al. //J. Organometal. Chem. 1985. V. 289. P. C5.
71. Kolobova N. E., Ivanov L. L., Zhvanko O. S. et al. //Ibid. 1985. V. 279. P. 419.
72. Shapley J. R., Park J. T., Churchill M. R. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1144.
73. Casey C. P., Konings M. S., Haller K. J. //J. Organometal. Chem. 1986. V. 301. P. C55.

74. Richmond M. G., Kochi J. K. //Organometallics. 1987. V. 6. P. 777.
75. Антонова А. Б., Иогансон А. А., Коваленко С. В. и др. //Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 1173.
76. Александров Г. Г., Антонова А. Б., Колобова Н. Е., Стручков Ю. Т. //Координат. химия. 1976. Т. 2. С. 1561.
77. Berke H., Härtler P., Huttner G., Zsolnai L. //Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 695.
78. Berke H., Härtler P., Huttner G., Zsolnai L. //Ibid. 1984. B. 117. S. 3423.
79. Antonova A. B., Kovalenko S. V., Korniyets E. D. et al. //Inorg. chim. acta. 1985. V. 105. P. 153.
80. Hofmann P. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1979. V. 18. P. 554.
81. Calabro D. C., Lichtenberger D. L., Herrmann W. A. //J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6852.
82. Delgado E., Jeffery J. C., Stone F. G. A. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 2105.
83. Aime S., Deeming A. J., Hursthouse M. B., Backer-Dirks J. D. J. //Ibid. 1982. P. 1625.
84. Bernhardt W., Vahrenkamp H. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1984. V. 23. P. 141.
85. Koridze A. A., Kizas O. A., Kolobova N. E. et al. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. P. 1158.
86. Aumann R., Heinen H., Krüger C., Goddard R. //Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 401.
87. Carroll W. E., Green M., Orpen A. G. et al. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 1021.
88. Roland E., Bernhardt W., Vahrenkamp H. //Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 2858.
89. Evans J., McNulty G. S. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 639.
90. Schilling B. E. R., Hoffmann R. //J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 6274.
91. Schilling B. E. R., Hoffmann R. //Ibid. 1979. V. 101. P. 3456.
92. Kolis J. W., Holt E. M., Drezdzon M. et al. //Ibid. 1982. V. 104. P. 6134.
93. Sallor M. J., Shriner D. F. //Organometallics. 1985. V. 4. P. 1476.
94. Shapley J. R., Strickland D. S., St. George G. M. et al. //Ibid. 1983. V. 2. P. 185.
95. Crespi A. M., Shriner D. F. //Ibid. 1986. V. 5. P. 1750.
96. Kolis J. W., Holt E. M., Shriner D. F. //J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7307.
97. Carty A. J., MacLaughlin S. A., Taylor N. J. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. P. 476.
98. Brun P., Dawkins G. M., Green M. et al. //Ibid. 1981. P. 966.
99. Brun P., Dawkins G. M., Green M. et al. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 1357.
100. Bruce M. I., Skelton B. W., White A. H., Williams M. L. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1985. P. 744.
101. Adams R. D., Wang S. //Organometallics. 1985. V. 4. P. 1902.
102. Jeffrey J. G., Johnson B. F. G., Lewis J. et al. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1986. P. 318.
103. Sappa E., Tiripicchio A., Tiripicchio Camellini M. //J. Organometal. Chem. 1983. V. 246. P. 287.
104. Коваленко С. В., Антонова А. Б., Дейхина Н. А. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2870.
105. Evans J., McNulty G. S. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 79.
106. Berke H., Härtler P., Huttner G., Zsolnai L. //Z. Naturforsch. B. 1981. B. 36. S. 929.
107. Adams J. S., Cunningham M., Whiteley M. W. //J. Organometal. Chem. 1985. V. 293. P. C13.
108. Birdwhistell K. R., Tonker T. L., Templeton J. L. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4474.
109. Schnering C. von., Albiez T., Bernhardt W., Vahrenkamp H. //Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 474.
110. А. с. 1113383 СССР//Б. И. 1984. № 34. С. 63.
111. Колобова Н. Е., Хитрова О. М., Антонова А. Б. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1124.
112. Consiglio G., Bangerter F., Daurpin C. et al. //Organometallics. 1984. V. 3. P. 1446.
113. Roland E., Vahrenkamp H. //J. Mol. Catal. 1983. V. 21. P. 233.
114. Treichel P. M., Komar D. A. //Inorg. chim. acta. 1980. V. 42 P. 277.
115. Ouzzine K., LeBozec H., Dixneuf P. H. //J. Organomet. Chem. 1986. V. 317. P. C25.
116. Consiglio G., Morandini F., Ciani G. F., Sironi A. //Organometallics. 1986. V. 5. P. 1976.
117. Horváth I. T., Pályi G., Markó L., Andreetti G. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1979. P. 1054.
118. Al-Obaidy Y. N., Green M., White N. D., Taylor G. E. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. P. 319.
119. Werner H. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1983. V. 22. P. 927.
120. Werner H., Wolf J., Zolk R., Schubert U. //Ibid. 1983. V. 22. P. 981.
121. Rashidi M., Puddephat R. J. //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7111.
122. King R. B., Saran M. S. //Ibid. 1973. V. 95. P. 1811.
123. Lewis J., Johnson B. F. G. //Pure and Appl. Chem. 1975. V. 44. P. 43.
124. Koridze A. A., Kizas O. A., Kolobova N. E. et al. //J. Organometal. Chem. 1984. V. 265. P. C33.
125. Batsanov A. S., Andrianov V. G., Struchkov Yu. T. et al. //Ibid. 1987. V. 329. P. 401.
126. Jacobsen E. N., Bergman R. G. //Organometallics. 1984. V. 3. P. 329.
127. Marten D. F., Dehmlow E. V., Hanlon D. J. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4940.
128. Green M., Orpen A. G., Schaverien C. J. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. P. 37.
129. Bkouche-Waksman I., Ricci J. S., Koetzle T. F. et al. //Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1492.

130. *Mayr A., Schaefer K. C., Huang E. Y.*//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1517.
131. *Birdwhistell K. R., Templeton J. L.*//Organometallics. 1985. V. 4. P. 2062.
132. *Reger D. L., Swift C. A.*//Ibid. 1984. V. 3. P. 876.
133. *Bruce M. I., Humphrey M. G., Liddell M. J.*//J. Organometal. Chem. 1987. V. 321. P. 91.
134. *Boyar E., Deeming A. J., Kabir S. E.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1986. P. 577.
135. *Koridze A. A., Kizas O. A., Kolobova N. E., Petrovsky P. V.*//J. Organometal. Chem. 1986. V. 302. P. 413.
136. *Коридзе А. А., Кизас О. А., Колобова Н. Е., Петровский П. В.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1630.
137. *King R. B., Saran M. S.*//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1817.
138. *Ros J., Mathieu R.*//Organometallics. 1983. V. 2. P. 771.
139. *Deeming A. J., Hasso S., Underhill M.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 1614.
140. *Коридзе А. А., Кизас О. А., Петровский П. В. и др.*//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 117.
141. *Cooksey C. J., Deeming A. J., Rothwell I. P.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 1718. P. 1528.
142. *Weinand R., Werner H.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1985. P. 1145.
143. *Boland-Lussier B. E., Churchill M. R., Hughes R. P., Rheingold A. L.*//Organometallics. 1982. V. 1. P. 628.
144. *Beevor R. G., Freeman M. J., Green M. et al.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1985. P. 68.
145. *Green M.*//J. Organometal. Chem. 1986. V. 300. P. 93.
146. *Kao S. C., Lu P. P. Y., Pettit R.*//Organometallics. 1982. V. 1. P. 911.
147. *Casey C. P., Fagan P. J., Miles W. H., Marder S. R.*//J. Mol. Catal. 1983. V. 21. P. 173.
148. *Casey C. P., Marder S. R., Fagan P. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7197.
149. *Casey C. P., Meszaros M. W., Marder S. R., Fagan P. J.*//Ibid. 1984. V. 106. P. 3680.
150. *Lourdichi M., Mathieu R.*//Nouv. J. Chim. 1982. V. 6. P. 231.
151. *Lourdichi M., Mathieu R.*//Organometallics. 1986. V. 5. P. 2067.
152. *Suades J., Mathieu R.*//J. Organometal. Chem. 1986. V. 312. P. 335.
153. *Cooke M., Davies D. L., Guerchais J. E. et al.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. P. 862.
154. *Connelly N. G., Forrow N. J., Knox S. A. R. et al.*//Ibid. 1985. P. 16.
155. *Roper W. R., Waters J. M., Wright L. J., Meurs F. van*//J. Organometal. Chem. 1980. V. 201. P. C27.
156. *Höhn A., Werner H.*//Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 474.
157. *Dawkins G. M., Green M., Jeffery J. C. et al.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 499.
158. *Korswagen R., Alt R., Speth D., Ziegler M.*//Angew. Chem. Intern. Ed. 1981. V. 20. P. 1049.
159. *Casey C. P., Marder S. R.*//Organometallics. 1985. V. 4. P. 411.
160. *Casey C. P., Meszaros M. W., Fagan P. J. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4043.
161. *Casey C. P., Meszaros M. W., Marder S. R. et al.*//Organometallics. 1986. V. 5. P. 1873.
162. *Casey C. P., Gohdes M. A., Meszaros M. W.*//Ibid. 1986. V. 5. P. 196.
163. *Casey C. P., Meszaros M. W., Fagan P. J. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4053.
164. *Gracey B. P., Knox S. A. R., Macpherson K. A. et al.*//J. Organometal. Chem. 1984. V. 272. P. C45.
165. *Forrow N. J., Knox S. A. R.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. P. 679.
166. *Eady C. R., Johnson B. F. G., Lewis J.*//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1977. P. 477.
167. *Holmgren J. S., Shapley J. R.*//Organometallics. 1985. V. 4. P. 793.
168. *Юрьева Л. П.*//Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. М.: Наука, 1975. Т. 1. С. 384. (Методы элементоорганической химии).
169. *Несмеянов А. Н., Колобова Н. Е., Антонова А. Б. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 859.
170. *Winston P. B., Burgmayer S. J. N., Tonker T. L., Templeton J. L.*//Organometallics. 1986. V. 5. P. 1707.
171. *Bernhardt W., Schnering C. von, Vahrenkamp H.*//Angew. Chem. 1986. V. 98. S. 285.
172. *Davies D. L., Dyke A. F., Endesfelder A. et al.*//J. Organometal. Chem. 1980. V. 198. P. C43.
173. *Knox S. A. R.*//Pure and Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 81.
174. *Mansuy D., Lange M., Chottard J.-C.*//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3213.
175. *Mansuy D.*//Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 681.
176. *Chan Y. W., Renner M. W., Balch A. L.*//Organometallics. 1983. V. 2. P. 1888.
177. *Castro C. E., Wade R. S.*//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 5342.
178. *Mansuy D., Battioni J.-P., Lavalée D. K. et al.*//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1052.
179. *Хенриди-Оливэ Г., Оливэ С.* Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987. 248 с.
180. *Sizoi V. F., Nekrasov Yu. S., Sukharev Yu. N. et al.*//J. Organometal. Chem. 1978. V. 162. P. 171.
181. *Bruce M. I., Swincer A. G., Wallis R. C.*//Ibid. 1979. V. 171. P. C5.
182. *Castiglioni M., Giordano R., Sappa E.*//Ibid. 1984. V. 275. P. 119.

183. *Farrugia L. J., Miles A. D., Stone F. G. A.* //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 2437.
184. *Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Kolobova N. E. et al.* //J. Organometal. Chem. 1976. V. 122. P. C33.
185. *Колобова Н. Е., Иванов Л. Л., Жванко О. С.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 956.
186. *Колобова Н. Е., Иванов Л. Л., Жванко О. С., Петровский П. В.* //Там же. 1981. С. 432.
187. *Колобова Н. Е., Иванов Л. Л., Жванко О. С.* //Там же. 1981. С. 1435.
188. *Antonova A. B., Kovalenko S. V., Korniyets E. D. et al.* //Inorg. chim. acta. 1985. V. 96. P. 1.
189. *Otto H., Garcia Alonso F. J., Werner H.* //J. Organometal. Chem. 1986. V. 306. P. C13.
190. *Антонова А. Б., Коваленко С. В., Корниец Е. Д. и др.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1146.
191. *Antonova A. B., Kovalenko S. V., Korniyets E. D. et al.* //J. Organometal. Chem. 1984. V. 267. P. 299.
192. *Антонова А. Б., Коваленко С. В., Дейхина Н. А. и др.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2827.
193. *Коваленко С. В., Антонова А. Б., Дейхина Н. А., Иогансон А. А.* //IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 93.
194. *Attali S., Mathieu R.* //J. Organometal. Chem. 1985. V. 291. P. 205.
195. *Werner H., Wolf J., Müller G., Krüger G.* //Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 421.
196. *Werner H., Höhn A., Weinand R.* //J. Organometal. Chem. 1986. V. 299. P. C15.
197. *Hoel E. L., Ansell G. B., Leta S.* //Organometallics. 1984. V. 3. P. 1633.
198. *Casey C. P., Austin E. A.* //Ibid. 1986. V. 5. P. 584.
199. *Hoel E. L., Ansell G. B., Leta S.* //Ibid. 1986. V. 5. P. 585.
200. *Hoel E. L.* //Ibid. 1986. V. 5. P. 587.
201. *Kolobova N. E., Rozantseva T. V., Struchkov Yu. T. et al.* //J. Organometal. Chem. 1985. V. 292. P. 247.
202. *Weiß K., Fischer E. O., Müller J.* //Chem. Ber. 1974. B. 107. S. 3548.
203. *Barrett A. G. M., Brock C. P., Sturgess M. A.* //Organometallics. 1985. V. 4. P. 1903.
204. *Etienne M., Guerchais J. E.* //J. Organometal. Chem. 1986. V. 314. P. C81.
205. *Колобова Н. Е., Иванов Л. Л., Жванко О. С. и др.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2632.
206. *Casey C. P., Marder S. R., Rheingold A. L.* //Organometallics. 1985. V. 4. P. 762.
207. *Davies D. L., Howard J. A. K., Knox S. A. R. et al.* //J. Organometal. Chem. 1985. V. 279. P. C37.
208. *Casey C. P., Konings M. S., Palermo R. E., Colborn R. E.* //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5296.
209. *Doherty N. M., Fildes M. J., Forrow N. J. et al.* //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1986. P. 1355.
210. *Deeming A. J., Hasso S., Underhill M. et al.* //Ibid. 1974. P. 807.
211. *Dutta T. K., Vites J. C., Fehlner T. P.* //Organometallics. 1986. V. 5. P. 385.
212. *Deeming A. J., Underhill M.* //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1415.
213. *Bruce M. J., Duffy D. N., Humphrey M. G., Swincer A. G.* //J. Organometal. Chem. 1985. V. 282. P. 383.
214. *Parlier A., Rudler H.* //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1986. P. 514.
215. *Колобова Н. Е., Иванов Л. Л., Хитрова О. М.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1436.
216. *Kolobova N. E., Ivanov L. L., Zhvanko O. S. et al.* //J. Organometal. Chem. 1984. V. 265. P. 271.
217. *Колобова Н. Е., Хитрова О. М., Иванов Л. Л.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 188.
218. *Колобова Н. Е., Хитрова О. М., Бацанов А. С., Стручков Ю. Т.* //Там же. 1987. С. 2057.
219. *Антонова А. Б., Коваленко С. В., Корниец Е. Д., Иогансон А. А.* //Там же. 1982. С. 1667.
220. *Antonova A. B., Kovalenko S. V., Korniyets E. D. et al.* //J. Organometal. Chem. 1983, V. 244. P. 35.
221. *Антонова А. Б., Коваленко С. В., Черкасов Р. А. и др.* //Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1030.
222. *Bradley J. S., Ansell G. W., Hill E. W.* //J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7417.
223. *McCandlish L. E.* //J. Catal. 1983. V. 83. P. 362.
224. *Иогансон А. А., Антонова А. Б.* //IV Международ. симпоз. по гомогенному катализу: Тез. докл. Л.: Наука, 1984. Т. 4. С. 69.
225. *Yamazaki H.* //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1976. P. 841.
226. *Легасов В. А., Буяченко А. Л.* //Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1949.
227. *Parshall G. W.* //Organometallics. 1987. V. 6. P. 687.
228. *Barrett A. G. M., Sturgess M. A.* //Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 3811.
229. *Barrett A. G. M., Sturgess M. A.* //J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 3940.
230. *Мейтис П. М.* //Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. С. 403.
231. *King R. B., Saran M. S.* //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1974. P. 851.
232. *А. с. 1077896 СССР//Б. И. 1984. № 9. С. 61.*
233. *Albiez T., Bernhardt W., Schnering C. von. et al.* //Chem. Ber. 1987. B. 120. S. 141.
234. *Albiez T., Vahrenkamp H.* //Angew. Chem. Intern. Ed. 1987. V. 26. P. 572.
235. *Adams J. S., Bitcon C., Brown J. R. et al.* //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 3049.

236. Aradi A. A., Grevels F.-W., Krüger C., Raabe E.//*Organometallics*. 1988. V. 7. P. 812.
237. D'Agostino M. F., Mlekuz M., McGlinchey M. J.//*J. Organometal. Chem.* 1988. V. 345. P. 371.
238. Alt H. G., Engelhardt H. E., Steinlein E., Rogers R. D.//*Ibid.* 1988. V. 344. P. 321.
239. Barrett A. G. M., Carpenter N. E.//*Organometallics*. 1987. V. 6. P. 2249.
240. Berke H.//*Organometal. Synth.* 1986. V. 3. P. 239.
241. Bitcon C., Whiteley M. W.//*J. Organometal. Chem.* 1987. V. 336. P. 385.
242. Bruce M. I.//*Pure and Appl. Chem.* 1986. V. 58. P. 553.
243. Bruce M. I., Humphrey M. G., Koutsantonis G. A., Liddell M. J.//*J. Organometal. Chem.* 1987. V. 326. P. 247.
244. Berry D. H., Eisenberg R.//*Organometallics*. 1987. V. 6. P. 1796.
245. Beevor R. G., Green M., Orpen A. G., Williams D.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. P. 1319.
246. Birk R., Berke H., Huttner G., Zsolnai L.//*Chem. Ber.* 1988. B. 121. S. 471.
247. Bogdan P. L., Sabat M., Sunshine S. A. et al.//*Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 1904.
248. Bantel H., Bernhardt W., Powell A. K., Vahrenkamp H.//*Chem. Ber.* 1988. B. 121. S. 1247.
249. Consiglio G., Morandini F.//*Inorg. chim. acta*. 1987. V. 127. P. 79.
250. Consiglio G., Morandini F.//*Chem. Rev.* 1987. V. 87. P. 761.
251. Consiglio G., Schwab R., Morandini F.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1988. P. 25.
252. Casey C. P., Woo L. K.//*Organometal. Chem.* 1987. V. 328. P. 161.
253. Casey C. P., Austin E. A., Rheingold A. L.//*Organometallics*. 1987. V. 6. P. 2157.
254. Casey C. P., Konings M. S., Marder S. R.//*J. Organometal. Chem.* 1988. V. 345. P. 125.
255. Casey C. P., Konings M. S., Marder S. R.//*Polyhedron*. 1988. V. 7. P. 881.
256. Crespi A. M., Went M. J., Sunshine S. S., Shriver D. F.//*Organometallics*. 1988. V. 7. P. 214.
257. Dutta T. K., Meng X., Vites J. C., Fehlner T. P.//*Ibid.* 1987. V. 6. P. 2191.
258. Dziallas M., Werner H.//*J. Organometal. Chem.* 1987. V. 333. P. C29.
259. Davies J. A., Pinkerton A. A., Syed R., Vilmer M.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1988. P. 47.
260. Froom S. F. T., Green M., Nagle K. R., Williams D. J.//*Ibid.* 1987. P. 1305.
261. Fontaine X. L. R., Higgins S. J., Shaw B. L. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. P. 1501.
262. Fontaine X. L. R., Higgins S. J., Shaw B. L.//*Ibid.* 1988. P. 1179.
263. Grist N. J., Hogarth G., Knox S. A. R. et al.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1988. P. 673.
264. Gamble A. S., Birdwhistell K. R., Templeton J. L.//*Organometallics*. 1988. V. 7. P. 1046.
265. Höhn A., Otto H., Dziallas M., Werner H.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1987. P. 852.
266. Höhn A., Werner H.//*Chem. Ber.* 1988. B. 121. S. 881.
267. Hrljac J. A., Holt E. M., Shriver D. F.//*Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 2943.
268. Iger R. S., Selegue J. P.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 910.
269. Jeffer J. C., Parrott M. J., Pyell U., Stone F. G. A.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. P. 1121.
270. Krause J., Jan D.-Y., Shore S. G.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 4416.
271. Колобова Н. Е., Дерунов В. В., Хитрова О. М. и др.//Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. С. 400.
272. Колобова Н. Е., Дерунов В. В., Шилова О. С. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 852.
273. Senn D. R., Wong A., Patton A. T. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 6096.
274. Schubert U., Grönem J.//*Organometallics*. 1987. V. 6. P. 2458.
275. Seydel D., Hoke J. B., Cowie M., Hunter A. D.//*J. Organometal. Chem.* 1988. V. 346. P. 91.
276. Went M. J., Sailor M., Bogdan P. L. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 6023.
277. Werner H., Wolf J., Garcia Alonso F. J. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1987. V. 336. P. 397.
278. Wolf J., Werner H.//*Ibid.* 1987. V. 336. P. 413.
279. Wolf J., Zolk R., Schubert U., Werner H.//*Ibid.* 1988. V. 340. P. 161.
280. Werner H., Wolf J., Müller G., Krüger C.//*Ibid.* 1988. V. 342. P. 381.

Институт химии и химической технологии
СО АН СССР, Красноярск