

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 уделено 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  $C_\alpha$  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. Посоном и Багга [4] с выходом 3% взаимодействием дифенилкетена с карбонилем железа. После открытия в 1974—1978 гг. возможности образования КНК из ацетиленов и металлкарбонильных комплексов [5—7], а также из  $\pi$ -ацетиленовых [8] и  $\sigma$ -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, алленилиденовые и гетерокумуленилиденовые 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  $\eta^1, \eta^2$ -координация [17—19].

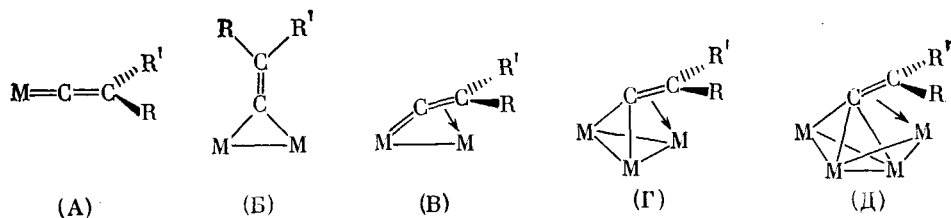
Особый интерес представляют гетерометаллические КНК, первый представитель которых —  $\text{Cr}_2(\text{CO})_4\text{MnRe}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})$  — был получен в 1978 г. [20]. Различными методами были синтезированы такие экзотические кластерные КНК, как  $\text{CrNiRu}_3(\mu_4\text{-C}\equiv\text{CHR})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9$  [21, 22],  $\text{CrWOs}_3(\mu\text{-C}\equiv\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})(\mu\text{-H})(\mu\text{-O})(\text{CO})_9$  [23],  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_2\text{Ru}_3\cdot(\mu_3\text{-C}\equiv\text{CHBu-трет})(\text{CO})_9$  [24]. Недавно на основе применения принципа изоlobalности 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 необычным электронным строением и реакционной способностью. Легкость образования КНК из самых различных источников и многообразие их превращений позволяют предположить, что они могут быть активными интермедиями во многих каталитических 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;  $\text{X}=\text{Hal}$ , OR,  $\text{NR}_2$  и др.), образующих связи только с одним или двумя атомами металлов [26—30], для винилиденов известно пять типов координации:

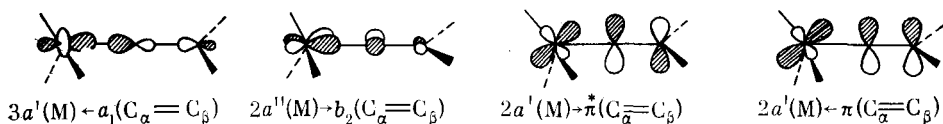


Для кумулинидениновых комплексов в настоящее время известны координационные типы (A) — (Г).

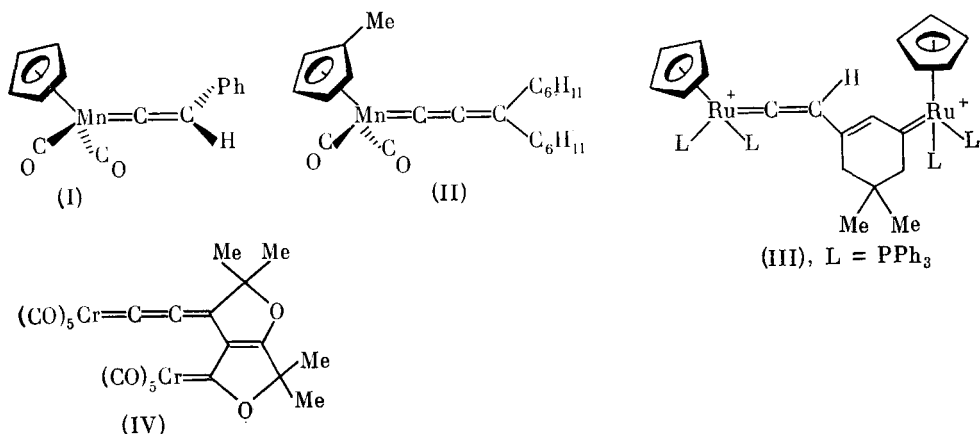
Детальный анализ природы связывания НК с атомами металлов проведен только для простейшего из них — винилидена  $:\text{C}\equiv\text{CH}_2$ . В образовании связей с металлом участвуют заполненные  $a_1$ - и  $\pi$ -МО и вакантные  $b_2$ - и  $\pi^*$ -МО винилидена [31—33]. Характер связывания других,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

Винилиденные комплексы (ВК) и алленилиденные комплексы (АК) типа (A) содержат линейную металлалленовую  $\text{M}=\text{C}=\text{C}$  или металлаллениленовую  $\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$  систему.  $\sigma$ -Связь  $\text{M}-\text{C}_\alpha$  в них осуществляется в результате перекрывания  $a_1$ -ВЗМО лиганда с  $3a'$ -НВМО металлаллического фрагмента.  $\pi$ -Компонента связи  $\text{M}-\text{C}_\alpha$  образуется путем обратного переноса электронной плотности с заполненных  $2a''$ - и  $2a'$ -

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



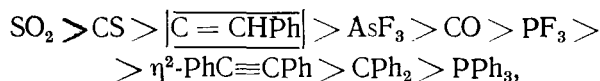
Действительно, в молекулах ВК [10, 15, 34—48] и АК [49—53], исследованных методом РСА, найдены очень короткие расстояния  $M-C_\alpha$ .



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  $Cr(CO)_2Mn=C=CHC_6H_4CBr=CH_2$  [45]) и в алленилиденовом комплексе (II) (1,806 Å [51]) меньше, чем в диметилкарбеновом соединении  $Cr(CO)_2Mn=CMe_2$  (1,872 Å [55]), и приближаются к длине тройной связи  $Mn \equiv C$  (1,665 Å) в карбиновом комплексе  $[Cr(CO)_2Mn \equiv C-CH=CHPh_2]^+$  [56]. Расстояния  $Ru=C$  в  $Cr(PMe_3)_2Ru=C=C=CPh_2$  (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 фуурофурандилиденовом комплексе (IV) расстояния  $Cr=C$  (алленилиден) и  $Cr=C$  (карбен) равны соответственно 1,913(7) и 1,973(6) Å [50].

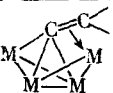
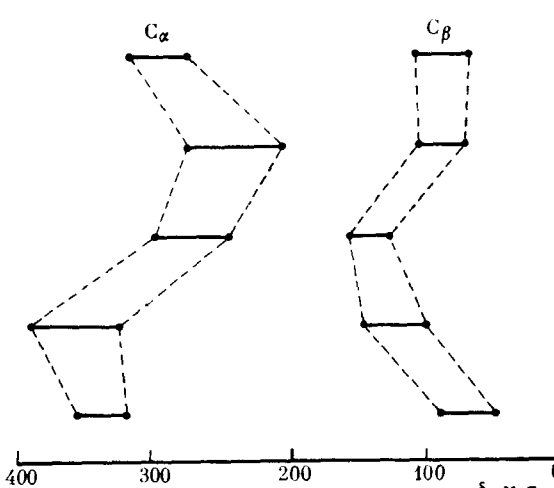
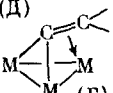
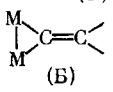
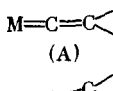
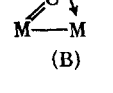
Согласно расчетам МО [31, 32], в комплексах типа (A) более выгодна горизонтальная конформация винилидена и вертикальная — алленилидена. Именно такие конформации установлены методом РСА в большинстве молекул, например в (I) и (II). Однако барьер вращения вокруг связи  $M-C_\alpha$  невелик ( $\sim 4$  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  $Cr[P(OMe)_3]_2(Br)Mo=C=CHPh$  [36].

Из-за наличия двух доступных для связывания с металлом вакантных орбиталей винилидены являются одними из самых сильных  $\pi$ -акцепторов. На основании анализа ИК-спектров комплексов  $Cr(CO)_2MnL$  установлен ряд убывания электроакцепторных свойств  $L$ :



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

В винилиденовых комплексах НВМО в основном сосредоточена на атоме  $C_\alpha$ , а ВЗМО — на  $C_\beta$  [32]. В соответствии с этим при реакциях

Тип комплекса	Спектр $^{13}\text{C}$ ЯМР	Длина связи $\text{C}=\text{C}$ , Å
 (Д)		1,41–1,45
 (Г)		1,37–1,43
 (Б)		1,29–1,38
 (А)		1,29–1,34
 (В)		1,38

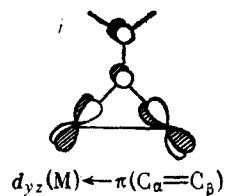
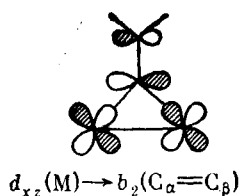
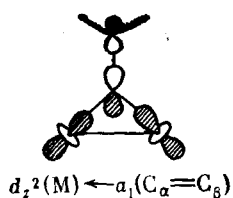
Характеристики винилиденовых лигандов

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

С пониженной электронной плотностью на атоме  $\text{C}_\alpha$  согласуется наличие в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплексов типа (А) сигнала в очень слабом поле:  $\delta$  320–390 м. д. для ВК (рисунок),  $\delta$  250–380 м. д. для АК и даже  $\delta$  440,6 м. д. в спектре  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  [61]. Химические сдвиги  $\text{C}_\beta$  находятся в интервале  $\delta$  100–145 м. д. для ВК и 140–190 м. д. для АК.

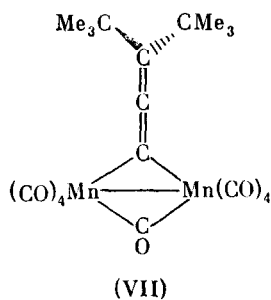
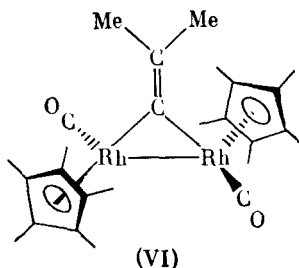
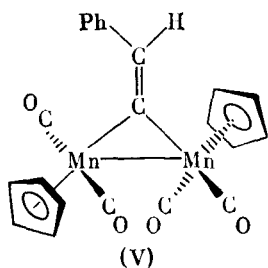
Длина связи  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  в винилиденовых комплексах типа (А) (1,30–1,38 Å) мало отличается от длины связи  $\text{C}=\text{C}$  в олефинах, тогда как в алленилиденовых комплексах она несколько короче ( $\sim 1,25 \text{ Å}$ ). В ИК-спектрах частоты  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  винилиденовых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

В комплексах типа (Б), где мостиковый неперделый карбеновый лиганд симметрично связан с двумя атомами металла, имеются две  $\sigma$ -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  $\mu$ -винилиденовых комплексах плоской метиленидметаллацикло-

пропановой системы. Копланарность 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  $\mu$ -аллилиденевых комплексах  $[(CO)_5W]_2(\mu-C=C=CPh_2)$  [77] и (VII) [78] заместители у атома  $C_7$  находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости металлоцикла.

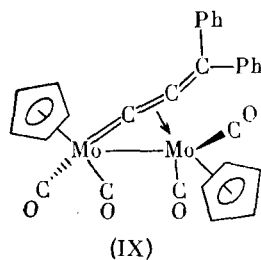
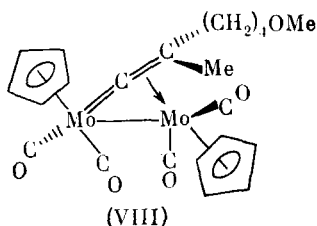


В комплексах типа (Б) возможно частичное сопряжение связей  $M-C_\alpha$  и  $C_\alpha=C_\beta$  в результате перекрывания  $\pi$ - и  $\pi^*$ -МО лиганда с подходящими по симметрии МО металлосодержащих фрагментов, степень которого должна зависеть от донорно-акцепторных особенностей последних. Действительно, в  $\mu$ -винилиденевых комплексах связи  $M-C_\alpha$  оказываются заметно прочнее [79], чем в родственных соединениях с лигандами  $\mu-CR_2$  или  $\mu-CRX$ , для которых такое сопряжение невозможно [28, 80, 81].

В КНК типа (Б) на атоме  $C_\alpha$ , по-видимому, находится большая электронная плотность, чем на атоме  $C_\alpha$  в мооядерных соединениях типа (А). На это указывает заметное смещение сигнала  $C_\alpha$  в спектрах ЯМР<sup>13</sup>C комплексов типа (Б) в сильное поле ( $\delta$  240—290 м. д.) (см. рисунок). Результаты полярографического изучения свидетельствуют об уменьшении электрофильности мостикового атома углерода в комплексе (V) по сравнению с атомом  $C_\alpha$  терминального винилиденевого лиганда в комплексе (I): первая стадия восстановления (V) ( $2e$ ,  $E_{1/2} = -1,81$  В) соответствует гомолитическому расщеплению связи  $Mn-Mn$ , и лишь на второй стадии ( $1e$ ,  $E_{1/2} = -2,23$  В) расщепляется одна из связей  $Mn-C_\alpha$  [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  $C_\alpha$  и  $\pi$ -система связи  $C_\alpha=C_\beta$ , и, таким образом, НК становится донором четырех электронов.

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



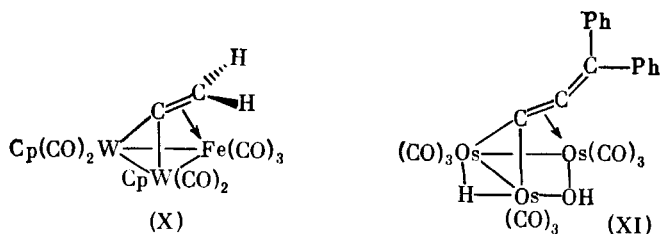
атом  $C_\alpha$  связан с одним из атомов металла двойной связью, подобной связи  $M=C_\alpha$  в мооядерных КНК типа (А). Связь НК со вторым атомом металла осуществляется в результате перекрывания  $\pi$ - и  $\pi^*$ -МО связи  $C_\alpha=C_\beta$  с  $d$ -орбиталями металла.



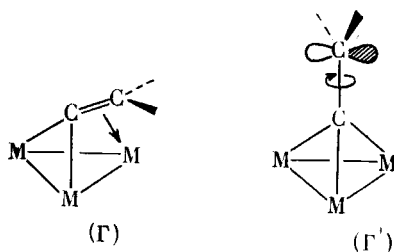
С такой картиной связывания хорошо согласуются данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплексов типа (В): химический сдвиг  $\text{C}_\alpha$  находится в очень слабом поле ( $\delta$  320—340 м. д.), а химический сдвиг  $\text{C}_\beta$  вследствие переноса электронов со второго атома М на  $\pi^*$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

$\eta^2$ -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 металлацикуленовой цепи (валентный угол  $\text{Mo}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  в соединении (VIII) составляет 168,5°, в (IX) — 167,2°, а угол  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$  в (IX) равен 144,5°).

Координационный тип (Г) сочетает в себе элементы, характерные для типов (Б) и (В). В  $\mu_3$ -винилиденовых и  $\mu_3$ -алленилиденовых комплексах, примерами которых служат соединения (X) [82] и (XI) [83]



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

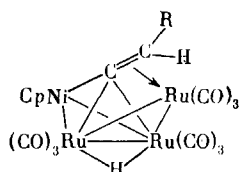


По данным РСА [10, 24, 82—88], во всех соединениях типа (Г) расстояния  $\text{M}-\text{C}_\beta$  заметно длиннее, чем  $\text{M}-\text{C}_\alpha$ , а связи  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  существенно растянуты (1,37—1,43 Å). Частоты  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  в ИК-спектрах комплексов такого типа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

Благодаря переносу электронной плотности с трех атомов М на атом  $\text{C}_\alpha$  он может, по-видимому, приобретать нуклеофильные свойства. Особенно это характерно для  $\mu_3$ -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  $\text{C}_\alpha$  в винилиденовых комплексах типа (Г), по-видимому, указывает заметное смещение сигнала  $\text{C}_\alpha$  в их спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в более

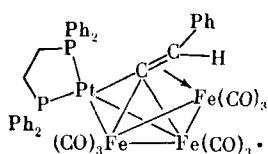
сильное поле ( $\delta$  200—280 м. д.) по сравнению с типами (А)—(В) (см. рисунок).

В  $\mu_4$ -винилиденовых комплексах типа (Д) [21, 22, 97—104], например в комплексах (XII) [22], (XIII) [104] и (XIV) [101], НК связан посредством  $\sigma$ -связей  $C_\alpha-M$  с тремя атомами металла, и фрагмент  $C_\alpha=C_\beta$   $\pi$ -координирован с четвертым атомом металла.

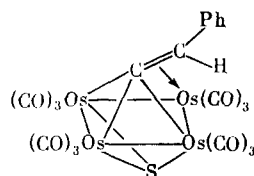


(XIIa): R = Bu-трет

(XIIб): R = Pr-изо



(XIII)



(XIV)

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  $C_\alpha$  в спектрах ЯМР<sup>13</sup>С ( $\delta$  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  $C_\alpha$  и  $C_\beta$  в спектрах ЯМР<sup>13</sup>С 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  $C_\alpha$  и  $C_\beta$  для большинства типов КНК более индивидуальна, чем само положение сигналов  $C_\alpha$  и  $C_\beta$ . Это позволяет для многих КНК с известным числом атомов металла надежно устанавливать на основании спектров ЯМР<sup>13</sup>С тип координации неопределенного карбенового лиганда.

### III. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБЕНОВ

Источники и способы образования НК в координационной сфере атомов переходных металлов значительно разнообразнее, чем в органической химии [1]. Непределенные 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 однокислотных фрагментов: CO,  $CH_2$ , 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 неопределенных карбеновых лигандов из органических молекул

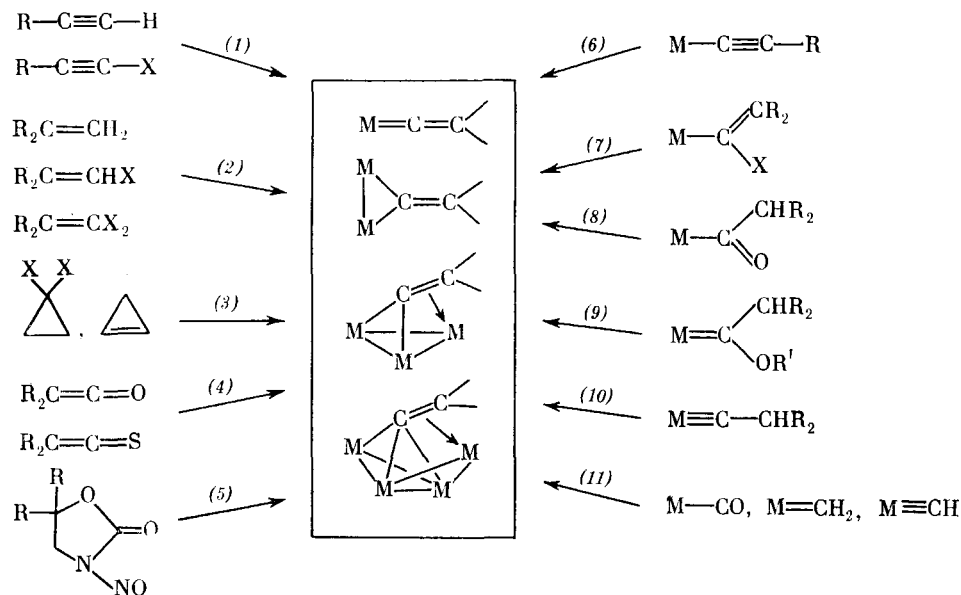
##### а) Ацетилен-винилиденовая перегруппировка

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],  $Ir$  [15],  $Pt$  [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].

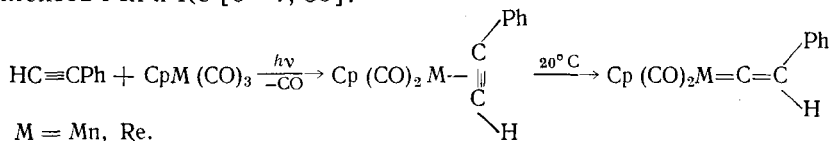
(8):  $M=Fe$  [143].

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

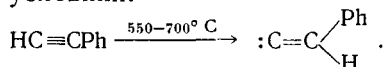
(10):  $M=Mo$  [144, 145],  $W$  [12, 72, 82],  $Fe$  [82, 86, 146—152],  $Ru$  [64, 153, 154],  $Os$  [72, 155],  $Ir$  [156],  $Pt$  [12].

(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:

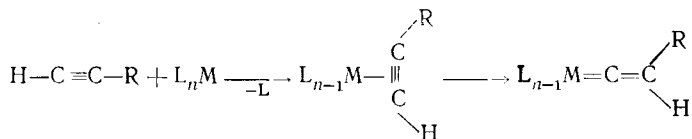


Согласно расчетам [33], энергия ацетилена на 44 ккал/моль ниже, чем винилидена, и энергия активации ацетилен-винилиденовой перегруппировки составляет 76 ккал/моль. При координации с металлом значения термодинамической стабильности ацетилена и винилидена обращаются:  $Cr(CO)_2Mn=C=CH_2$  обладает энергией на 32 ккал/моль меньше, чем  $\pi$ -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  $\pi$ -ацетиленовых комплексов:



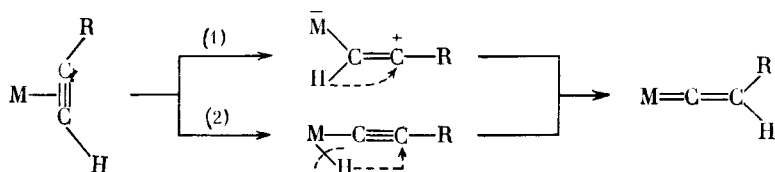
$\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{C}(\text{OH})\text{R}_2, \text{COOR}$  и др.,

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].

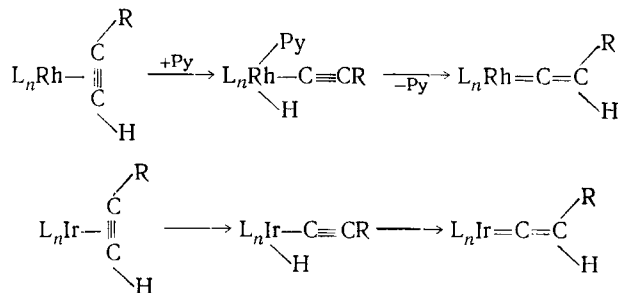
Наиболее вероятны два альтернативных механизма превращения  $\pi$ -алкинового комплекса в винилиденный:

1) двухстадийный процесс, включающий переход алкина в стабилизированный металлом винил-катион и последующий 1,2-сдвиг атома H [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  $\text{C}_\beta$  [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  $\sigma$ -алкинильных комплексов с образованием ВК (см. ниже) хорошо изучены, однако только недавно были получены экспериментальные подтверждения механизма (2). Показано [15], что превращения  $\pi$ -ацетиленовых комплексов Rh и Ir в винилиденные идут через промежуточные гидридо-ацетиленидные соединения:



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{L}_n = (\text{Cl}) [\text{P}(\text{Pr-iso})_3]_2$ .

Легкость протекания АВП возрастает с увеличением основности металлического центра. Самопроизвольная изомеризация  $\pi$ -ацетиленовых комплексов в винилиденные 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  $\pi$ -комплексов Ir происходит самопроизвольно, но для перегруппировки аналогичных комплексов Rh необходимо присутствие пиридина, участвующего в образовании

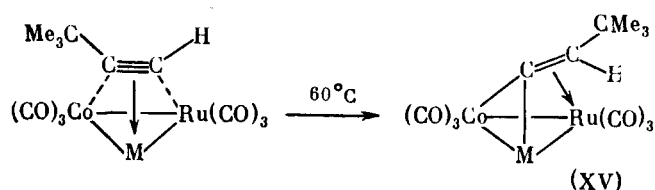
гидридо-ацетиленидного интермедиата [15]. Винилиденовые комплексы  $[(C_5Me_5)(PPh_3)(CO)Os=C=CHR]^+$  получают с количественным выходом при реакциях алкинов  $HC\equiv CR$  ( $R=трет-Bu, Ph$ ) с  $(C_5Me_5) \cdot (PPh_3)(CO)OsI$  в присутствии  $AgBF_4$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $22^\circ C$ ), однако из  $(C_5Me_5)(CO)_2OsI$  в таких же условиях ВК не образуются [46]. Комплекс  $Cr(CO)_2Re(\eta^2-HC\equiv CPh)$  превращается в  $Cr(CO)_2Re=C=CHPh$  в нейтральной среде [35], тогда как изомеризация  $Cr(CO)_2Mn \cdot (\eta^2-HC\equiv CPh)$  в  $Cr(CO)_2Mn=C=CHPh$  (I) происходит либо на колонке с  $Al_2O_3$  с pH 9–10 [7], либо в присутствии каталитических количеств гексаметилентетрамина [110]. При переходе к алкинам  $HC\equiv CR$  с более акцепторными, чем Ph, заместителями R для перегруппировки  $\pi$ -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  $\pi$ -ацетиленовых комплексов переходных металлов начала периода, в которых атом металла обладает незаполненной 16-электронной оболочкой, например,  $Cr(CO)Nb(\eta^2-PhC\equiv CEPH_3)_2$  ( $E=Si, Ge, Sn$ ) [169] или  $Br_2(PPh_3)_2M(\eta^2-HC\equiv CR)$  ( $M=Mo, W$ ;  $R=Bu, Ph$ ) [170]. Напротив, 18-электронный комплекс  $(dppe)(CO)_3W(\eta^2-HC\equiv CPh)$  спонтанно изомеризуется в ВК при  $20^\circ C$  [108]. Самопроизвольному превращению 18-электронных комплексов Mn [7], Re [111] и Ru [114, 115] с  $\eta^2$ -лигандами  $PhC\equiv CEPH_3$  ( $E=Si, Ge, Sn$ ) или  $RC\equiv CSiMe_3$  ( $R=H, Ph$ ) в соединениях с винилиденовыми группами  $C=CHR$  предшествует отщепление заместителя  $EPH_3$  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  $\eta^2$ -алкина в более акцепторный винилиден. Кроме выигрыша в энергии, АВП выгодна и по пространственным причинам, так как включенный в линейную металл-алленовую систему винилиден создает значительно меньшие пространственные затруднения в лигандном окружении металла, чем  $\eta^2$ -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 лиганды  $\mu_2-C\equiv CXR$  в результате 1,2-сдвига атома галогена.

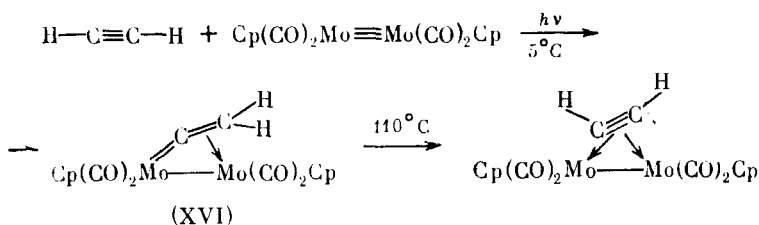
Обнаружена легкая изомеризация  $\mu_3$ -алкиновых кластеров  $RuCo_2$  [84, 88, 113],  $MoRuCo$  [171] и  $WRuCo$  [109] в  $\mu_3$ -винилиденовые:



где  $M=Co(CO)_3, Mo(CO)_2Cr$  (XV),  $W(CO)_2Cr$ .

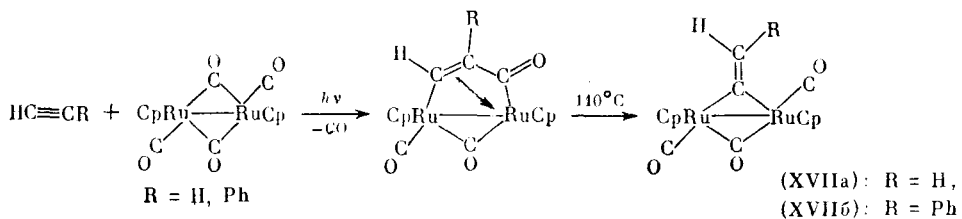
При взаимодействии  $PhC\equiv CH$  с  $Os_4(CO)_{12}(\mu_3-S)$  и  $Os_6(CO)_{20} \cdot (MeCN)$  получены фенилвинилиденовые кластеры (XIV) [101],  $Os_6(CO)_{20}(\mu_3-C=CHPh)$  и  $Os_5(CO)_{15}(\mu_4-C=CHPh)$  [102].

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



Для комплексов (XV) и (XVI) с  $\eta^2$ -координацией фрагмента  $\text{C}=\text{C}$  с металлом возможна обратная изомеризация винилидена в алкин: для (XV) — при действии аниона  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}^-$  в кипящем ТГФ [171], а для (XVI) — при кипячении в толуоле [17].

Особый случай превращения алкина в винилиден представляет собой реакция

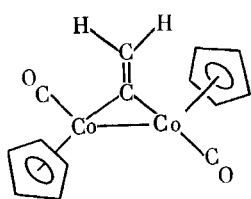


в результате которой первоначально происходит внедрение алкина по связи  $\text{Ru}-\text{CO}$ , а затем изомеризация промежуточного продукта с образованием комплекса (XVII) [64, 172, 173].

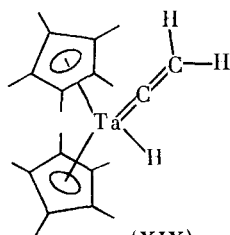
### б) Синтез винилиденовых комплексов из олефинов

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

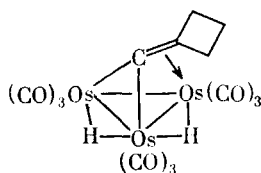
Взаимодействием 1,1-дигалогенолефинов с карбонилметаллат-анионами получены комплексы  $\text{Cr}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2[\mu-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$  [10, 122] и  $\text{Cr}_2(\text{CO})_2\text{Co}_2[\mu-\text{C}=\text{CH}_2]$  (XVIII) [66, 126]. Примером дегалогенирования 1,1-дигалогенолефинов нейтральными комплексами с переносом атомов  $\text{Cl}$  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  $\text{dppm}$  [14].



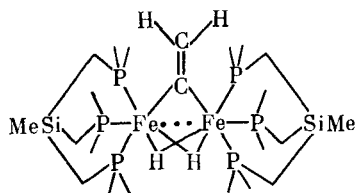
(XVIII)



(XIX)



(XX)

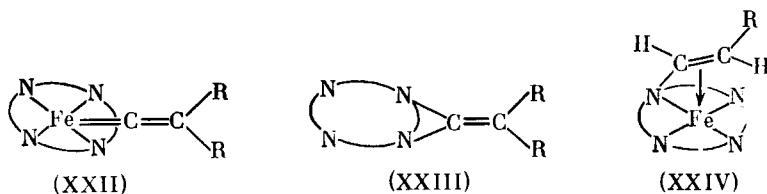


(XXI)

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  $\text{H}_2(\text{CO})_9\text{M}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CRR}')$  ( $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$ ) типа (Г) [10, 123]. Недавно аналогичным путем из метилениклобутана 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,  $50^\circ\text{C}$  или  $[(\text{tmps})_2\text{Fe}_2\text{Cl}_3]^+$  (1,5 атм,  $\text{Na/Hg}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) получен необычный комплекс (XXI) [67, 68]. Образование  $\mu$ -винилиденового и  $\mu$ -гидридных лигандов из  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  можно рассматривать как модель первой стадии хемосорбции этилена на поверхности металлов.

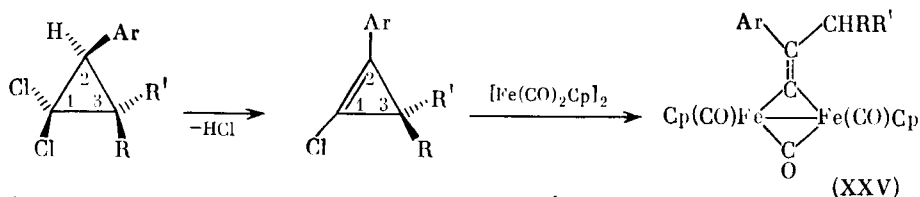
Большой интерес [10] вызвали сообщения Мансюи [174, 175] о том, что продукты реакций  $\text{Cl}_3\text{CCN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_2$  (инсектицид ДДТ) с Fe-порфиринами (in vitro) и с цитохромом P-450 (in vivo) представляют собой винилиденовые комплексы типа  $(\text{TPP})\text{Fe}=\text{C}=\text{CR}_2$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



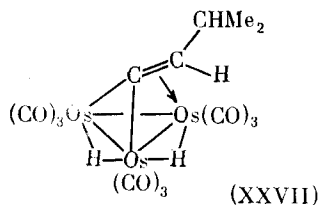
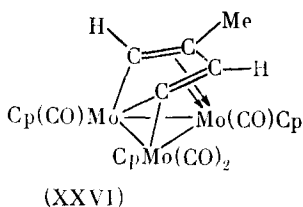
Аналогичные продукты получены при взаимодействии  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$ ) с N,N'-винилиденпорфином (XXIII) [176]. Позднее Кастро и сотр. [177] на основании изучения реакций ДДТ с Fe-порфиринами методом спектроскопии ЯМР пришли к выводу, что образующиеся соединения являются не винилиденовыми (XXII), а  $\pi$ -олефиновыми комплексами (XXIV). Однако проведенный недавно PCA [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  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ , ТГФ/ $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) [127]. На первой стадии этих реакций происходит дегидрохлорирование циклоалканов, приводящее к хлорциклопропенам, которые затем реагируют с биметаллическим центром с селективным расщеплением связи  $\text{C}(1)-\text{C}(3)$ :

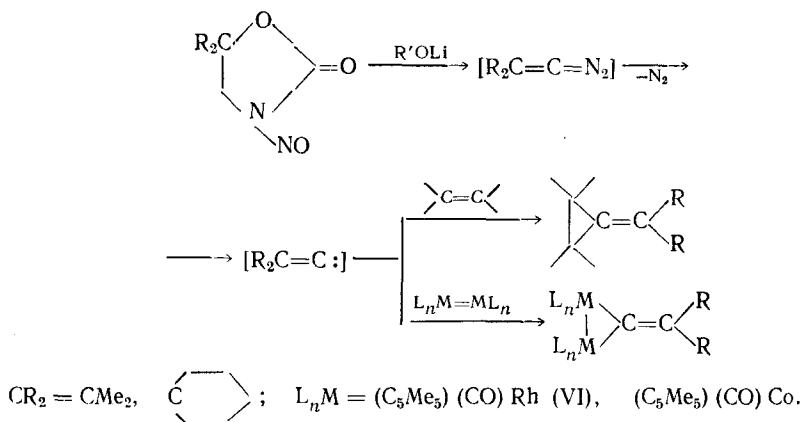


3,3-Диметилциклопропен присоединяется при  $20^\circ\text{C}$  с раскрытием цикла к комплексам  $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  и  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ , содержащим кратные связи металл—металл; термолиз продуктов присоединения приводит к  $\mu_3$ -винилиденовым кластерам (XXVI) [87] и (XXVII) [128] соответственно.



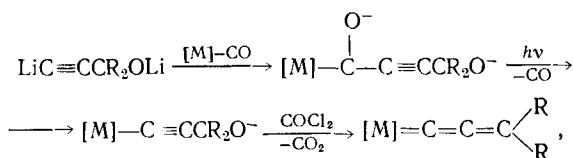
### г) Синтез винилиденовых комплексов из N,N'-нитрозооксазолидонов

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:



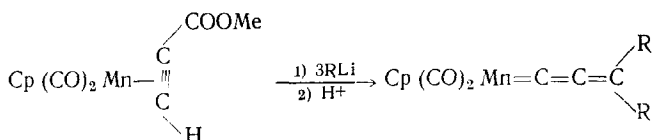
### д) Синтез кумулиениденовых комплексов

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), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>, CH<sub>2</sub>Ph, Ph.

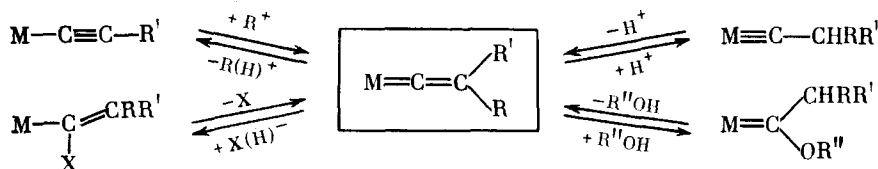
Наряду с простыми диалкил- или диарилалленилиденовыми комплексами в этих реакциях образуются более сложные продукты, например (IV) [50].

Оксапропатриенилиденный комплекс (CO)<sub>5</sub>Cr=C=C=C=O получен из [ICr(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> и AgC≡CCOONa в присутствии AgBF<sub>4</sub> и CCl<sub>4</sub> [61].

## 2. Синтез комплексов непредельных карбенов из комплексов с $\sigma$ -органическими лигандами

Общий подход к синтезу ВК из комплексов с  $\sigma$ -алкинильными, винильными, карбиновыми и карбеновыми лигандами (схема 2) основан на превращении 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).

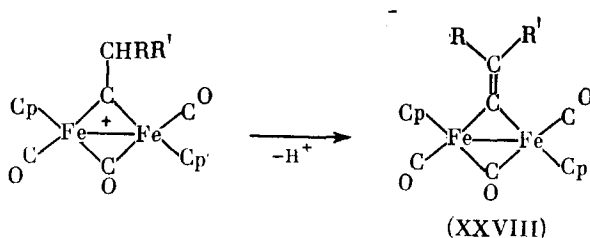
Схема 2



$\text{R} = \text{H}, \text{Alk}; \text{X} = \text{H}, \text{Hal}; \text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}.$

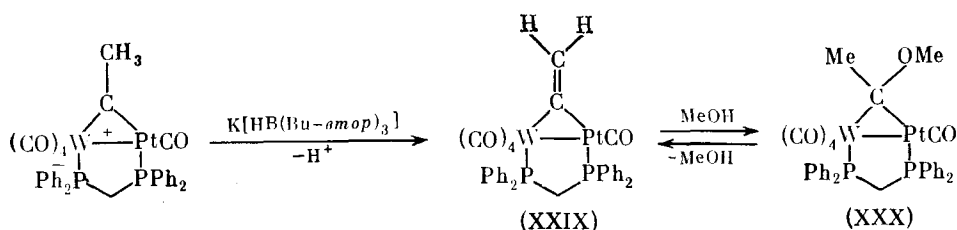
Присоединение катионов к нуклеофильному атому  $\text{C}_\beta$  в комплексах с группировкой  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{CR}$  является общим методом синтеза моноподъядерных винилиденовых комплексов W, Fe, Ru и Os. Ацетиленидные комплексы можно протонировать кислотами [9, 10, 116], алкилировать с помощью  $\text{R}_3\text{O}^+$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) [9, 131],  $\text{MeSO}_3\text{F}$  [130, 132] или  $\text{RHal}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{PhCH}_2$ ) [44, 58, 131]. К атому  $\text{C}_\beta$  присоединяются катионы тропилия [41] и арилдиазония [41, 133] и атомы галогенов [42, 47]. При действии  $\text{CF}_3\text{COOH}$  на  $\text{H}(\text{CO})_9\text{Os}_3(\mu_3-\text{C}\equiv\text{CCPh}_2\text{OH})$  происходит миграция  $\text{OH}$ -группы от атома  $\text{C}_\gamma$  на цикл  $\text{Os}_3$ , в результате чего образуется  $\mu_3$ -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  $\text{Cr}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2 \cdot \text{Mo}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Bu}$ -трет происходит при реакциях с  $\text{BuLi}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{PhN}_2^+$  [144, 145]. Метилкарбиновый комплекс  $[\text{Cr}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CMe}_2)\text{Ru}_2 \cdot (\mu-\text{CCMe})]^+$  превращается в  $\text{Cr}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CMe}_2)\text{Ru}_2(\mu-\text{C}=\text{CH}_2)$  в присутствии воды [153]. Действием  $\text{MeLi}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$  на  $\mu$ -карбиновые катионные комплексы железа получена серия винилиденовых комплексов (XXVIII) [146–149].



$\text{R} \text{ и } \text{R}' = \text{H}, \text{Alk}, -(\text{CH}_2)_n-; n = 4, 5$

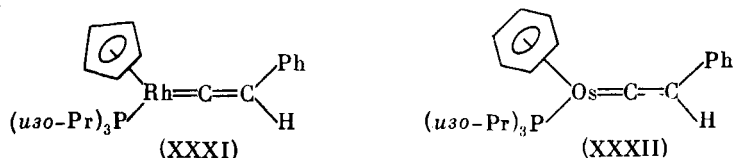
Аналогичным путем получен гетерометаллический винилиденовый комплекс (XXIX) [12]:



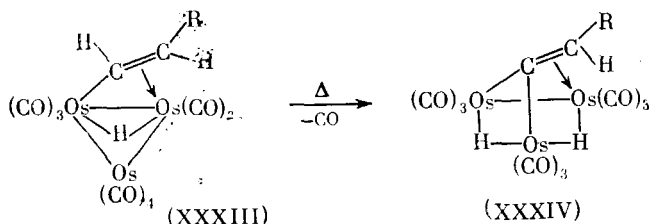
который получается также из  $\mu$ -карбенового комплекса (XXX) в результате отщепления MeOH на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с pH 9—10; последняя реакция обратима [12].

В результате элиминирования EtOH при действии  $\text{BF}_3$  или  $\text{AlEt}_3$  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].

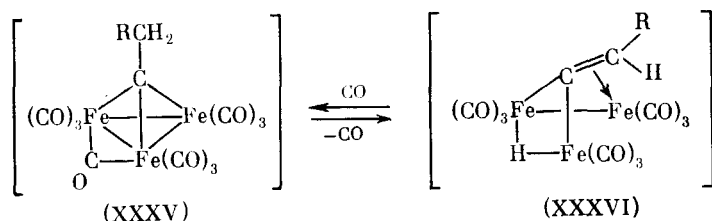
Винилиденовые комплексы Rh (XXXI) и Os (XXXII) получены путем отщепления HCl при реакциях  $\text{L}_n(\text{Cl})\text{M}-\text{CH}=\text{CHR}$  с  $\text{NEt}_3$  и *трет*-BuLi соответственно [142].



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

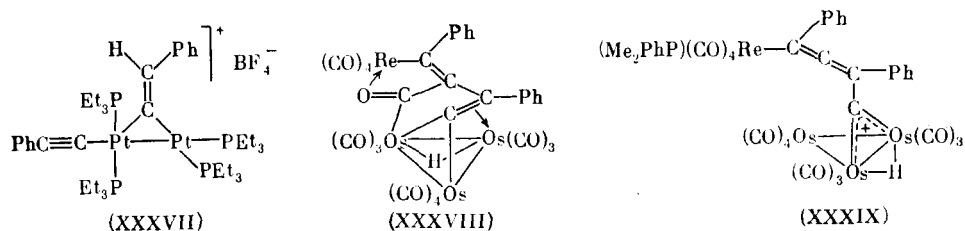


$\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ph}, \text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp}$ ;



$\text{R} = \text{H}, \text{Pr}, \text{Ph}, \text{C}(\text{O})\text{Me}, \text{COOMe}$ .

Ряд полиядерных ВК получен присоединением металлсодержащих фрагментов или молекул к  $\sigma$ -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  $\mu_3$ -винилиденовому комплексу (XXXVIII), который при действии



$\text{RMe}_2\text{Ph}$  перегруппировывается в комплекс (XXXIX) с алленилзамещенным  $\mu_2$ -карбиновым лигандом [85, 135, 136]. Нагревание  $\text{H}(\text{CO})_9\text{Ru}_3(\mu_3-\text{C}\equiv\text{CR})$  ( $\text{R}=\text{изо-Pr}, \text{трет-Bu}$ ) с  $[\text{CoNiCO}]_2$  в присутст-

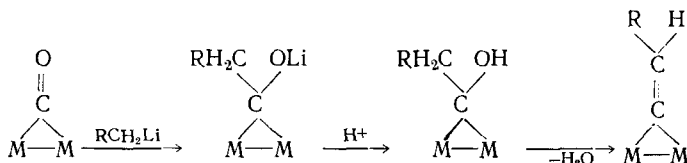
вии  $H_2$  приводит к комплексам (XII) [21, 22]. Пятиядерный винилиден-новый кластер  $(Ph_3P)_2Au_2Ru_3(\mu_3-C=CHBu-трет)(CO)_9$  образуется в реакции  $[(CO)_9Ru_3(\mu_3-C\equiv CBu-трет)]^-$  с  $[(Ph_3PAu)_3O]BF_4$  [24].

Гетероядерный ВК (X) получен взаимодействием двух карбиновых комплексов  $Cr(CO)_2W\equiv CMe$  и  $CrWFe_2(\mu_3-CC_6H_4Me-4)(CO)_9$  при  $80^\circ C$  [82].

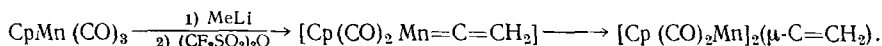
### 3. Образование винилиденовых лигандов из CO, $CH_2$ и $CH$

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  $C=CH_2$  впервые отмечалось при реакции  $Ru_3(CO)_{12}$  с  $NaBH_4$  [10, 166]. Стоун и сотр. [157] разработали препаративный метод синтеза  $Cr_2(CO)_3Fe_2(\mu-C=CH_2)$  (XXVIII) (выход 80%) последовательным действием  $MeLi$  и  $CF_3COOH$  на  $Cr_2(CO)_2Fe_2 \cdot (\mu-CO)_2$  при  $-60 \div 0^\circ C$ . Аналогичным образом осуществлен синтез соединения (XVII) и его  $FeRu$ -аналога [153, 164, 165]. На примере  $(CO)_8(\mu_4-PPh)_2Co_4(\mu-CO)_2$  показано, что этим методом можно получать комплексы с монозамещенными винилиденами: при использовании в качестве алкилирующего агента  $BuLi$  был синтезирован  $(CO)_8(\mu_4-PPh)_2(\mu-CO)Co_4(\mu_2-C=CHPr)$  [74]. Предполагается, что процесс идет через образование  $\mu$ -метил(гидроксикарбенового) интермедиата, дегидратация которого приводит к ВК:

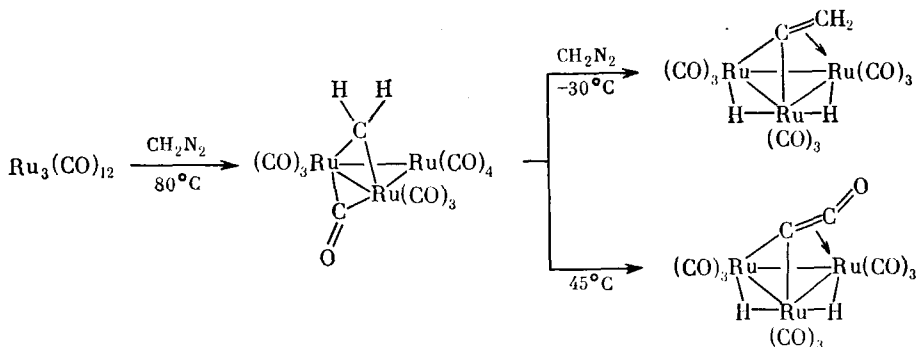


Превращение терминальной группы CO в  $C=CH_2$  происходит при реакции [143]:



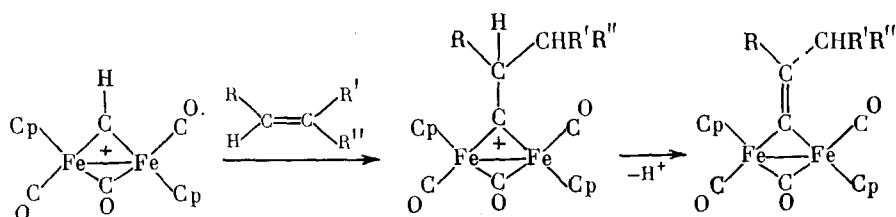
Сообщалось [158] об образовании комплекса  $Cr_2(CO)_2Fe_2(\mu-C=CH_2)_2$  при действии на  $Cr_2(CO)_2Fe_2(\mu-CO)_2$  реактивом Виттига  $Ph_3P=CH_2$ .

Ключевыми соединениями в синтезе КНК могут быть кластеры Ru и Os с  $\mu$ -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]:



$\mu$ -Метилидиновый комплекс  $[Cr_2(CO)_3Fe_2(\mu-CH)]^+$  легко присоединяет олефины, в том числе циклоалкены, по связи C—H, превращаясь в соединения с более сложными  $\mu$ -карбиновыми лигандами, депротонирование которых под действием  $NaHCO_3/H_2O$  приводит к комплексам с дизамещенными винилиденами [147—149, 159—163]:





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

#### IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

Комплексы непредельных карбенов — обычно кристаллические, ярко окрашенные вещества, многие из которых устойчивы на воздухе при  $20^\circ\text{C}$ . 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  $\text{M}-\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ . Для комплексов типа (А) характерны реакции циклоприсоединения по богатым электронами кратным связям  $\text{M}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}$  и внедрения по связи  $\text{C}-\text{H}$ . Благодаря четкому распределению зарядов в металлацикловых цепях  $\text{M}=\overset{\oplus}{\text{C}}_\alpha=\overset{\ominus}{\text{C}}_\beta$  и  $\text{M}=\overset{\oplus}{\text{C}}_\alpha=\overset{\ominus}{\text{C}}_\beta=\overset{\oplus}{\text{C}}_\gamma$  (см. гл. II) реакции КНК типа (А) с электрофилами и нуклеофилами отличаются высокой региоселективностью.

##### 1. Расщепление связей $\text{M}-\text{C}_\alpha$ и $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$

Изучение масс-спектров карбонильных комплексов  $[(\text{CO})_4\text{Fe}]_2(\mu-\text{C}=\text{CPh}_2)$  [4],  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}]_n(\text{C}=\text{CHPh})$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}; n=1, 2$ ) [180],  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{R}=\text{Bu-трет}, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) [8, 57] свидетельствует о более высокой прочности связей  $\text{M}-\text{C}_\alpha$  по сравнению с  $\text{M}-\text{CO}$ . Фрагменты  $[\text{C}=\text{CPh}_2]^+$  рекомбинируют с образованием бутатриена  $[\text{C}_4\text{Ph}_4]^+$  и радиалена  $[\text{C}_6\text{Ph}_6]^+$  [4], а фрагменты  $[\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2]^+$  — гексапентаена  $[\text{C}_6\text{R}_4]^+$  [8, 57].

Высокая прочность связей  $\text{M}-\text{C}_\alpha$  в КНК препятствует их использованию в качестве источников НК. Известно [8, 57] об образовании гексапентаенов  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{R}=\text{Bu-трет}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ) при термоллизе комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ . Комплекс  $(\text{CO})_5\cdot\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  в гексане при  $0^\circ\text{C}$  элиминирует частицу  $\text{C}_2$ , превращаясь в  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , а действие на него  $\text{Me}_2\text{SO}/\text{MeOH}$  приводит к диметилмалонату [61].

При гидролизе и метанолизе  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{H})\text{Ta}=\text{C}=\text{CH}_2$  (XIX) выделяется этилен [16]. Действие  $\text{H}_2$  на  $\text{Cr}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2(\mu-\text{C}=\text{CH}_2)$  (XXVIII) приводит к выделению этана [146]. При кипячении (XXVIII) в  $\text{Bu}_2\text{O}$  образуются  $\text{Cr}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  и  $\text{Cr}_3(\mu-\text{CO})_3\text{Fe}_3(\mu_3-\text{CMe})$  [99].

Расщепление связи  $\text{C}=\text{C}$  при фотолизе (XVII) приводит к  $\text{Cr}_2(\text{CO})_3\text{Ru}_2(\mu-\text{CH}_2)$  [165, 173]. При действии  $\text{O}_2$  на  $[(\eta^5-\text{C}_9\text{H}_7)\cdot(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{CHPh}]^+$  образуется  $[(\eta^5-\text{C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}-\text{CO}]^+$  [43], а при окислении  $[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{L})\text{Ru}=\text{C}=\text{CHPh}]^+$  ( $\text{L}=\text{PPh}_3$  или  $\text{CO}$ ) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) кроме карбонильных комплексов выделены  $\text{PhCHO}$  и  $\text{PhCOOH}$  [181].

Показана возможность участия ВК типа (Д) в реакциях метатезиса олефинов: при нагревании комплекса (XII) с  $\text{D}_2\text{C}=\text{CD}_2$  (толуол,  $70^\circ\text{C}$ ) зафиксировано образование  $\text{D}_2\text{C}=\text{CHBu-трет}$  [182].

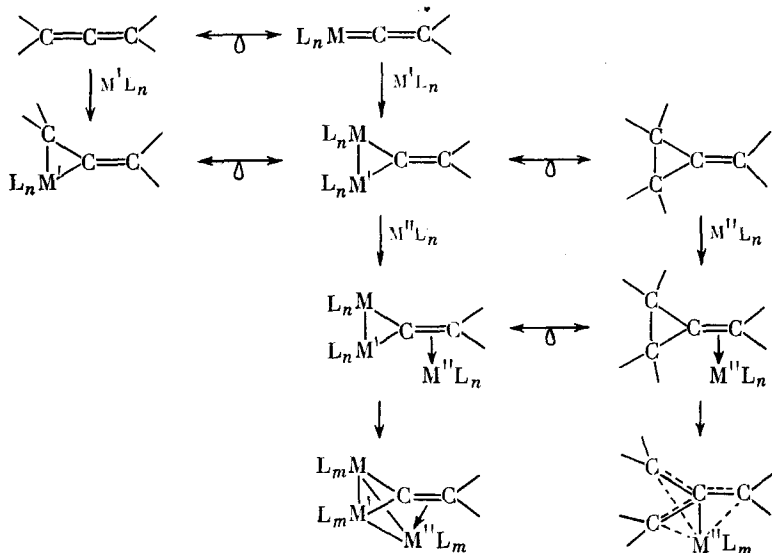
Расщепление кетенилиденового лиганда на С и СО происходит при реакции  $\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Os}_3(\mu_3\text{-C}\equiv\text{C}=\text{O})$  с  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtL}$  ( $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ) в толуоле при  $20^\circ\text{C}$ , приводящей к карбонил-карбидным кластерам  $\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Os}_3\text{Pt}(\mu_4\text{-C})(\text{CO})\text{L}$  и  $\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Os}_3\text{Pt}_2(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-CO})\text{L}_2$  [183].

## 2. Присоединение по связям $\text{M}=\text{C}_\alpha$ , $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$

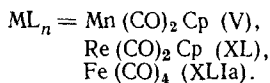
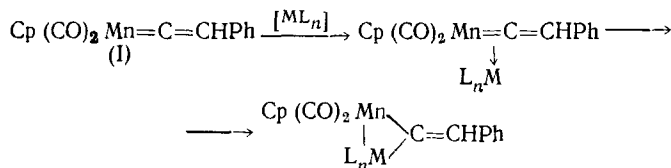
### а) Металлирование системы $\text{M}=\text{C}=\text{C}$

Содержащие металлаленовую систему комплексы типа (А)  $\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CR}_2$ , характер связей в которых рассмотрен в гл. II, изолябальны органическим алленам  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ , поскольку фрагменты  $\text{L}_n\text{M}$  и  $\text{R}_2\text{C}$  находятся в изолябальном соответствии между собой [25]. Способность алленов координировать атомы переходных металлов с образованием  $\pi$ -комплексов широко известна. Изолябальность комплексов типа (А) алленам проявляется в их способности присоединять координационно- и электрононенасыщенные частицы  $[\text{L}_n\text{M}]$  по связи  $\text{M}=\text{C}_\alpha$ . При этом комплексы типа (А) превращаются в соединения типа (Б) с мостиковыми НК (схема 3).

Схема 3

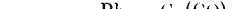





Впервые возможность металлирования системы  $\text{M}=\text{C}=\text{C}$  была показана на примере реакций винилиденового производного цимантрена (I) [7, 20, 184]:

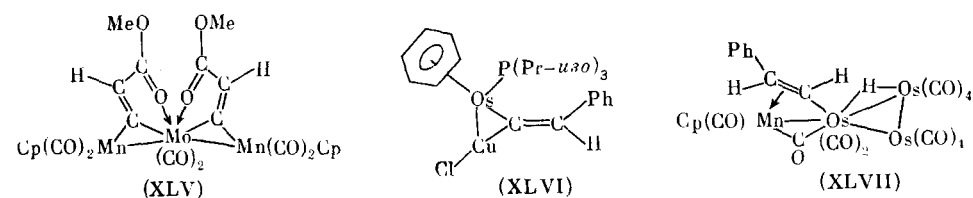


Благодаря тенденции некоторых нейтральных ВК и АК типа (А) превращаться в более стабильные соединения типа (Б) подобные реакции иногда идут самопроизвольно [7, 53, 57, 77, 118, 143].

Исходя из  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHR}$  ( $\text{R}=\text{Ph}$  (I) или  $\text{COOMe}$ ), 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],

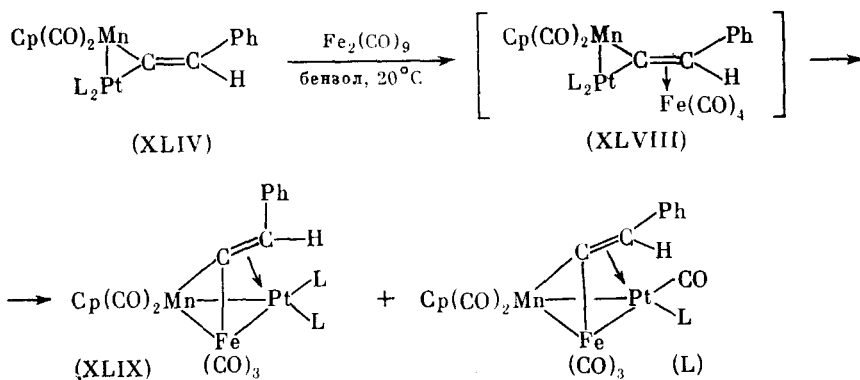





(XLIb)                      (XLIH)                      (XLIIf)                      (XLIv): L = PR<sub>3</sub>



Аллилидиновые комплексы  $L_nM=C=C=CR_2$  присоединяют по связи  $M=C_\alpha$  фрагменты  $[M'L_n]$  с образованием  $\mu$ -аллилидиновых 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  $\text{MM}'(\mu\text{-}\overset{\sim}{\text{C}}=\text{CR}_2)$  (см. гл. II), изообальны метиленициклопропанам и, подобно им, могут присоединять еще один металлосодержащий фрагмент (см. схему 3). При реакции (XLIV) ( $\text{L}=\text{PPh}_3$  или  $\text{P(OR)}_3$ ) с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  образуются комплексы (XLIX) и (L) типа (Г), молекулы которых содержат атомы Mn, Pt и Fe [104, 192, 193]:

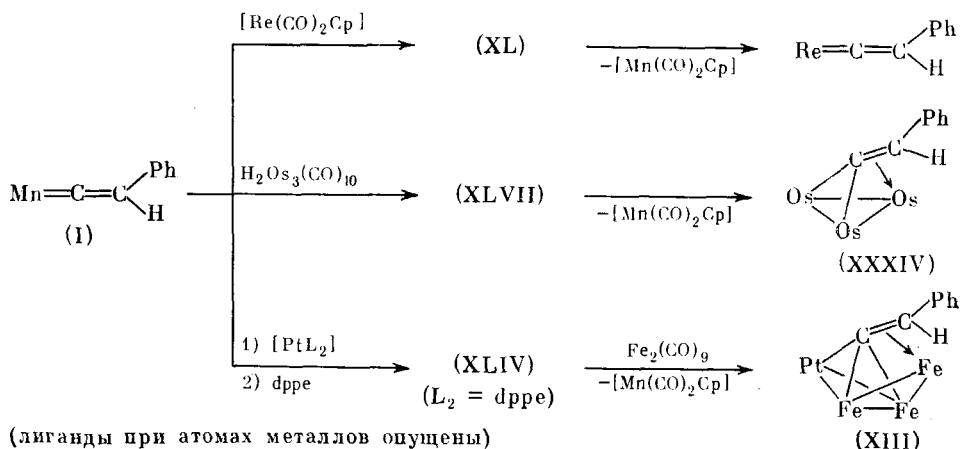


Примером металлирования  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров типа (Г) является синтез  $\text{H}(\text{CO})_{11}\text{Fe}_3\text{Rh}(\mu_4\text{-C}=\text{CHR})$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$ ) из  $[\text{H}(\text{CO})_9\text{Fe}_3(\mu_3\text{-C}=\text{CHR})]^-$  и  $[\text{ClRhCO}]_2$  в присутствии  $\text{TlBF}_4$  [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  $(dppe)PtFe_3(\mu_4-C \equiv CHPh)(CO)_9$  (XIII) [104]. Нагреванием (XXVIII) с  $Co_2(CO)_8$  или  $Co_4(CO)_{12}$  получен четырехъядерный комплекс  $Cp(CO)_9FeCo_3(\mu_4-C \equiv CH_2)$  [98, 99]. При взаимодействии  $(CO)_9Co_2Ru(\mu_3-C \equiv CHBu-трет)$  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  $C \equiv CHPh$  с атома Мп 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.

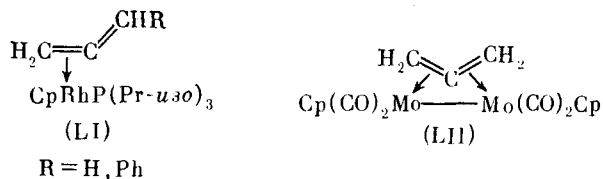
Схема 4



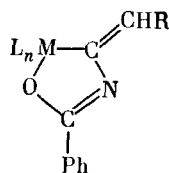
Реакции переметаллирования могут быть использованы для синтеза КНК, для которых нет прямых удобных методов получения.

#### б) Присоединение ненасыщенных органических соединений

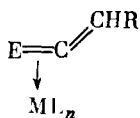
Соединения типа (A) (XXXI) и типа (B) (XVI) присоединяют метилен по богатой электронами связи  $M=C_\alpha$ , превращаясь в соответствующие алленовые  $\pi$ -комплексы (LI) [195] и (LII) [17]:



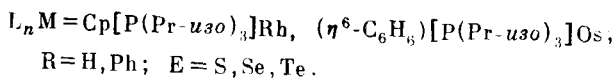
[2+3]-Циклоприсоединение бензоилнитрена по связи  $M=C_\alpha$ , происходящее при реакциях (XXXI) и (XXXII) с бензоилазидом при  $-78^\circ C$ , дает с выходом 70—80% комплексы (LIII) с пятичленными гетероциклами, подкисление которых приводит к соответствующим иммониевым солям [196]. В реакциях (XXXI)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



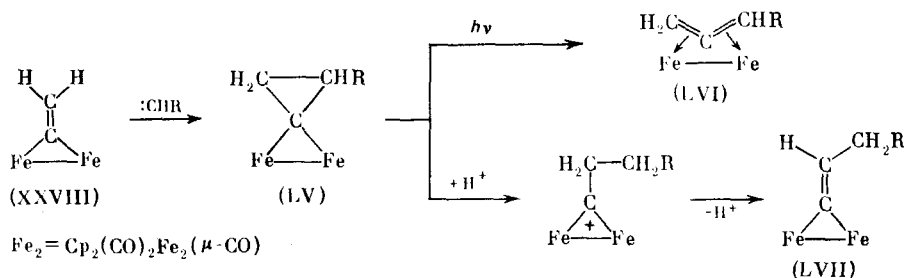
(LIII)



(LIV)



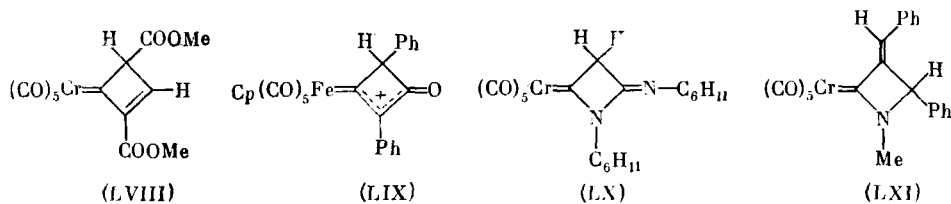
К комплексу типа (Б) (XXVIII) карбены  $:\text{CHR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{COOEt}$ ) присоединяются по связи  $\text{C}_\alpha = \text{C}_\beta$  с образованием циклопропилиденовых соединений (LV), которые при УФ-облучении изомеризуются в  $\pi$ -алленовые комплексы (LVI), а последовательными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



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

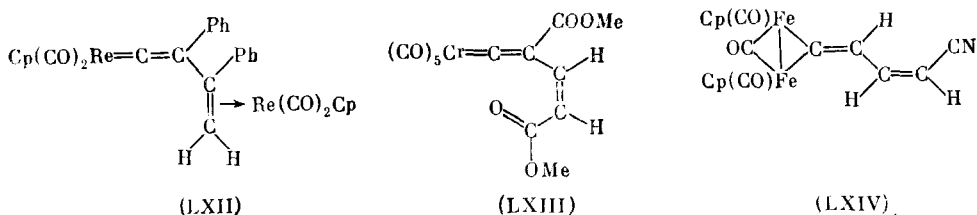
Фотохимическая реакция  $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Ru}_2(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)$  (XVIIa) с этиленом приводит к  $\mu$ -карбеновому комплексу  $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Ru}_2[\mu\text{-C}(\text{Me})\cdot\text{CH}=\text{CH}_2]$  [165, 173].

Разнообразные комплексы с циклическими карбенами получены при [2+2]-циклоприсоединении к винилиденовому лиганду алкинов,  $\sigma$ -ацетиленидных комплексов, карбодимидов, 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 бутаденилиденовым комплексам (LXII) [35], (LXIII) [106] и (LXIV) [204].

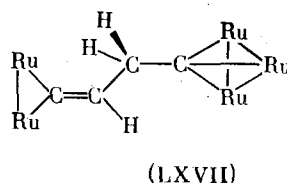
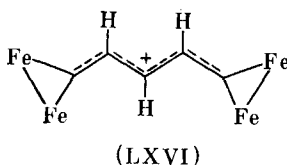
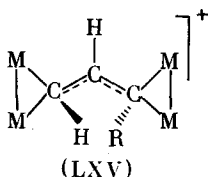


### 3. Реакции комплексов непредельных карбенов с электрофилами и нуклеофилами

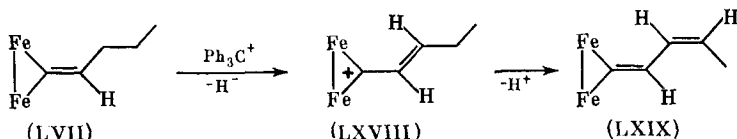
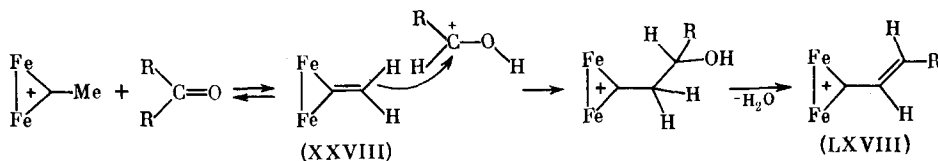
#### а) Присоединение электрофилов к атому $C_\beta$ в комплексах типов (А) и (Б)

В соответствии с нуклеофильным характером атома  $C_\beta$  в КНК типов (А) и (Б) (см. гл. II) протонирование этих соединений приводит к мооядерным [36, 37, 56, 108, 130, 205] и биядерным [10, 12, 56, 64, 66, 126, 146, 147, 149, 160—163, 204] карбиновым комплексам соответственно (см. схему 2). Случаи образования  $\sigma, \pi$ -винильных 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  $\mu-C=CH_3$  в  $\mu-C=CH_2$  в результате 2,1-миграции атома H, подробно изученной при протонировании ВК типа (LVII) [147, 148, 161].

Путем присоединения карбокатионов к атому  $C_\beta$  и дальнейших превращений карбиновых лигандов осуществлены переходы от винилиденового к  $\eta^3$ -аллильному и  $\eta^4$ -диеновому комплексам молибдена [144]. Электрофильным присоединением  $[Cr_2(CO)_3M_2(\mu-CR)]^+$  ( $M=Fe, Ru$ ;  $R=H, Me$ ) 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  $C_\beta$  протекает конденсация  $\mu$ -метилкарбина с альдегидами  $RCHO$  ( $R=Bu$ -трет,  $C_6H_4Me-4$ ,  $CH=CHPh$ ), приводящая к винилкарбинам (LXVIII) [208].

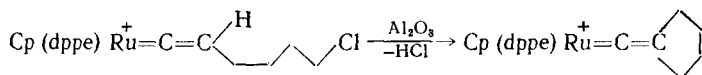


В то же время действие  $Ph_3C^+$  на ВК типа (LVII) вызывает дегидрирование боковой цепи винилидена, что позволяет переходить к винилвинилиденам (LXIX) через винилкарбины (LXVIII) [159].

#### б) Депротонирование винилиденового лиганда

Общей реакцией комплексов типа (А) с лигандами  $C=CHR$  является депротонирование под действием различных оснований, приводящее к  $\sigma$ -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  $\gamma$ -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],  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$  [48, 52]).

Представляет интерес образование  $\eta^2$ -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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [209].

### в) Превращения винилиденовых лигандов на полиядерных центрах

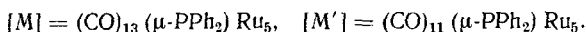
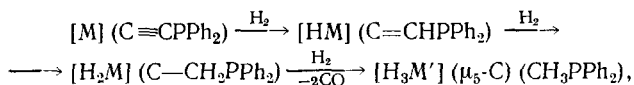
В отличие от КНК типов (А) и (Б) в превращениях ВК типа (Г) активно участвует металлический центр, и направление их реакций с электрофилами и нуклеофилами зависит от заряда кластера.

Нейтральный комплекс (XXXIV) ( $\text{R}=\text{H}$ ) реагирует с  $\text{CF}_3\text{COOD}$ , присоединяя  $\text{D}^+$  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  $-30^\circ\text{C}$  неустойчивого  $\sigma,\pi$ -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  $\text{D}^+$  в присутствии  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  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  $\mu_3$ -карбиновые 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  $\text{NaBH}_4$  или  $\text{MeLi}$  [154].

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



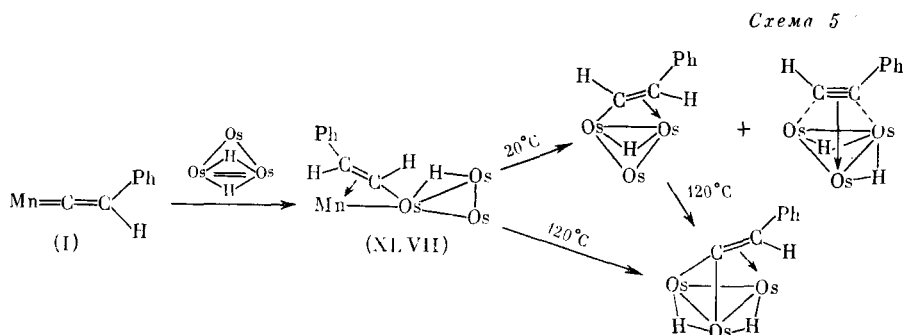
Несомненно, что при взаимных превращениях винилиденовых, карбиновых и других лигандов на полиядерных центрах металлический остов кластера выступает в качестве «водородной губки», присоединяя водород извне и затем передавая его на лиганд, а также участвуя в процессах переноса  $\text{H}$  из одной части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

Миграция атома  $\text{H}$  от металлоостова к атому  $\text{C}_\beta$  винилидена наблюдалась при превращении винилиденовых комплексов (XXXVI) в карбиновые комплексы (XXXV) под действием  $\text{CO}$  при  $20^\circ\text{C}$  [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  $\text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  протекает через стадию изомеризации нестабильного гидроксвинилиденового комплекса  $(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9\text{Os}_3[\mu_3\text{-C}=\text{CH}(\text{OH})]$  путем внутримолекулярного переноса атома  $\text{H}$  от гидроксила на  $\text{Os}_3$ -цикл [134].

Примером, иллюстрирующим перемещение атома  $\text{H}$  с  $\text{Os}_3$ -цикла на органический лиганд и обратно, служат показанные на схеме 5 превра-

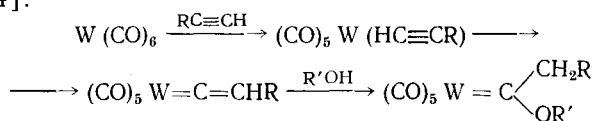
щения фенилвинилидена на системе  $\text{MnOs}_3$  [190, 191]:



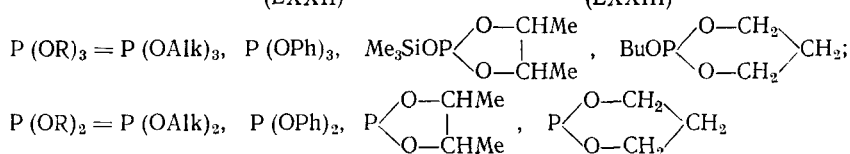
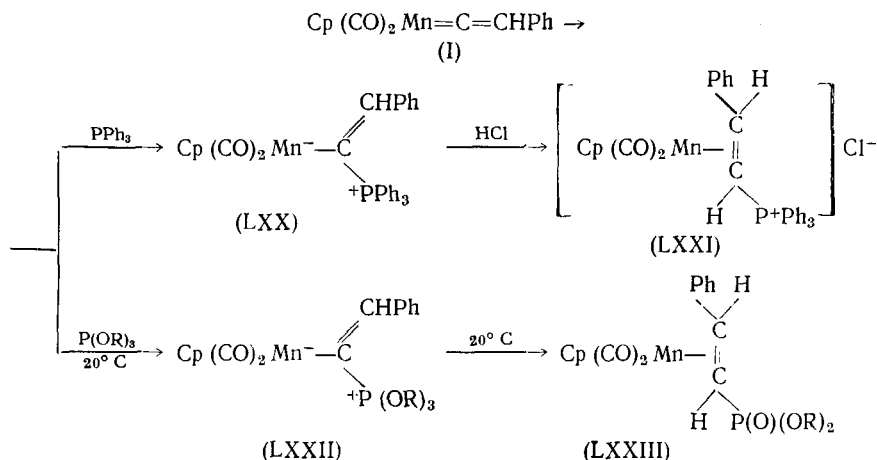
### г) Присоединение нуклеофилов к атому $\text{C}_\alpha$

Реакции присоединения нуклеофилов наиболее характерны для КНК типа (А)  $\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$ , обладающих ярко выраженным электрофильным центром  $\text{C}_\alpha$  (см. гл. II).

Гидрирование ВК приводит к  $\sigma$ -винильным комплексам (см. схему 2) [10]. При действии на ВК спиртов, тиолов, аммиака, первичных и вторичных аминов происходит селективное присоединение нуклеофильной частицы ( $\text{OR}^-$ ,  $\text{SR}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NHR}^-$ ,  $\text{NR}_2^-$ ) к атому  $\text{C}_\alpha$  и атому  $\text{H}$  — к  $\text{C}_\beta$  и образуются карбеновые комплексы Фишера [10, 12, 116, 143, 213]. Недавно предложен прямой путь синтеза алкоксикарбеновых комплексов из  $\text{W}(\text{CO})_6$ , алкинов и спиртов через винилиденовые интермедиаты [214]:



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



Из (LXX) при действии  $\text{HCl}$  получается ионный  $\pi$ -олефиновый комплекс (LXXI) [218]. Продукты присоединения фосфитов к соединению



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

Имеющие два электрофильных центра алленилиденные комплексы  $L_nM=C=C=CR_2$  присоединяют нуклеофильные реагенты ( $OR^-$ ,  $SR^-$ ,  $NR_2^-$ ,  $PR_3$ ) в зависимости от их донорной способности по атому  $C_\alpha$ , либо по атому  $C_\gamma$  [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 металлизирования неопределенных карбенов, при которых в качестве «строительных блоков» используются моно-, би- и трехъядерные КНК, а также реакции переметаллирования 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, керамик и т. п.).

Приведенные в гл. III примеры образования неопределенных карбеновых лигандов из самых разных источников, в том числе одноуглеродных, позволяют сделать вывод, что КНК или находящиеся на поверхности катализатора неопределенные карбеновые частицы могут принимать участие во многих каталитических процессах. Кетенилиденные 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  $[(CO)_{12}Fe_6(\mu_4-C=C=O)]^{2-}$ . Образованием поверхностных винилиденных частиц и их последующими превращениями объяснено наблюдающееся распределение линейных и разветвленных углеводородов в процессах Фишера — Тропша [223].

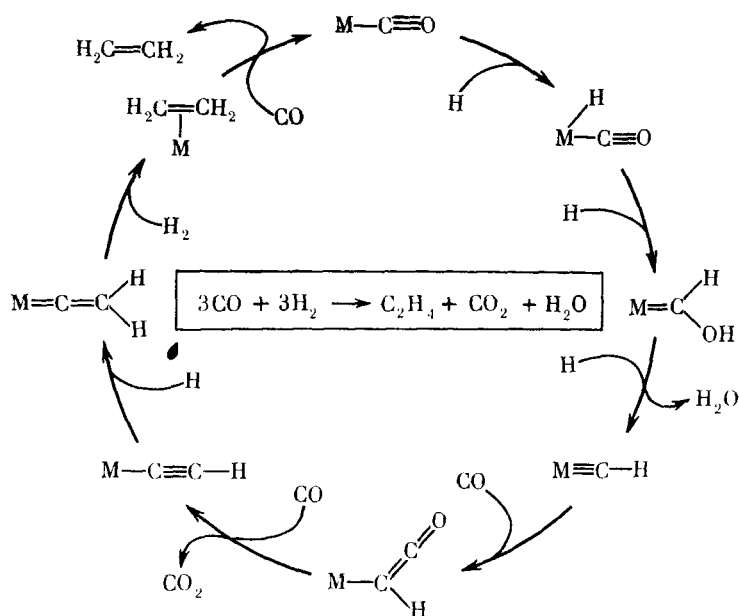
На основе последних достижений в области химии органических соединений переходных металлов предложена модель механизма каталитического синтеза олефинов из  $CO$  и  $H_2$  на металлическом центре, включающая винилиденные интермедиаты (схема б) [224].

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 *транс-(трет-Бу)HC=C=C=CH(Bu-трет)* при каталитической димеризации  $HC\equiv C(Bu-трет)$  на комплексе  $H_2Ru(CO)(PPh_3)_3$  (50 циклов на атом  $Ru$ ) идет через стадию АВП и последующее сочетание двух бутилвинилиденных частиц в координационной сфере  $Ru$  [225].

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

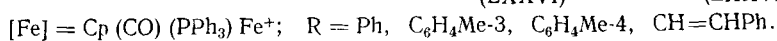
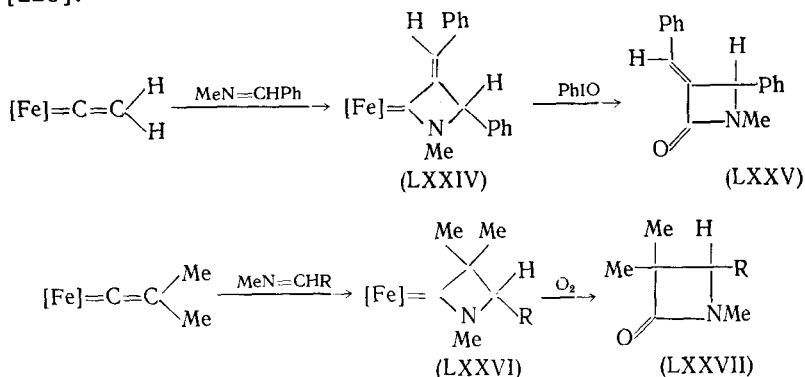
В настоящее время все большую актуальность приобретает «малотоннажная химия» — синтез органических веществ, необходимых для современной медицины, сельского хозяйства, промышленности спецполимеров, пищевой и парфюмерной промышленности и др. Новые подходы к синтезу этих веществ должны отвечать таким критериям,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



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

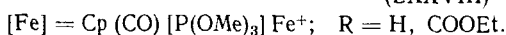
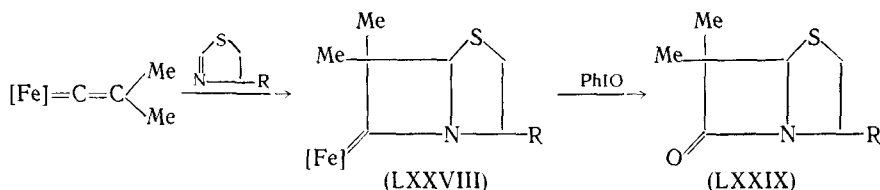
Рассмотренные в гл. IV превращения НК на металлических центрах включают процессы гидрирования, дегидрирования, карбонилирования, фосфорилирования, изомеризации непереломных органических групп, роста углеродной цепи, образования углеродных циклов  $\text{C}_3$ — $\text{C}_6$  и гетероциклов. Как правило, 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 металлосодержащего фрагмента и выделение органического продукта из этих комплексов обычно не вызывает особых трудностей. Все это делает весьма привлекательным синтез разнообразных органических веществ с помощью НКК.

Примером может служить синтез серии  $\beta$ -лактамов (LXXV), (LXXVII), исходя из иминов и доступных ВК железа через стадии [2+2]-циклоприсоединения (−78÷+25°С) с образованием азетидинилиденовых комплексов (LXXIV), (LXXVI) и их последующего окисления [228]:

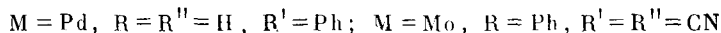
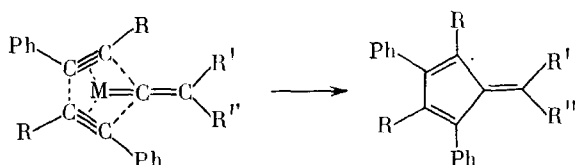


$\alpha$ -Бензилиден- $\beta$ -лактамы (LXXV) получен аналогичным путем из комплекса Cr (LXI) [203].

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

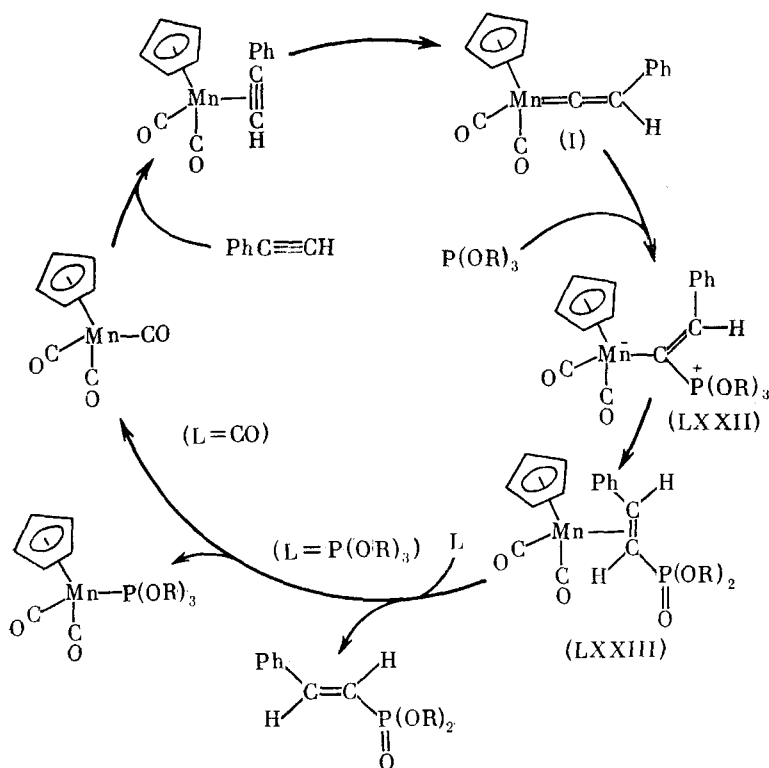


Возможность получения непереломных циклических соединений с участием ВК иллюстрирует «сборка» фульвенов из двух молекул алкина и винилиденового лиганда в координационной сфере Pd [230] и Mo [231].



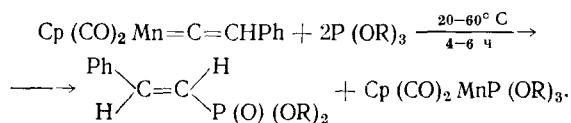
Принципиально новый подход к синтезу эфиров винилфосфоновых кислот (обычно получаемых этерификацией хлорангидридов фосфоновых кислот либо реакциями алкилфосфитов с алкинами или галогенолефинами при 150—170°C) основан на взаимодействии фосфитов с не-

Схема 7



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

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



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 диарилловые 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. Несмеянов 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. Kostić 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.//Координационная 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., Tiekink 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., Härter 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. П. и др.//Там же. 1985. С. 200.
61. Berke H., Härter 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.//Координац. химия. 1976. Т. 2. С. 1561.
77. Berke H., Härter P., Huttner G., Zsolnai L.//Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 695.
78. Berke H., Härter 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. Commun. 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., Drezdson M. et al.//Ibid. 1982. V. 104. P. 6134.
93. Sallor M. J., Shriver 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., Shriver D. F.//Ibid. 1986. V. 5. P. 1750.
96. Kolis J. W., Holt E. M., Shriver 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. Commun. 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. Commun. 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. Commun. 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., Härter 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., Andreotti G.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 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. Commun. 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., Swiŕt 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. Commun. 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., Кузас 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., Кузас 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. Commun. 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. Commun. 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. Commun. 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. Commun. 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., Lavallee D. K. et al.//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1052.
179. Хенрици-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., Sturges 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. Commun. 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., Duff 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. Commun. 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., Бацапов 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. Commun. 1976. P. 841.
226. *Леасов В. А., Бучаченко А. Л.*//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1949.
227. *Parshall G. W.*//Organometallics. 1987. V. 6. P. 687.
228. *Barrett A. G. M., Sturges M. A.*//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 3811.
229. *Barrett A. G. M., Sturges M. A.*//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 3940.
230. *Мейтлус 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. Commun. 1974. P. 851.
232. *A. c. 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. Commun.* 1988. P. 25.
252. Casey C. P., Woo L. K.//*J. 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. Commun.* 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. Commun.* 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. Commun.* 1987. P. 852.
266. Höhn A., Werner H.//*Chem. Ber.* 1988. B. 121. S. 881.
267. Hriljac 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. Jeffery 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., Grönen J.//*Organometallics*. 1987. V. 6. P. 2458.
275. Seyferth 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